

155922

**KATALİZÖR VE KATALİZÖR DESTEĞİ OLARAK KULLANILMAK
ÜZERE Al-SÜTUNLANDIRILMIŞ KİL SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI**

Funda Turgut BAŞOĞLU

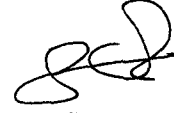
**DOKTORA TEZİ
(KİMYA MÜHENDİSLİĞİ)
155922**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Aralık 2004

ANKARA

Funda TURGUT BAŞOĞLU tarafından hazırlanan KATALİZÖR VE KATALİZÖR DESTEĞİ OLARAK KULLANILMAK ÜZERE AI-SÜTUNLANDIRILMIŞ KİL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI adlı bu tezin Doktora Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Prof. Dr. Suna BALCI

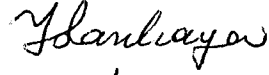
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

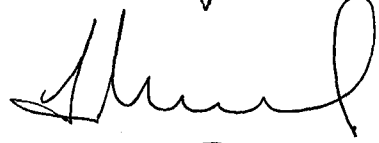
Başkan : Prof. Dr. Gülşen DOĞU



Üye : Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA



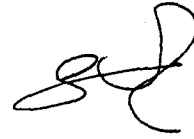
Üye : Prof. Dr. Suzan KINCAL



Üye : Prof. Dr. Nurdan SARAÇOĞLU



Üye : Prof. Dr. Suna BALCI



Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	viii
RESİMLERİN LİSTESİ	xv
EKLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Kil Örneklerinin Sınıflandırılması	3
2.2. Silikat Kil Mineralleri ve Montmorillonitin Yapısı.....	4
2.3. Sütunlandırılmış Kil Üretimi	7
2.3.1. Üretim prensipleri	7
2.3.2. Uygun kil mineralinin seçimi	8
2.3.3. Katman ayırıcı	9
2.3.4. Üretim mekanizması	11
2.3.5. Sütunlandırılmış kil üretimini etkileyen parametreler	12
2.4. Sütunlandırılmış Kil Kullanımı ile Katı Katalizör Hazırlama	13
2.4.1. Destek malzemesi olarak sütunlandırılmış kil üretimi ve emdirme yöntemi ile katalizör eldesi	13
2.4.2. Katalitik özellikleri üretim aşamasında geliştirilen sütunlandırılmış kil üretimi	13

2.5. Bronsted ve Lewis Asitliği	15
2.6. Kaynak Araştırması	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM	33
3.1. Kil Örneğinin Ön Karakterizasyon Çalışmaları	33
3.2. Üretim İçin Kil Örneklerinin Hazırlanması	34
3.3. Destek Malzemesi Olarak Al-sütunlandırılmış Kil Üretimi ve Emdirme Yöntemi ile Katalizör eldesi	35
3.3.1. Katman ayırıcı çözeltilinin hazırlanması	36
3.3.2. Katman ayırıcı çözelti ile kil süspansiyonu işlemi	38
3.3.3. Katalitik bölgelerin sütunlandırılmış kil yapısı içerisine yerleştirilmesi	38
3.3.4. Üretim parametreleri	41
3.4. Katalitik Özellikleri Üretim Aşamasında Geliştirilen Sütunlandırılmış Kil Üretimi	42
3.4.1. Katman ayırıcı çözeltilinin hazırlanması	43
3.4.2. Katman ayırıcı çözelti ile kil süspansiyonu işlemi	44
3.4.3. Üretim parametreleri	46
3.5. Ürünlerin karakterizasyonu.....	47
3.5.1. X-ışını kırınım desenleri	48
3.5.2. Azot adsorbsiyon-desorbsiyon izotermi	48
3.5.3. SEM fotoğrafları	50
3.5.4. FTIR spektrumları	50
3.5.5. Sıcaklık programlı indirgeme çalışmaları	50
3.5.6. Sabit sıcaklıkta amonyak adsorbsiyon çalışmaları	51
3.6. Ürünlerin Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi	52

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	55
4.1. Kil Örneğinin Ön Karakterizasyonu	55
4.2. Üretim Şartlarının İki Farklı Yöntemle Üretilen Al-sütunlandırılmış Kil Numuneleri Üzerine Etkileri	57
4.2.1. X-ışını kırınım desenleri	58
4.2.2. Azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi	63
4.2.3. SEM fotoğrafları	121
4.2.4. FTIR spektrumları	129
4.2.5. Sıcaklık programlı hidrojen indirgeme profilleri	143
4.2.6. Sabit sıcaklıkta amonyak adsorbsiyonu	148
4.3. CO Oksidasyon Reaksiyonu	156
5. SONUÇLAR	159
6. ÖNERİLER	165
KAYNAKLAR	166
EKLER	171
ÖZGEÇMİŞ	237

**KATALİZÖR VE KATALİZÖR DESTEĞİ OLARAK KULLANILMAK
ÜZERE Al-SÜTUNLANDIRILMIŞ KİL SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI
(Doktora Tezi)**

Funda TURGUT BAŞOĞLU

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Aralık 2004

ÖZET

Son yıllarda, katalitik ve moleküler elek özelliklerinden dolayı sütunlandırılmış killerin, katalizör ve katalizör desteği olarak uygulama alanlarının araştırılması önem kazanmıştır. Kontrollü gözenek yapısına sahip sütunlandırılmış kil üretiminin temeli, yapıya hacimli yabancı elemanların yerleştirilerek, kil mineralinin doğal katmanlarının birbirinden uzak tutulması ve bu şekilde gözenek boyutlarının arttırılması prensibine dayanmaktadır. Çalışmada montmorillonit içeriği fazla olan bentonit yataklarından (Hançılı) alınan numune kullanılarak destek malzeme olarak baz/metal oranı 2,0 ve 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kil üretimi gerçekleştirilmiştir. Cu veya Ag emdirme işlemi ile, yapıda katalitik bölgelerin oluşması sağlanarak Cu-Al- ve Ag-Al-sütunlandırılmış kil örnekleri elde edilmiştir. Diğer yöntemde ise katalitik özellikleri üretim aşamasında geliştirilen Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil üretimi gerçekleştirilmiştir. Her iki yöntemle elde edilen ürünler, değişik sıcaklıklarda kalsine edilerek karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. X-ışını kırınım desenleri emdirme işlemi ile yapıya katalitik bölgelerin yerleştirilmiş olduğunu göstermektedir. 300⁰C de kalsine edilmiş numunelerde, ham kilin 0,987 nm olan d_{001} değeri, etkileşim basamağından sonra B/M oranı 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kil için 1,898 nm değerine yükselmiştir. Cu/Al-

karışık sütunlandırılmış kil ve metal emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil örneklerinde Al-sütunlandırılmış kil örneğine göre d_{001} değerlerinde 0,35 nm'ye kadar düşüş gözlenmiştir. Azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermelerinden, 300°C de kalsine edilen B/M oranı 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kil numunesinin BET yüzey alan değerinin 296 m²/g'dan ve mikro gözenek hacminin 0,1399 cm³/g'dan gümüş emdirme işlemi ile sırasıyla 188 m²/g'a ve 0,0863 cm³/g'a düşmüş olduğu gözlenmiştir. Bakır emdirme işlemi ile BET yüzey alanı değerinde önemli ölçüde azalma gözlenmiştir. 300°C de kalsine edilen Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örneklerinin BET yüzey alanı değerleri 210 ile 287 m²/g arasında değişim göstermiştir. Ortalama mezogözenek çaplarında, metal emdirme işlemi ile ve karışık metal katman ayırıcı kullanımı ile önemli bir değişiklik gözlenmemiştir (~3,80 nm). Kalsinasyon sıcaklığının yükselmesi ile BET yüzey alanı ve mikrogözenek hacim değerlerinde azalma, gözenek çaplarında az da olsa artış olduğu gözlenmiştir. FTIR spektrumlarından, Bronsted (kimyasal) ve Lewis (fiziksel) asit bölgelerine ait piklerin pozisyonları, kalsinasyon sıcaklığının artışı, metal emdirme işlemi ve karışık metal katman ayırıcı kullanımı ile farklılık göstermediği görülmüştür. 150°C desorbsiyon işleminden sonra kimyasal asit merkezlerine ait pikler aynı kalırken, fiziksel asit merkezlerine ait piklerin şiddetlerinde azalma gözlenmiştir. Hidrojen indirgeme deneyleri ile Cu-Al-sütunlandırılmış kilin bakır çeşidinin CuO formunda yapıya bağlandığı gözlenmiştir. B/M oranı 2,5 olan Cu-Al-sütunlandırılmış kil için aktivasyon enerjisi 2,765 kcal/mol olarak bulunmuştur. Hidrojenle indirgenmiş Ag-Al-sütunlandırılmış kil katalizörlerde % 2 CO beslemesi için 5°C de %22lik CO dönüşümü elde edilmiş, %100 dönüşüme 275°C de ulaşılmıştır. Hidrojenle indirgenmiş Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örnekleri ile 300°C de %100 dönüşüme ulaşılmıştır.

Bilim Kodu : 603.02.01
 Anahtar Kelimeler : Sütunlandırılmış kil , gözenek yapısı, aktif bölge, katalitik aktivite
 Sayfa Adedi : 237
 Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Suna BALCI

SYNTHESIS OF Al-PILLARED LAYERED CLAYS AS CATALYST AND CATALYST SUPPORT AND CHARACTERIZATION STUDIES

(Ph.D. Thesis)

Funda TURGUT BAŞOĞLU

GAZI UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

December 2004

ABSTRACT

In recent, research on the application areas of pillared layered clays as catalyst and catalyst support became important due to their catalytic and molecular sieve properties. The basis of pillared layered clay production is to insert voluminous foreign agents between clay layers so that natural sheets of clay become separated from each other and in this way pore size can be increased. In our study, by using sample taken from bentonite supply (Haçılı region) having more montmorillonite content (Haçılı white, HB) and pillared layered solution having base/metal ratios of 2.0 and 2.5, the Al-PILC's were produced as support material and Cu and Ag catalytic sites were inserted to the PILC structure to obtain Cu-Al- and Ag-Al-PILC's. Another method was applied to synthesize the catalyst having porous structure while catalytic properties are improved in production to obtain Cu/Al-mixed PILC's. Characterization studies were performed with the products calcined at different temperatures. Metal sites being inserted were analyzed by x-ray diffraction. For samples calcined at 300°C, d_{001} value of Al-PILC having B/M ratio of 2.5 increased to 1.898nm after interaction step (Original clay has 0.987 nm d_{001} value). Almost 0.35 nm decrease was observed in d_{001} value of Cu/Al-mixed and metal impregnated Al-PILC samples when compared to Al-PILC. From nitrogen adsorption/desorption isotherms, BET surface area and micropore volume of Al-PILC2.5 calcined at 300°C were 296 m²/g and 0.1399 cm³/g respectively.

After silver impregnation, those values became as $188 \text{ m}^2/\text{g}$ and $0.0863 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectively. Decrease in surface area became more clear after copper impregnation. BET surface areas of Cu/Al-mixed PILC's calcined at 300°C changed between $210\text{-}287 \text{ m}^2/\text{g}$. No big change in average mesopore diameters were observed after metal impregnation and using mixed metal pillared solution ($\sim 3,80 \text{ nm}$). Decrease in BET surface area and micropore volumes, small increase in pore diameters were observed with increase in calcination temperatures. FTIR spectrums showed that for all samples, peak showing Bronsted (chemical) acid site and Lewis (physical) acid site positions were not affected by increase in calcination temperature, metal impregnation and mixed metal pillared solution. After 150°C desorption process, no change in chemical acidity peak intensity but decrease in physical acidity peak intensity were observed. As a result of temperature programmed reduction experiments, Cu as a form of CuO in Cu-ion exchange Al-PILC was observed. Hydrogen reduction activation energy value was found as 2.765 kcal/mole for Cu-ion exchange Al-PILC having base/metal ratio of 2.5. H_2 reduced Ag-Al-PILC catalyst gave 22 % CO conversion at 75°C and 100 % CO conversion at 275°C for 2 % CO feed. With H_2 reduced Cu/Al-mixed PILC, 100% CO conversion were obtained at 300°C .

Science Code	: 603.02.01
Key Words	: Pillared layered clay, catalyst, pore structure, active site, activity
Page Number	: 237
Adviser	: Prof. Dr. Suna BALCI

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamın doktora tezi olarak seçilmesinde, yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında bana desteğini, değerli bilgisini, yardımını esirgemeyen hocam Prof. Dr. Suna BALCI'ya,

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Tez İzleme Komite Üyelerimden, Prof. Dr. Gülşen DOĞU'ya ve Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü'nden Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA'ya, katalitik aktivite deneyleri için laboratuvar imkanlarını sunan değerli hocam Doç.Dr.Çiğdem GÜLDÜR'e, X-ışını kırınım desenleri için Orta Doğu Teknik Üniversitesi'nden değerli hocam Prof.Dr. Ali ÇULFAZ'a,

Yaşantım boyunca beni destekleyen, seven, koruyan, annem Necla TURGUT ve babam Hüseyin TURGUT'a

Uzun ve yorucu bir çalışma olan tez çalışmam sırasında beni destekleyen ve özveriyle bana yardım eden yanımdan hiç ayrılmayan eşim Benan BAŞOĞLU'na,

Tez çalışmamın farklı aşamalarında bana yardımcı olan çok sevgili arkadaşlarım Fatma TOMUL, Sena YAŞYERLİ, Filiz BALIKÇI'ya

Araştırma görevlisi arkadaşlarıma, Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü hocalarıma, teknisyenlerine ve çalışanlarına teşekkür ederim.

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Katman ayırıcı cinsine göre d_{001} değerlerinin değişimi.....	10
Çizelge 2.2. Birden fazla iyonla üretilen (karışık) sütunlandırılmış killerin bazı yapısal özellikleri ve katalitik uygulamaları	14
Çizelge 3.1. HB kil örneğinin kimyasal özellikleri	34
Çizelge 3.2. Emdirme yöntemi ile katalitik özellikleri geliştirilmiş Al-sütunlandırılmış kil üretim şartları	36
Çizelge 3.3. Katalitik özellikleri üretim aşamasında geliştirilen sütunlandırılmış kil üretim şartları	44
Çizelge 3.4. Ürün kodlama sistemi	47
Çizelge 4.1. Değişik üretim şartlarında üretilen Al-sütunlandırılmış kil örneklerinin Bragg yasasına göre hesaplanan d_{001} değerleri ...	62
Çizelge 4.2. Ag ve Cu emdirilmiş Al-sütunlandırılmış ve Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil katalizörlerin yapı özellikleri	85
Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş numunelerin ve ham kilin oda sıcaklığında piridin adsorbsiyonu ve desorbsiyonu sonrası ve 150 ⁰ C piridin desorbsiyonu sonrası asitlik yüzdeleri	142
Çizelge 4.4. Değişik ısıtma hızları için Cu-Al-sütunlandırılmış kil (B/M=2,0) ve Cu-Al-sütunlandırılmış kil (B/M=2,5) örneklerinin hidrojen ile indirgeme sıcaklıkları ve aktivasyon enerjisi hesabında kullanılan veriler	146
Çizelge 4.5. Amonyak adsorbsiyon çalışmasında kullanılan SK örneklerinin aktif merkez içerikleri	150
Çizelge E.1. Karakterizasyon çalışması sonuçları	178
Çizelge E.2. Montmorillonit kil mineralinin ASTM kartı	181
Çizelge E.3. Bakır Oksit'in ASTM kartı	182
Çizelge E.4. Gümüş Oksit'in ASTM kartı	183

Çizelge E.5. Al-sütunlandırılmış kil B/M =2,0 için BET yüzey alanı ölçümü	186
Çizelge E.6. 300 ⁰ C de kalsine edilmiş B/M= 2,5 olan Ag-Al-sütunlandırılmış kil numunesi için ortalama gözenek çapı belirlenmesi (tek gözenek modeli)	191
Çizelge E.7. 300 ⁰ C de kalsine edilmiş B/M= 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil numunesi için BJH metod ile ortalama mezogözenek çapı belirlenmesi	195
Çizelge E.8. Al-sütunlandırılmış kil B/M =2,0 için BJH metodu ile gözenek boyut dağılımı	197
Çizelge E.9. 300 ⁰ C de kalsine edilen Al-sütunlandırılmış kil B/M=2,0 için HK Metod ile gözenek boyut dağılımı	209
Çizelge E.10. 300 ⁰ C de kalsine edilen B/M=2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil numunesinin sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon verisi	216

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. (A) Silikat killerinin yapı elemanları (a: SiO_4 tetrahedral; b: AlO_6 oktahedral) (B) Montmorillonit kil mineralinin kristal yapısı	5
Şekil 2.2. Montmorillonitin koordinat sisteminde kristal yapısı	6
Şekil 2.3. Sütunlandırılmış kil üretim mekanizması	11
Şekil 2.4. Tetraeder yer değiştirme ile killerdeki sütun/katman bağlanması için olası mekanizma	17
Şekil 2.5. 5-koordineli Lewis asitliğe sahip Al merkezinin oluşumu ile sütun içindeki oktaeder Al'dan H_2O 'nun kaybı	18
Şekil 3.1. Al_{13} kompleksinin yapısı	37
Şekil 3.2. Emdirme yöntemi ile katalitik özellikleri geliştirilmiş Al-sütunlandırılmış kil üretiminin deneysel şeması	39
Şekil 3.3. CO oksidasyon reaksiyonu deney sisteminin şematik diyagramı	54
Şekil 4.1. Doğal kil örneği (a) SEM fotoğrafı (b) X-Işını kırınım deseni	56
Şekil 4.2. HB kil örneği ve değişik baz/metal oranlarında üretilen Al-sütunlandırılmış kil ve gümüş emdirmeli Al-sütunlandırılmış kil katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri (* - Ca ön doyurmalı; # - Ca ön doyurmasız)	59
Şekil 4.3. Değişik baz/metal oranlarında üretilen bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil katalizörlerin ve Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri (* - Ca ön doyurmalı)	60
Şekil 4.4. Değişik metallerle emdirilen 300°C de kalsine edilen Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M=2,0) sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi	64
Şekil 4.5. Değişik metallerle emdirilen 300°C de kalsine edilen Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M=2,5) sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi	65
Şekil 4.6. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M=2,0), Al-SK(B/M2,0) sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi	67

Şekil 4.7. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Ag-Al-sütunlandırılmış kil katalizörün ($B/M=2,0$), Ag-Al-SK($B/M2,0$) sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi	68
Şekil 4.8. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Cu-Al-sütunlandırılmış kil katalizörün ($B/M=2,0$), Cu-Al-SK($B/M2,0$) sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi	69
Şekil 4.9. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Al-sütunlandırılmış kil katalizörün ($B/M=2,5$), Al-SK($B/M2,5$) sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi	70
Şekil 4.10. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Ag-Al-sütunlandırılmış kil katalizörün ($B/M=2,5$), Ag-Al-SK($B/M2,5$) sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi	71
Şekil 4.11. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Cu-Al-sütunlandırılmış kil katalizörün ($B/M=2,5$), Cu-Al-SK($B/M2,5$) sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi	72
Şekil 4.12. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Cu/Al-sütunlandırılmış kil katalizörün, Cu/Al-SK($B/M2$)(AY10) <u>SY</u> sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi	74
Şekil 4.13. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Cu/Al-sütunlandırılmış kil katalizörün, Cu/Al-SK($B/M2$)(AY10) <u>KY</u> sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi	75
Şekil 4.14. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Cu/Al-sütunlandırılmış kil katalizörün, Cu/Al-SK($B/M2$)(AY5) <u>SY</u> sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi	76
Şekil 4.15. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Cu/Al-sütunlandırılmış kil katalizörün, Cu/Al-SK($B/M2$)(AY5) <u>KY</u> sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi	77
Şekil 4.16. BET yüzey alanının kalsinasyon sıcaklığıyla değişimi (Değişik baz/metal oranlı Al-sütunlandırılmış kil, gümüş ya da bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil, sulu ve kuru metodlarla hazırlanmış, $Cu/(Cu+Al)=0,10$ ve $0,05$ olan Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil için)	83
Şekil 4.17. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Al-sütunlandırılmış kil katalizörün ($B/M= 2,0$), Al-SK($B/M2,0$) t-grafikleri (de Boer denklemine göre)	91

Şekil 4.18. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Ag-Al-sütunlandırılmış kil katalizörün ($B/M=2,0$), Ag-Al-SK($B/M2,0$) t-grafikleri (de Boer denklemine göre)	92
Şekil 4.19. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Cu-Al-sütunlandırılmış kil katalizörün ($B/M=2,0$), Cu-Al-SK($B/M2,0$) t-grafikleri (de Boer denklemine göre)	93
Şekil 4.20. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Al-sütunlandırılmış kil katalizörün ($B/M=2,5$), Al-SK($B/M2,5$) t-grafikleri (de Boer denklemine göre)	94
Şekil 4.21. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Ag-Al-sütunlandırılmış kil katalizörün ($B/M=2,5$), Ag-Al-SK($B/M2,5$) t-grafikleri (de Boer denklemine göre)	95
Şekil 4.22. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Cu-Al-sütunlandırılmış kil katalizörün ($B/M=2,5$), Cu-Al-SK($B/M2,5$) t-grafikleri (de Boer denklemine göre)	96
Şekil 4.23. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Cu/Al-sütunlandırılmış kil katalizörün, Cu/Al-SK($B/M2$)(AY10) <u>SY</u> t-grafikleri (de Boer denklemine göre)	98
Şekil 4.24. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Cu/Al-sütunlandırılmış kil katalizörün, Cu/Al-SK($B/M2$)(AY10) <u>KY</u> t-grafikleri (de Boer denklemine göre)	99
Şekil 4.25. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Cu/Al-sütunlandırılmış kil katalizörün, Cu/Al-SK($B/M2$)(AY5) <u>SY</u> t-grafikleri (de Boer denklemine göre)	100
Şekil 4.26. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Cu/Al-sütunlandırılmış kil katalizörün, Cu/Al-SK($B/M2$)(AY5) <u>KY</u> t-grafikleri (de Boer denklemine göre)	101
Şekil 4.27. Mikrogözenek hacimin kalsinasyon sıcaklığıyla değişimi (Değişik baz/metal oranlı Al-sütunlandırılmış kil, gümüş ya da bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil, sulu ve kuru metodlarla hazırlanmış, $Cu/(Cu+Al)=0,10$ ve $0,05$ olan Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil için)	108
Şekil 4.28. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen (A-300, B-500, C-700) Al-sütunlandırılmış kil katalizörün ($B/M=2,5$), Al-SK($B/M2,5$) BJH desorbsiyon metod ortalama gözenek çapı grafikleri	110

Şekil 4.29. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen (A-300, B-500, C-700) Ag-Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M=2,5), Ag-Al-SK(B/M2,5) BJH metod ortalama gözenek çapı grafikleri	111
Şekil 4.30. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen (A-300, B-500, C-700) Cu-Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M=2,5), Cu-Al-SK(B/M2,5) BJH metod ortalama gözenek çapı grafikleri	112
Şekil 4.31. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen (A-300, B-500, C-700) Cu/Al- tabakalı kil katalizörün Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)SY BJH metod ortalama gözenek çapı grafikleri	113
Şekil 4.32. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen (A-300, B-500, C-700) Cu/Al-sütunlandırılmış kil katalizörün Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)KY BJH metod ortalama gözenek çapı grafikleri	114
Şekil 4.33. Gözenek çapının (BJH desorbsiyon), kalsinasyon sıcaklığıyla değişimi (Değişik baz/metal oranlı Al-sütunlandırılmış kil, gümüş ya da bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil, sulu ve kuru metodlarla hazırlanmış, Cu/(Cu+Al)=0,10 ve 0,05 olan Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil için)	117
Şekil 4.34. (A)Cu-Al-sütunlandırılmış kil örneği (B) Cu-Al-sütunlandırılmış kil örneği (B/M=2,5 Ca ön doyurmasız) 300°C de kalsine edilmiş örneklerin SEM fotoğrafları	122
Şekil 4.35. (A) Ag-Al-sütunlandırılmış kil örneği (B) Ag-Al-sütunlandırılmış kil örneği (B/M=2,5 Ca ön doyurmasız) 300°C de kalsine edilmiş örneklerin SEM fotoğrafları	123
Şekil 4.36. 500°C de kalsine edilmiş Al-sütunlandırılmış kil örneklerinin (B/M=2,5), Al-SK(B/M2,5) SEM fotoğrafları A)50000× B) 100000× büyütmelede	124
Şekil 4.37. 500°C de kalsine edilmiş bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil örneklerinin (B/M=2,0), Cu-Al-SK(B/M2,0) SEM fotoğrafları A)50000× B) 100000× büyütmelede	125
Şekil 4.38. 500°C de kalsine edilmiş gümüş emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil örneklerinin (B/M=2,5), Ag-Al-SK(B/M2,5) SEM fotoğrafları A)50000× B) 100000× büyütmelede	126
Şekil 4.39. 500°C de kalsine edilmiş Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örneklerinin, Cu/Al-SK(B/M2,0)(AY10)SY SEM fotoğrafları A)50000× B) 100000× büyütmelede	127

Şekil 4.40. 500 ⁰ C de kalsine edilmiş Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örneklerinin, Cu/Al-SK(B/M2,0)(AY10)KY SEM fotoğrafları A)50000× B) 100000× büyütmelede	128
Şekil 4.41. A) 300 ⁰ C B) 500 C)700 C de kalsine edilmiş ham kil, Al-sütunlandırılmış kil, gümüş ve bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil örneklerinin FTIR Spektrometre sonuçları	131
Şekil 4.42. A) 300 ⁰ C B) 500 ⁰ C C)700 ⁰ C de kalsine edilmiş Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örneklerinin FTIR Spektrometre sonuçları	132
Şekil 4.43. 300 ⁰ C de kalsine edilmiş ham kil, Al-sütunlandırılmış kil, gümüş ve bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış killerin A) oda sıcaklığında piridin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu sonrası B) 150 ⁰ C piridin desorpsiyonu sonrası FTIR Spektrometre sonuçları	134
Şekil 4.44. 300 ⁰ C de kalsine edilmiş Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örneklerinin A) oda sıcaklığında piridin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu sonrası B) 150 ⁰ C piridin desorpsiyonu sonrası FTIR Spektrometre sonuçları	135
Şekil 4.45. 500 ⁰ C de kalsine edilmiş ham kil, Al-sütunlandırılmış kil, gümüş ve bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış killerin A) oda sıcaklığında piridin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu sonrası B) 150 ⁰ C piridin desorpsiyonu sonrası FTIR Spektrometre sonuçları .	137
Şekil 4.46. 500 ⁰ C de kalsine edilmiş Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örneklerinin A) oda sıcaklığında piridin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu sonrası B) 150 ⁰ C piridin desorpsiyonu sonrası FTIR Spektrometre sonuçları	138
Şekil 4.47. 700 ⁰ C de kalsine edilmiş ham kil, Al-sütunlandırılmış kil, gümüş ve bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış killerin A) oda sıcaklığında piridin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu sonrası B) 150 ⁰ C piridin desorpsiyonu sonrası FTIR Spektrometre sonuçları .	140
Şekil 4.48. 700 ⁰ C de kalsine edilmiş Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örneklerinin A) oda sıcaklığında piridin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu sonrası B) 150 ⁰ C piridin desorpsiyonu sonrası FTIR Spektrometre sonuçları	141
Şekil 4.49. Cu-Al-sütunlandırılmış kil örnekleri için (B/M=2,0), Cu-Al-SK(B/M2,0) hidrojen indirgeme grafikleri A-05 B-07 C-10 D-15 (⁰ C/dak) ısıtma hızları için	144

Şekil 4.50. Cu-Al-sütunlandırılmış kil örnekleri için (B/M=2,5), Cu-Al-SK(B/M2,5) hidrojen indirgeme grafikleri A-05 B-07 C-10 D-15 ($^{\circ}\text{C}/\text{dak}$) ısıtma hızları için.....	145
Şekil 4.51. Aktivasyon enerjisi için $\ln(B/T^2)-1/T$ grafiği A) Cu-Al-SK(B/M2,0) B) Cu-Al-SK(B/M2,5)	148
Şekil 4.52. Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M = 2,5), Al-SK(B/M2,5) 50°C ve 200°C de amonyak adsorbsiyon izotermi	152
Şekil 4.53. Ag-Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M = 2,5), Ag-Al-SK(B/M2,5) 50°C ve 200°C de amonyak adsorbsiyon izotermi	153
Şekil 4.54. Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil katalizörün, Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)KY 50°C ve 200°C de amonyak adsorbsiyon izotermi	154
Şekil 4.55. Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil katalizörün, Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)KY 50°C ve 200°C de amonyak adsorbsiyon izotermi	155
Şekil 4.56. A) Gümüş emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil katalizörün Ag-Al-SK(B/M2,5) B) Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil katalizörün Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)SY CO oksidasyon dönüşüm yüzdeleri ...	158
Şekil E.1. Sütunlandırılmış kil kristal örgü düzlemlerine Bragg eşitliğinin uygulanması	180
Şekil E.2. de Boer'un tanımlamasına göre izoterm çeşitleri	188
Şekil E.3. BJH metodu ile gözenek boyut dağılım grafiği	197
Şekil E.4.-Şekil E.13. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen örneklerin BJH metod ortalama gözenek çapı grafikleri	198-207
Şekil E.14. HK metod ile gözenek dağılım grafiği	212
Şekil E.15. Şekil V-t eğrisi	215
Şekil E.16. A) De Boer B) Halsey C) Wheeler denklemi ile elde edilen t kalınlığına göre V-t grafiği	217
Şekil E.17-Şekil E.26. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen örneklerin 2000 ve 6000 büyütme SEM fotoğrafları	219-228

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. A) Santrifüj görüntüleri B) Çalkalamalı su banyosu	40
Resim 3.2. Autosorp 1C cihazının A)önden görünüşü B)yandan görünüşü	49



EKLERİN LİSTESİ

Ek	Sayfa
Ek-1. Deneysel çalışma şartları ve kullanılan çözeltilerin hazırlanması	172
Ek-2. X-ışını kırınım desenleri ve d_{001} değerlerinin belirlenmesi	179
Ek-3. Azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi	184
Ek-4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	218
Ek-5. Sıcaklık programlı indirgeme grafikleri	229
Ek-6. Sabit sıcaklık amonyak adsorbsiyon izotermi	231
Ek-7. Gaz kromatografin çalışma prensibi	233

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
d_{001}	Kil katmanları arası mesafe + kil katman kalınlığı, nm
HB	Hançılı beyaz bentonit
Al	Alüminyum
Ag	Gümüş
Cu	Bakır
Ag-Al-sütunlandırılmış kil	Gümüş emdirilmiş alüminyum sütunlandırılmış kil
Cu-Al-sütunlandırılmış kil	Bakır emdirilmiş alüminyum sütunlandırılmış kil
Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil	Bakır ve alüminyum katman ayırıcılar beraber kullanılarak hazırlanmış sütunlandırılmış kil
B/M	Baz/metal oranı
$(M_1+M_2)/\text{kil}$	Metal konsantrasyonları toplamının kile oranı
V_{mikro}	Mikro gözenek hacim, cm^3/g
$V_{\text{mikro+mezo}}$	Mikro ve mezogözeneklerin toplam hacmi, cm^3/g
V_{toplam}	Toplam gözenek hacmi, cm^3/g
$V_{\text{sıvı}}$	Adsorblanan sıvı hacmi, cm^3/g
d_{ort}	Ortalama gözenek çapı, nm
P/P_0	Kısmi basınç
S	Yüzey alan, m^2/g

Kısaltmalar	Açıklama
BET	Brunauer, Emmett ve Teller teorisi
BJH	Barrett-Joyner-Halenda metodu
BDDT	Brunauer, Deming, Deming ve Teller sınıflandırması
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HK	Horvath-Kawazoe metodu
KAÇ	Katman ayırıcı çözelti
KYK	Katyon yer değişim kapasitesi
PILC	Pillared intercalated layered clay
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SK	Sütunlandırılmış kil katalizör
TGA	Termal gravimetrik analiz
TPR	Sıcaklık programlı indirgeme
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Katı katalizör desteği, katalizör ve adsorbent üretimine yönelik çalışmalarla birlikte gözenekli malzemelere duyulan ihtiyaç, bu tür malzemelerin üretimi, sentezi veya doğal malzemelerdeki gözeneklerin uygulama alanlarına yönelik iyileştirilmesi ile ilgili çalışmaların gün geçtikçe önem kazanmasına yol açmaktadır. Sütunlandırılmış killer (pillared intercalated layered clays, PILCs), üretim aşamasında gözenek boyutları kontrol altına alınabildiği için bu tür uygulamalarda önemli bir yer tutmaktadır. Sütunlandırılmış kil üretiminin temeli, silikat tabakaları arasına büyük hacimli katman ayırıcının yerleştirilmesiyle yapıdaki gözenekliliğin iyileştirilmesi prensibine dayanır. Bu yöntem ile istenilen gözenek boyutuna sahip sütunlandırılmış kil üretilirken seçilen katman ayırıcı aracılığı ile gözenek boyutu kontrol altında tutulur. Kil mineralinin şişme özelliği, genişleyen kafes yapısı, katman deformasyonunun olmayışı ve yüksek katyon yer değiştirme kapasitesine sahip olması sütunlandırılmış kil üretimi için gerekmektedir. Bu kriterler doğrultusunda seçilen kil minerali ile katman ayırıcı çözeltisi uygun şartlarda işleme tabi tutulduktan sonra, kurutulan ürün kalsine edilir. Kalsinasyon işlemiyle katmanlar arasına giren katman ayırıcı elemanı yapıya sabitlenir ve malzeme yüksek sıcaklıklar altında dayanıklılığını muhafaza edebilir. Bu şekilde üretilen katı, istenilen boyutta moleküler elek özelliğine sahip, yüksek sıcaklıklarda katman deformasyonu olmayan (reaksiyon sıcaklığında yapı özelliklerinin korunduğu), yüksek adsorbsiyon merkezleri ve yüksek aktif katalizör merkezleri ihtiva ettiği için, seçici katalitik indirgeme ve seçici katalitik kırılma reaksiyonları için uygun bir yapı malzemesidir.

Katalizör üretiminde en kolay ve sıkça kullanılan metod, katalizör desteğini uygun bir çözeltiyle emdirmektir. Daha sonra aktif katalizör elde etmek için kurutma, kalsinasyon gelir. Son durumdaki katalizörün gözenek yapısı desteğin gözenek yapısıyla uyumludur, fakat aktif katalizörün konsantrasyonu, parçacığın merkezine gittikçe azalır. Homojen olarak dağılım, destek malzemenin adsorbsiyonla ilgili özellikleriyle ve üretim metoduyla değişir. Emdirmeden sonraki kurutma, genellikle peletin yüzeyinde buharlaşmayla olur. Çözücü buharlaştıkça, çözünen yüzeye yakın

yerde çökmeye eğilimlidir (1). Bu üretim yönteminde destek malzemesi olarak sütunlandırılmış kil kullanılarak emdirme işlemi ile gözenek duvarlarına yerleştirilen aktif bölgelerin yapıda homojen dağılımının sağlanması amaçlanmaktadır. Diğer taraftan katalitik özellikleri üretim esnasında geliştirilmiş sütunlandırılmış kil üretimiyle birden fazla metal kompleksleriyle yeterli baz/(metal karışımı), $[OH/(M_1 + M_2)]$ oranında katman ayırıcı çözeltisi hazırlanır.

Katalitik ve moleküler elek özelliklerinden dolayı, kontrollü gözenek yapısına ve istenilen reaksiyon sıcaklığında kararlı yapıya sahip katalizör ve katalizör desteği olarak kullanılmak üzere sütunlandırılmış killerin üretimi her iki yöntem ile yürütülmüş ve katalizörlerin aktivitesi CO oksidasyon reaksiyonu ile test edilmiştir. Destek malzeme olarak endüstride, katalizör desteği, katalizör ve adsorbent olarak kullanılabilecek kontrollü gözenek yapısı ve istenilen reaksiyon sıcaklığında kararlı yapıya sahip Al-sütunlandırılmış kil üretimi Tomul (2), tarafından belirlenen uygun üretim şartlarında gerçekleştirildikten sonra, Cu veya Ag emdirilerek katalitik bölgelerin oluşması sağlanmıştır (Cu-Al-sütunlandırılmış ve Ag-Al-sütunlandırılmış kil örnekleri). Diğer yöntem ile bakır ve alüminyum katman ayırıcılar bir arada kullanılarak Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örnekleri elde edilmiştir. Üretim yöntemlerinin ve üretim parametrelerinin katalitik aktivite, dayanıklılık ve gözenek yapısı üzerine etkilerini belirlemek için karakterizasyon çalışmaları (X-ışını kırınım desenleri, azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi, SEM analizleri, FTIR spektrumları, sıcaklık kontrollü indirgeme çalışmaları (TPR), amonyak adsorbsiyon deneyleri) yürütülmüş, katalizörlerin CO oksidasyon reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri değerlendirilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Kil mineralleri yapı ve bileşimlerine göre sınıflandırılabilir. Sıkça kullanılan ilk sınıflandırma amorf ve kristalin kil mineralleri olmak üzere iki gruba ayrılarak yapılır. Kristalin kil mineralleri, hemen hemen bütün kil materyallerinin esas ögeleri olduklarından daha önemlidirler. Kristalin kil mineralleri de tetraeder ve oktaeder kristal ünitelerinin düzenlenme sırasına göre 4 gruba ayrılmaktadır (3).

Yapılarına göre kil minerallerinin sınıflandırılması aşağıda verilmektedir (3).

I. Amorf yapılı kil mineralleri

Allofan grubu mineraller

II. Kristalin yapıya sahip kil mineralleri

1. İki katlı üniteye sahip olanlar (1:1)

a-Kaolinit $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

b- Halloysit $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_{16}$

2. Üç katlı üniteye sahip olanlar (2:1)

a- Genişleyen yapılı (simektit)

a₁- Montmorillonit $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4n\text{H}_2\text{O}$

a₂- Vermikulit

b- Genişlemeyen yapılı

b₁- İllit $(\text{OH})_4\text{K}_y(\text{Al}_4\text{Fe}_4\text{Mg}_4\text{Mg}_6)(\text{Si}_{8-y}\text{Al}_y)\text{O}_{20}$

3. Düzenli karışık katlı olanlar

Klorit

4. Zincir yapılı olanlar

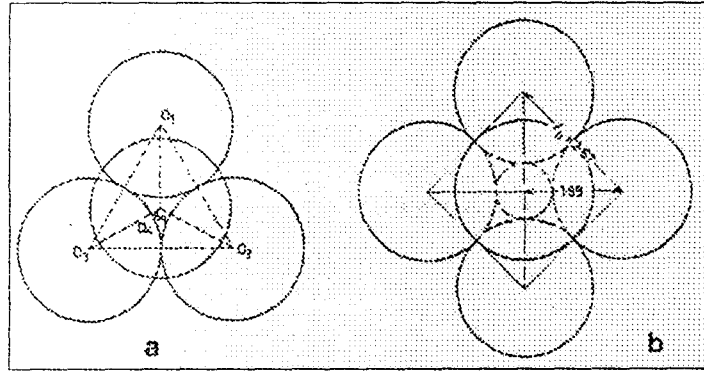
a- Attapulgit

b- Sepiolit

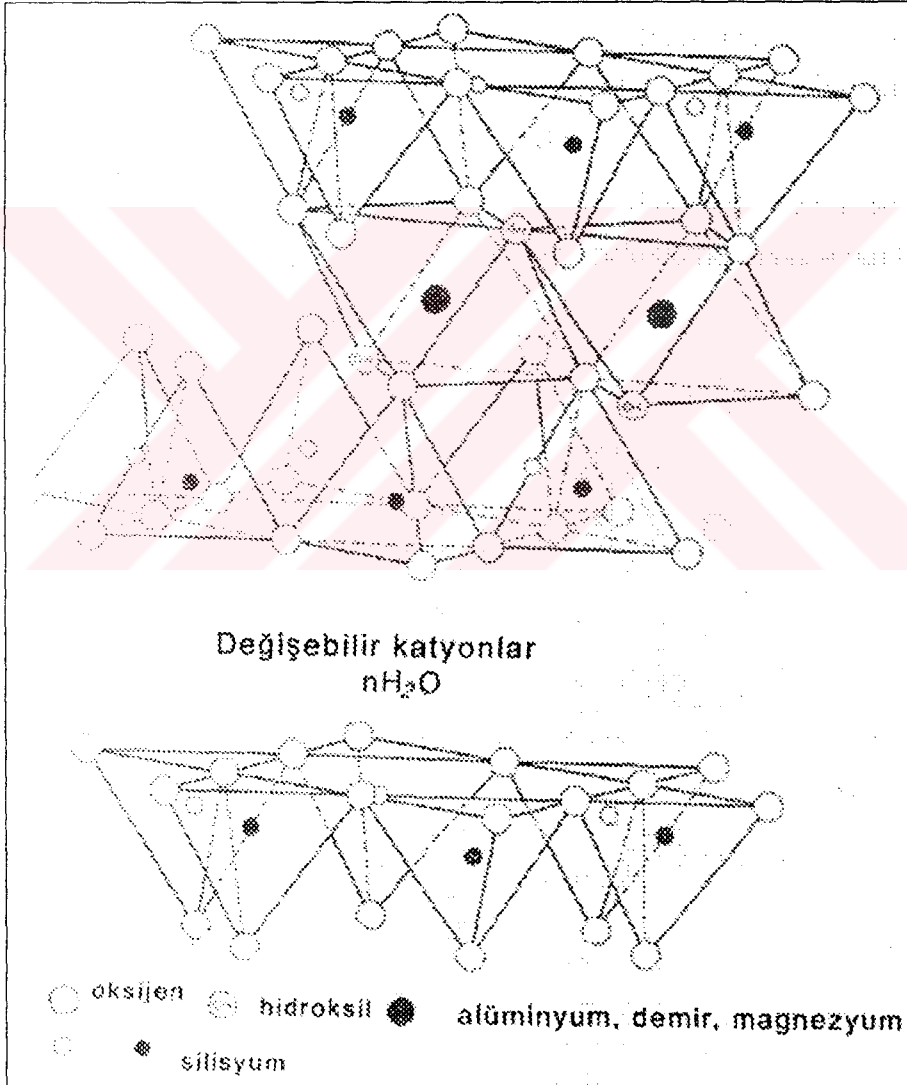
c- Paligorskit

2.2. Silikat Kil Mineralleri ve Montmorillonitin Yapısı

Önceleri silikat kil minerallerinin küre şeklinde olduğu düşünülse de yapılan araştırmalar ve elektron mikroskobu gözlemleri bunların üst üste dizilmiş ince levhalardan oluştuğunu göstermiştir. Yapı malzemesi silis tetraederi ve alüminyum oktaederidir. Silis ve alüminyum atomları, tetraeder ve oktaeder şekilde dizilmiş 4 oksijen ve 6 hidroksil iyonunun içindeki boşluğa yerleşmişlerdir. Hidrojenin kapladığı hacim oksijene göre çok küçük olduğundan dolayı hacmin çok büyük bir kısmını oksijen kaplamaktadır (Şekil 2.1A). Silis tetraederlerinin yan yana dizilip bağlanması ile silis levhaları, alüminyum oktaederlerinin yan yana dizilip bağlanması ile de alüminyum levhaları oluşur. Silis ve alüminyum levhalarının 1:1 (Si-Al) ve 2:1 (Si-Al-Si) oranlarında bağlanmaları sonucunda oluşan kristal üniteleri üst üste dizilerek silikat killeri meydana getirirler. Bu nedenle bir kil mineraline dışardan bakıldığında, sıkı paketlenmiş oksijenlerden oluşan bir kristal yapı gibi gözükebilir. 1:1 kristal yapıya sahip kaolinit, halloysit, antigorit ve krizolit; 2:1 kristal yapıya sahip montmorillonit, vermikülit, talk en çok karşılaşılan kil mineralleridir (Şekil 2.1B) (4).



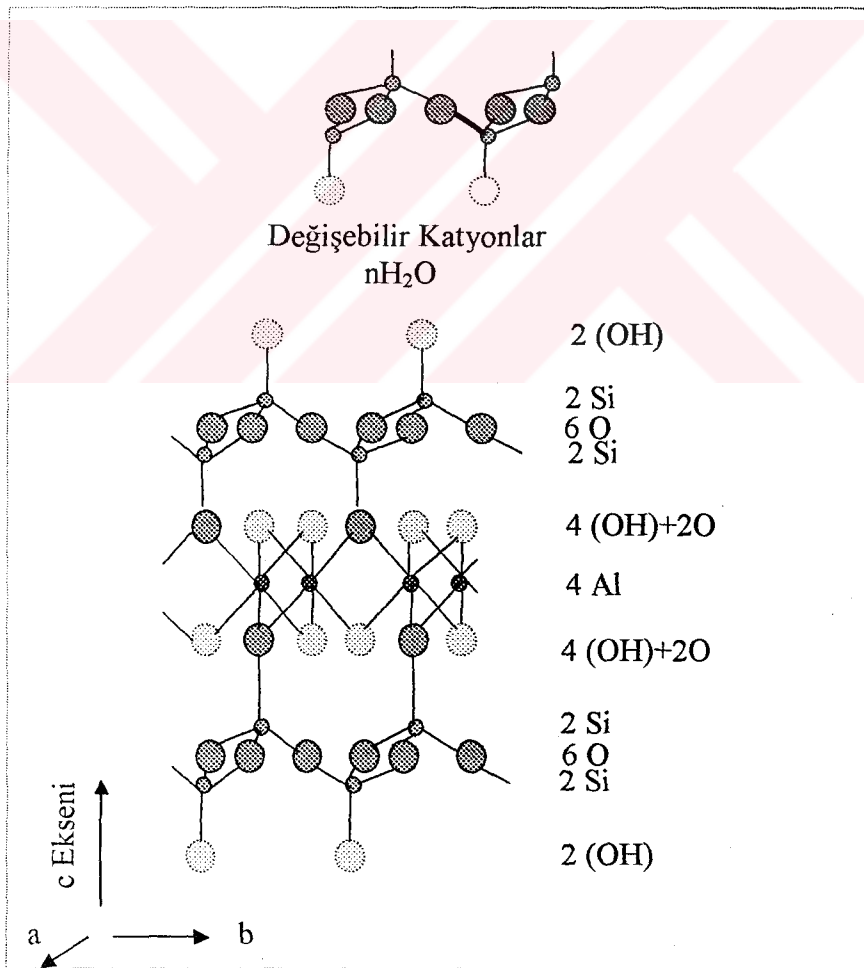
(A)



(B)

Şekil 2.1.(A) Silikat killerinin yapı elemanları (a: SiO_4 tetrahedral; b: AlO_6 oktahedral)(4)
 (B) Montmorillonit kil mineralinin kristal yapısı (3)

Montmorillonit kil mineralinin yapısında iki tetrahedral tabaka ve arasında merkezi oktahedral tabaka (Si-Al-Si) bulunmaktadır. Montmorillonitin koordinat sisteminde kristal yapısı Şekil 2.2.'de verilmiştir. Tetrahedral ve oktahedral tabakaların oluşumu incelendiğinde tetrahedral tabaka ile oktahedral tabakanın hidroksil yüzeyinin bir tanesi ortak bir yüzey oluşturur. Bu oluşumdaki ortak atom hidroksil iyonu değil oksijen atomudur ve tetrahedral tabaka ile oktahedral tabaka birbirleriyle O-O köprüleri ile bağlanır. Bu yüzeyler 'ab' yönünde sürekli 'c' yönünde ise birbirinin üzerine binmektedir (3). 001 düzleminin (ab yönü) verdiği yansıma açısı, c yönünde kristal üniteler arasındaki uzaklığı d_{001} belirlemek için kullanılmaktadır. 001 düzleminin belirlenmesi için gerekli bilgi Ek-2'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Montmorillonitin koordinat sisteminde kristal yapısı (3)

Si-Al-Si yüzeylerinin tabakalanması sonucunda her bir yüzeydeki oksijen diğer yüzeydeki oksijen ile çok zayıf bir oksijen bağı oluşturur. Bu zayıf bağlar kolaylıkla kırılabilmekte ve su molekülleri ve iyonların tabakalar arası boşluğa girmesine yol açmaktadır, dolayısıyla tabakalar arası uzaklığın artmasına neden olmaktadır. Bu boşluk 9,6 Å dan genişlemeye başlar. Tabakalar arasındaki su yüzeylerinin kalınlıkları belirli bir su buharı basıncında değişebilir katyonun yapısına bağlıdır. Değişebilir katyon Na^+ olduğunda bir tane su yüzeyi bulunur ve c-ekseni boşluğu 12,5 Å civarındadır. Değişebilir katyon Ca^{2+} olduğunda montmorillonit iki moleküler su yüzeyine sahiptir ve c-ekseni boşluğu 14,5-15,5 Å civarındadır. Isı etkileri ile katmanlar arasında bulunan suyun uzaklaşması bu değerlerin 2-4 Å civarında azalmasına neden olur (3). Montmorillonit içeriği yüksek olan doğal kil mineralleri bentonit olarak isimlendirilmektedir (5).

2.3. Sütunlandırılmış Kil Üretimi

Sütunlandırılmış killer (SK), kil katmanları arasında, metal oksitlerin ya da tuzların hidroliziyle oluşmuş polimerik veya oligomerik hidroksi metal katyonlar ile aynı yükü karşılayan katyonların yer değişimiyle hazırlanan iki boyutlu zeolite benzer malzemelerdir. Isı etkileri ile, metal hidroksikatyonlar, dehidrasyon ve dehidroksilasyon sonucunda, kararlı metal oksit bulutları oluştururlar. Bunlar kil mineralindeki silikat tabakalarının ayrılmasına sebep olarak, tabaka içi boşluk yaratırlar (6-9).

2.3.1. Üretim prensipleri

Sütunlandırılmış kil, kil mineralinin su ile şişirilmesi ve yapıda bulunan sodyum ve kalsiyum gibi tabakalar arası değişebilir katyonların sulu katman ayırıcı ile yer değiştirmesi sonucu elde edilir. Sütunlandırılmış kil üretiminin temeli, silikat tabakaları arasına katman ayırıcının yerleştirilmesiyle yapıdaki gözenekliliğin iyileştirilmesi prensibine dayanır. 2:1 lik kristal üniteye sahip smektit kil minerallerindeki kristal ünitelerini birbirine bağlayan O-O köprüleri çok zayıf olduğundan kolaylıkla kırılmakta

ve bu aralığa su molekülü veya iyonlar girerek aralığın genişlemesine sebep olmaktadır. Smektit kiline ait olan bu özellik sütunlandırmanın esasını oluşturur. Yapıya alınan büyük hacimli iyonun ısı etkileri ile yapıya bağlanması sonucu az da olsa katmanlar arası uzaklık azalırken katman ayırıcıların sütunlar şeklinde yapıya bağlanması sonucunda kararlı yapıya sahip gözenekli malzeme temin edilir. Seçilen katman ayırıcı aracılığı ile gözenek boyutu kontrol altında tutulur.

2.3.2. Uygun kil mineralinin seçimi

Sütunlandırılmış kil üretimi için seçilen kil mineralinin, yapısına yabancı iyon veya molekülleri alabilmesi ve bunun sonucu olarak katmanlar arası uzaklığın arttırılması için aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekmektedir.

- Yapısında katyon değişimini gerçekleştirebilecek kadar yüksek bir katyon yer değişim kapasitesine sahip olması
- Genişleyen bir kafes yapısı
- Şişme özelliğinin olması
- Yapısında deformasyonun olmaması (katman sertliği)

Sütunlandırılmış killerin üretimi smektitlere özgü bir özellik olan şişme olayına dayanır. Tabakalar arasındaki katyonların hidratasyonu ile oluşan şişme tersinir bir süreçtir ve hidratlaşan katyonun hacminin büyümesiyle kafes yapısı 001 yönünde genişler. Artan sıcaklıklardaki (300°C - 400°C) dehidratasyonla sürecin tersinirliği nedeniyle kafes yapısı önceki değerine döner ve büzülür. Bu problem tabakalar arasına yerleştirilen büyük boyutlu ve ısıya dayanıklı katman ayırıcıların sütunlar şeklinde yerleştirilmesi ile giderilir.

Montmorillonit tipi kil mineralinin yapısına suyun girmesiyle meydana gelen şişme özelliğinden yararlanılarak tabakalar arasına yabancı atom veya moleküllerin girmesiyle tabakalar arası boşluğun genişlemesi sağlanır. Montmorillonit tipi killeri genişleyen

kafes yapısı, yüksek katyon yer değiştirme kapasite değeri, yapısında katman deformasyonunun olmayışı gibi özelliklerinden dolayı sütunlandırılmış kil üretimi için uygun yapı malzemesidir. Montmorillonitin yapısında mevcut olan Na^+ , Ca^{2+} gibi küçük iyonlar daha büyük boyuta sahip katman ayırıcı iyonu ile yer değiştirir. Montmorillonit tipi killeri bu değişimin gerçekleşmesini sağlayacak 80-120 meq/100 g gibi yüksek katyon yer değişim kapasitesine sahiptir (5).

2.3.3. Katman Ayırıcı

Sütunlandırılmış kil üretiminde kilin doğal katmanları arasına yerleştirilen yabancı iyon veya moleküle katman ayırıcı eleman (sütun elemanı) denir. Katmanlar arasına girebilen her molekül veya iyon katman ayırıcı olabilir. Malzemenin gözenek boyutu ve ısı dayanıklılığı katman ayırıcı seçimini etkileyen başlıca kriterlerdir. Sütunlandırılmış kil üretiminde kullanılan katman ayırıcılar aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir (4,5).

1. Organik katman ayırıcılar: Alkil amonyum iyonlarının değişik alkil zincir uzunlukları ile çift halkalı amin katyonları ilk çalışılan açıcıdır. Organik katman ayırıcılarla sütunlandırılmış killeri, kilin yük yoğunluğu ve molekülün zincir uzunluğuna bağlı levhalar arası hacme sahiptir. Bu tür malzemeler şişme eğilimi göstererek organik çözücülerini adsorplarlar. Bu ürünlerin en büyük eksikliği ısı kararlılığının bulunmamasıdır.

2. Metal katyonu : Çok sayıda geçiş metali iyon kompleksi smektit yüzeyi tarafından adsorplanıp katmanlar arasında mikrogözeneklilik oluşturur. Ancak kompleks boyutunun 1,0 nm gibi küçük değerlerde olması nedeniyle bu tür malzemeler moleküler destek görevi yapmaktadır. Bu tür malzemelerin de en büyük eksiklikleri ısı kararlılığının bulunmamasıdır.

3. Poliokzi katyonlar : Katyonlar titrasyon yöntemi ile çözelti içerisinde veya katyon yer değiştirme yöntemi ile kil mineralinin katmanları arası boşluğunda hazırlanır. Titrasyon

yöntemi, katyonun tipini belirleme kolaylığı sağladığı için tercih edilmektedir. En çok kullanılan poliokzi katyonlar Al, Fe, Zr, Cr, Bi, Ti ve Si bileşikleridir.

4. Organo metalik katman ayırıcılar : Üretim organo metalik kompleksin katmanlar arası boşluğa adsorplanması ve burada kontrollü hidrolizidir. Bu yöntem ile elde edilen malzeme katalitik özelliklere sahiptir.

5. Metal bulutu katyonlar: $(\text{Mo}_8\text{Cl}_8)^{+4}$, $(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})^{+n}$ ve $(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})^{+n}$ gibi kompleksler kil yapısına iyon yer değişim mekanizması ile girmektedir. Bunlar yüzeyi hidrolize edecek ilave su molekülleri de içermektedir. Isıl işlem sonucu gerçekleşen oksidasyon ile Cl kompleksi oksit formuna dönüşmektedir.

6. Metal oksitleri : SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 gibi oksit jelinin yapıya direk yerleştirilmesidir. Amaç pozitif yüklü ve kil mineraline iyon değişimi ile yerleşebilecek kararlı uygun boyutlarda katman ayırıcı elde etmektir.

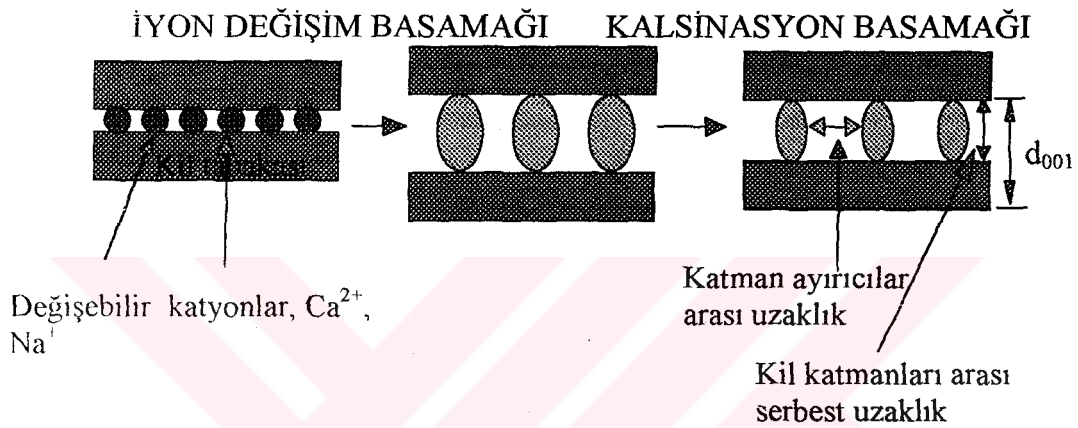
Kontrollü gözenek yapısına sahip malzeme üretimi için en uygun katman ayırıcı elemanı metal poliokzi katyonları veya tuzlarıdır. Fe, Al, Ti, Cr, Ni, Si, Mg, Zr bileşikleri en çok kullanılanlar arasındadır. Kullanılan katman ayırıcılara göre ulaşılabilen katmanlar arası uzaklık değerleri Çizelge 2.1'de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Katman ayırıcı cinsine göre d_{001} değerlerinin değişimi (5)

<u>Katman ayırıcı</u>	<u>d_{001} (Å)</u>	<u>Kaynak</u>
Al	8-18	Zhu ve ark., 1997; (10)
Fe	12-14	Maes ve ark., 1997;(10,11)
FeAl	15-19	Zhao ve ark., 1993; (11)
Zr	14-19	Zhu ve ark.,1997; Baksh ve ark., 1991
Si	19	Yamanaka ve ark., 1992
Ti	28	Yamanaka ve ark., 1992; (12)
Cr	15	Baksh ve ark., 1992

2.3.4. Üretim mekanizması

Sütunlandırılmış killer, su ile şişirilen kil mineralinin doğal katmanları arasına büyük boyutlu katman ayırıcıların yerleştirilmesi ve ısı etkisiyle katman ayırıcının yapıya sabitlenmesi ile elde edilir. Sütunlandırılmış kil üretiminin mekanizması Şekil 2.3.'de verilmektedir (13).



Şekil 2.3. Sütunlandırılmış kil üretim mekanizması (13)

Sütunlandırılmış kil üretiminin ilk aşaması katman ayırıcı çözeltinin hazırlanması ve kompleks oluşumu için olgunlaştırılmasıdır. Bu aşamada çözeltideki anyonlarla, katman ayırıcı elemanın kompleks oluşturması, polimerizasyonu ve hidrolizi gerçekleşir.

Sütunlanmayı başlatıcılar olan katman ayırıcı metal kompleksi ile kil katmanları arasındaki Na^+ ve Ca^{2+} gibi küçük katyonların iyon değişim mekanizması ile yer değiştirmesi üretimin ikinci aşamasıdır. Katmanlar arasındaki katyonların tamamının değişimini sağlamak için gerekli katman ayırıcı çözelti miktarı kilin katyon değişim kapasitesine eşit veya daha yüksek olmaktadır. Kil katmanları arasına yerleştirilen katman ayırıcı elemanı yardımıyla açılan mesafe “katmanlar arası uzaklık” (interlayer distance) olarak tanımlanır. Kil katmanları arasına yerleştirilen katman ayırıcıların miktarı üretim için kullanılan kilin katyon değişim kapasitesine bağlıdır. Bu nedenle kilin katyon değişim kapasitesine bağlı olarak yapıya giren katman ayırıcılar arasında

boşluk oluşur ve bu boşluk “katman ayırıcılar arası uzaklık” (interpillar distance) olarak tanımlanır. Katmanlar arası uzaklık değeri ile tek katman genişliğinin toplamı d_{001} değeri olarak tanımlanmaktadır. SiOSi katmanının kalınlığı 0,96 nm olarak (Bkz. Şekil 2.3.) verilmiştir (12).

Bu iki aşamadan sonra elde edilen ürüne yıkama işlemi uygulanır. Yıkama işlemi ile katman ayırıcı metal kompleksinin kil katmanları arasına homojen dağılımı sağlanmış olur. Ayrıca alüminyum katman ayırıcı ile sütunlandırılmış kilde yıkama işlemi olmadan sütunlanmanın gerçekleşmediği Molina ve ark. tarafından gözlenmiştir (14).

Sütunlandırılmış kil üretiminin son aşaması kurutma ve kalsinasyon aşamasıdır. Kurutma işlemi gözenek boyutunu etkileyen faktörlerden biridir. Sütunlu ürünleri kurutmak için püskürtmeli kurutma, donduruculu kurutma ve havada kurutma yöntemleri kullanılır. Katmanlar arasına yerleştirilen katman ayırıcıların ısı etkisiyle sütun şeklinde yapıya sabitlenmesi aşamasından sonra, ısıl dayanıklı, kararlı yapıya sahip gözenekli malzeme üretimi tamamlanır (6,9,13-16).

2.3.5. Sütunlandırılmış kil üretimini etkileyen parametreler

A- Kil numunesinin hazırlanması

- Değişebilir katyonlarla (Na^+ , Ca^{2+} , vb.) yapıyı doyurma işlemi ile katyon yer değişim kapasitelerinin (K.Y.K) yükseltilmesi
- Kil süspansiyonunun derişimi

B- Katman ayırıcı çözeltisinin hazırlanışı

- Metal iyonunun konsantrasyonu
- Olgunlaştırma sıcaklığı ve zamanı
- Baz/metal oranı
- M1/M2 oranı (eğer birden fazla katman ayırıcı beraber kullanılıyorsa)

C- Katman ayırıcı çözeltisi ile kilin muamelesi ve iyon değişim basamağı

- Katman ayırıcının konsantrasyonu

- Katman ayırıcının kil ile muamele süresi ve sıcaklığı
- Katman ayırıcı çözeltisinin konsantrasyonu (M)/kil oranı
- (M_1+M_2) /kil oranı

D- Kurutma

E- Kalsinasyon

- Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi

2.4. Sütunlandırılmış Kil Kullanımı ile Katı Katalizör Hazırlama

2.4.1. Destek malzemesi olarak sütunlandırılmış kil üretimi ve emdirme yöntemi ile katalizör eldesi:

Kurutma aşamasından sonra, kalsinasyon öncesi ve kalsinasyon sonrası katalitik özelliklerin geliştirilmesi için uygun çözelti ile işlem yürütülerek (bakır, gümüş, demir, krom vb.) bu çözeltinin yapıya yerleştirilmesi sağlanır. Bu aşamanın gerçekleştirilmesi için emdirme yöntemi kullanılmaktadır. Değişik metal kompleksleri kullanılarak hazırlanan sütunlandırılmış kil, değişik konsantrasyon ve yeterli miktarda metal çözeltisi ile işleme tabi tutularak, metalin yapıya düzenli dağılımı sağlanmaya çalışılır. Santrifüj ile süspansiyondan ayırma sağlandıktan sonra uygulanacak yıkama işlemi öncesi metalin yapıya sabitlenmesi için NaOH veya Na_2CO_3 çözeltisi içine daldırılarak metalin yapıya oksijen bağlarıyla tutturulması sağlanır. Daha sonra kalsinasyon ile oksit formunda yapıya sabitlenir (12,17-21).

2.4.2. Katalitik özellikleri üretim aşamasında geliştirilen sütunlandırılmış kil üretimi

Katalitik özellikleri üretim aşamasında geliştirilmiş katı kil katalizörler hazırlamak için metal kompleksleri bir arada kullanılarak yeterli $\text{OH}/(M_1+M_2)$ oranında katman ayırıcı çözelti hazırlanır. Bu aşamada metal iyonu konsantrasyonları ve birbirlerine olan oranı üretim parametresi olarak değiştirilerek katalizör yüzey özellikleri ve katalizör aktivitesi üzerine etkileri incelenmektedir. Üzerinde en çok çalışılan karışık sütunlandırılmış

killer Ga/Al (22), Al/Fe (23-25), Al/nadir toprak elementi (26), Al/Cr (25,27,28), Al/Ce/Mg (29), Al/Cu (30,31) metal çiftleri ile hazırlanmış olanlardır. Çizelge 2.2.'de karışık sütunlandırılmış killerin bazı yapısal özellikleri ve katalitik uygulamaları (14) verilmiştir.

Çizelge 2.2. Birden fazla iyonla üretilen (karışık) sütunlandırılmış killerin bazı yapısal özellikleri ve katalitik uygulamaları (14)

Karışık iyon	$d_{(001)}^a$ (Å)	S^a (m ² /g)	Katalitik uygulamalar
Ga/Al	17.1-18.1	151-322	Kümen dönüşümü Propan dehidrosiklodimerizasyonu n-Heptan hidrodönüşümü n-Heptan izomerizasyonu Toluen alkilasyonu
La/Al	16.4-25.4	198-426	n-Heptan kırılması Kümen kırılması 1,2,4-üçmetilbenzenin disproporsiyonu n-Heptanın hidrodönüşümü
Ce/Al	14.6-25.6	122-431	n-Heptanın hidrodönüşümü
Si/Al	17.1-19.6	167-300	Kümen kırılması 1,2,4-üçetilbenzenin disproporsiyonu
Fe/Al	12.6-18.6	93-237	n-Decanın hidrokırılması CO ile NO'nun indirgenmesi Propen dönüşümü Klorlanmış hidrokarbonların yoğun oksidasyonu İzopropanolün dekompozisyonu Isıl HDPE yanma gazlarının dekompozisyonu
Cr/Al	15.3-17.6	164-181	n-Dekan'ın hidrodönüşümü 1-Buten'in izomerizasyonu Klorlanmış hidrokarbonların yoğun oksidasyonu 1-fenil-1-propanol'un oksidasyonu 1,2,4-üçmethilbenzenin disproporsiyonu Asetonun yoğun oksidasyonu
Ru/Al	17.5 (400°C)	176 (400°C)	Propanın dönüşümü Klorlanmış hidrokarbonların yoğun oksidasyonu
Zr/Al	15.1-16.4 (400°C)	260-300 (400°C)	Petrolün kırılması
Cu/Al	17-18 (300°C)	109-159	Fenolün ıslak peroksit oksidasyonu
Mo/Al	13.5-17.2	40-173	Propenin metatezisi
Mn/Al	17.4-17.9	106-141	
Fe/Zr	18.1	300 (350°C)	
Fe/Cr	26.8 ^b	190 ^b	
Cr/Zr	18.2	254 (350°C)	
Cr/Fe/Zr	18.7	260 (350°C)	
La/Ni	25.6 (300°C)	220	
La/Co	19.6	246	
La/Mn	17.7	325	
Si/Ti	32.6-36.6	360-463	Limonenin oksidasyonu
Si/Fe	57	600	
Si/Cr	46.5	423	
Ca/La/Al	14.5	175-299	
M/Ce/Al (M-Co, Ni, Zr, Mg)	15.5-18.4	49-219	

^a Parantez içinde ısıtılma sıcaklığı verilmediği durumlarda d_{001} ve yüzey alanı değerleri 500°C ısıtılma için geçerlidir.

^b Isıl işlem sıcaklığı verilmemiştir.

2.5. Bronsted ve Lewis Asitliği

Sulu çözelti kimyasında asit, suya eklendiğinde H_3O^+ konsantrasyonunu arttıran madde olarak tanımlanır. Buna karşılık baz, sulu çözeltilerde H_3O^+ konsantrasyonunu azaltan maddedir.

H^+ şeklinde gösterilen taneciğın en doğru tanımı hidronyum iyonu adı verilen H_3O^+ formülüdür. Hidronyum iyonu, H^+ (proton; yani elektron kaybetmiş hidrojen atomu) ile H_2O 'nun birleşmiş halidir. H_3O^+ konsantrasyonundaki azalma, doğal olarak OH^- konsantrasyonunda artma gerektirdiği için baz, sulu çözeltilerde OH^- konsantrasyonunu artıran maddedir.

Bir katının asitliği o katının proton verebilme kapasitesi (Bronsted asitliği) ile ya da elektron alabilme kapasitesi (Lewis asitliği) ile açıklanabilir. Katılarda bazik merkezler katalizör olarak da kullanılabilir (32).

Bronsted Asitliği

1923'de Bronsted ve Lowry, asitleri proton verici, bazları proton alıcı olarak sınıflandırmışlardır. Asit proton veren, baz ise proton alan maddedir. Lowry-Bronsted'e göre asidin kuvvetliliği proton verme yetkinliğine, bazın kuvvetliliği ise proton alma yetkinliğine bağlıdır. Aşağıdaki reaksiyonlara göre sülfürik asit bir asit çeşidi, amonyak ise baz çeşididir.



Örneğın, HCl asittir (proton verici) ve suda H_3O^+ konsantrasyonunu artırır.



Bronsted ve Lowry tanımı H_3O^+ oluşmasını gerekli görmez. Bu nedenle tanım susuz çözeltilere hatta gaz faza bile genişletilebilir (33).



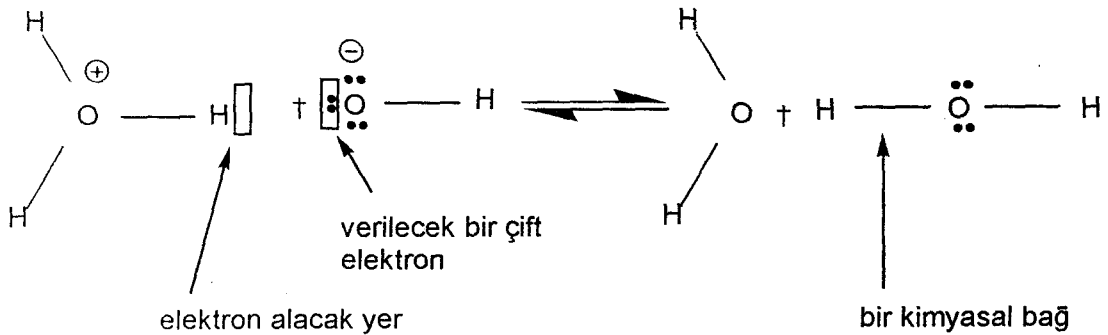
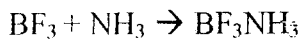
Lewis Asitliği

Asit-baz tanımlarının bir başka tanımı 1920'lerde G.N.Lewis tarafından ileri sürülmüştür. Lewis, asidi bir elektron çifti alıcısı, bazı ise bir elektron çifti vericisi olarak tanımlamıştır.

Bu tanım daha geneldir ve asit-baz kavramını H^+ içermeyen maddelere kadar genişletmektedir. Bu sınıflandırmanın en basit uygulaması sulu çözeltilerde H_3O^+ ve OH^- arasındaki reaksiyondur.

OH^- tarafından verilen bir çift elektron, H^+ (H_3O^+ dan ayrılan) tarafından alınarak bir bağ oluşur.

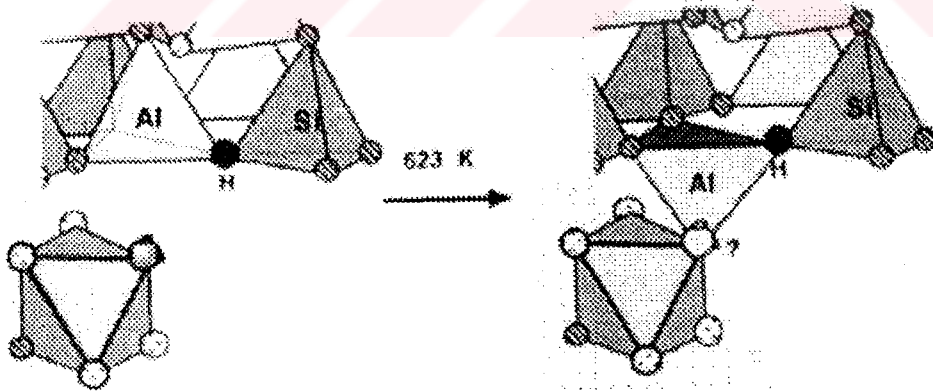
Lewis asidi, elektrikçe nötr olan fakat radikaller gibi kullanılacak elektronları olmayan ve grupta bulunan atomlardan birisinin son yörüngesinde iki elektron eksikliği olan atom veya atom grubudur (Al_3Cl_3 , BF_3 , SnCl_3 , FeCl_3 vb.).



Lewis bazı ise, elektrikçe nötr veya yüklü olan, elektron eksikliği olan atom veya moleküllerle bağ yapmak için fazladan elektronu olan maddedir (33).

Sütunlandırılmış killerde, katalitik aktiviteyi sağlayan çoğunluk Lewis asit bölgeleri

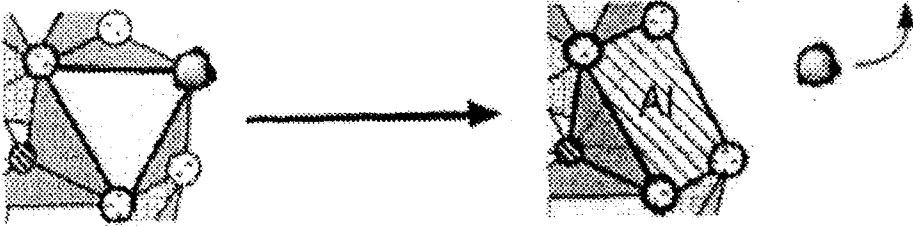
olmak üzere, hem Lewis hem de Bronsted asit bölgeleri mevcuttur. Asitlik derecesi ve asit bölgesinin çeşidi ve dağılımı başlangıç kiline, hazırlama metoduna, katman ayırıcı cinsi ve yapıdaki dağılımına bağlıdır. Lewis asit çeşidinin başlıca kaynağı sütunlandırılmış killerdeki tabakalardır. Bronsted asitliği için ise iki kaynağın birincisi kil katmanı içindeki yapıdaki hidroksil gruplarından dolayıdır. Smektitler için, (örneğin montmorillonit) muhtemel proton merkezsi, Al(VI)-O-Mg bağında bulunur. Burada Al(VI) , oktahedral bağlıdır ve Mg , oktahedral sütun içindeki Al 'un yerine geçmiştir. Bronsted asitliği için diğer proton kaynağı, katyonik oligomerlerden gelir. Sütunlandırılmış kil üretim aşamasında yapıya yerleştirilen katyonik oligomerler, ısıtmanın etkisiyle, metal oksit sütunlara dönüşüp, proton açığa çıkarılırlar (34). Asitlik sadece asit bölgelerinin sayısı olarak değil, onların çeşidi ve gücü olarak da tanımlanabilir. Sütunlandırma işlemi sonucu hem Bronsted hem de Lewis asit bölgeleri etkilenir. Kil katmanlarının birbirinden ayrılması ve Si-OH gruplarının açığa çıkması 373 K sıcaklığa kadar Bronsted asitliğinin oluşumunu sağlar. Şekil 2.4.'de tetraeder yer değiştirme ile killerdeki sütun/katman bağlanması için olası mekanizma verilmiştir (35).



Şekil 2.4. Tetraeder yer değiştirme ile killerdeki sütun/katman bağlanması için olası mekanizma (35)

Sütun/katman bağlanması sonucu açığa çıkan Si-OH gruplar, amin varlığında asidik olmaya yatkındırlar. Ayrıca Bronsted asitliği kuvvetlendiren bir diğer etken, sentez aşamasında, sütunların kalsinasyonu ile katyonlar ve kil arasında $-\text{OH}$ kondansasyonu ve su oluşumu sonucu olarak protonların bırakılmasıdır. Lewis asit

bölgeleri, kil katmanları arasına yerleştirilen sütunlar üzerinde etkili olurlar. Sütun içindeki 6-koordinatlı Al'undan H_2O 'ların kaybı ile 5-koordinatlı Al ($Al^{[5]}$) oluşur (Şekil 2.5) (35).



Şekil 2.5. 5-koordineli Lewis asitliğe sahip Al merkezinin oluşumu ile sütun içindeki oktaeder Al'dan H_2O 'nun kaybı (35)

$Al^{[5]}$ merkezleri güçlü Lewis asitliği gösterirler. Lewis asitlik merkezlerinin sayısındaki ve gücündeki artış, numunenin Al içeriğiyle ilgilidir. Ortamda bulunan okzihidroksit, kalsinasyon sonucu, doymamış alüminyum atomlarında artışa sebep olur. Bu şekilde Lewis asit bölgelerinin sayısında artış olur (34). Çoğu çalışmaların sonucunda hem Lewis hem de Bronsted asitliğinin, kalsinasyon sıcaklığıyla azaldığı ortaya çıkmıştır. Bronsted asitliğinin yok olması, protonların ara tabaka yüzeylerinden, kil katmanları içindeki oktahedral tabakalara gitmesinden kaynaklanır. Buralarda, Al'un yerine geçen Mg gibi atomlardaki negatif yükleri, protonlar nötralize ederler (17). Gözenekli katıların toplam asitliği piridin adsorbsiyonu ve desorbsiyonu ile belirlenebilir. Killerdeki asitlik, yüzeyin yer değiştirebilen bölgelerinin H^+ iyonu ile kaplanmasıyla ortaya çıkar. Yer değiştiren metal kanyonlarla suyun hidrojenlenmesiyle olan parçalanma nedeniyle de asitlik oluşur. Piridin zayıf bazik moleküldür ve asit-baz etkileşimi ile kil yüzeyine adsorbe olur. Piridin, kil katmanları arasındaki kanyonlarla protonların yer değiştirmesi ile oluşan Bronsted asit bölgeleri üzerinde adsorbe olur. Oktahedral sütun içindeki Mg^{2+} 'nın Lewis asit bölgeleri üzerine kısmen adsorbe olurlar. Piridin molekülleri, hidrojen bağıyla etkileşime girerek aynı zamanda piridinyum iyonlarını da oluşturur. Fakat bu şekildeki piridin molekülleri $150^{\circ}C$ üzerindeki sıcaklıklarda yapıda kalmaz. $150^{\circ}C$ deki yapıda kalan piridin değeri, piridine ulaşan proton sayısını verir (34).

Fakat bu şekildeki piridin molekülleri 150°C üzerindeki sıcaklıklarda yapıda kalmaz. 150°C deki yapıda kalan piridin değeri, piridine ulaşan proton sayısını verir (34).

2.6. Kaynak Araştırması

İlk olarak 1955 yılında Barrer ve McLeod sütunlandırılmış kili oluşturmuştur (36). Kilin katmanları arasına çeşitli iyonlar yerleştirilerek katman aralığı arttırılmış ve geçici bir gözeneklilik sağlanmıştır. Ancak elde edilen yapının ısıl dayanıklılığının olmamasından ve 300°C de bozulmaya başlamasından dolayı tam bir başarıdan söz edilememiştir. Son yıllarda sütunlandırılmış kil üzerine yapılan çalışmalar, organik bazlı sütunlandırılmış killerde karşılaşılan kararsız yapının giderilebilmesine ve inorganik bazlı katman ayırıcılar kullanılmasına yönelmiştir (8,14).

Remy ve ark., Al, Ga ve Ga/Al mol kompozisyonu 1:1 olan karışık katman ayırıcı çözeltileri ile Na-montmorillonite kullanarak sütunlandırılmış killeri elde etmişlerdir (37). Sütunlandırma, OH/M^{3+} mol oranı (R) 1,6 alınarak gerçekleştirilmiştir. Sütunlandırma işlemindeki iki parametre, katman ayırıcı çözeltinin kompozisyonu ve kile ilave edilen M^{3+}/g kil olarak ifade edilen katyon miktarı, numuneleri birbirinden ayırmak için kullanılmıştır. 1,8 nm d_{001} değerine sahip Al-, Ga-, ve Ga/Al-sütunlandırılmış killerin azot adsorbsiyon izotermi elde edildikten sonra BET ve Langmuir metodlarına başvurulmuştur. Her iki metodun da sütunlandırılmış killerin yüzey alanlarını belirlemede, BET teorisi için gerekli olan çok tabaka adsorbsiyonu sütunlandırılmış killerin mikrogözeneklerinde gerçekleşmediğinden, dış yüzey üzerindeki adsorbsiyon için ise Langmuir denklemi uygulanamadığından doğru sonuçlar vermediği gözlenmiştir. Dış yüzey alanlar ve mikrogözenek hacimleri t-metod ile belirlenmiştir. Azot adsorbsiyon izoterminin değerlendirilmesi için modifiye yaklaşım, sütunlandırılmış killerin dış yüzey alanı ve mikrogözenek hacimlerini elde edebilmek için öne sürülmüştür. Bu metod içinde, BET teorisinin dış yüzey üzerindeki adsorbsiyon için uygulanabilir olduğu ve mikrogözenek hacmin tamamıyla dolu olması şartı BET metodunun geçerli olabilmesi için gerekli olmuştur.

Bu yaklaşım ile S_{BEText} ve C_{BET} (dış yüzey alan karakteristiği olarak izoterminden elde edilmiş değerler) değerleri sütunlandırılmamış kil için elde edilen değerlere yakın olarak bulunmuştur. Elde edilen mikrogözenek hacimlerin literatürde kaydedilmiş olanlar ile uyumlu olduğu görülmüştür. 1,8 nm ye yakın d_{001} değerlerine sahip sütunlandırılmış killer için mikrogözenek hacim, yüzeydeki adsorbsiyonun tek tabaka olduğu varsayımı ile mikrogözenek yüzey alanlarına dönüştürülebilmiş, toplam yüzey alanı, mikrogözenek yüzey alanının ve dış yüzey alanının (S_{BEText}) toplamı ile elde edilebilmiştir. Mikrogözeneklerdeki adsorbsiyon düşünülerek düzeltilmiş hacim değerleri ve optimize edilmiş mikrogözenek hacim değerleri ile deneysel hacim değerleri üzerine BET metodu uygulanarak şu sonuçlar elde edilmiştir. Al-5-SK (5 meş Al/g kil) için 400°C kalsine işleminden sonra Langmuir yüzey alanı 217 m²/g, BET yüzey alanı 152 m²/g, S_{BEText} 71 m²/g, mikrogözenek hacim 0,0413 cm³/g olarak, Al-30-SK için (30 meş Al/g kil) Langmuir yüzey alanı 359 m²/g, BET yüzey alanı 253 m²/g, S_{BEText} 74 m²/g, mikrogözenek hacim 0,0912 cm³/g olarak elde edilmiştir. Al/Ga-30-SK'nın Langmuir yüzey alanı 349 m²/g, BET yüzey alanı 247 m²/g, S_{BEText} 74 m²/g, mikrogözenek hacim 0,0876 cm³/g olarak verilmiştir.

Frini ve ark., karışık Al/Cu çözeltileri ile sütunlandırılmış killerin özellikleri üzerine çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir (31). üç orijinal kil numunesi W (Namontmorillonite, A.B.D.), H (illit/smektit bentonit, Tunus), MR (bentonit, Cezayir) kullanılarak Cu- ve Al/Cu-sütunlandırılmış killer üç farklı metod ile hazırlanmıştır. i)klasik “seyreltik süspansiyon ve çözelti” metodunda nitrat katman ayırıcı çözelti %2'lik kil süspansiyonuna ilave edilmiştir. ii)“çözelti içine toz” metodunda kil tozu katman ayırıcıda dağıtılmıştır. iii)“konsantre çamur” metodunda kil-su çamuru içeren (ağırlıkça %33) dializ çantası katman ayırıcı çözelti içerisine yerleştirilmiştir. Bu üç metod D, P ve CS olarak sıra ile adlandırılmıştır. Sütunlaştırıcı reaksiyonlar, 40°C de, R=OH/(Al+Cu) mol oranı 2'ye eşit, Cu/(Al+Cu) atomik oranı 0, 5, 10% ile gerçekleştirilmiştir. Kimyasal analiz, X-ışını kırınımı, N₂ BET yüzey alanı ve kation değişim kapasite ölçümleri, sütunlandırılmış malzemeleri karakterize etmek için

yürütülmüştür. 300°C kalsinasyon sonrası, 3 farklı metod ile elde edilmiş sütunlandırılmış ürünlerde d_{001} değerinin 1,8 nm olduğu, 1 sene sonra bile çoğu numunelerde ve 600°C kalsinasyon işlemi sonrasında 1,6 nm’de kaldığı görülmüştür. Karışık sütunlandırılmış killerin bakır içeriklerinin çok düşük olduğu (%1’in altında), sadece MR killeri ile elde edilmiş ürünlerin bakır içeriklerinin yüksek olduğu gözlenmiştir. MR killeri kullanılarak Cu-sütunlandırılmış killerin ve sütunlandırılmamış MR killerin bakır içerikleri sırası ile %2,8 ve %11,5 olarak elde edilmiştir. Bu durum bakırın kil katmanları içindeki boşlukta yer değiştirir konumda olduğunu göstermiştir. H kili ile “P” metodu kullanılarak elde edilmiş $(Al_9Cu_5)H_P$ numunesinin d_{001} değeri 1,8 nm olarak bulunmuştur. Aynı numunenin BET yüzey alanı 159 m²/g, V_P , 0,26 cm³/g, V_{mikro} , 0,023 cm³/g olarak elde edilmiştir.

Frini ve ark. çalışmasından yola çıkarak, fenolün katalitik ıslak peroksit oksidasyonunda kullanılmak üzere Al/Cu-karışık sütunlandırılmış kil üretimi Barrault ve ark. tarafından gerçekleştirilmiştir (30). Al/Cu-karışık sütunlandırılmış killer bentonit numunesinden iki farklı işlem ile D ve P metod kullanılarak elde edilmiştir. Etkileşim reaksiyonları 40°C de, $R=OH/(Al,Cu)$ mol oranı 1,5 ya da 2,0 ile başlangıç atomik bakır yüzdesi, $(100Cu/(Al+Cu))$, 0, 5 ya da 10 % alınarak gerçekleştirilmiştir. Kimyasal analizler, XRD spektrumu ve yüzey özellikleri, her iki üretim işlemi sonucu elde edilmiş olan killerin 300°C de kalsinasyondan sonra sütunlandırılmış olduğunu göstermiştir. Al içeriğinde, d_{001} ve BET yüzey alanında sütunlandırma sonrası artış gözlenmiş, bakır içeriği düşük seviyede kalmıştır. “P” metodu ile hazırlanmış numunenin bakır içeriği biraz daha yüksek olarak gözlenmiştir. Elde edilmiş ürünlerin X-ışını kırınım desenlerinden elde edilmiş olan d_{001} değerleri 1,7-1,8 nm arasında bulunmuştur. Alüminyum ve bakırın kimyasal analizleri, karışık sütunlandırılmış killerdeki bakır içeriğinin çok düşük (<1%) ve alüminyum içeriğinin aynı olduğunu göstermiştir. Orijinal kil örneğinin BET yüzey alan değeri 59 m²/g’den sütunlandırma işlemi sonrası Al/Cu-karışık sütunlandırılmış killerde 170 m²/g’a artış göstermiştir. Yüzey alan, d_{001} değeri ve mikro gözenek hacimleri bir yıl beklenildikten ve 500°C de 10 saat kalsinasyon işlemi sonrasında

bile değişmeden kalmıştır. “D” metodu ile elde edilmiş Al/Cu karışık sütunlandırılmış killerin R’si 2,0, Al% 12,87, Cu% 60 ppm olduğunda d_{001} değeri 17,2 Å, BET yüzey alanı 143 m²/g olarak, “P” metodu ile elde edilmiş Al/Cu karışık sütunlandırılmış killerin R’si 2,0, Al% 13,43, Cu% 0,25 olduğunda d_{001} değeri 18 Å, BET yüzey alanı 159 m²/g olarak bulunmuştur.

Flego ve ark. karışık sütunlandırılmış killerin ısı ve asitlik karakteristikleri üzerine kompozisyonun etkisi üzerinde çalışmışlardır (29). Wyoming montmorillonit ile kısmen hidroliz olmuş ikincil olarak Ce³⁺ iyonu, üçüncül bileşen olarak Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ ya da Mg²⁺ iyonları içeren alüminyum klorid çözeltisi etkileşime girerek sütunlandırılmış killer hazırlanmıştır. Karışık sütunlandırılmış killerin ısı ve asitlik kararlılığını belirlemek için FTIR spektroskopisi, X-ışını kırınım, azot ve amonyak adsorpsiyonu, termogravimetrik analiz ve asitlik ölçümlerine başvurulmuştur. Üç katyondan oluşan katman ayırıcı ile hazırlanmış AlCeMg-SK katalizörün 500°C kalsine işleminden sonra BET yüzey alanı 204 m²/g, d_{001} değeri 1,79 nm olarak elde edilmiştir. 200°C piridin desorpsiyon işlemi sonrasında Al-SK için Lewis asitliği 0,069 mmol/g, Bronsted asitliği 0,015 mmol/g olarak elde edilmiştir. AlCe-SK için bu değerler iyice azalarak Lewis asitliği 0,008 mmol/g ve Bronsted asitliği 0,002 mmol/g olarak elde edilmiştir. AlCeMg-SK ile yeniden Lewis ve Bronsted asitlik değerlerinde artış gözlenmiştir. AlCeMg-SK için Lewis asitlik 0,046 mmol/g ve Bronsted asitlik 0,009 olarak elde edilmiştir. Al- ve AlCe-SK örneklerinin ısı kararlılıkları zayıf olarak gözlenmiş, AlCeMg örneğinin uygun katalitik malzeme olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Yang ve ark., Al-, Zr- ve Ti-sütunlandırılmış killeri (saflaştırılmış bentonit kullanılarak elde edilmiş) destek malzeme olarak kullanarak bakır emdirme işlemini gerçekleştirmişlerdir (12). Ayrıca Ti-sütunlandırılmış killere Fe, Ce, Co, Ag ve Ga ayrı ayrı emdirilmiştir. Hidrojenle TPR çalışmalarını, bakır emdirilmiş zeolitin ve sütunlandırılmış kilin bakır içeriğinin çeşidini belirlemek için kullanmışlardır. Cu²⁺ iyonları, H₂ ile Cu⁰ ya 2 basamakta indirgenebilirken, CuO Cu⁰ ya tek basamakta

indirgenir. Cu-TiO₂-SK için Cu²⁺ örneklerinin iki basamaklı indirgeme prosesini gösteren iki indirgeme piki gözlenmiştir. Bu sonuç, Cu-TiO₂-SK (245% iyon değişimli) üzerindeki Cu²⁺ varlığının göstergesidir. 187°C de sadece bir ana pik, Cu-TiO₂-SK (%313 iyon değişimi) katalizörünün başlıca CuO içerdiğini göstermektedir. Cu-ZSM-5 ile Cu-Ti-SK katalizörlerinin TPR pik sıcaklıklarının karşılaştırılması yapılmış, SK katalizörler için pik sıcaklıkları 200°C ve 230°C bulunmuştur. Cu-ZSM-5 için pik sıcaklığı 301°C ve 355°C olmuştur (Isıtma hızı 10°C/dak). Bu karşılaştırma ZSM-5 üzerindeki Cu²⁺ den sütunlandırılmış kil üzerindeki Cu²⁺ nin daha kolaylıkla indirgenebilmekte olduğunu göstermektedir. Bunun sebebi büyük ihtimalle, Cu²⁺ nin daha zayıf bağlarla sütunlandırılmış kil yüzeyine tutunduğundan dolayı olmasındandır. Sonuç olarak, Redox çevrimi sütunlandırılmış kil katalizörlerle daha kolay gerçekleşir Al-SK için SCR aktivite değerleri, sütunlandırılmış kil katalizörler ve Cu-ZSM-5 için karşılaştırılmış, sütunlandırılmış killerin daha aktif oldukları görülmüştür.

Canizares ve ark., tek ve karışık oksit katman ayırıcı ile iki farklı bentonitten hazırlanmış sütunlandırılmış killerin sentez ve karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir (25). Fe, Cr ve Zr tek oksit katman ayırıcı ile ve bu metallerin Al ile karışık oksit katman ayırıcıları ile F (Fisher Bilimsel Şirket'inden alınmış) ve P (Agregados Calchereos S.A. Şirket'inden alınmış Peru bentoniti) bentonit kullanılarak (parçacık boyutları 2 µm den az olan bentonit örnekleri) sütunlandırılmış killeri üretilmiştir. Çeşitli Al/metal, OH/metal ve metal/kil oranlarının, ürünlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri üzerine özellikle sütunlandırılmış killerin ısı kararlılıklarına etkileri incelenmiştir. Isıl kararlılık, asitlik ve ürünlerin indirgenme davranışı sırası ile termogravimetrik ölçümler (TGA), amonyak TPD ve TPR kullanılarak belirlenmiştir. Aynı şekilde, farklı numuneler için metan adsorbsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Elde edilmiş ürünlerin d₀₀₁ değerlerinin 7-25 nm aralığında olduğu, yüksek yüzey alan değerlerine (213-331 m²/g) ve yüksek mikrogözenek alanlarına (toplam yüzey alanının %50 ve 80'i arasında) sahip oldukları gözlenmiştir. F bentonitten hazırlanmış sütunlandırılmış kil P bentonitten

hazırlanmış olana göre daha yüksek d_{001} ve yüzey alanı değerleri göstermişlerdir. Katman ayırıcısı içinde krom bulunan sütunlandırılmış kil (400°C 'nin altında yapısı çökmüş) dışındaki tek oksitli sütunlandırılmış killerin 500°C ye kadar ısı olarak kararlı oldukları gözlenmiştir. Katman ayırıcı içindeki metal ve alüminyum arasında kuvvetli etkileşim gözlenmiştir. Yüzey asitliği, metan adsorbsiyon ve ısı kararlılık tek oksitli Fe, Cr, Zr katman ayırıcıya alüminyum eklenmesi ile arttırılmıştır. Aynı şekilde, karışık oksitli sütunlandırılmış killerde katmanlar arasına yerleşen sütun yapısı Al/metal oranı ile etkilenmiştir. Yüksek Al/metal oranına sahip numunelerde Kegin yapısının üstün gelmiş olduğu görülmüştür. Düşük Al/metal oranına sahip malzemeler içindeki sütun yapısı tek oksit katman ayırıcı ile hazırlanmış Al içermeyen sütunlandırılmış killerin sütun yapısı ile aynı olarak elde edilmiştir.

Hutson ve ark., Al_2O_3 -sütunlandırılmış killerin mikrogözenekliliğine, pH, kalsinasyon sıcaklığı ve kil katyon değişim kapasitesinin etkilerini araştırmışlardır (38). Al_2O_3 -sütunlandırılmış killerin en yüksek mikrogözenekliliği üzerine Al'un hidroliz derecesinin (pH ya da katman ayırıcının OH/Al oranı olarak ifade edilen), kalsinasyon sıcaklığının, kilin iyon değişim kapasitesinin etkileri çalışılmıştır. OH/Al oranı 2,2 olan 400°C de kalsine edilmiş ürünler en yüksek toplam yüzey alanına ve mikrogözenek hacim değerine sahip olarak elde edilmiştir. 600°C de kalsine edilmiş killerin mikrogözenek hacimleri, 400°C de kalsine edilmiş aynı şekilde üretilen killerden daha düşük olarak elde edilmiştir. Toplam yüzey alanı değeri de aynı şekilde yüksek kalsinasyon sıcaklığında düşük olarak elde edilmiştir. Mikrogözenek hacimlerin ve yüzey alan değerlerinin kalsinasyon sıcaklığının artması ile düşmesi, Al_2O_3 sütunların yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi sonrası bozunup çökmesi ile olmuştur. XRD sonuçlarına göre katmanlar arası masafenin azalması da bu durumu desteklemiştir. Sütunlandırılmış killer, H-K denklemi ile belirlenmiş 0,4 ve 0,55 nm lerdeki pik boyutları ile iki modlu gözenek boyut dağılımına sahiptirler. Katyon yer değişim kapasiteleri birbirinden oldukça farklı iki çeşit montmorillonit kullanılmıştır. (Fisher Şirket'inden elde edilmiş Wyoming bentonitin KYK'si 0,74 me/g, Missouri-Columbia Üniversitesi'nden elde edilmiş

Arizona (A.B.D.) Cheto bentonitin KYK'si 1,4 me/g) Yüksek katyon yer değişim kapasitesi, sütun yoğunluğunun artmasına ve sonuç olarak geniş ultramikrogözeneklilik elde edilmesine neden olmuştur (0,4 nm gözenekler ile). 0,55 nm gözeneklerin sahip olduğu gözenek hacimleri de aynı şekilde elde edilmiştir. Pik gözenek boyutları (Horvath-Kawazoe (H-K), Dubinin-Astakhov (D-A) denklemleri ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metodu kullanılarak) ve katmanlar arası serbest mesafeden daha küçük olarak XRD analizleri ile belirlenmiştir. Dubinin-Astakhov dönüştürölmüş izotermi kantitatif olarak killerin mikrogözenek dağılımını karakterize etmek için kullanılmıştır.

Tomul tarafından Al- ve Al/Cr-karışık sütunlandırılmış kil üretimi gerçekleştirilerek kil çeşidinin, katman ayırıcı çeşidi ve hazırlama yönteminin ve üretim şartlarının ürün kalitesi üzerine etkileri incelenmiştir (2). Çalışmada kil çeşidinin ve üretim şartlarının ürün kalitesi üzerine etkileri ve sıcaklık artışı ile ürün yapısında meydana gelen değişiklikler Hançılı yöresinden sağlanan değişik bentonit mineralleri ile araştırılmıştır. Bu minerallerin üretime uygunluğunun karşılaştırılması için standart kil mineralleri ile de üretim gerçekleştirilmiştir. Ca ön doyurma işlemine tabi tutulmuş HB (Hançılı beyaz) kil örneği ile elde edilmiş B/M oranı 2,0 olan Al-SK'nın 300°C de kalsine edilmiş d_{001} değeri 18,30 Å, 500°C de 18,13 Å, 700°C de 17,21 Å olarak elde edilmiştir. Aynı şekilde B/M oranı 2,5 olan Al-SK'nın 300°C de kalsine edilmiş d_{001} değeri 18,98 Å, 500°C de 17,92 Å, 700°C de 16,94 Å olarak elde edilmiştir. BET yüzey alan değerleri B/M oranı 2,0 olan Al-SK örneği için 300 ve 500°C kalsinasyon sıcaklıklarında sırası ile, 227, 191 m²/g olarak B/M oranı 2,5 olan Al-SK örneği için 300, 500 ve 700°C kalsinasyon sıcaklıklarında sırası ile, 259, 231 ve 169 m²/g olarak elde edilmiştir. Hançılı yöresi kil örnekleri ile yüksek sıcaklıkta kısa süreli olgunlaşma süresine sahip katman ayırıcı çözeltiler üretim şartlarına bağlı olarak 15 Å- 19 Å arasında değişen d_{001} değerleri ve 259 m²/g mertebelerine ulaşan BET yüzey alan değerlerine sahip ve 700°C sıcaklığa kadar dayanıklı sütunlandırılmış ürünler vermiştir.

Bahranowski ve ark. tarafından sütunlandırılmış montmorillonit katalizörlerin yapısına bakır yüklemenin etkisi araştırılmıştır (21). Al-, Zr- ve Ti-sütunlandırılmış montmorillonitlerin bakır yükleme ile yapısal özelliklerinde ortaya çıkan modifikasyonlar 77 K de azot adsorbsiyon/desorbsiyon çalışmaları ile gözlenmiştir. Yükleme metodları sütunlandırma işleminden sonra kalsine edilmemiş ya da kalsine edilmiş katılara bakır ilavesi ile veya bakır iyonları içeren katman ayırıcı kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Sütunlandırılmış numunelerin baskın olarak mikrogözenekli ve Al- ve Zr-sütunlandırılmış killer için mikrogözenek yarıçapının $< 3,50 \text{ \AA}$ olduğu gözlenmiştir. Ti-sütunlandırılmış killerin mikrogözenek yarıçapları $5,25 \text{ \AA}$ olarak elde edilmiştir. Sütunlandırılmış matriks yapıya bakır ilavesinin etkisinin katman ayırıcıların doğasına, yükleme metoduna bağlı olduğu mikrogözeneklilik ve mezogözenekliliğin bakır yükleme ile etkilendiği anlaşılmıştır. Kimyasal, XRD ve ESR analizleri ile numunelerin fizikokimyasal özellikleri belirlenmiştir. Sütunlandırılmış numuneye bakır yükleme işlemi ile bakır iyonlarının gözenekleri tıkanması nedeniyle Al-sütunlandırılmış kilin mikrogözenekliliğinin azaldığı gözlenmiştir. Bakır iyonu içeren katman ayırıcı ile oluşturulmuş sütunlandırılmış örneklerin adsorbsiyon potansiyellerinde artış olduğu görülmüştür.

Sapag ve ark., mikro ve mezogözenekliliğe sahip sütunlandırılmış killerin sentez ve karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir (20). Fe, Co ve Rh ile killerden elde edilmiş mikro-mezogözenekli malzemeler, gerekli aktif faz çeşidine göre kataliz ve adsorbsiyon çalışmalarında kullanılabilir. İki çeşit alüminyum oligokatyon ile doğal İspanya laminar kilinden sütunlandırılmış killer elde edilmiştir. Oligokatyon olarak ticari ürün olan Lacron (alüminumklorohidrat) ve alüminyumklorid ile sodyumhidroksit çözeltilerinden laboratuvar şartlarında hazırlanmış oligokatyon kullanılmıştır. Bu oligokatyonların kullanımı ile iki çeşit sütunlandırılmış kil elde edilmiştir. Biri Lacron'dan hızlı metod ile elde edilen, diğeri klasik metod ile elde edilen. Her iki metod ile elde edilmiş Al-sütunlandırılmış killerin asitliklerinde ve Al katman ayırıcıların varlığı ile ilişkili olan gözenek dağılımlarında değişiklik gözlenmiştir. Mikrogözenekliliğin oluşmasına bağlı olarak d_{001} ve yüzey alan

değerlerinde artış görülmüştür. Sütunlandırılmış kil örnekleri, Co, Fe ya da Rh çözeltileri ile emdirilmiş ve farklı tekniklerle karakterizasyon çalışmaları (AAS, XRD, azot sorbsiyon ve TGA ile asitlik çalışmaları) ürünlerin gözenekliliği ve oksit formundaki metallerin yeri ile ilgili veri elde edebilmek için yürütülmüştür. Emdirme işlemi sonrası, yüzey alan değerleri azalmış fakat gözenekliliğin büyük ölçüde korunduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak katalitik ve adsorbsiyon işlemlerinde kullanılmak üzere kararlı gözenekliliğe sahip malzemeler doğal kilden elde edilmiştir.

Chae ve ark., sütunlandırılmış killerin (parçacık boyutu $2\mu\text{m}$ den küçük olan saflaştırılmış montmorillonitden elde edilmiş) fizikokimyasal karakteristikleri üzerinde çalışmışlardır (39). Al-, Ti-, ve Zr-sütunlandırılmış killeri hazırlanmış ve X-ışını kırınımı, elementel ve ısı analiz, N_2 adsorbsiyon, amonyak sıcaklık programlı indirgeme, piridin adsorbsiyonu sonrası IR ölçümleri ile karakterize çalışmaları yürütülmüştür. Al-sütunlandırılmış kilin, Zr- ve Ti-sütunlandırılmış killerden daha yüksek mikrogözenekliliğe ve yüzey alan değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Al-SK(10) (10 mmol Al/g kil)'in 300°C de kalsine edildiğinde d_{001} değeri $17,8\text{ Å}$, 700°C kalsine edildiğinde $17,6\text{ Å}$ olarak elde edilmiştir. BET yüzey alan değerleri 300 , 500 ve 700°C kalsine edildiğinde sırası ile 220 , 196 ve $126\text{ m}^2/\text{g}$ olarak elde edilmiştir. Mikrogözenek hacimleri 300 , 500 ve 700°C de kalsine edildiğinde sırası ile $0,07$, $0,06$ ve $0,03\text{ cm}^3/\text{g}$ olarak verilmiştir. Fakat Al-sütunlandırılmış kil, diğer sütunlandırılmış killerden daha zayıf ısı kararlılık göstermiştir. Bunu ortadan kaldırmak için, ikinci metal bileşen olarak Al-sütunlandırılmış kile lantanyum (La), seryum (Ce) ya da yitrium (Y) ilave edilmiştir. Y'nin ilave edilmesi sonuçta elde edilmiş olan sütunlandırılmış kilin ısı kararlılığını önemli ölçüde artırmıştır. Diğer ikinci metal bileşenlerle karşılaştırıldığında Y'nin ilave edilmesi kil yüzeyinin Lewis ve Bronsted asitlik değerlerinin yüksek kalmasını sağlamıştır.

Al-sütunlandırılmış killerin (Ballarat, Kaliforniya, A.B.D.'den saponit kullanılarak 77 K de azot ve 273 K de karbondioksit adsorbsiyonu çalışmaları ile mikrogözenek

boyut dağılımlarının mikroyapısı ve kantitatif tahmini Gil ve ark. tarafından gerçekleştirilmiştir (40). Dubinin-Astakhov (DA) denklemi, Horwath-Kawazoe (HK) ve Jaroniec-Gadkaree –Choma (JGC) yöntemleri, yoğunluk fonksiyon teorisi, hem bıçak sırtı hem de silindirik gözenek geometrileri için adsorbsiyon verilerine uygulanmıştır. 623 K de kalsine edilmiş Al-SK'nın Langmuir yüzey alan değeri 304 m²/g, t metod ile elde edilmiş dış yüzey alanı 32 m²/g, toplam gözenek hacmi 0,207 cm³/g, BJH metodundan elde edilmiş kümülatif gözenek hacmi 0,074 cm³/g olarak verilmiştir. Sütunlandırılmış malzemelerin, mikroyapısı üzerine ısıtma işlem sıcaklığının etkisi, 473-873 K sıcaklık değerleri arasında kalsine edilmiş numunelerin mikrogözenek boyut dağılım analizleri ile gerçekleştirilmiştir. HK modeli ile elde edilmiş, 623 K, 773 K ve 873 K de kalsine edilmiş Al-SK'nın sırası ile mikrogözenek hacim değerleri 0,114, 0,096 ve 0,089 cm³/g olarak elde edilmiştir. Aynı kalsinasyon sıcaklıklarında elde edilen ortalama mikrogözenek çap değerleri 5,2, 5,4 ve 5,3 Å olarak verilmiştir. 77 K de azot adsorbsiyon sonuçları ve 273 K de karbondioksit adsorbsiyon sonuçları nicel olarak malzemelerin karakterizasyonu için karşılaştırılmıştır. Sütunlandırılmış killerin mikroyapıları içinde iki çeşit mikrogözenek boyutunun ya da adsorbsiyon yüzeyinin bulunması nedeni ile adsorblanan karbondioksit miktarı adsorblanan azot miktarından fazla olarak gözlenmiş olabileceği sonucuna varılmıştır. Yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında sütunlandırma işlemi sonucu ortaya çıkan ultramikrogözeneklerin bozunmuş olduğu mezogözeneklerin dikkate değer ölçüde etkilenmediği gözlenmiştir.

Bu çalışmada üretilen sütunlandırılmış killerin katalitik uygulaması CO oksidasyonunda incelenmiştir. Çalışma yönteminin belirlenebilmesi ve sonuçların yorumlanabilmesi için gerek sütunlandırılmış kil gerekse bu reaksiyon için sıkça kullanılan katalizörler ile yürütülen çalışmaların incelenmesi de gereklidir.

Luo ve ark. tarafından düşük sıcaklıkta CO oksidasyonu için CuO/CeO₂ katalizörlerin sıcaklık programlı indirgeme ve desorbsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir (41). Seryumdioksit üzerine oturtulmuş bakıroksit (CuO/CeO₂)

katalizörler hazırlanmış ve stokiometrik olarak hazırlanmış karbonmonoksit ve oksijen ile karbonmonoksit oksidasyonunda kullanılmıştır (Besleme gazı %2,4 CO, azot içinde %1,2 O₂). Bu katalizörler XRD, H₂-TPR ve CO-TPD çalışmaları ile karakterize edilmiştir. CuO/CeO₂ katalizörler CO oksidasyonu içinde bakıroksit ve seryumdioksitin bileşik etkisi nedeniyle yüksek katalitik aktivite göstermişlerdir. Emdirme yöntemi ile hazırlanmış %15'lik CuO/CeO₂ katalizörün aktivitesi çöktürme yöntemi ile hazırlanmış olandan daha yüksek olarak elde edilmiştir (60°C de %98 CO dönüşümü, tek başına CuO 350°C de %100'e yakın CO dönüşümü). CeO₂, bakırın hidrojen indirgenme aktivitesini artırmıştır ve sonuç olarak CuO/CeO₂ katalizörler saf CuO katalizörlere göre daha farklı davranış göstermişlerdir. Bütün CuO/CeO₂ katalizörlerinde iki adet indirgenebilir bakır türü gözlenmiştir. CO-TPD deney sonuçları, saf CuO ve CeO₂'nin CO'yi adsorblayamazken CuO/CeO₂ katalizörlerin adsorblayabildiğini göstermiştir. TPR, TPD çalışması ve katalitik aktivite çalışmalarının sonucunda CuO/CeO₂ katalizörü içindeki CuO'nun yapıda homojen dağılımının olması, CO'ın adsorblanabilmesini sağlamıştır. Katalizör içinde düzgün dağılımı olmayan CuO, CO'yi adsorblayamamış ve yüksek sıcaklıkta indirgenebiliyor olması oksidasyon aktivitesinin çok az artmasına sebep olmuştur.

Gülari ve ark., gümüş kobalt komposit oksit (1:1 mol oranına sahip) ile CO oksidasyonu üzerinde çalışmışlardır (42). XRD, XPS ve TGA çalışmaları, komposit oksitin gümüş ve kobalt oksitlerin fiziksel karışımlarının olmadığını ve 800°C ye kadar olan yüksek sıcaklıklarda kobaltın varlığı ile gümüşün oksit içinde kararlı hale gelmiş olduğunu göstermiştir. Daha önce çalışılmış düşük sıcaklık CO oksidasyon katalizörleri ile komposit oksitin düşük sıcaklıktaki aktivitesi karşılaştırılabilir ölçüdedir. Katalizörün CO oksidasyon aktivitesinin, beslemede bulunan fazla CO₂ ve su buharı ile 100°C nin altında tersinir olarak düştüğü gözlenmiştir. IR spektroskopisi, CO₂ ve su buharının katalizör yüzeyine zayıf bağlarla adsorblandığını ve CO ve oksijen girişini fiziksel olarak tıkayabileceğini göstermiştir. IR spektra ayrıca reaksiyon koşullarında CO in kimyasal olarak adsorblanmadığını ve 50°C ve daha yüksek sıcaklıklarda katalizör üzerinde karbonatların oluşmadığını göstermiştir.

Çok aktif olan $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ile CO oksidasyonu için aktif bölgelerin doğası, Costello ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır (43). Oda sıcaklığında CO oksidasyonu süresince, deaktivasyon ve rejenerasyon olayları $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörle çalışılmıştır. Reaksiyon karışımında hidrojen ya da su buharı bulunduğunda, başlangıçtaki hızlı aktivite kaybı engellenmiştir. Diğer durumda, oda sıcaklığında aktivitesi kaybolmuş katalizör hidrojen ya da su buharına maruz bırakılarak aktivitesi yeniden kazandırılmıştır. Kuru ortamda 100°C nin üstündeki ısı işlemler katalizörün aktivitesinin kaybına neden olmuştur. Büyük olasılıkla Au(I) katyonuna bağlı hidroksil grubu aktif bölgeyi gösterir ve aktif bölge Au(0) atomuyla $\text{Au}^+\text{-OH}^-$ in bütünlüşmesinden oluşmuştur. CO, $\text{Au}^+\text{-OH}^-$ bağına yerleşerek bikarbonatalara oksitlenen hidroksikarbonillerin oluşumunu sağlamıştır. Bikarbonatların dekarboksilasyonları, reaksiyon döngüsünün tamamlanmasını sağlamıştır.

Manasılıp ve ark., çalışmalarını yakıt hücreleri uygulamaları için Pt/alümina üzerinde seçici CO oksidasyonu üzerinde yapmışlar (44). Proton yer değiştiren membran yakıt hücreleri (PEMFCler) için hidrojen zengin besleme gazı içinde çok az miktarlarda CO olması platin anod elektrodun zehirlenmesine sebep olarak güç çıkışını çarpıcı bir şekilde azaltabilir. Kabul edilebilir CO seviyesi 10 ppm civarında olabilir. Tek basamak sol-gel ile hazırlanmış Pt/alümina katalizörler ile CO seçici oksidasyonu üzerine çalışılmıştır. Su buharı, karbondioksit, CO ve oksijen konsantrasyonları, sıcaklık ve Pt yüklemenin aktivite ve seçiciliğe etkileri üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. %2'lik sol-gel katalizör sabit seçicilik ve yüksek boşluk hızı (space velocity) ile CO'ı seçici olarak okside ederek düşük ppm değerlerine düşürmüştür. Beslemedeki su buharı katalizörün aktivitesini çarpıcı bir şekilde artırmıştır. Su buharı olmadan, beslemedeki CO_2 ile katalizörün aktivitesinin önemli ölçüde azalmış olduğu görülmüştür.

Avgouropoulos ve ark., hidrojen zengin ortamdaki CO seçici oksidasyonu için $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve CuO-CeO_2 katalizörlerle çalışmalar gerçekleştirmişlerdir

(45). 3 farklı katalizör, $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve CuO-CeO_2 (sırası ile ıslak emdirme, birlikte çöktürme, ve sol-gel metodları kullanılarak) hazırlanmış ve hidrojen zengin ortamda CO'nın seçici oksidasyonu içindeki katalitik performansları karşılaştırılmıştır. Besleme içinde CO_2 ve H_2O 'nun varlığının aktiviteye etkileri ve bu katalizörlerin seçiciliği, gerçekçi reaksiyon koşullarındaki kararlılıkları araştırılmıştır. Besleme içinde CO_2 'in bulunması ya da CO_2 ve H_2O 'nun bulunması durumunda bile $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ katalizör diğer iki katalizöre göre düşük reaksiyon sıcaklıklarındaki ($<80\text{-}120^\circ\text{C}$, temas süresi ve besleme kompozisyonuna bağlı olarak) seçici CO oksidasyonunda üstünlük göstermiştir. Yüksek sıcaklıklarda, en iyi sonuçlar, dikkate değer şekilde $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'den daha seçici ve çok daha aktif olan CuO-CeO_2 katalizörler ile elde edilmiştir. $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ katalizörünün en hassas, $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün besleme içindeki CO_2 ve H_2O ile oluşan deaktivasyona karşı en dirençli olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak, $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ katalizörü reaksiyon koşulları altında ilk 80 saat boyunca aktivitesinin önemli bir bölümünü kaybetmiştir. CuO-CeO_2 ve $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörler en az 7-8 gün boyunca test edilmiş, kararlı katalitik performans göstermiş oldukları anlaşılmıştır.

Ag bazlı kompozit oksitler ile seçici karbonmonoksit çalışması Güldür ve ark.tarafından gerçekleştirilmiştir (46). Katalitik oksidasyon reaksiyonu ile hidrojen zengin yakıtlardan karbonmonoksiti uzaklaştırmak için 1:1 mol oranına sahip gümüş kobalt ve gümüş manganer kompozit oksit katalizörler birlikte çöktürme metodu ile sentezlenmiştir. XRD, BET, TGA, katalitik aktivite ve katalizör deaktivasyon çalışmaları aktif katalizörü tanımlamak için kullanılmıştır. CO oksidasyonu hacimce %1'lik CO (hava içinde) gaz karışımı ve seçici CO oksidasyonu hacimce %1CO, %2O₂, %84H₂ ve He gaz karışımı ile mikroreaktörde yürütülmüştür. Karbondioksit etkisini belirlemek için hacimce %15 CO₂, reaktant gaz karışımına eklenmiştir. Reaksiyon gazları nemlendiriciye gönderilerek, su buharının oksidasyona etkisi belirlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı 200°C den 500°C ye yükseltildiğinde metal oksit bazı metalik faza dönüşmüş ve katalizörün yüzey alanı azalmıştır. 200°C de kalsine edilen Ag/Co kompozit oksit katalizör, düşük

sıcaklıklarda iyi aktivite göstermiş ve seçici CO oksidasyon reaksiyonunda 180°C de %90 CO dönüşüm değeri vermiştir. CO₂ ve H₂O gibi safsızlıkların beslemeye eklenmesi, seçici CO oksidasyon reaksiyonunda katalizörün aktivitesinin azalmasına sebep olmuştur.

Park ve ark., proton yer değiştiren membran yakıt hücreleri (PEMFCler) için yakıt prosesörleri içinde kobalt ile desteklenmiş Cu-Ce/ γ -Al₂O₃ katalizörler ile hidrojen zengin akım içindeki seçici CO oksidasyonu üzerinde çalışma gerçekleştirmişler (47). Kobalt ile desteklenmiş Cu-Ce/ γ -Al₂O₃ katalizörler fazla hidrojen ortamında CO'nin düşük sıcaklıktaki seçici oksidasyonu içinde test edilmiştir. Co'nin az miktarda Cu-Ce/ γ -Al₂O₃'e ilavesi (kütlece %2) seçici CO oksidasyon reaksiyonundaki aktivitenin artmasına neden olmuştur. Besleme içinde hacimce %13 CO₂ ya da %10 H₂O bulunduğunda Cu-Ce/ γ -Al₂O₃ ve Cu-Ce-Co/ γ -Al₂O₃'ün CO oksidasyonu içindeki aktivitesi düşük sıcaklıklarda özellikle 200°C'nin altındaki sıcaklık değerlerinde azalmıştır. Cu-Ce/ γ -Al₂O₃ ile karşılaştırıldığında Cu-Ce-Co/ γ -Al₂O₃, CO₂ ve H₂O'ya karşı yüksek direnç göstermiştir. 210-225°C sıcaklık aralığında CO oksidasyon reaksiyonunda CO dönüşümü %99,9 olarak elde edilmiştir. Kararlılık testlerinden ve CO₂/H₂O sıcaklık programlı desorbsiyon çalışmalarından, besleme içindeki CO₂ ve H₂O ile katalitik aktivitenin azalma sebebi CO ve CO₂'in adsorbsiyonu ile düşük reaksiyon sıcaklıklarında aktif bölgelerin tıkanması nedeni ile olmuştur.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada endüstride, katalizör ve adsorbent olarak kullanılabilecek kontrollü gözenek yapısı ve istenilen reaksiyon sıcaklığında kararlı yapıya sahip Al-sütunlandırılmış kil üretimi Tomul (2), tarafından belirlenen uygun üretim şartlarında gerçekleştirilmiş, elde edilen Al-sütunlandırılmış kil destek malzemesi olarak kullanılarak yapıya bakır veya gümüş emdirilmesi ile katalizörün aktifliğinin artırılması amaçlanmıştır. Üretim aşamasında katalitik özelliklerin geliştirilmesi işlemi ise bakır ve alüminyum metal tuzlarının bir arada kullanılması ile sütunlandırılmış kil üretimi ile gerçekleştirilmiştir. İki farklı yöntemle üretilen sütunlandırılmış kil katalizörlerin çeşitli yöntemler kullanılarak karakterizasyon çalışmaları yapılmış, CO oksidasyon reaksiyonu için elde edilen katalizörlerin aktivitesi test edilmiştir.

Literatür çalışmalarından, genişleyen kafes yapısı ve yüksek katyon yer değiştirme kapasitesine sahip olma özelliklerinden dolayı montmorillonit kil mineralinin sütunlandırılmış kil üretimi için uygun olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada, yapı malzemesi olarak Hançılı (Çankırı) yöresinden sağlanan montmorillonit içeriği yüksek olan ve görünümüne göre Hançılı Beyaz (HB) olarak adlandırılmış bentonit kil örneği kullanılmıştır.

3.1. Kil Örneğinin Ön Karakterizasyon Çalışmaları

Çalışmada kullanılan kil örneğinin üretime uygunluğunu belirlemek için kimyasal analiz, katı yoğunluk, BET yüzey alanı, katyon değişim kapasitesi ve X-ışını kırınım deseninin belirlenmesi için çalışmalar yürütülmüştür.

Kil mineralinin kimyasal analizi, "Philips X' Cem Model", X-ışını spektrometresi (XRS) yardımıyla yapılmıştır. Analiz için numune lityum borat füzyon tekniği kullanılarak çözülmüştür. Kullanılan HB kil örneğinin analizi Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. HB kil örneğinin kimyasal özellikleri

Metal Oksitler, % Ağırlık	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	d ₍₀₀₁₎ değeri (oda sıcaklığı), nm	d ₍₀₀₁₎ değeri (300°C), nm	Katı yoğunluk (300°C), g/cm ³	K.Y.K. meq/100 g	Tek nokta BET yüzey alanı (300°C), m ² /g
HB	74,08	17,46	2,64	3,08	0,36	2,09	0,29	1,254	0,987	2,29	66	56,8

Orjinal kil örneğinin gözenekliliği hakkında bilgi edinmek için numune bir gece 110°C sıcaklıkta kurutulduktan sonra katı yoğunluğu, helyum yer değiştirme prensibine göre çalışan "Micromeritics 1305 Model He-Hava Piknometresi" kullanılarak ölçülmüştür. Numunenin tek nokta BET yüzey alan değeri ise azot sorpsiyon prensibine göre "Quantachrome Monosorb Direct Surface Analyzer" cihazı yardımı ile belirlenmiştir. Yüzey alan ölçümü, numune bir gece 110°C sıcaklıkta kurutulduktan sonra % 30 azot-%70 helyum akış ortamında azot buharlaşma sıcaklığında yapılmıştır. Tek nokta BET yüzey alan ölçüm prensibi Ek-3'de verilmiştir. Kil örneğinin katyon yer değişim kapasitesi (KYK) sodyum doyurma yöntemi kullanılarak belirlenmiştir (48). Kil örneğinin yapısı ve katmanlar arası uzaklığı hakkında bilgi edinmek için "Philips PW 3710 Model X-Ray Diffractometer" cihazı kullanılarak X-ışını kırınım deseni elde edilmiştir. X-ışını kırınım deseninin yorumlanması ile belirlenen d₀₀₁ değeri kil örneği için bulunmuştur. X-ışını kırınım cihazının çalışma prensibi ve elde edilen kırınım desenlerinin yorumlanması ile ilgili bilgiler Ek-2'de verilmiştir. Bentonit örneğinin karakterizasyon çalışmaları sonuçları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

3.2. Üretim İçin Kil Örneklerinin Hazırlanması

Kontrollü gözenek yapısına sahip malzeme üretmek için, kil katmanları arasında bulunan Na⁺ ve Ca²⁺ gibi küçük iyonlar, iyon değişim prensibi ile daha büyük hacimli katman ayırıcı iyonlarla yer değiştirirler. Bu nedenle kil örneğinin katyon yer değişim kapasitesinin, istenilen gözenek yapısına sahip malzeme üretimini sağlayabilmesi açısından yeterince yüksek olması gerekmektedir. Kil katmanları

arasında bulunan iyonlarla yer değiştirerek yapıya girecek sütun elemanı miktarını artırmak ve yapıya giren bu iyonların katmanlar arasında homojen dağılımını sağlamak için, üretim öncesi kil örneğinin Na^+ , Ca^{2+} katyonlarına doyurulması iyon değişimi miktarı açısından önemlidir. Bu nedenle üretim öncesi kil numunelerinin bir kısmı Ca^{2+} katyonuna doyurulmuştur. Doyurma işlemi için 1 M CaCl_2 çözeltisi kullanılmıştır. Kil/çözelti (gram kil/mL çözelti)=1/11 alınarak, 24 saat manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılarak doyurma işlemi gerçekleştirilmiştir. Doyurulan numuneler "Sanyo Mistral 2000 R" cihazı ile (Resim 3.1-B) santrifüjlenerek tuz çözeltisinden ayrıştırılıp, gümüş nitrat ile test edilerek klorür iyon fazlalıkları giderilinceye kadar yıkanmış, ortam sıcaklığında kurutulmuştur. Gümüş nitrat testi ile ayrıntılı bilgi Ek-1'de verilmiştir.

3.3. Destek Malzemesi Olarak Al-Sütunlandırılmış Kil Üretimi ve Emdirme Yöntemi ile Katalizör Eldesi

Destek malzemesi olarak Al-sütunlandırılmış kil üretiminin işlem basamakları, Tomul (2), emdirme yöntemi ile katalitik bölgelerin sütunlandırılmış yapı içerisine yerleştirilmesi Yang ve ark., (12) tarafından öngörülen üretim reçetesinden faydalanılarak belirlenmiştir. Kullanılan yöntemin üretim şartları Çizelge 3.2'de deneysel şeması Şekil 3.2'de verilmiştir. Katman ayırıcı (sütun elemanı) olarak alüminyum kompleksi, bakır nitrat veya gümüş nitrat tuzları emdirme işleminde kullanılmıştır. Ön doyurma işlem şekli, baz/metal oranı, emdirilen metal çeşidi gibi parametrelerin ürün kalitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışmalarda deiyonize su kullanılmıştır. Destek malzemesi olarak Al-sütunlandırılmış kil üretiminin işlem basamakları ve emdirme yöntemi ile katalitik bölgelerin sütunlandırılmış yapı içerisine yerleştirilmesi sırasında kullanılan çözeltilerin hazırlama yöntemleri Ek-1'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Emdirme yöntemi ile katalitik özellikleri geliştirilmiş Al-sütunlandırılmış kil üretim şartları

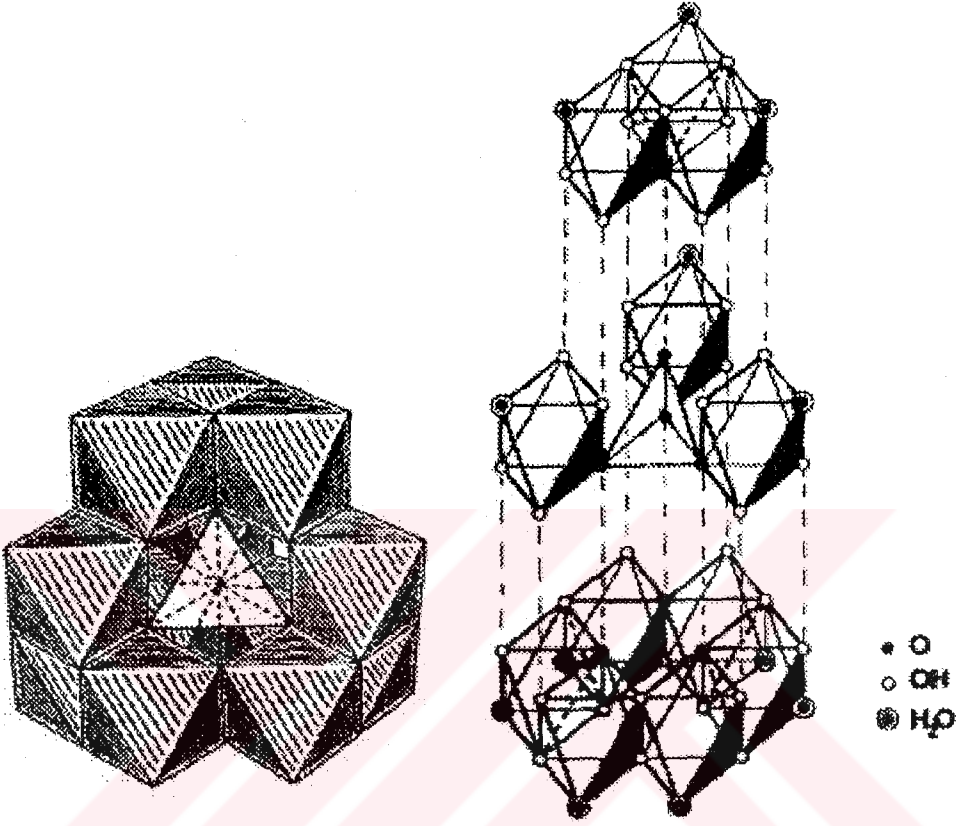
AlCl ₃ ve NaOH derişimi	0,4 M
Titrasyon hızı	30 mL/saat
Olgunlaştırma sıcaklığı	60 ⁰ C
Olgunlaştırma zamanı	18 saat
KAÇ-kil titrasyon hızı	125 mL/saat
KAÇ mmol/gkil	10
KAÇ-kil iyon değişim sıcaklığı	25 ⁰ C
KAÇ-kil iyon değişim süresi	4 saat
Kurutma sıcaklığı ve süresi	oda sıcaklığı, 5 gün
Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi	300 ⁰ C, 3 saat
Cu(NO ₃) ₂ /AgNO ₃ mmol/g. Al-SK	2
Cu(NO ₃) ₂ /AgNO ₃ -Al-SK iyon değişim sıcaklığı	25 ⁰ C
Cu(NO ₃) ₂ /AgNO ₃ -Al-SK iyon değişim süresi	24 saat
Emdirme sonrası kurutma sıcaklığı ve süresi	oda sıcaklığı, 5 gün
Emdirme sonrası kalsinasyon sıcaklığı ve süresi	300 ⁰ C, 500 ⁰ C ve 700 ⁰ C, 3 saat

Al-SK :Al-sütunlandırılmış kil

KAÇ : Katman ayırıcı çözelti

3.3.1. Katman ayırıcı çözeltinin hazırlanması

Sütunlandırılmış kil üretiminin ilk aşaması katman ayırıcı (sütun elemanı) çözeltinin hazırlanması ve kompleks oluşumu için olgunlaştırılmasıdır. Çözeltideki anyonlarla, katman ayırıcı eleman kompleks oluşturarak, polimerize ve hidrolize olurlar. Alüminyum tuzunun kontrollü hidrolizi ile elde edilen çözeltide polioksikasyonlar oluşur. AlCl₃ tuzunun sulu çözeltisinin NaOH ile kontrollü nötralizasyonu ile elde edilen çözelti Keggin iyonu olarak adlandırılan ve [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ olarak tanımlanan alüminyum polinükleer katyonlarını içerir (49) (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Al_{13} kompleksinin yapısı (49)

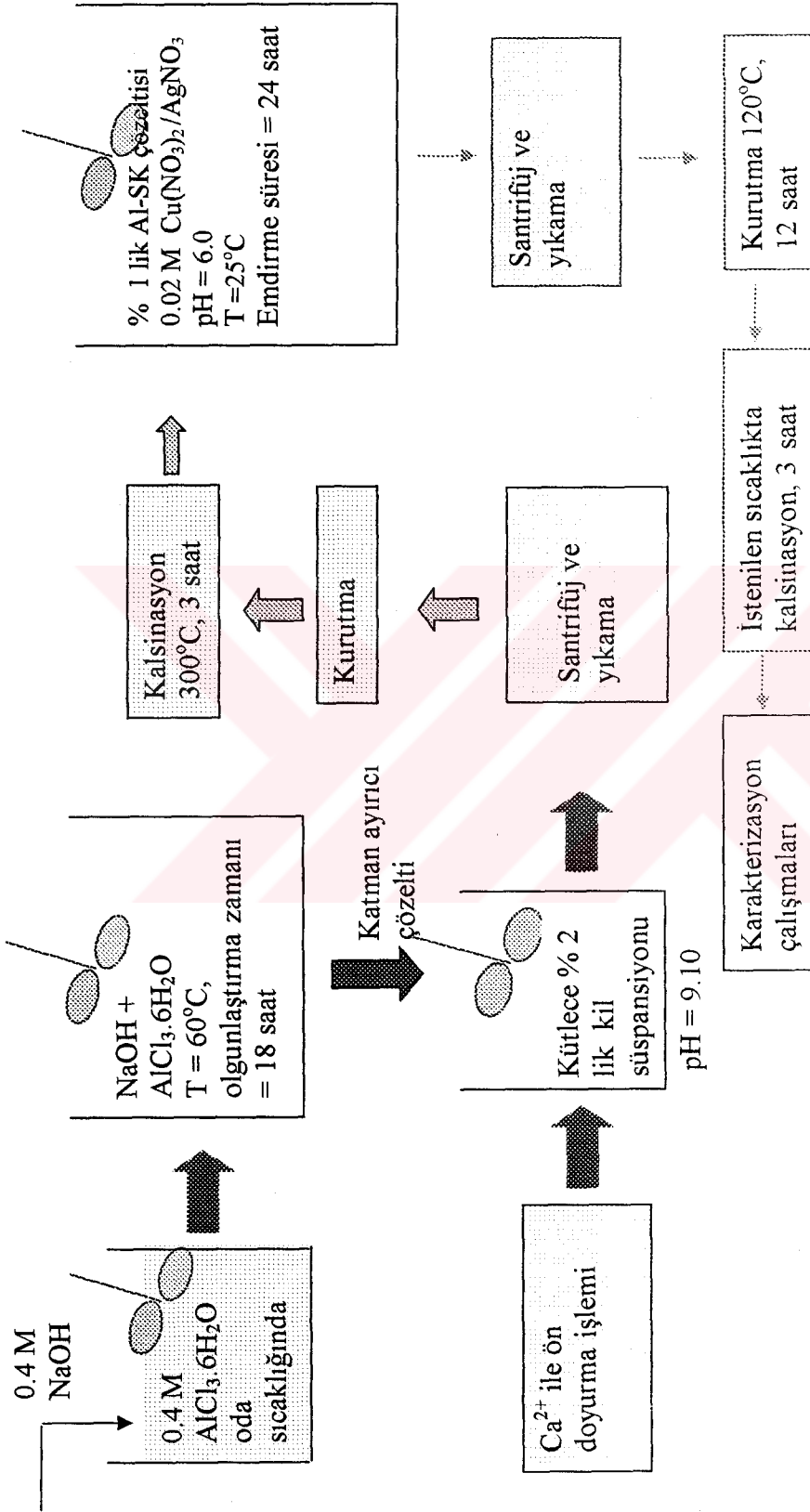
Katman ayırıcı çözelti için, 250 mL 0,4 M $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, 500 mL 0,4M NaOH çözeltileri hazırlanmıştır. Baz/metal oranı 2,0 olan katman ayırıcı çözelti elde etmek için, karıştırıcı üzerindeki 75 mL $AlCl_3$ çözeltisi üzerine, baz/metal oranı 2,5 olan katman ayırıcı çözelti elde etmek için, karıştırıcı üzerindeki 60 mL $AlCl_3$ çözeltisi üzerine, 0,5 mL/dak akış hızında 150 mL NaOH çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Baz ilavesi gerçekleştirilirken, büret içindeki NaOH'ın, istenilen hızı karşılayacak şekilde, $AlCl_3$ çözeltisi üzerine ilave edilmesine özen gösterilmiştir. Elde edilen çözelti, 65°C'ye ayarlanan çalkalamalı su banyosunda (Resim 3.1-A), 18 saat bekletilerek katman ayırıcı metal kompleksinin oluşumu sağlanmıştır.

3.3.2. Katman ayırıcı çözelti ile kil süspansiyonu işlemi

Doyurmasız ve kalsiyum iyonlarına doyurulmuş kil numunesi kullanılarak hazırlanan kütlece %2'lik kil süspansiyonunun pH'ı 9,10'a ayarlandıktan sonra, katman ayırıcı çözelti ile muamele işlemine hazır hale getirilmiştir. Alüminyum katman ayırıcı kompleksi içeren çözelti ortam sıcaklığına soğutulduktan sonra, 125 mL/saat akış hızında katman ayırıcı mmol sayısı/g kil oranı 10/1,0 (1 g kil için 25 mL katman ayırıcı çözelti) olacak şekilde damla damla karıştırıcı üzerindeki kil süspansiyonuna ilave edilmiştir (8 g kil içeren 400 mL kil süspansiyonuna 200 mL katman ayırıcı çözelti). Kil katmanları arasındaki değişebilir katyonlarla katman ayırıcı metal kompleksin yer değişiminin sağlanması için 4 saat 40°C deki manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra 1 gün parçacıkların çökmesi için beklenmiştir. Çözelti klorlarından uzaklaştırılncaya kadar santrifüjle yıkama yapıldıktan sonra ortam sıcaklığında 5 gün kurutulmuştur. Kurumuş numuneler öğütölüp 300°C de 3 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyonla, katman ayırıcı kompleksinin yapıya bağlanması sağlanmıştır.

3.3.3. Katalitik bölgelerin sütunlandırılmış kil yapısı içerisine yerleştirilmesi

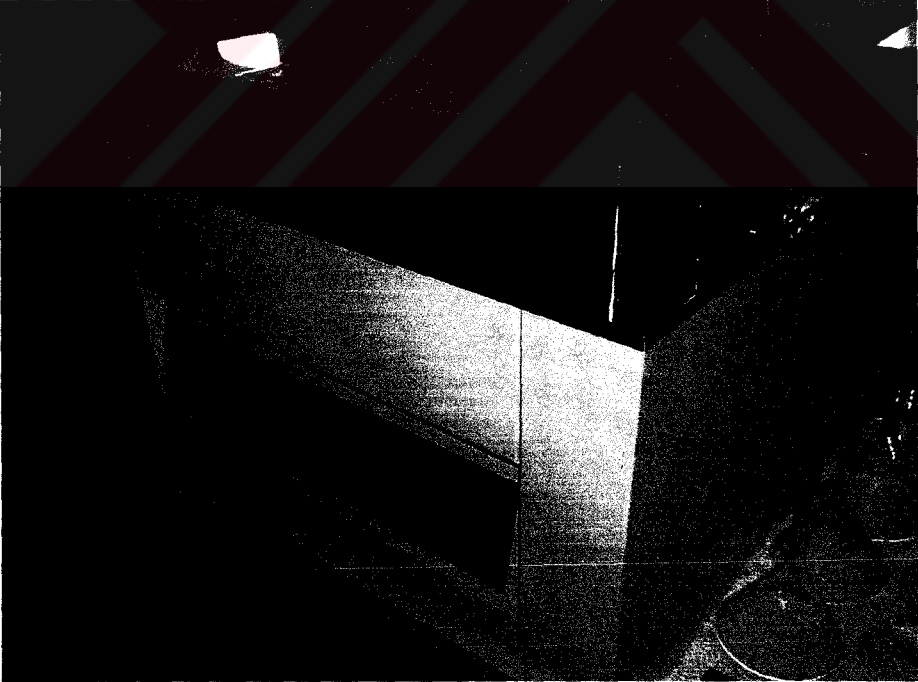
Yang ve ark., (12) tarafından çalışılmış olan üretim basamakları takip edilerek Al-sütunlandırılmış kil içerisine katalitik merkezlerin yerleştirilmesine karar verilmiştir. Cu veya Ag emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil katalizör hazırlamak için elde edilmiş olan sütunlandırılmış kilden 1g alınıp, 100 mL 0,02 M bakır nitrat/gümüş nitrat çözeltisine eklenmiştir. Karışım 24 saat 50°C de manyetik karıştırıcı üzerinde bırakılmıştır. Uygun miktarda amonyak çözeltisi ilavesi ile başlangıç çözeltisinin pH'ı 6,0'ya ayarlanmıştır. Emdirme işleminden sonra kil örnekleri çözeltiden ayrılarak çözeltide kalan bakır nitrat miktarı "ATI UNICAM AA 929" atomik absorpsiyon cihazı ile belirlenerek yapıya yerleştirilen sütun elemanı miktarı hesaplanmıştır. Cu-Al-SK(B/M2,0) örneği kütlece %47 bakır içerirken, Cu-Al-SK(B/M2,5) örneğinin kütlece %49 bakır içerdiği belirlenmiştir. Hesaplama sonuçları Ek-1'de verilmiştir. Sulu



Şekil 3. 2. Emdirme yöntemi ile katalitik özellikleri geliştirilmiş Al-sütünlendirilmiş kil üretiminin deneysel şeması



(A)



(B)

Resim 3.1. A) Santrifüj B) Çalkalamalı su banyosu görüntüleri

çözültiden ayrılmış kil, yapıdaki klorlar uzaklaşınca kadar deiyonize su ile yıkanarak santrifüjlenmiştir. Elde edilen katı numuneler oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kuruyan numuneler ufaltılıp, 300, 500 ve 700°C lerde 3 saat kalsine edilmiştir.

3.3.4. Üretim parametreleri

i) *Ca ön doyurma*

Ca ön doyurma işleminin Al-sütunlandırılmış kil ve bakır veya gümüş emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil kalitesi üzerine etkilerini belirlemek amacıyla, 1 M CaCl_2 çözeltisi ile gram kil/mL çözelti=1/11 oranında alınarak 1 gün ön-doyurma işlemi yürütülmüş kil örneği ve Ca-ön doyumamasız olarak alınan kil örneği kullanılarak destek malzeme olarak Al-sütunlandırılmış kil üretimi gerçekleştirilmiştir. Bakır veya gümüş emdirilen numunelerle ve Al-sütunlandırılmış kil numuneleriyle karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür.

ii) *Baz/metal oranı*

Baz/metal oranının Al-sütunlandırılmış kil kalitesi üzerine etkisini belirlemek amacıyla, katman ayırıcı çözelti hazırlanırken B/M oranı 2,0 ve 2,5 olan katman ayırıcı çözeltiler hazırlanmış ve Ca-ön doyurma işlemine tabi tutulmuş kil süspansiyonu ile muamele işlemi gerçekleştirilmiştir. Destek malzeme olarak Al-sütunlandırılmış kil katalizör üretim basamaklarının devamı uygulanarak baz/metal oranı 2,0 ve 2,5 olan katman ayırıcılarla hazırlanmış Al-sütunlandırılmış kil, Al-SK katalizörler elde edilmiştir. Bakır veya gümüş emdirme sonucu Cu-Al-sütunlandırılmış kil (Cu-Al-SK) ve Ag-Al-sütunlandırılmış kil (Ag-Al-SK) katalizörler elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen ürünlerle karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

iii) *Ag veya Cu emdirme işlemi*

Ag veya Cu emdirme işleminin Al-sütunlandırılmış kil kalitesi üzerine etkisini belirlemek amacıyla, destek malzeme olarak Al-sütunlandırılmış kil (Al-SK) elde edilmiştir. Al-sütunlandırılmış kil numunelerine bakır ve gümüş emdirme işlemleri 1 g Al-sütunlandırılmış kil üzerine 100 mL 0,02 M bakır nitrat veya gümüş nitrat çözeltisinin ilave edilmesi ve 50°C de 1 gün karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Ag-Al-SK(B/M2,0), Ag-Al-SK(B/M2,5), Cu-Al-SK(B/M2,0) ve Cu-Al-SK(B/M2,5) örnekleri elde edilmiştir. 300°C, 500°C, 700°C kalsinasyonları yapılan numunelerin gerekli karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Atomik absorpsiyon ölçümleri ile yapıya emdirilen bakır miktarı belirlenmiştir. Cu-Al-SK(B/M2,0) örneği kütlece %47 bakır içerirken, Cu-Al-SK(B/M2,5) örneğinin kütlece %49 bakır içerdiği bulunmuştur.

iv) *Kalsinasyon sıcaklığı*

Kalsinasyon sıcaklığının, Al-sütunlandırılmış kil kalitesi üzerine etkisini belirlemek amacıyla, destek malzeme olarak Al-sütunlandırılmış kil üretildikten sonra 300°C, 500°C, 700°C de 3 saat kalsine edilmiştir. 300°C de kalsine edilen Al-sütunlandırılmış kil kullanılarak Cu veya Ag emdirilmiş ürünler, 300°C, 500°C, 700°C de 3 saat kalsine edilmişlerdir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarıyla kalsinasyon sıcaklığının ürün kalitesi üzerine etkisi incelenmiştir.

3.4. Katalitik Özellikleri Üretim Aşamasında Geliştirilen Sütunlandırılmış Kil Üretimi

Bu şekilde elde edilmiş olan ürünün işlem basamakları Barrault ve ark. (30) tarafından öngörülen üretim reçetesinden faydalanılarak belirlenmiştir. Katman ayırıcı olarak bakır alüminyum metal kompleksleri bir arada kullanılmıştır. Kullanılan yöntemin üretim şartları Çizelge 3.3'de verilmiştir. Katalitik özellikleri üretim aşamasında geliştirilen kil üretiminde kullanılan hesaplamalar Ek-1'de verilmiştir. Cu/(Cu+Al) atomik oranı,

kalsinasyon sıcaklığı, kuru/sulu metod gibi parametrelerin ürün kalitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışmalarda deiyonize su kullanılmıştır.

3.4.1. Katman ayırıcı çözeltinin hazırlanması

Sütunlandırılmış kil üretiminin ilk aşaması katman ayırıcı çözeltinin hazırlanması ve kompleks oluşumu için olgunlaştırılmasıdır. Çözeltideki anyonlarla, katman ayırıcı eleman kompleks oluşturarak, polimerize ve hidrolize olurlar. Alüminyum ve bakır tuzlarının kontrollü hidrolizi ile elde edilen çözeltide polioksikasyonlar oluşur. Katman ayırıcı çözelti için, 250 mL 0,1 M $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 20 mL 0,1 M CuNO_3 ve 250 mL 0,2 M NaOH çözeltileri hazırlanmıştır. Baz/(metal1+metal2) oranı 2,0 ve $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Al})$ atomik oranı 0,1 olan katman ayırıcı çözeltiler elde etmek için 108 mL AlCl_3 ile 12 mL CuNO_3 çözeltileri hazırlanarak birbirleriyle karıştırılmıştır. Baz/(metal1+metal2) oranı 2,0 ve $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Al})$ atomik oranı 0,05 olan katman ayırıcı çözeltiler elde etmek için 114 mL AlCl_3 ile 6 mL CuNO_3 çözeltileri hazırlanarak birbirleriyle karıştırılmıştır. Karıştırıcı üzerindeki AlCl_3 ve CuNO_3 karışımı üzerine, 0,5 mL/dak. akış hızında 120 mL NaOH çözeltisi damla damla 4 saat boyunca ilave edilmiştir. Baz ilavesi gerçekleştirilirken, büret içindeki NaOH'ın, istenilen hızı karşılayacak şekilde, AlCl_3 ve CuNO_3 karışımı üzerine ilave edilmesine özen gösterilmiştir. Bu şekilde hazırlanan çözeltilerin daima berrak görünümlü ve pH değerlerinin "Ph 300 Oakton 35618 Seri" pH metre ile 3,8 civarında olduğu görülmüştür. Bu pH değerinin üzerinde, Cu^{2+} iyonları hidroliz olur ve hidroksit olarak çöker. Elde edilen çözelti, 65°C 'ye ayarlanan çalkalamalı su banyosunda, 18 saat bekletilerek katman ayırıcı metal kompleksinin oluşumu sağlanmıştır. Katman ayırıcı çözeltinin hazırlanması ile ilgili ayrıntılar Ek-1'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Katalitik özellikleri üretim aşamasında geliştirilen sütunlandırılmış kil üretim şartları

AlCl ₃ ve CuNO ₃ derişimi	0,1 M
NaOH derişimi	0,2 M
Baz/(Metal1+Metal2)	2,0
Cu/(Cu+Al) atomik yüzde	%5 / %10
Titrasyon hızı	30 mL/saat
Olgunlaştırma sıcaklığı	60 ⁰ C
Olgunlaştırma zamanı	18 saat
KAÇ-kil titrasyon hızı (sulu yöntem)	125 mL/saat
KAÇ mmol/gkil	10
KAÇ-kil iyon değişim sıcaklığı	25 ⁰ C
KAÇ-kil iyon değişim süresi	4 saat
Kurutma sıcaklığı ve süresi	oda sıcaklığı, 5 gün
Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi	300 ⁰ C, 500 ⁰ C ve 700 ⁰ C, 3 saat

KAÇ : Katman ayırıcı çözelti

3.4.2. Katman ayırıcı çözelti ile kil süspansiyonu işlemi

Katman ayırıcı çözelti ile kil muamelesi işleminde iki farklı metod kullanılarak Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil katalizörlerinin üretimi yürütülmüştür.

Metod 1: Sulu metod

Bu methodda kil örneğinin sulu süspansiyonu hazırlanarak kil katmanlarının açılması sağlanmıştır. Katman ayırıcı çözelti ortam sıcaklığına soğutulduktan sonra, 125 mL/saat akış hızında katman ayırıcı mmol sayısı/g kil oranı 10/1 (1 g kil için 25 mL katman ayırıcı çözelti) olacak şekilde damla damla karıştırıcı üzerindeki kalsiyum iyonlarına doyurulmuş kil numunesi kullanılarak hazırlanan kütlece %2'lik kil süspansiyonuna ilave edilmiştir. Kil katmanları arasındaki değişebilir katyonlarla

katman ayırıcı metal kompleksin yer değişiminin sağlanması için 4 saat daha manyetik karıştırıcıda 40°C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Daha sonra 48 saat parçacıkların dibe çökmesi için çözelti bekletilerek, santrifüjle yıkama yapıp çözelti klorlarından uzaklaştırıldıktan sonra ortam sıcaklığında kurutulmuştur. AgNO₃ testine başvurularak klorların uzaklaştırılması işlemi ile ilgili bilgi Ek-1'de verilmiştir. 300°C, 500°C ve 700°C de 3 saat kalsine edilerek farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş numuneler elde edilmiştir. Kalsinasyonla, katman ayırıcı kompleksinin yapıya bağlanması sağlanmıştır. Bu metod, çok büyük hacimlerde sıvı miktarlarıyla işlem yapmayı gerektirir.

Metod 2: Kuru metod

Katman ayırıcı mmol sayısı/g kil oranı 10/1 olacak şekilde kalsiyum iyonlarına doyurulmuş kuru kil numunesinden 2 g alınarak 50 mL katman ayırıcı çözelti içerisinde karıştırılır (1 g kil için 25 mL katman ayırıcı çözelti). Kil katmanları arasındaki değişebilir katyonlarla katman ayırıcı metal kompleksin yer değişiminin sağlanması için 40°C sıcaklıktaki manyetik karıştırıcı üzerinde, 4 saat süresince, katman ayırıcı kil süspansiyonu karıştırılmıştır. Daha sonra 48 saat parçacıkların dibe çökmesi için çözelti bekletildikten sonra santrifüjle yıkama yapıp çözelti klorlarından uzaklaştırıldıktan sonra ortam sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutulan malzemeler ufaltılıp, 300°C, 500°C ve 700°C ler de 3 saat kalsine edilerek farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş numuneler elde edilmiştir. Kalsinasyon işlemiyle, katman ayırıcı kompleksinin yapıya bağlanması sağlanmıştır. Bu metodun sulu metoda göre avantajı küçük hacimlerde üretimin gerçekleştirilmesidir. (1 g kil ile 200 mL sulu kil süspansiyonu hazırlamak yerine 1 g kil 25 mL katman ayırıcı çözelti içinde karıştırılıyor). Bu yöntemin dezavantajı kilin katman ayırıcı çözelti ile muamelesinden önce şişirilmemesidir.

Destek malzeme olarak Al-sütunlandırılmış kil üretimi gerçekleştirilip metal emdirme ile katalitik özellikleri geliştirilen ürünlerin ve katalitik özellikleri üretim aşamasında

geliştirilmiş sütunlandırılmış kil numunelerinin ürün kodlama sistemi aşağıdaki Çizelge 3.4’de verilmiştir.

3.4.3. Üretim parametreleri

i) *Bakır /(alüminyum+bakır) atomik yüzdesi*

Bakır /(alüminyum+bakır) atomik yüzdesinin Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil kalitesi üzerine etkisini belirlemek amacıyla katman ayırıcı çözelti hazırlanırken Baz/Metal oranı 2,0 olan bakır/(alüminyum+bakır) atomik yüzdesi %5 ve %10 alınarak, iki ayrı çözelti hazırlanmıştır. Katalitik özellikleri üretim aşamasında geliştirilen sütunlandırılmış kil üretim basamakları uygulanarak farklı atomik yüzdelere sahip sütunlandırılmış kil katalizörler elde edilmiş ve gerekli karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür.

ii) *Kalsinasyon sıcaklığı*

Kalsinasyon sıcaklığının, Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil kalitesi üzerine etkisini belirlemek amacıyla, katalitik özellikleri üretim aşamasında geliştirilen sütunlandırılmış kil üretim yöntemi uygulanarak Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil katalizörler elde edilmiş ve ürünler 300⁰C, 500⁰C, 700⁰C ler de kalsine edilmiştir. Gerekli karakterizasyon çalışmaları farklı sıcaklıklarda kalsine edilen numunelerle gerçekleştirilmiştir.

iii) *Sulu /kuru metod kullanılarak üretim*

Kalsinasyon sıcaklığının, Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil kalitesi üzerine etkisini belirlemek amacıyla katalitik özellikleri üretim aşamasında geliştirilen sütunlandırılmış kil üretim işlem basamaklarının iki farklı metodu uygulanarak Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil katalizörler elde edilmiş ve ürünler 300⁰C, 500⁰C, 700⁰C ler de kalsine edilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarıyla numunelerin yapısal özellikleri ile

ilgili bilgi elde edilmiştir.

Çizelge 3.4. Ürün kodlama sistemi

Kodlama (Aktif metal, üretim şekli, sütunlandırılmış kil çeşidi/ baz/metal oranı, bileşik üretim killer için atomik yüzde, kuru/sulu yöntem)	Açıklaması
HB	Hançılı Beyaz bentonit
Al-SK(B/M2)	B/M oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil
Ag-Al-SK(B/M2)	B/M oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kile gümüş emdirilmiş
Cu-Al-SK(B/M2)	B/M oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kile bakır emdirilmiş
Al-SK(B/M2,5)	B/M oranı 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kil
Ag-Al-SK(B/M2,5)	B/M oranı 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kile gümüş emdirilmiş
Cu-Al-SK(B/M2,5)	B/M oranı 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kile bakır emdirilmiş
Cu/Al-SK(B/M2)(AY10) <u>SY</u>	Bakır ve alüminyum katman ayırıcılar beraber kullanılarak B/M oranı 2,0, bakır/(bakır+alüminyum) atomik yüzdesi 10 olan, sulu yönteme göre üretilmiş Cu/Al-sütunlandırılmış kil
Cu/Al-SK(B/M2)(AY10) <u>KY</u>	Bakır ve alüminyum katman ayırıcılar beraber kullanılarak B/M oranı 2,0, bakır/(bakır+alüminyum) atomik yüzdesi 10 olan, kuru yönteme göre üretilmiş Cu/Al-sütunlandırılmış kil
Cu/Al-SK(B/M2)(AY5) <u>SY</u>	Bakır ve alüminyum katman ayırıcılar beraber kullanılarak B/M oranı 2,0, bakır/(bakır+alüminyum) atomik yüzdesi 5 olan, sulu yönteme göre üretilmiş Cu/Al-sütunlandırılmış kil
Cu/Al-SK(B/M2)(AY5) <u>KY</u>	Bakır ve alüminyum katman ayırıcılar beraber kullanılarak B/M oranı 2,0, bakır/(bakır+alüminyum) atomik yüzdesi 5 olan, kuru yönteme göre üretilmiş Cu/Al-sütunlandırılmış kil

B/M2 = Baz/Metal = 2,0

B/M2,5 = Baz/Metal = 2,5

AY10 = Bakır/(bakır+alüminyum) atomik yüzde =10

AY5 = Bakır/(bakır+alüminyum) atomik yüzde =5

SY = sulu yöntem

KY = kuru yöntem

3.5. Ürünlerin Karakterizasyonu

Gerek katalizör desteği üzerine emdirilmiş malzeme ve gerekse katalitik özelliklere sahip sütunlandırılmış kil üretiminde, yüksek yüzey alan değerleri, homojen gözenek

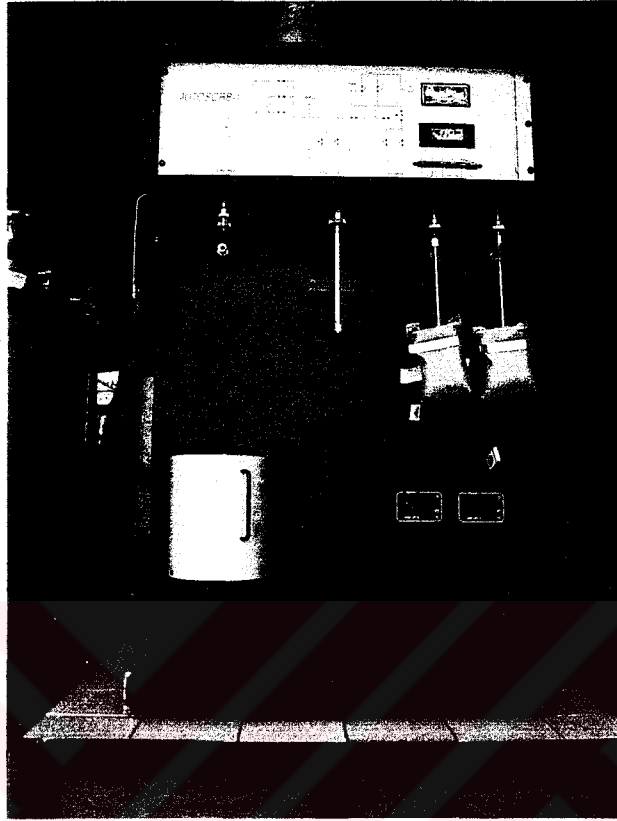
yapısı ve ayrıca yapı kararlılığının yüksek sıcaklıklarda korunması gerekmektedir. Özellikle emdirme yöntemi ile üretilen katalizörlerde katalitik merkezlerin yüzeyde homojen dağılımının sağlandığının gözlenmesi de önemlidir. Hedeflere ulaşıp ulaşılamadığını anlamak için, gözenek yapısı hakkında detaylı bilgi edinilmesi gerekmektedir. Elde edilen ürünlerin yapı özelliklerinin belirlenmesi için takip eden bölümlerde verilen karakterizasyon çalışmaları yürütülmüş ve gerekli veriler elde edilmiştir.

3.5.1. X-ışını kırınım desenleri

Kil örneklerinin yapısı ve katmanlar arası uzaklığı hakkında bilgi edinmek için “Philips PW 1840” cihazı kullanılarak 2θ (yansıma açısı) = 4° - 70° aralığında X-ışını kırınım desenleri (Şekil 4.1-2.) numuneler için elde edilmiştir. Düşük yansıma açılarından başlayan ($2\theta = 2^\circ$ - 70° aralığında) pikler elde etmek için “3710 Model XRD Model X-Ray Diffractometre” cihazı ile yapılan ölçümler Şekil 4.3.’de verilmiştir. X-ışını kırınım cihazının çalışma prensibi ve elde edilen kırınım desenlerinin yorumlanması için gerekli ASTM çizelgeleri (50) Ek-2’de verilmiştir.

3.5.2. Azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi

Numunelerin, azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi “Quantochrome Autosorp 1 C” cihazı (Resim 3.2.) yardımıyla belirlenmiştir. BET, Langmuir yüzey alanları azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi $0,05 < P/P_0 < 0,30$ aralığındaki adsorblanan azot hacim değerlerinden, tek nokta BET yüzey alan değerleri, $P/P_0 = 0,30$ daki adsorblanan hacim değerinden, dış yüzey alan değeri, adsorblanan sıvı hacmine karşılık “de Boer” denkleminde hesaplanan kalınlık ($V-t$) grafiğinden elde edilmiştir. Toplam gözenek hacmi, (V_{toplam}) $P/P_0 = 0,99$ değerindeki, mikro gözenek ve mezogözenek toplam hacmi, ($V_{mezo+mikro}$) $P/P_0 = 0,96$ değerindeki desorbsiyon verisinden, mikro gözenek hacmi, (V_{mikro}) $V-t$ grafiğinden elde edilmiştir. Mikro ve mezogözenek dağılımları BJH ve HK yöntemi ile ortalama gözenek çapı silindirik tek gözenek varsayımı ile azot



(A)



(B)

Resim 3.2. Autosorp 1 C cihazının A) Önden görünüşü B)Yandan görünüşü

desorbsiyon verilerinden belirlenmiştir. Azot adsorbsiyon/desorbsiyon verilerinin kullanımı ile yapı özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan yöntemler hakkında detaylı bilgi Ek-3’de verilmiştir.

3.5.3. SEM fotoğrafları

Katalizörün yapısı ile ilgili incelemeler için taramalı elektron mikroskobuna “JEOL JEM 1200.E.X Model SEM” başvurulmuştur. Ek-4’te SEM ile ilgili bilgi verilmiştir.

3.5.4. FTIR spektrumları

Gerek katalizör desteği üzerine emdirilmiş malzeme ve gerekse katalitik özelliklere sahip sütunlandırılmış kil üretiminde, yüksek yüzey asitliği değeri önemli bir parametredir. Katalizörün yüzey asitliği ile ilgili bilgi almak için, “Mattson 1000 FTIR spektrometre” cihazına başvurulmuştur. Katalitik aktif merkezlerin yapı içerisinde dağılımı hakkında bilgi almak için, orjinal kil numunesi ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş olan Al-sütunlandırılmış killerin ve Ag veya Cu-emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil numunelerinin ve Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil numunelerinin FTIR spektrumları, oda sıcaklığında piridin adsorplandıktan sonra oda sıcaklığında desorplanmış ve 150⁰C’de 3 saat desorplanmış aynı numunelerin FTIR spektrumları, elde edilmiştir. Piridin adsorbsiyonu, oda sıcaklığında, 1 hafta numuneler piridin buharında bırakılarak gerçekleştirilmiştir. 1 mg numune/100 mg KBr oranında hazırlanan peletler yardımıyla numunelerin 200-4000 cm⁻¹ dalga sayıları aralığında verdikleri absorbans/geçirgenlik pikleri izlenmiştir.

3.5.5. Sıcaklık programlı indirgeme (TPR) çalışmaları

Sıcaklık programlı indirgeme (Temperature Programmed Reduction, TPR) deneyleri ile bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil örneklerinin, Cu-Al-SK’ların hidrojen indirgeme sıcaklıkları bulunmuş ve katalizörlere emdirilen bakırın çeşidi ile ilgili

bilgi alınmıştır. Çalışmalarda “Quantachrome Chembet 3000” cihazı kullanılmıştır. 40 mL/dak He akışı altında yarım saat 400°C de ısıtılan katalizör, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, indirgeme 30°C den 700°C ye 27 mL/dak %5 H₂/N₂ akışında 5°C/dak-15°C/dak ısıtma hızı aralığında gerçekleştirilmiştir. Yang ve ark. (12)’nin çalışmasında yer alan hidrojen indirgeme deney şartları (gazların akış hızları ve süreleri) takip edilmiştir. Katalitik aktivitenin belirlenmesi için deneyler verilen ısıtma hızları aralığında yürütülerek hidrojen indirgeme sıcaklıkları gözlenmiş ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Sıcaklık programlı indirgeme deneyleri ve deney verilerinin yorumlanması ile ilgili detaylı bilgi Ek-5’de verilmiştir.

3.5.6. Sabit sıcaklıkta amonyak adsorbsiyon çalışmaları

Sabit sıcaklıkta amonyak adsorbsiyon çalışması, sütunlandırılmış kil örneklerinde bulunan aktif merkezlerin miktarının (yüzey alanının) belirlenmesi için yapılmıştır. Üretilen katalizörlerin amonyak adsorbsiyon grafiklerini elde edebilmek için “Quantachrome Autosorp 1C” cihazı kullanılmıştır. Analizden önce yüzeyin temizlenip kararlı hale getirilmesi, önce helyum sonra hidrojen gazı akışı altında numunenin yüksek sıcaklıklara çıkarılması ile sağlanmıştır. 40 mL/dak He akışı altında bir saat 500°C de bırakılan numune, 25°C ye soğutulduktan sonra yeniden fırın sıcaklığı 500°C ye çıkarılıp 2 saat 25 mL/dak akış hızına sahip hidrojen gazı, yarım saat helyum gazı numuneden geçirilmiştir. İstenilen adsorbsiyon sıcaklığına numune soğutulup, yarım saat 25 mL/dak akışındaki amonyak, 1 saat 40 mL/dak akış hızına sahip helyum numune üzerinden geçirildikten sonra yeniden cihazın analiz süresince kullanması için amonyak gazı kullanıma hazır halde bırakılmıştır. Kimyasal olarak adsorplanacak amonyak gazı analiz süresince sabit sıcaklıkta cihaz tarafından numuneye gönderilip, dengedeki basınç değerlerine karşılık adsorplanan hacimlerin oluşturduğu izotermeler elde edilmiştir. Bu şekilde fiziksel ve kimyasal olarak adsorblanan amonyak miktarı belirlenmiştir. İzotermeler ve analize alınacak numunelerin ön işlem basamakları ile ilgili detaylı bilgi Ek-6’da verilmiştir.

3.6. Ürünlerin Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi

Sütunlandırılmış kil yapıları katalizörlerin katalitik özellikleri karbonmonoksit oksidasyon reaksiyonu ile test edilmiştir. Katalizör olarak B/M oranı 2,0 ve 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kil örneklerine gümüş ve bakır emdirilmiş katalizörler ve B/M oranı 2,0 olan alüminyum ve bakır bileşik katman ayırıcı ile sulu metoda göre hazırlanan %10 bakır atomik oranına sahip sütunlandırılmış kil yapıları katalizörler kullanılmıştır.

Katalitik aktivite deneyleri, laboratuvarımızda mevcut Güldür ve Balıkçı tarafından “Gümüş bazlı kompozit oksitler üzerinde seçici CO oksidasyonu” (46) çalışmasının yapıldığı deney sisteminde (Şekil 3.3.) aynı çalışma yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gaz akışı, çelik borular yardımıyla akış hızlarının ayarlanacağı rotametreler ve iğne vanalar üzerinden reaktöre gönderilmiştir. Reaksiyon çıkış gazlarının analizi için Gow-Mac Seri 350 termal iletkenlik dedektörlü (termal conductivity detector, TCD), kolonu carposphere ile doldurulmuş gaz kromatografi kullanılmaktadır. Gaz kromatografin çalışma prensibi Ek-7’de verilmiştir. Rotametrelerin kalibrasyonu rotametrelerin gaz çıkışına bağlanan sabun akış ölçerler ile yapılmıştır. Beslemenin gaz kromatografında analizini yapmak için üç yollu vananın anahtarı gaz kromatografına giden akım tarafına çevrilir. Besleme gaz akımını reaktöre göndermek için üç yollu vananın anahtarı reaktöre giden akım tarafına çevrilir. Reaktör olarak iç çapı 5 mm olan 30 cm uzunluğunda quartz cam boru kullanılmaktadır. Quartz cam içinde katalizör (~50 mg), 7-10 mm uzunlukta cam yünü ile desteklenmektedir. Aktivite deneyleri sıcaklığa bağlı olarak yapılmıştır. Dolayısıyla sistemin reaktör kısmı olan quartz cam boru, sıcaklığı kontrol edebilen dikey fırın içine yerleştirilmiştir. Fırın sıcaklığını kontrol etmek amacıyla fırın, “Cole Parmer Digi-Sense R/S” sıcaklık kontrol cihazına bağlanmıştır. Reaktör içine üstten yerleştirilen termocift yardımı ile fırının sıcaklık artışı ya da azalışı ölçülmüştür. Bu sıcaklık kontrol cihazı ile istenilen sıcaklık seviyesine istenilen sıcaklık akış hızı ile çıkılabilmekte ya da değişik şekillerde sıcaklık programlamaları yapılabilmektedir.

Reaktörden çıkan ürün bileşimi gaz kromatografina gönderilmiş, analiz sonuçları gaz kromatografa bağlanmış “ABB SE120 Recorder” ile okunmuştur.

Aktivite deneylerinde hidrojenle indirgeme için %5 H₂ içeren N₂, %100 He, CO oksidasyon reaksiyonu için %2 CO içeren He, %100 N₂ ve %100 O₂ gazlarını içeren tüpler kullanılmıştır. Karbonmonoksit, azot, hidrojen ve helyum gazlarının hızlarını ayarlamak için kütle akış hızı ölçer, oksijen gazı için rotametre kullanılmıştır. Giriş gazları 0,01 CO; 0,21 O₂; 0,49 He ve 0,29 N₂ bileşiminde 25 mL/dak akış hızında diferansiyel reaktöre beslenmiştir.

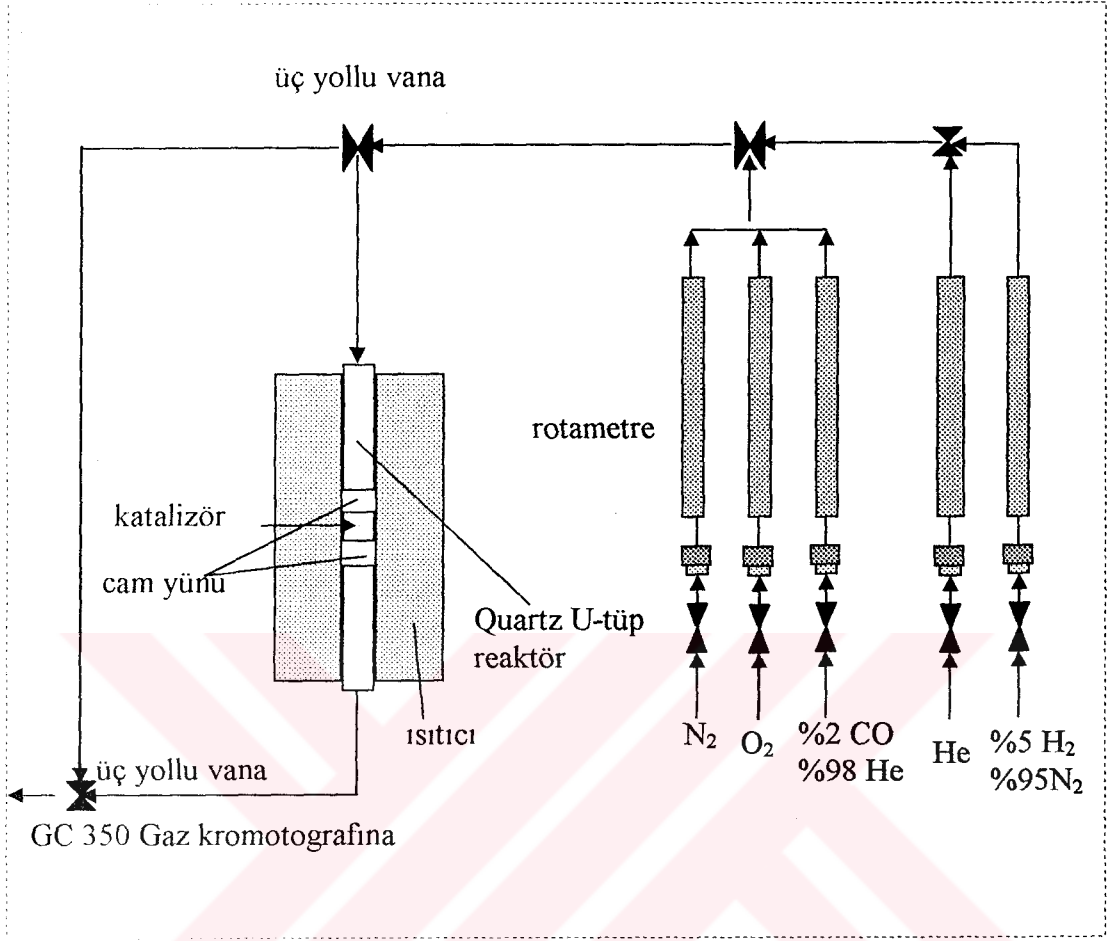
Karbonmonoksit oksidasyonu için numuneler, 1 gece etüvde 110°C de bekletildikten sonra hidrojenle indirgenmeden ya da indirgendikten sonra iki farklı şekilde ön işleme tabi tutulup CO oksidasyon reaksiyonu yürütülmüştür.

Cam yünü arasına yerleştirilmiş katalizör, hidrojenle indirgenme işlemi için;

(a) 40 mL/dak helyum akışı altında 400°C’de 30 dakika bekletildikten sonra 30°C’ye soğutuldu.

(b) % 5 H₂/N₂ gaz akışı 27 mL/dak’ya ayarlanıp 30°C’den, 10°C/dak ısıtma hızı ile 500°C’ye kadar fırın ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 30 dakika süresince % 5 H₂/N₂ daha sonra 30 dakika He geçirildi ve fırın 30°C’ye He akışı altında soğutuldu.

Hidrojenle indirgenmiş ya da indirgenmemiş numuneler kullanılarak yukarıda akış hızı ve kompozisyonu belirtilen besleme akımı ile CO oksidasyon reaksiyonu yürütülmüştür. Gaz kromatografi ölçüm için hazır hale gelince (detektör sıcaklığı 125°C’ye kolon sıcaklığı 60°C’ye geldiğinde), katalizör yatağı oda sıcaklığından gümüş emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil örnekleri için 300°C’ye kadar bakırlı örnekler için 500°C’ye kadar 2^o/dak ısıtma hızında yükseltildi. CO dönüşüm değerleri eşit sıcaklık aralıklarında reaktör çıkışından GC’ye gaz akışı gönderilerek elde edilmiştir (CO dönüşüm değerleri için örnek hesaplama Ek-7’de verilmiştir).

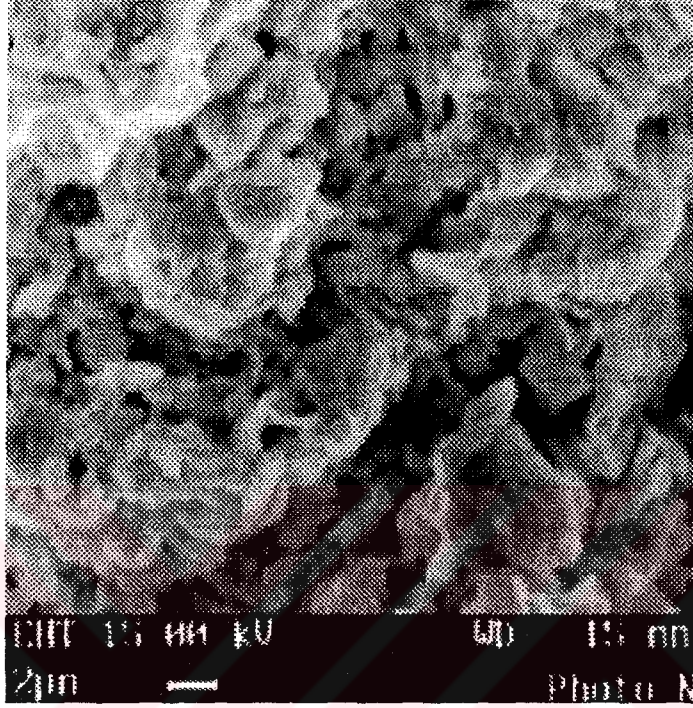


Şekil 3.3. CO oksidasyon reaksiyonu deney sisteminin şematik diyagramı (46)

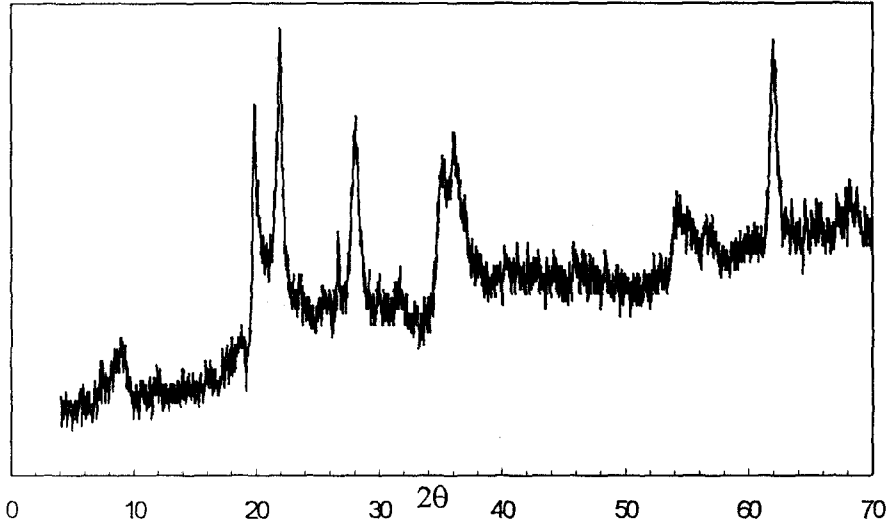
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kil Örneğinin Ön Karakterizasyonu

Bu çalışmada Hançılı yöresinden sağlanan Hançılı Beyaz (HB) kil örneği kullanılmıştır. Kil örneğinin kimyasal analizi incelendiği zaman (Bkz. Çizelge 3.1), Al_2O_3 içeriğinin %17'nin üzerinde, CaO içeriğinin % 0,36, Na_2O içeriğinin %2,09, Fe_2O_3 içeriğinin %2,64 olduğu görülmektedir. Kil örneğinin SiO_2 içeriğinin %74,08 ile, smektit kil örneklerinin sahip olduğu SiO_2 içeriğinden (%42-55) yüksek olması, kil örneğindeki safsızlığı göstermektedir. Şekil 4.1'de kil örneğinin X-ışını kırınım deseni ve SEM fotoğrafı verilmiştir. HB kil örneğinin yansıma açıları $6,49^{\circ}$, $19,85^{\circ}$, $26,67^{\circ}$, $27,59^{\circ}$ ve $30,59^{\circ}$ da yer almaktadır (Ek-2, Çizelge E2). X-ışını kırınım deseninde, yansıma açısı $26,5^{\circ}$ 'daki pikin varlığı quartz safsızlığı olduğunu göstermektedir. Montmorillonit kil örneğinin belirleyici piklerinden biri de $26,6^{\circ}$ civarında yer almaktadır. X-ışını kırınım deseninde, bu açıda gözlenen yüksek şiddetteki pik kuvars ve montmorillonitten kaynaklanmaktadır. X-ışını kırınım desenindeki yansıma açısı 21° ve 28° dolaylarındaki piklerin varlığı feldspat safsızlığını da göstermektedir. $300^{\circ}C$ de kalsine edilen kil örneğinin 001 düzleminin verdiği yansıma açısı, $8,8^{\circ}$ de görülmüştür. Bu yansıma açısından Bragg yasasına göre hesaplanan d_{001} değeri 0,987 nm olarak bulunmuştur. Tomul (2) tarafından yapılan çalışma ile aynı sonuç elde edilmiştir. Ek-2'de X-ışını kırınım desenleri ve katmanlar arası uzaklığı belirlemek için detaylı bilgi verilmiştir. Katmanlar arası uzaklık değeri ile tek katman genişliğinin toplamı d_{001} değeri olarak tanımlanmaktadır. SiOSi katmanının kalınlığı 0,96 nm olarak verilmiştir (12). Kil örneğinin ortam sıcaklığındaki d_{001} değeri ($2\theta = 7,04^{\circ}$) 1,254 nm olarak verilmiştir (2). Kil numunesinin, ortam ve $300^{\circ}C$ sıcaklıkta kalsine edildikten sonra katmanlar arası uzaklık değerleri incelendiğinde $300^{\circ}C$ sıcaklıkta kalsine edilmiş numunenin d_{001} değerinin düştüğü görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda kil yaprakçıkları arasında bulunan suyun büyük kısmının $300^{\circ}C$ sıcaklığa kadar yapıyı terketmesi ile katman aralığı değerinde azalma olmaktadır. $300^{\circ}C$ de kalsine edilen



(A)



(B)

Şekil 4.1. Doğal kil örneğinin oda sıcaklığında (A) SEM fotoğrafı
(B) X-Işını kırınım deseni

kil örneğinin hk iki boyutlu düzleminin verdiği yansıma açıları $19,6^0$ ve 35^0 de görülmektedir. Kil katmanlarının gelişigüzel dizilimlerinden hk nın iki boyutlu kırınimleri ortaya çıkmıştır. 20'nin $19,6^0$ olduğu yansıma açısındaki kırınım (02) ve (11) hk indislerin toplamı, 35^0 deki (13) ve (20) hk indislerinin toplamını göstermektedir (12). Kristal yapıları ile ilgili bilgi Ek-2'de verilmiştir.

300^0C de kalsine edilen kil örneğinin, tek nokta yöntemi prensibi ile BET yüzey alanı $56,8 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Kil örneğinin SEM fotoğrafı incelendiğinde parçacıkların birbiri ile oldukça sıkı bir şekilde paketlenmiş olduğu görülmektedir. (Şekil 4.1.).

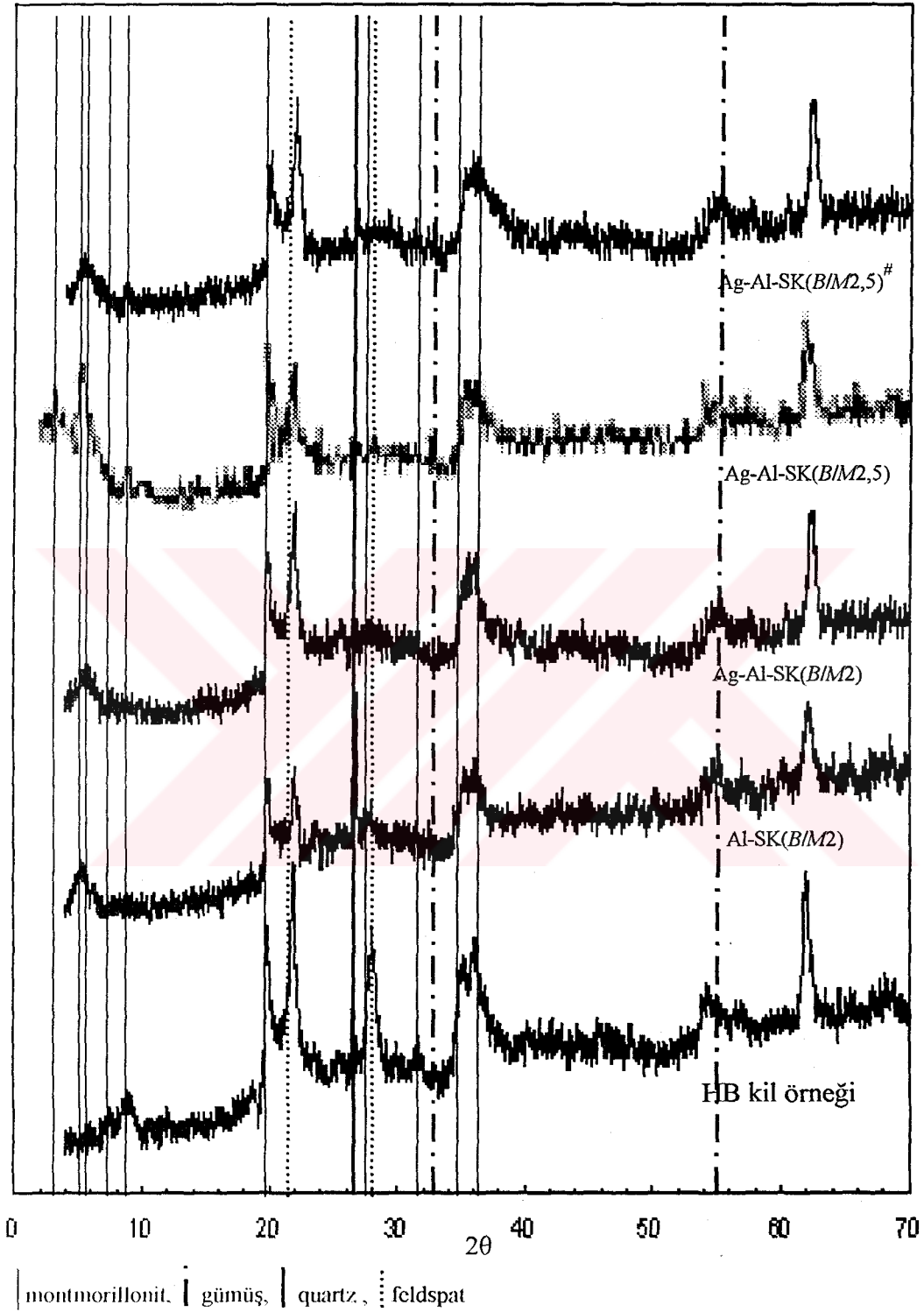
4.2. Üretim Şartlarının İki Farklı Yöntemle Üretilen Al-sütunlandırılmış kil Numuneleri Üzerine Etkileri

Gerek katalizör desteği üzerine emdirilmiş malzeme gerekse katalitik özelliklere sahip sütunlandırılmış kil üretiminde ürünlerde aktif merkezlerin yeterli miktarda ve homojen olarak yerleştirilmiş olmasına ilave olarak yüksek yüzey alan değeri, homojen gözenek yapısı ve yapı kararlılığının yüksek sıcaklıklarda korunması istenilen özelliklerdir. Al-sütunlandırılmış kil üretimi, Tomul (2) tarafından öngörülen üretim reçetesinden faydalanılarak belirlenmiştir. HB kil numunesi ve katman ayırıcı olarak Bölüm 3.3.1'de açıklanan yöntemle göre hazırlanan alüminyum metal kompleksi kullanılarak Al-sütunlandırılmış kil üretimi gerçekleştirilmiştir. Ag veya Cu metalinin yapıya alınmasında, Yang ve ark., (12) tarafından öngörülen yöntemden faydalanılmıştır (Bölüm 3.3). Katalitik özellikleri üretim aşamasında geliştirilmiş ürünün işlem basamakları Barrault ve ark., (30) tarafından öngörülen üretim reçetesinden faydalanılarak belirlenmiştir. Katman ayırıcı olarak bakır alüminyum metal kompleksleri bir arada kullanılmıştır (Bölüm 3.4). Ürün kalitesi üzerine, Ca ön doyurma işlemi, baz/metal oranı, kalsinasyon sıcaklığı, metal emdirme işlemi, bakır/(bakır+alüminyum) atomik oranı, kuru ve sulu metod gibi parametrelerin ürün kalitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Ürünlerin karakterizasyon çalışmalarının sonuçları aşağıdaki bölümlerde özetlenmektedir.

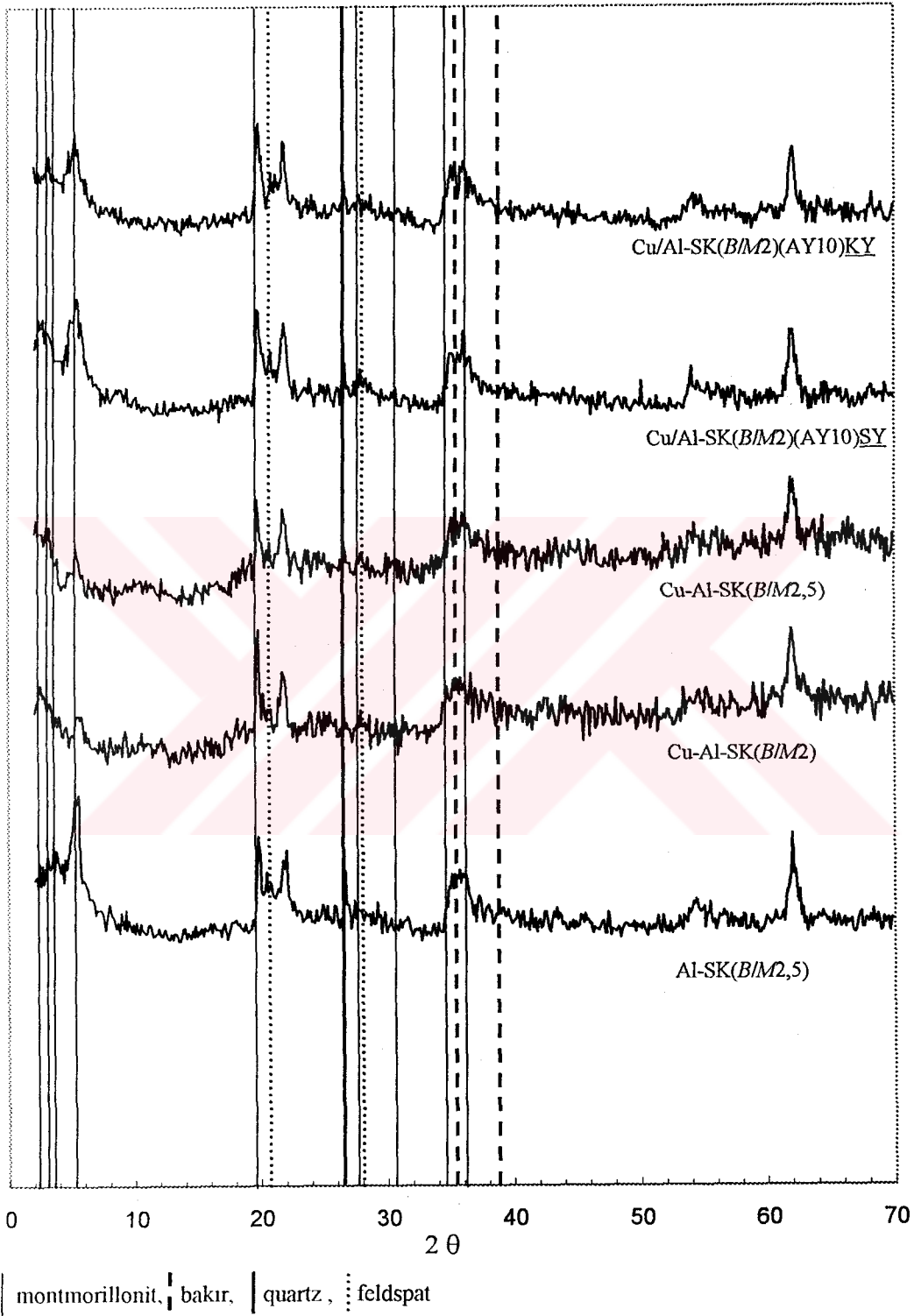
4.2.1. X-ışını kırınım desenleri

Üretim aşamasından sonra 300°C sıcaklıkta kalsine edilen Al-sütunlandırılmış kil (Al-SK) ve Ag emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil (Ag-Al-SK) örneklerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.2’de, 300°C sıcaklıkta kalsine edilen Al-sütunlandırılmış kil (Al-SK) ve bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil örnekleri (Cu-Al-SK) ile üretim aşamasında katalitik özellikleri geliştirilen Al ve Cu karışımı katman ayırıcı ile hazırlanmış sütunlandırılmış kil katalizörlerin (Cu/Al-SK) X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.3’de verilmiştir. Sütunlandırılmış kil üretimi ile HB kil örneğinin orijinal pik şiddetlerinde azalma görülmüştür. Baz/metal oranı 2,0 olan katman ayırıcı ile üretilen Al-sütunlandırılmış kil örneklerindeki ilk pikin yansıma açısının, HB kil örneğinin ilk pikinin yansıma açısına göre daha küçük değerler aldığı, baz/metal oranı 2,5 olan katman ayırıcı ile üretilen Al-sütunlandırılmış kil örneğinin ilk pikinin yansıma açısının bütün numuneler içinde en küçük değeri aldığı X-ışını kırınım desenlerinden görülmektedir. Etkileşim basamağından sonra d_{001} piki d_{001} değerinin artmasına bağlı olarak, daha düşük 2θ değerlerine kaymıştır. Baz/metal oranı 2,0 ve 2,5 olan Al sütunlandırılmış kil örneği için 2θ değerleri sırasıyla $4,82^\circ$ ve $4,65^\circ$ olarak elde edilmiştir. Bu yansıma açısı değerlerinden bulunan d_{001} değerleri B/M oranı 2,0 ve 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kil örnekleri (Al-SK(B/M2,0) ve Al-SK(B/M2,5)) için sırasıyla 1,830 nm ve 1,898 nm’dir. Elde edilen değerlerin, Tomul’un (2) çalışma sonuçları ile tutarlı olduğu görülmektedir. Yang’ın çalışmasında 300°C de kalsine edilmiş B/M oranı 2,0 olan Al-SK için d_{001} değeri 1,783 nm olarak bulunmuştur (12). Baz/metal oranı arttıkça katman ayırıcı eleman etrafında oluşan OH gruplarının artmasına bağlı olarak d_{001} değerleri artış göstermiştir.

Ag ve Cu emdirilmiş sütunlandırılmış kil katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri



Şekil 4.2. HB kil örneği ve değişik baz/metal oranlarında üretilen Al-sütunlandırılmış kil ve gümüş emdirmeli Al-sütunlandırılmış kil katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri (# - Ca ön doyurmasız)



Şekil 4.3. Değişik baz/metal oranlarında üretilen bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil katalizörlerin ve Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri

incelendiğinde CuO'nun $35,55^\circ$ ve $38,92^\circ$, Ag_2O 'nın $32,7^\circ$ ve $54,79^\circ$ (Ek-2, Çizelge E3,E4) yansıma açılarında verdiği pikler, emdirme işlemi ile yapıya katalitik bölgelerin yerleştirilmiş olduğunu ve metallerin oksit formunda bulunduğunu göstermektedir. Emdirme işlemi ile gram kil için yapıya alınan bakır miktarı, "ATI UNICAM AA 929" atomik absorpsiyon cihazı ile belirlenmiştir (Ek-1). Cu-Al-SK(B/M2,0) kütlece %47 bakır içerirken, Cu-Al-SK(B/M2,5)'un kütlece %49 bakır ihtiva ettiği belirlenmiştir (7,4 mmol bakır/1 gCu-Al-SK(B/M2,0) ve 7,7 mmol bakır/1 g Cu-Al-SK(B/M2,5)). Metal emdirme işlemi ile X-ışını kırınım desenlerinden elde edilmiş metal emdirme bölgelerindeki pik şiddetlerinde değişim gözlenmemiştir. Cu veya Ag emdirme işlemi ile Al-sütunlandırılmış kilin d_{001} değerinde azalma meydana gelmiştir. B/M oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kilin, Al-SK(B/M2,0) d_{001} değeri 1,830 nm değerinden Cu ve Ag emdirmesi ile sırasıyla 1,520 nm ve 1,528 nm değerlerine düşüş göstermiştir. Aynı şekilde B/M oranı 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kilin, Al-SK(B/M2,5) d_{001} değerinin 1,898 nm'den Cu ve Ag emdirmesi ile sırasıyla 1,585 nm ve 1,657 nm değerlerine düşmüş olduğu gözlenmiştir. Emdirme ile yapıya alınan metal kil katmanına yerleşerek katmanlar arası uzaklık/ d_{001} değerinin azalmasına yol açmıştır. Bakır emdirme ile gözlenen daralma miktarı, B/M oranı 2,0 ve 2,5 olan Al-SK'lar için aynı olarak hesaplanmıştır ($\sim 0,310$ nm). Al-SK(B/M2,0) ve Al-SK(B/M2,5) için sırası ile gram kil başına 0,891g ve 0,961g olarak yapıya alınan bakır miktarının d_{001} değerinde $\sim 0,310$ nm azalmaya neden olduğu görülmüştür. Gümüş emdirme ile gözlenen daralma miktarı Al-SK(B/M2) de 0,302 nm olarak, Al-SK(B/M2,5) da 0,241 nm olarak hesaplanmıştır. Gümüş emdirme ile daralmanın B/M oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kilde B/M oranı 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kile göre daha fazla olduğu görülmektedir. Bakır emdirme ile gözlenen daralma gümüş emdirme ile gözlenen daralmadan daha fazla olmuştur (Çizelge 4.1).

Şekil 4.2.'de gümüş emdirilmiş sütunlandırılmış kil örnekleri için d_{001} pik şiddetleri incelendiğinde baz/metal oranı 2,0 olan gümüş emdirilmiş Al-SK'ya göre baz/metal oranı 2,5 olan gümüş emdirilmiş Al-SK'nın d_{001} pik şiddeti daha yüksek olarak gözlenmektedir. Şekil 4.3'de bakır emdirme işlemi sonrası d_{001} pik şiddetinin Al-

sütunlandırılmış kil örneğine göre azalmış olduğu gözlenmiş, karışık sütunlandırılmış Cu/Al-SK kil örneklerinin ise d_{001} pik şiddetlerinin bakır emdirilmiş Al-SK'ların d_{001} pik şiddetlerinden daha yüksek ve Al-sütunlandırılmış kil örneğinin d_{001} pik şiddetine yakın olduğu görülmektedir (Şekil 4.3.).

Çizelge 4.1. Değişik üretim şartlarında üretilen Al-sütunlandırılmış kil örneklerinin Bragg yasasına göre hesaplanan d_{001} değerleri

Ürün Kodu (Aktif metal üretim şekli, sütunlandırılmış kil çeşidi/ baz/metal oranı, bileşik üretim kiler için atomik yüzde, kuru/sulu yöntem)	Al-SK(B/M2)	Ag-Al-SK(B/M2)	Cu-Al-SK(B/M2)	Al-SK(B/M2,5)	Ag-Al-SK(B/M2,5)	Cu-Al-SK(B/M2,5)	Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)SY	Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)KY
d_{001} (300°C), nm	1,830	1,528	1,520	1,898	1,657	1,585	1,625	1,620

Bakır atomik yüzdesi 10 olan sulu metoda göre hazırlanmış Cu/Al-karışık SK örneğinin d_{001} değeri 1,625 nm, kuru metoda göre hazırlanmış aynı numunenin d_{001} değeri 1,620 nm, birbirine yakın değerler olarak bulunmuştur. Barrault ve ark.'nın çalışmasında sulu metoda göre üretilmiş Cu/Al-karışık SK örneğinin d_{001} değeri 1,72 nm ve kuru metoda göre hazırlanmış aynı numunenin d_{001} değeri 1,7 nm olarak bulunmuştur (30). Üretim aşamasında katalitik özellikleri geliştirilerek hazırlanmış olan Cu/Al-karışık SK katalizörlerin d_{001} değerleri Al-SK örneklerinin d_{001} değerlerinden daha düşük olarak gözlenmektedir. Cu/Al-karışık SK örneklerinin d_{001} değerlerinin, emdirme yöntemiyle elde edilmiş Cu-Al-SK ve Ag-Al-SK örneklerinin sahip oldukları d_{001} değerleri arasında oldukları (~1,620 nm) Çizelge 4.1.'de görülmektedir.

Emdirme yöntemi ile elde edilmiş (Cu-Al-SK ve Ag-Al-SK) ve katalitik özellikleri üretim aşamasında geliştirilmiş (Cu/Al-SK) örneklerinin X-ışını kırınım desenleri düşük 2θ açısından (2°) başlatılarak Şekil 4.3.'de verilmiştir. Şekil 4.2'de Ag-Al-SK(B/M2,5)'un 3° yansıma açısında küçük şiddetli pik verdiği (30,812 Å d_{001} değeri)

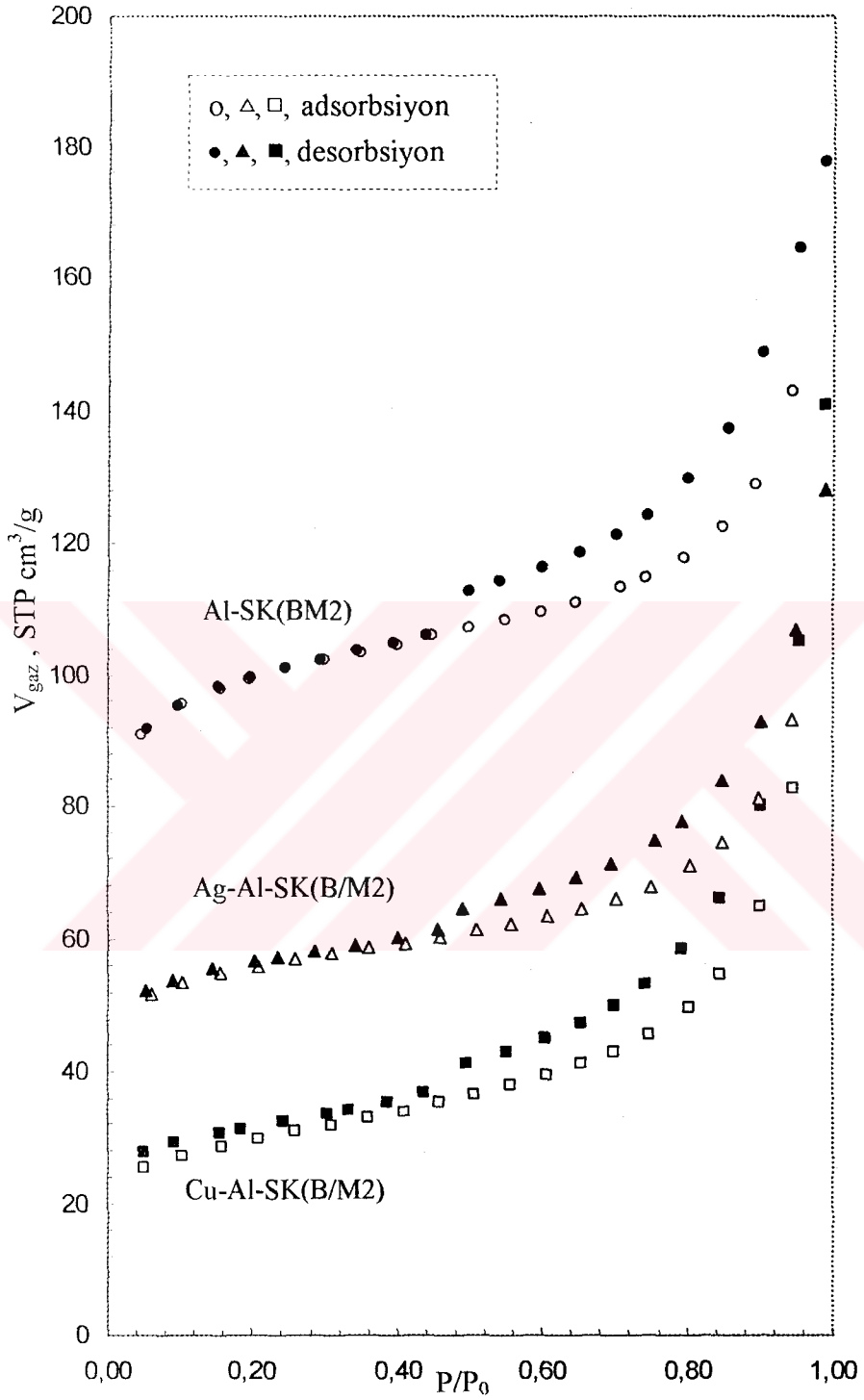
gözlenmektedir. Benzer şekilde Şekil 4.3'de Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)SY'nin 3^0 de Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)KY'nin $3,3^0$ de Cu-Al-SK(B/M2,5)'un 4^0 de ve Cu-Al-SK(B/M2,0)'nin $3,8^0$ deki yansıma açılarında küçük şiddetli pikler verdikleri gözlenmektedir (sırası ile 3,08, 2,68, 2,21 ve 2,32 nm d_{001} değerleri). BJH gözenek çapları aynı numunelerin sırası ile 3,76, 3,79, 3,79 ve 3,76 nm olarak elde edilmiştir (Çizelge 4.2.). X-ışını kırınım desenlerinde 4^0 nin altındaki yansıma açılarında gözlenen piklerin şiddetleri çok küçük olduğu için d_{001} değerleri, yansıma açısı 5^0 civarındaki yüksek şiddetli pikler dikkate alınarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.1.). Düşük yansıma açısından başlayan kırınım desenleri emdirme veya bileşik üretim ile katmanlar arası mesafede artış olmadığını göstermiştir.

4.2.2. Azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi

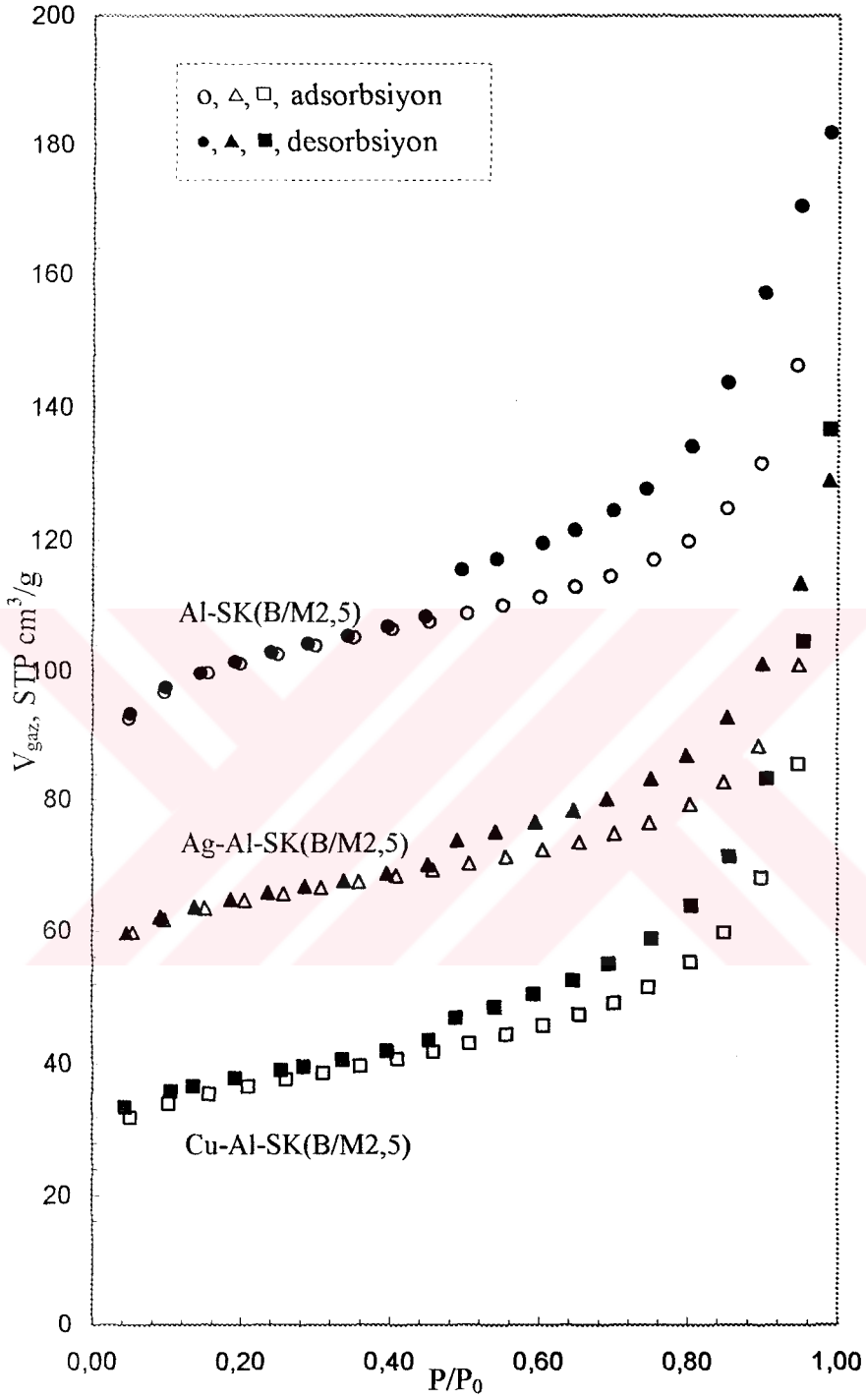
300^0C de kalsine edilen Al-sütunlandırılmış kil ve bakır ve gümüş emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil katalizörlerin sıvı azot sıcaklığındaki azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi Şekil 4.4-4.5'de verilmiştir. Baz/metal oranı 2,0 olarak üretilen Al-SK ve Ag ve Cu emdirilmiş Al-SK'ların 500 ve 700^0C sıcaklıkta kalsine edildikten sonra sıvı azot sıcaklığında elde edilen azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi Şekil 4.6-4.8'de baz/metal oranı 2,5 olan örnekler için ise Şekil 4.9-4.11'de verilmiştir. Bakır ve alüminyum katman ayırıcılarla hazırlanmış Cu/Al karışık sütunlandırılmış kil örneklerinin sıvı azot sıcaklığındaki azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi Şekil 4.12-4.15'de verilmiştir.

İzoterm davranışları :

Elde edilen ürünlerin azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi, şekil olarak BDDT sınıflandırılması içinde IV. tipe giren izoterme benzerdir (Ek-3 Şekil E.2) (51, 52). Bu da yapısında mezogözenekleri içeren, mikrogözenekli katıların verdiği azot adsorbsiyon izotermidir. İzotermiye de görüldüğü gibi yüksek kısmi basınçlarda kil parçacıklarının yapısıyla ilgili olarak mezogözeneklerin varlığından dolayı



Şekil 4.4. Değişik metallerle emdirilen 300⁰C de kalsine edilen Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M=2,0) sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi



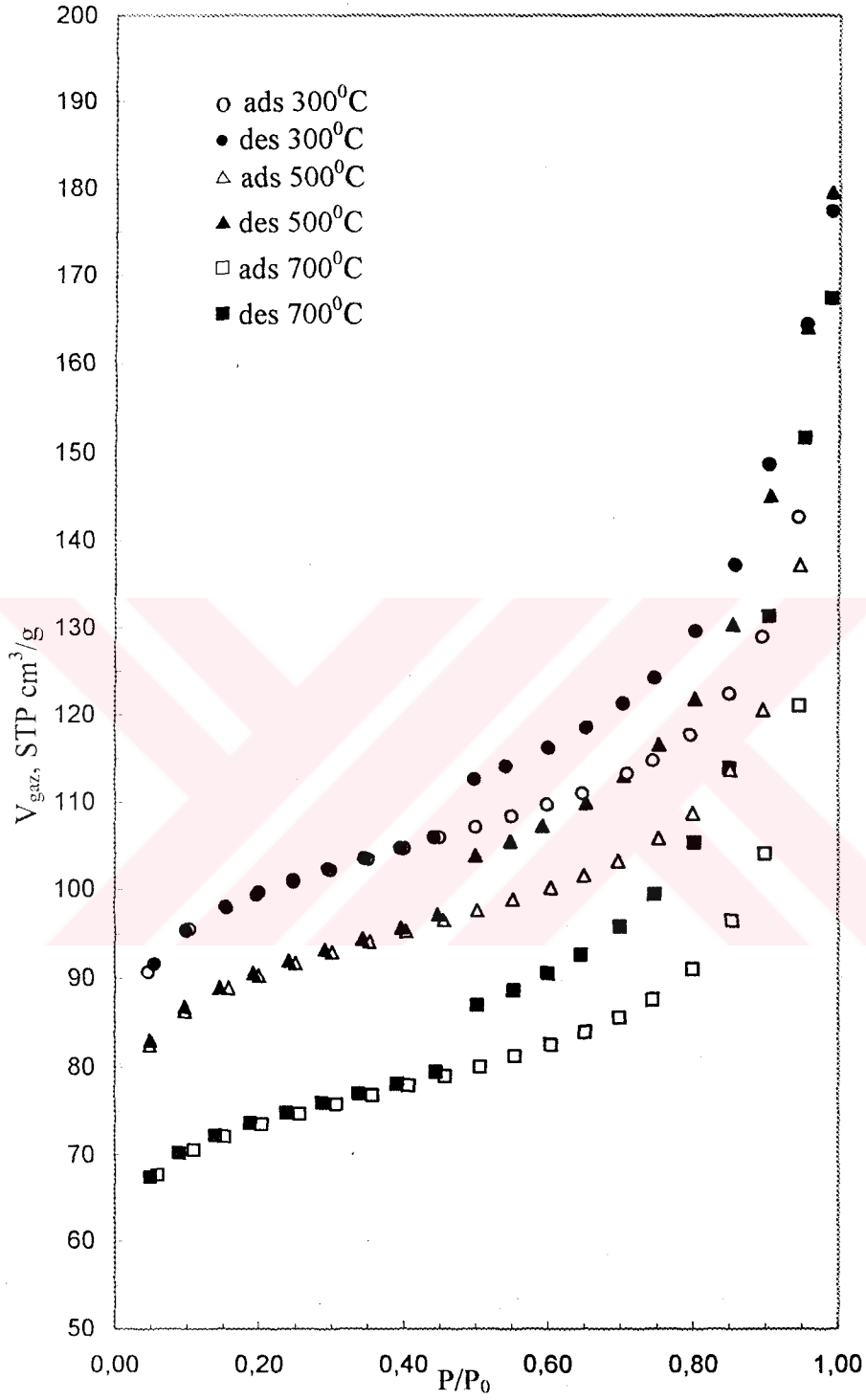
Şekil 4.5. Değişik metallerle emdirilen 300⁰C de kalsine edilen Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M =2,5) sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi

desorbsiyon süresince histeresis oluşur (Şekil 4.4). Mezogözenekli yapıdan dolayı, desorbsiyon işleminde adsorplanan gazın gözeneklerden boşalması önce mezogözeneklerde, sonra da mikrogözeneklerde gerçekleşmektedir (adsorbsiyon sırasında önce mikrogözenekler daha sonra mezogözenekler dolmaktadır). Bunun sonucunda histeresis oluşmaktadır. Histeresis davranışı, Al-sütunlandırılmış killerin paralel katmanlardan oluştuğunu göstermektedir (Ek-3).

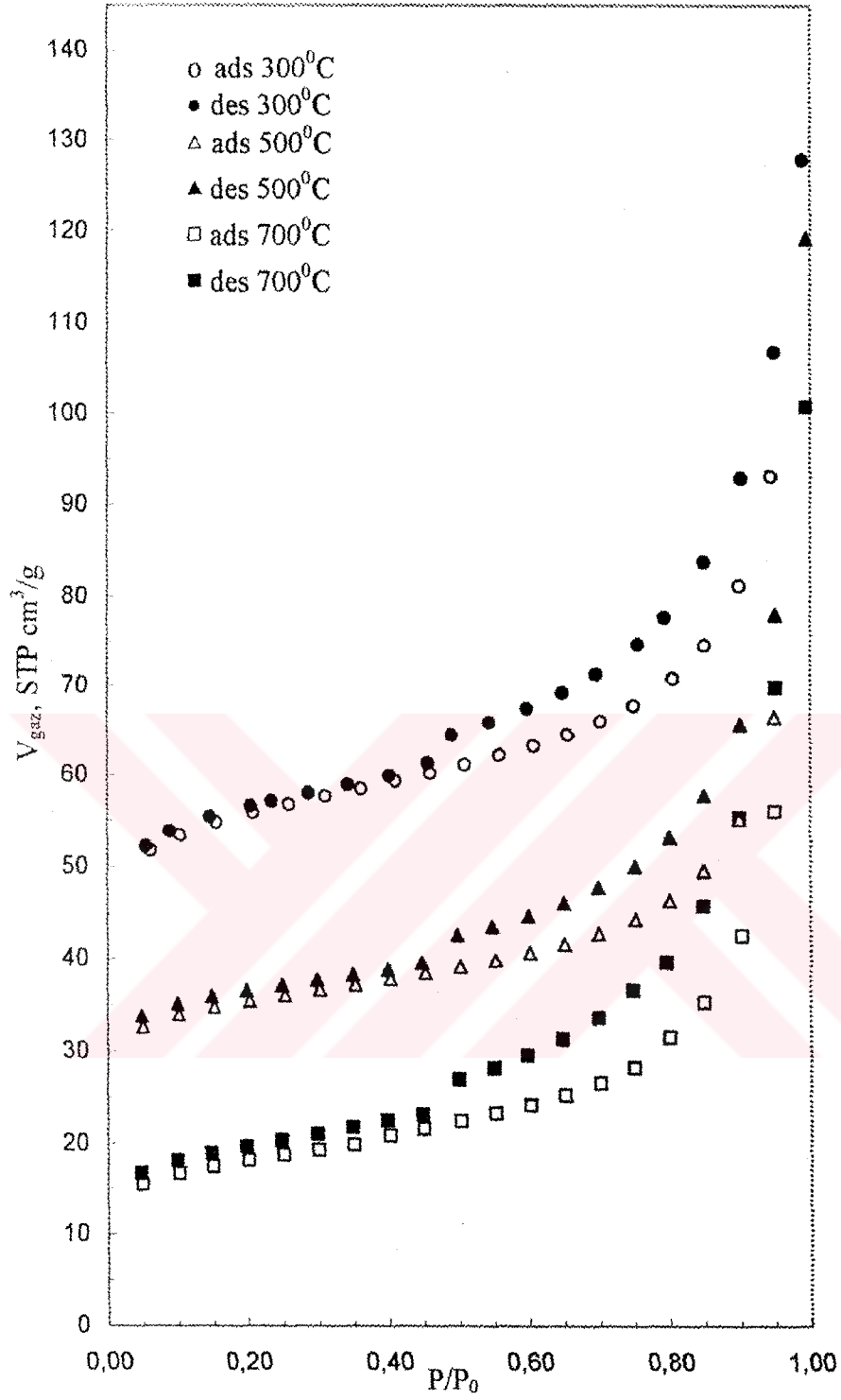
Metal emdirme işlemi sonrası katalizörün mevcut gözenek boyutlarının daha da küçüldüğü ve sayısının azaldığı azot adsorbsiyon/desorbsiyon izoterminin histeresis aralığının daralmasından (Şekil 4.4-4.5) görülmektedir. Bakır ve gümüş emdirme işlemleri sonucu daha küçük boyutlu gözeneklere olan değişimden dolayı azot adsorbsiyon/desorbsiyon grafiğindeki histeresis aralığı Al-sütunlandırılmış kil numunelerinkine göre farklılık göstererek azalmıştır.

Katman ayırıcı çözeltinin baz/metal oranının 2,0 den 2,5'a çıkarılması ile elde edilmiş olan sütunlandırılmış kil örneklerinin azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermelerinin histeresis aralığında az da olsa artış olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.5).

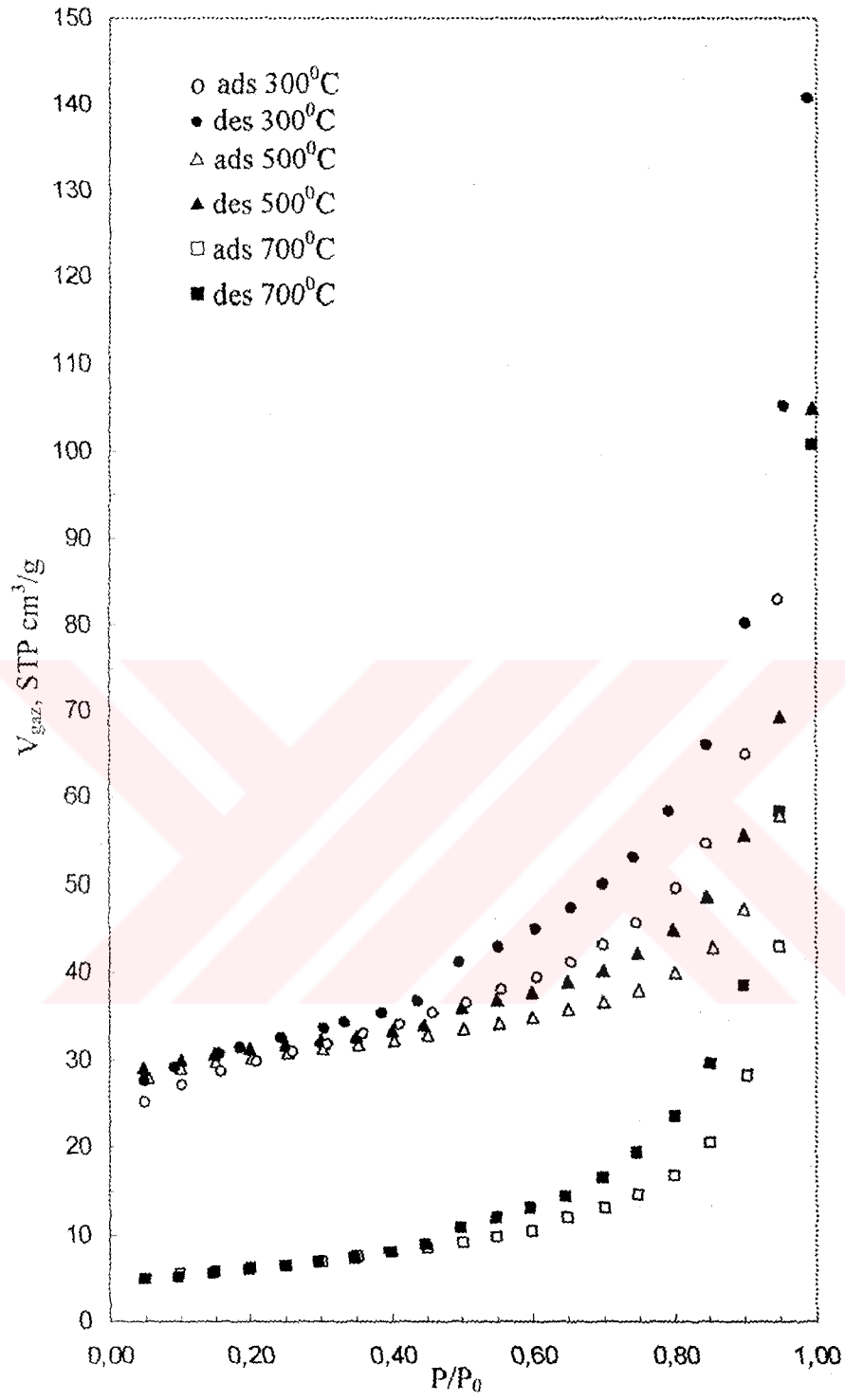
300⁰C de kalsine edilen numunenin verdiği azot izotermindeki histeresis aralığı az iken (Şekil 4.4, Şekil 4.5) kalsinasyon sıcaklığının yükselmesi ile (500 ve 700⁰C lere) tüm katalizörlerde histeresis aralığında önemli ölçüde genişleme görülmüştür (Şekil 4.6-4.11). Azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermelerinin histeresis aralığında meydana gelen genişleme, artan kalsinasyon sıcaklığı ile beraber daha mezogözenekli yapıya doğru olan dönüşümü göstermektedir. Mikrogözenekler artan kalsinasyon sıcaklığı ile parçalanarak diğer mikrogözeneklerle birleşmiş gözenek boyutlarında artış meydana gelmiş olabilir.



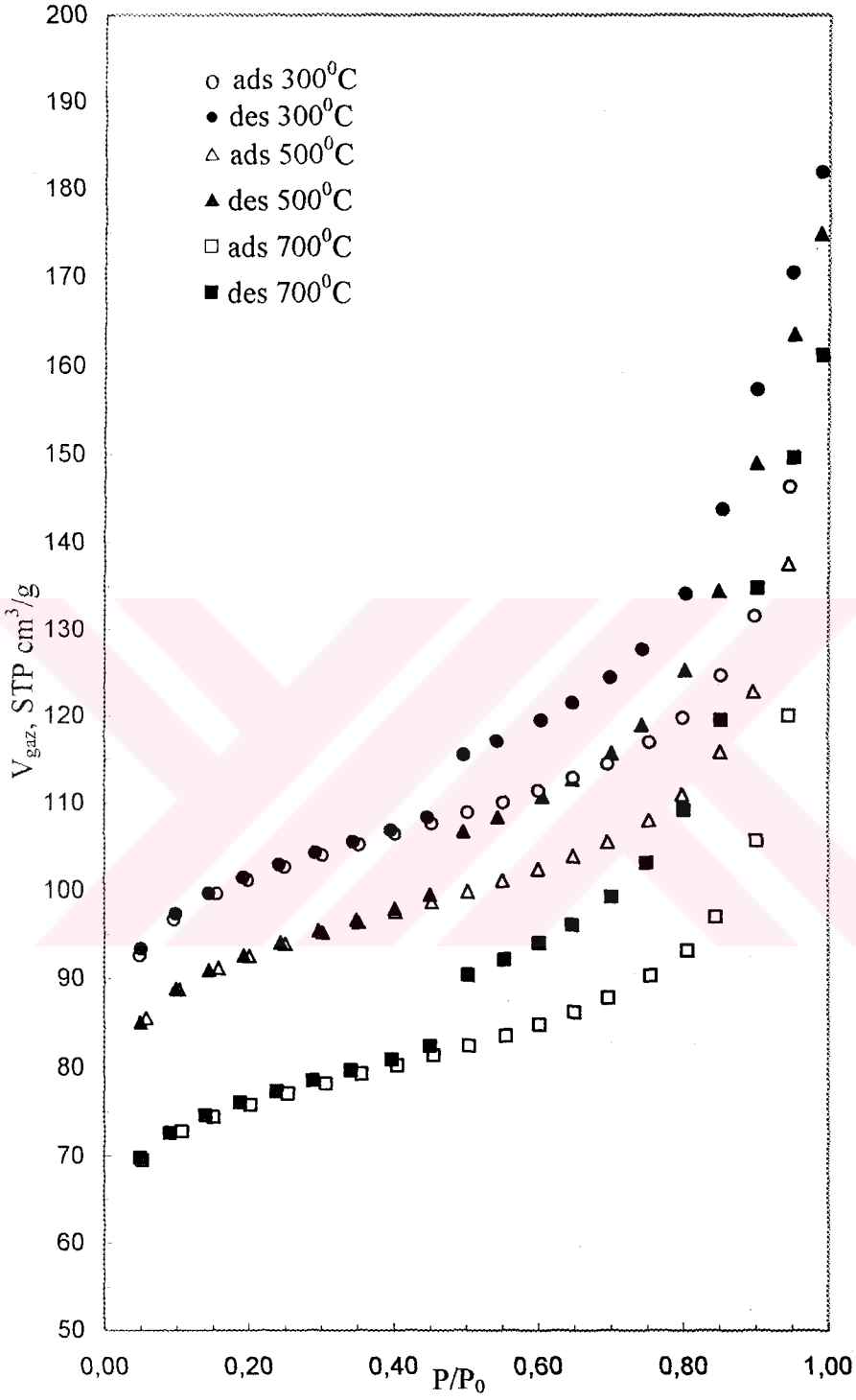
Şekil 4.6. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M=2,0), Al-SK(B/M2,0) sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi



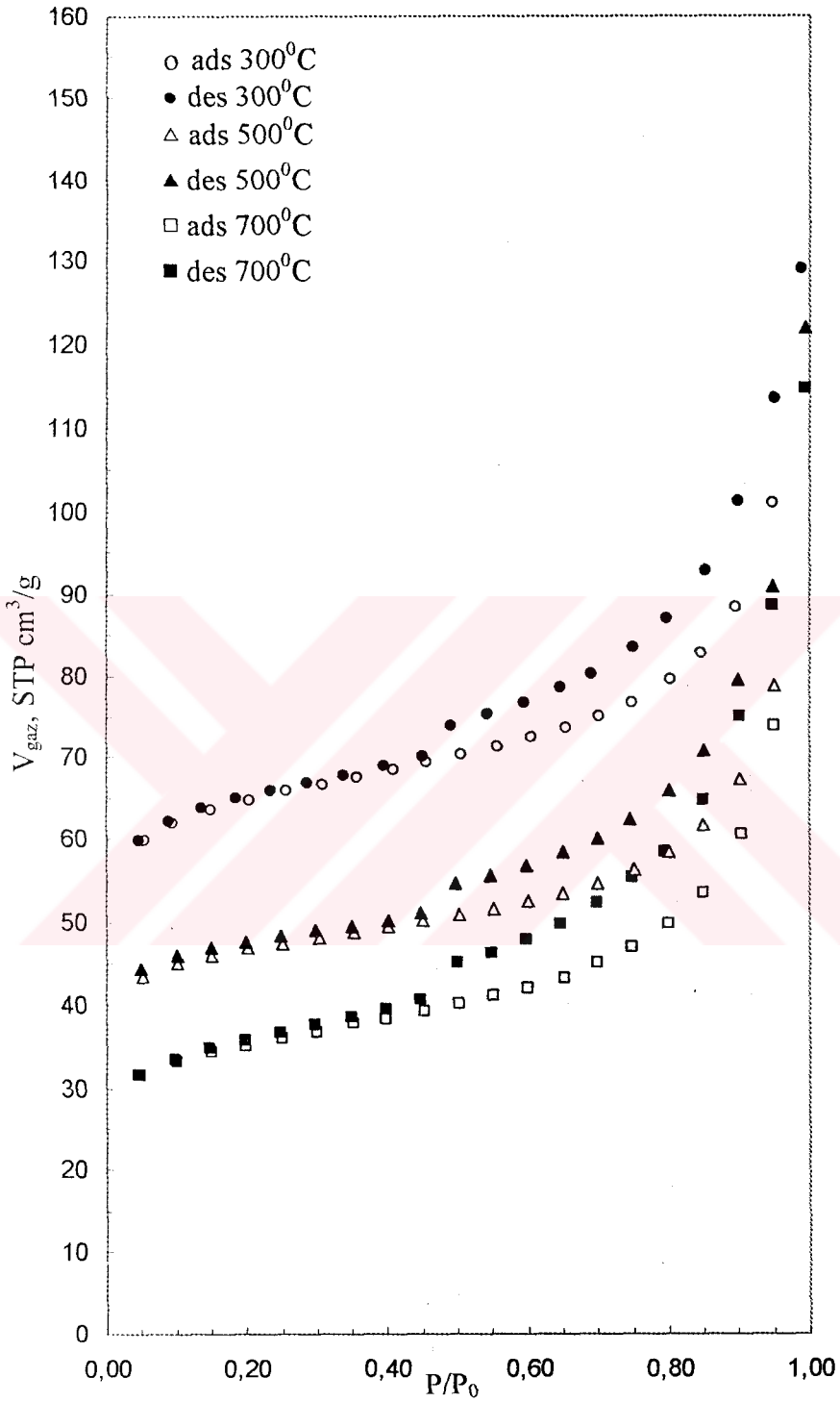
Şekil 4.7. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Ag-Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M=2,0), Ag-Al-SK(B/M2,0) sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi



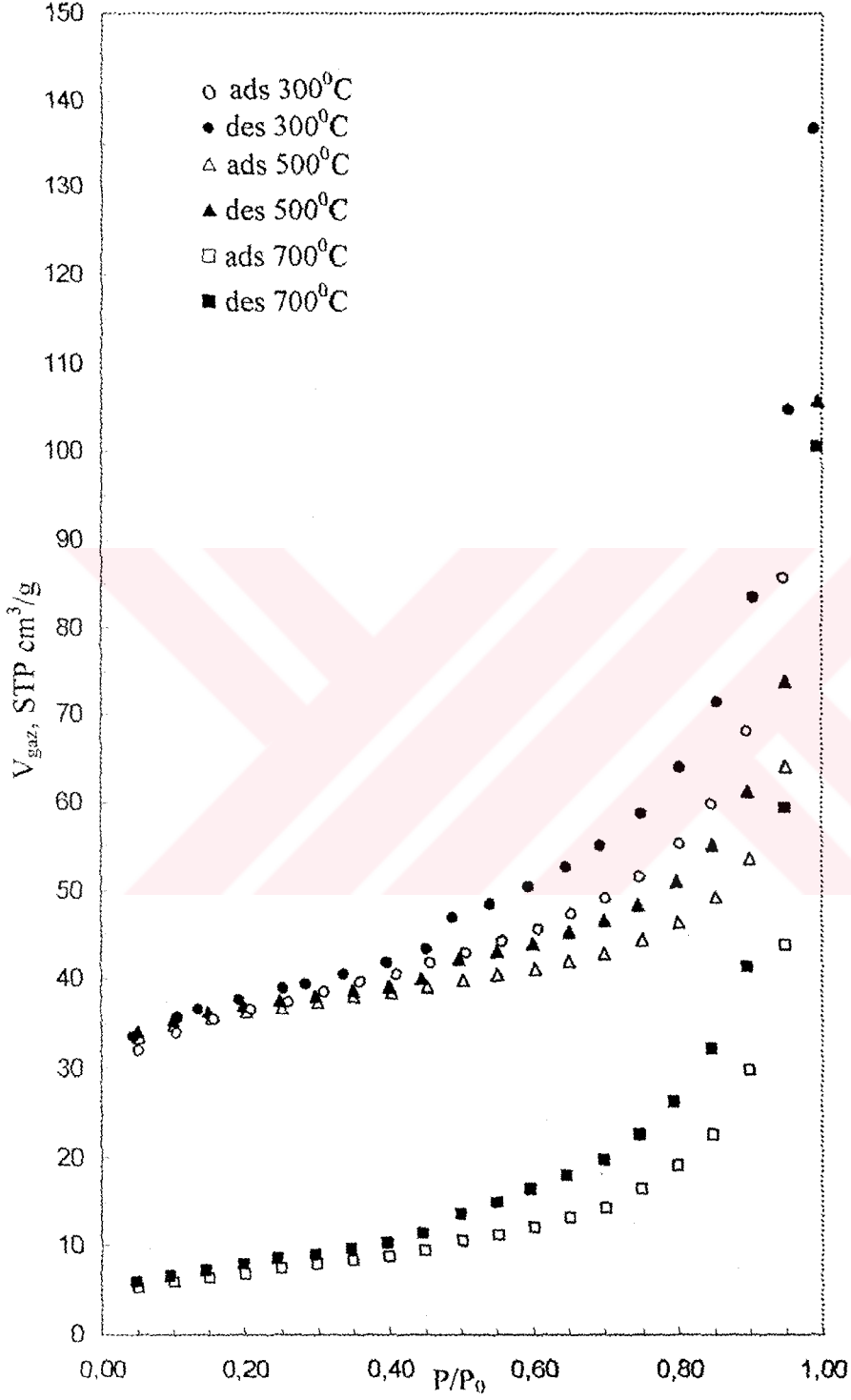
Şekil 4.8. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Cu-Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M=2,0), Cu-Al-SK(B/M2,0) sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi



Şekil 4.9. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M=2,5), Al-SK(B/M2,5) sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi

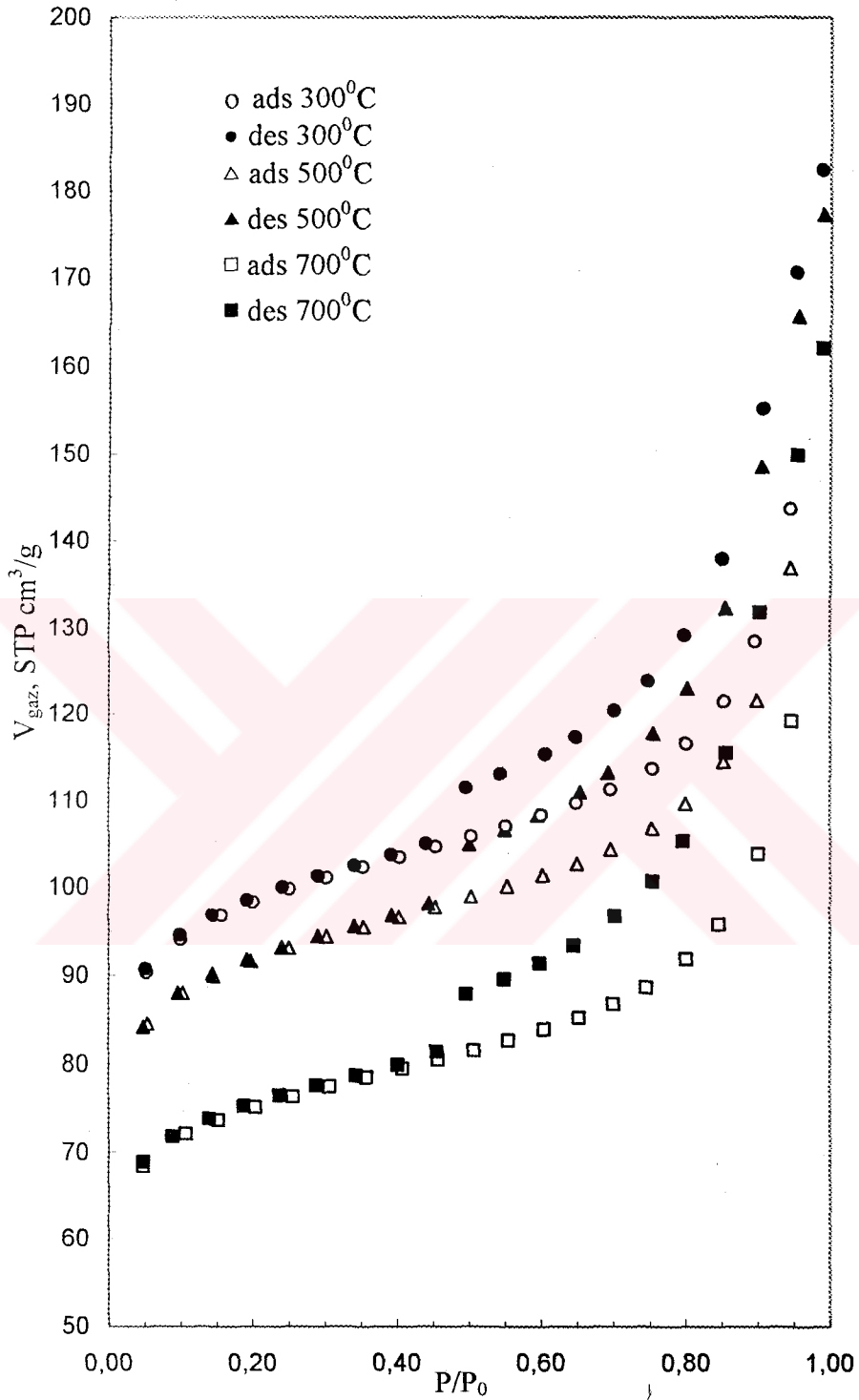


Şekil 4.10. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Ag-Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M=2,5), Ag-Al-SK(B/M2,5) sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi

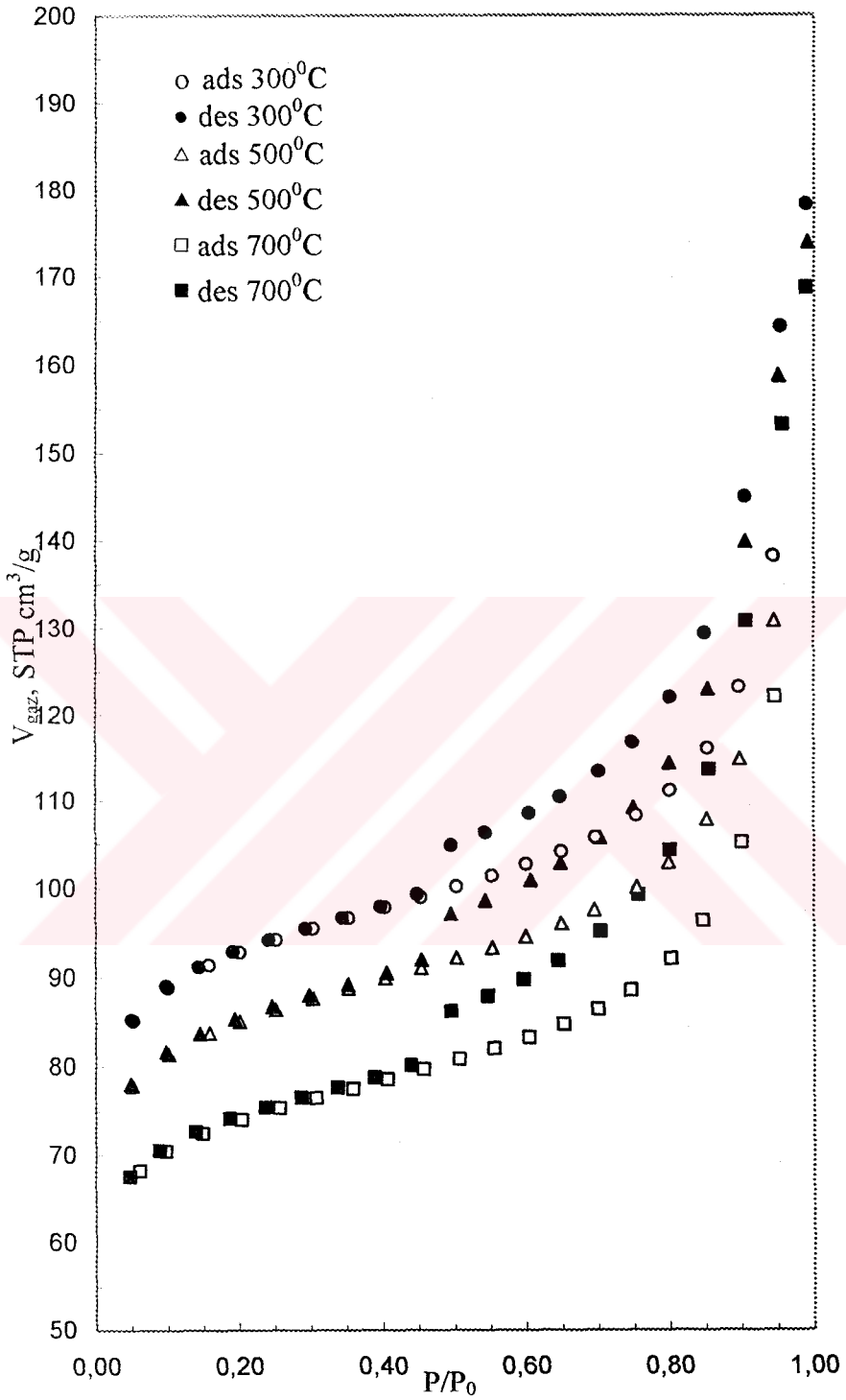


Şekil 4.11. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Cu-Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M=2,5), Cu-Al-SK(B/M2,5) sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi

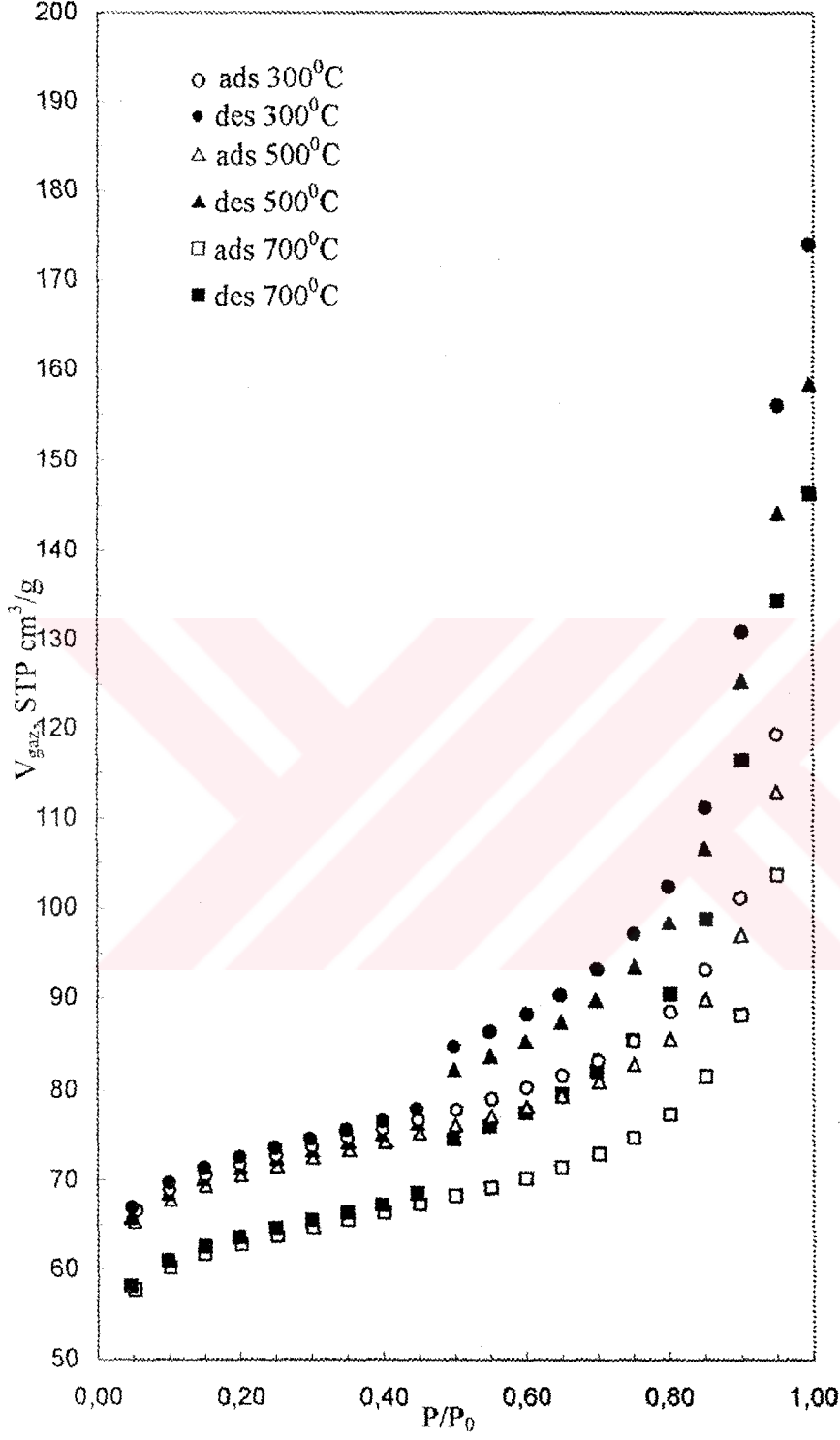
Katalitik özellikleri üretim aşamasında geliştirilmiş Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örneklerinin azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi Şekil 4.12-15’de verilmiştir. Cu/(Cu+Al) atomik yüzdesi 10 olan sulu ve kuru metoda göre üretilmiş Cu/Al-karışık SK (Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)SY, Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)KY) örneklerinin azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi histeresis aralığı davranışlarının birbirleri ile ve Al-SK’larla benzerlik gösterdikleri gözlenmiştir (Şekil 4.6,9,12,13). Cu/(Cu+Al) atomik yüzdesi 5 olan sulu ve kuru metoda göre üretilmiş Cu/Al-karışık SK (Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)SY, Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)KY) örneklerinin azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi histeresis aralığı davranışları da aynı şekilde birbirlerine benzemektedir (Şekil 4.14,15).



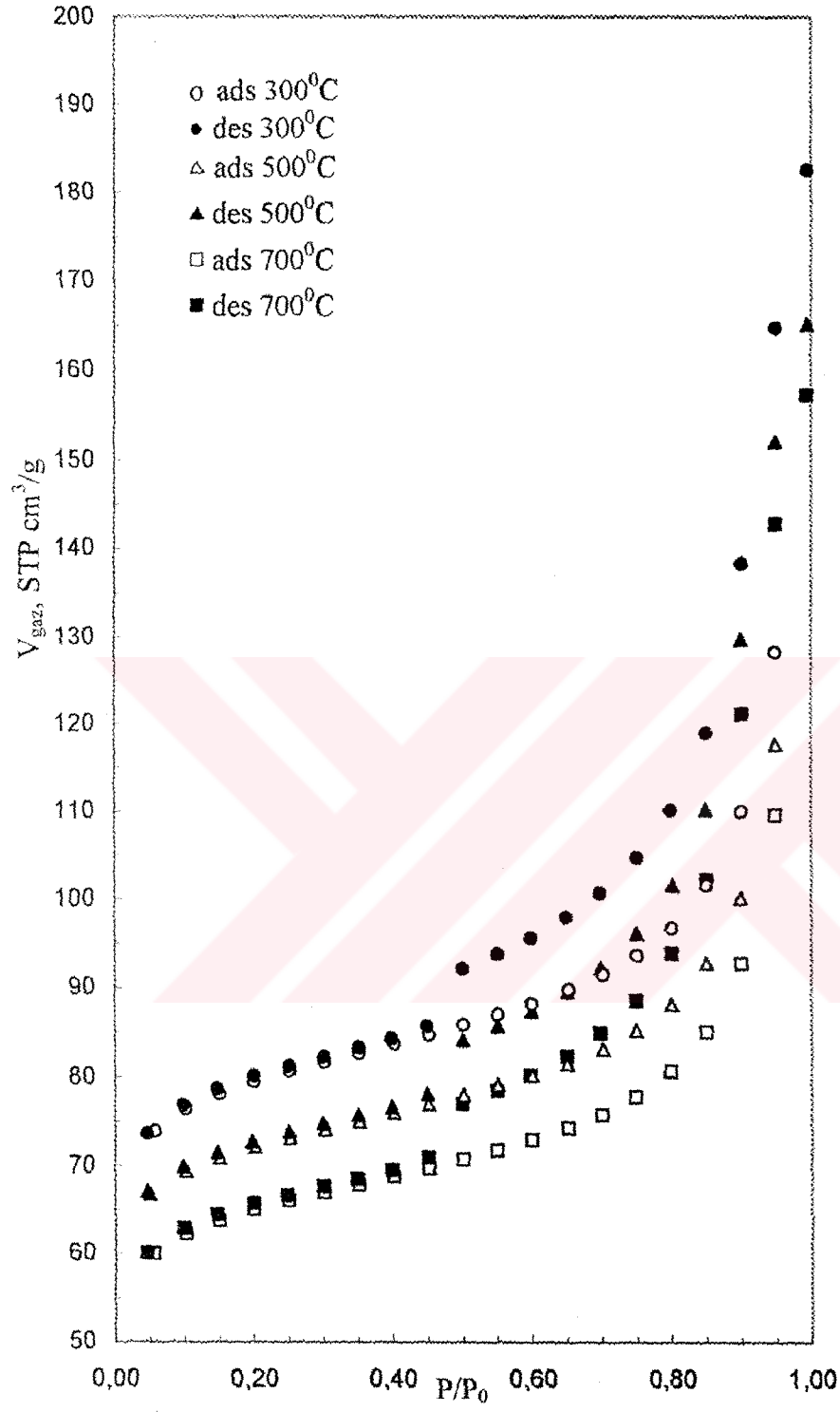
Şekil 4.12. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Cu/Al-sütunlandırılmış kil katalizörün, Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)SY sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi



Şekil 4.13. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Cu/Al-sütunlandırılmış kil katalizörün, Cu/Al-SK(BM2)(AY10)KY sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi



Şekil 4.14. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Cu/Al-sütunlandırılmış kil katalizörün, Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)SY sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi



Şekil 4.15. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Cu/Al-sütunlandırılmış kil katalizörün, Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)KY sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi

Gözenek hacim değerleri :

İzotermelerde de görüldüğü gibi metal emdirme işlemi sonucu mevcut gözenek boyutlarının (hacminin) azaltılmasına bağlı olarak adsorblanan azot gaz hacmi ve sonuç olarak yüzey alan değerlerinin düşmesi de beklenen bir davranıştır. Metal emdirme ve kalsinasyon basamağı ile yapıya bağlanma aşamasında kil tabakaları arasına daha önceden yerleştirilmiş katman ayırıcıların bir kısmı deforme olarak daha büyük boyutlu gözeneklerin oluşumuna da yol açabilir. 300⁰C de kalsine edilen B/M oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil örneğinin, Al-SK(B/M2) P/P₀= 0,05 te adsorblanan azot gaz hacmi yaklaşık 91 cm³/g iken Ag emdirme işlemi sonrası Ag-Al-SK(B/M2) için karşılık gelen değer yaklaşık 52 cm³/g'a, Cu-Al-SK(B/M2,0) için adsorblanan gaz hacmi iyice azalarak 25 cm³/g değerine düşmüştür (Şekil 4.4.). Benzer şekilde 300⁰C de kalsine edilen B/M oranı 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kil örneğinin, Al-SK(B/M2,5) P/P₀= 0,05 da adsorbladığı azot gaz hacmi yaklaşık 93 cm³/g olarak görülmektedir. Ag emdirme işlemi sonrası bu değer yaklaşık Ag-Al-SK(B/M2,5) için 60 cm³/g'a, bakır emdirdikten sonra Cu-Al-SK(B/M2,5) için 32 cm³/g değerine düşmüştür (Şekil 4.5.).

Kalsinasyon sıcaklığının artması ile gözenek boyutları arttığı ve gözenek sayısı azaldığı için adsorplanan yada desorplanan gaz hacminde düşüş beklenir. B/M oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil örneğinin Al-SK(B/M2) P/P₀ = 0,05'de desorblanan gaz hacim değerleri 300⁰C de kalsine edildiğinde 91 cm³/g, 500⁰C de 82 cm³/g, 700⁰C de 68 cm³/g, olarak Şekil 4.6'da görülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığının artması ile aynı kısmi basınçta desorblanan gaz hacim değerlerinde azalma beklenildiği gibi bütün numunelerde gözlenmiştir (Şekil 4.6-4.15).

300⁰C de kalsine edilmiş sulu yöntem ile üretilmiş Cu/Al-karışık SK, Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)SY örneğinin P/P₀= 0,05'de desorblanan gaz hacmi, 90 cm³/g, kuru yöntem ile üretilen Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)KY için 85 cm³/g dır. Katman ayırıcı elemanın hazırlanması aşamasında atomik yüzdenin 5'e düşürülmesi örneklerin P/P₀ =0,05 kısmi basınçtaki adsorblanan azot hacim değerlerinde düşüşe

neden olmuştur (Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)SY için $P/P_0 = 0,05$ 'de desorblanan gaz hacmi, $67 \text{ cm}^3/\text{g}$, Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)KY için $74 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak görülmektedir.).

Örneklerin $P/P_0 = 0,96$ desorbsiyon basıncında belirlenen mikro ve mezogözenek hacim değerleri ve $P/P_0 = 0,99$ desorbsiyon basıncında belirlenen toplam gözenek hacimleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

B/M oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil örneğinin Al-SK(B/M2) $P/P_0 = 0,96$ 'da (mikro ve mezogözenek hacim değeri) desorblanan gaz hacim değeri $164 \text{ cm}^3/\text{g}$ ($0,2526 \text{ cm}^3$ sıvı azot/g), bakır emdirme işlemi sonrası bu değer yaklaşık $105 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a ($0,1617 \text{ cm}^3$ sıvı azot/g), gümüş emdirme sonrası da $106 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a ($0,1632 \text{ cm}^3$ sıvı azot/g) düşmüş olduğu Şekil 4.4.'de görülmektedir. Benzer şekilde B/M oranı 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kil örneğinin Al-SK(B/M2,5) $P/P_0 = 0,96$ 'da desorblanan gaz hacim değeri $170 \text{ cm}^3/\text{g}$ ($0,2618 \text{ cm}^3$ sıvı azot/g) dır. Bakır emdirme işlemi sonrası bu değer yaklaşık $105 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a ($0,1617 \text{ cm}^3$ sıvı azot/g), gümüş emdirme sonrası da $113 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a ($0,174 \text{ cm}^3$ sıvı azot/g) düşmüş olduğu Şekil 4.5.'de görülmektedir (Çizelge 4.2.).

Kalsinasyon sıcaklığının artması ile $P/P_0 = 0,96$ kısmi basıncında desorblanan azot hacim değerlerinde de azalma gözlenmiştir ($P/P_0 = 0,96$ 'da B/M oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil örneğinin Al-SK(B/M2) desorblanan gaz hacim değerleri 300°C de kalsine edildiğinde $164 \text{ cm}^3/\text{g}$, 500°C de $158 \text{ cm}^3/\text{g}$, 700°C de $152 \text{ cm}^3/\text{g}$, olarak Şekil 4.6'da görülmektedir).

300°C de kalsine edilmiş sulu yöntem ile üretilmiş Cu/Al-karışık SK, Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)SY örneğinin $P/P_0 = 0,96$ 'da desorbladığı gaz hacmi, $171 \text{ cm}^3/\text{g}$, Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)KY için $164 \text{ cm}^3/\text{g}$ dır. Katman ayırıcı elemanın hazırlanması aşamasında atomik yüzdenin 5'e düşürülmesi sulu yöntem ile üretilmiş örneğin $P/P_0 = 0,96$ kısmi basınçtaki desorblanan azot hacim değerlerinde düşüşe neden olmuştur (Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)SY için $P/P_0 = 0,96$ 'da desorblanan gaz hacmi, $156 \text{ cm}^3/\text{g}$, Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)KY için $165 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak görülmektedir.)

Örneklerin $P/P_0=0,96$ daki desorblanan azot değerlerinin birbirlerine yakın olması mikrogözenek ve mezogözeneklerin toplam hacim değerlerinin de yaklaşık aynı olduğunu göstermektedir. $\text{Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)KY}$ ve $\text{Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)KY}$ örneklerinin mikrogözenek ve mezogözeneklerin toplam hacim değerlerinin yakın olması (sırası ile $0,2556$ ve $0,2618 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak) beklenildiği gibi gözlenmiştir (Çizelge 4.2).

B/M oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil örneğinin Al-SK(B/M2) $P/P_0 = 0,99$ 'da (toplam gözenek hacim değeri) desorbladığı gaz hacim değeri $177 \text{ cm}^3/\text{g}$, bakır emdirme işlemi sonrası bu değer yaklaşık $141 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a, gümüş emdirme sonrası da $127 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a düşmüş olduğu Şekil 4.4.'de görülmektedir. Benzer şekilde B/M oranı 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kil örneğinin Al-SK(B/M2,5) $P/P_0 = 0,99$ 'da desorbladığı gaz hacim değeri $182 \text{ cm}^3/\text{g}$ dır. Bakır emdirme işlemi sonrası bu değer yaklaşık $137 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a, gümüş emdirme sonrası da $129 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a düşmüş olduğu Şekil 4.5.'de görülmektedir.

Kalsinasyon sıcaklığının artması ile $P/P_0 = 0,99$ 'da beklenildiği gibi adsorplanan yada desorplanan gaz hacminde düşüş gözlenmiştir. B/M oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil örneğinin Al-SK(B/M2) $P/P_0 = 0,99$ 'da desorbladığı gaz hacim değerleri 300°C de kalsine edildiğinde $177 \text{ cm}^3/\text{g}$, 500°C de $173 \text{ cm}^3/\text{g}$, 700°C de $167 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak Şekil 4.6'da görülmektedir.

300°C de kalsine edilmiş sulu yöntem ile üretilmiş Cu/Al-karışık SK , $\text{Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)SY}$ örneğinin $P/P_0= 0,99$ 'da desorbladığı gaz hacmi, $182 \text{ cm}^3/\text{g}$, kuru yöntem ile üretilen $\text{Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)KY}$ için $178 \text{ cm}^3/\text{g}$ dır. Katman ayırıcı elemanın hazırlanması aşamasında atomik yüzdenin 5'e düşürülmesi sulu yöntem ile üretilmiş örneğin $P/P_0 =0,99$ kısmi basınçtaki desorblanan azot hacim değerinde düşüşe neden olmuştur ($\text{Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)SY}$ için $P/P_0= 0,99$ 'da desorblanan gaz hacmi, $174 \text{ cm}^3/\text{g}$, $\text{Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)KY}$ için $183 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak gözlenmektedir). Örneklerin $P/P_0=0,99$ daki desorblanan azot değerlerinin birbirlerine yakın olması toplam gözenek hacim değerlerinin de yaklaşık aynı

olduğunu göstermektedir. 300°C de kalsine edilmiş Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)SY ve Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)KY örneklerinin toplam gözenek hacim değerlerinin aynı olması (sırası ile 0,2822 ve 0,2825 cm³/g olarak) beklenildiği gibi gözlenmiştir (Çizelge 4.2).

Yüzey alan değerleri :

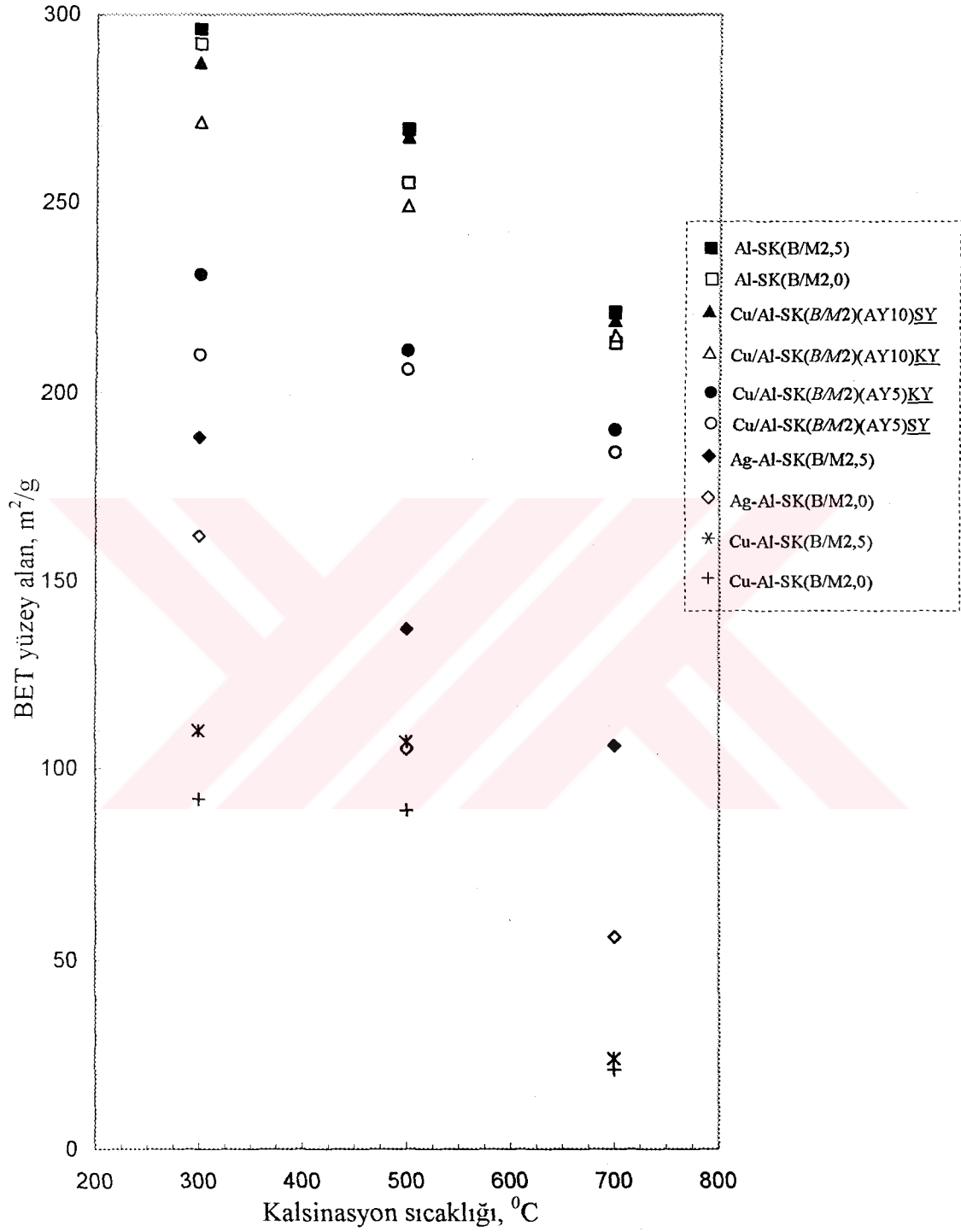
Tek nokta yöntemi ile belirlenen yüzey alan değerleri “Quantochrome Autosorp 1C” cihazında ($P/P_0 = 0,30$ olduğunda) belirlenmiştir. Çok nokta kullanarak ($0,05 < P/P_0 < 0,30$ aralığında) hesaplanan BET yüzey alan değerleri ve Langmuir yüzey alan değerleri aynı cihazdan elde edilen azot adsorbsiyon verilerinden hesaplanmıştır. Dış yüzey alan değerleri, azot adsorbsiyon/desorbsiyon verisinden oluşturulmuş V-t grafiği yardımı ile hesaplanmıştır (Ek-3). Azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermelerinin yorumlanması ile belirlenen veriler, Çizelge 4.2.’de, BET yüzey alan değerlerinin üretim şekli ve kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi Şekil 4.16’da verilmektedir.

Tek nokta yöntemi ile elde edilen yüzey alan değerleri malzemenin mikrogözenekli yapıya sahip olduğu için BET denkleminin kayma değerinin sıfır olduğu varsayımı ($P/P_0=0,3$) ile hesaplanır. 300°C de kalsine edilmiş B/M oranı 2,0 olan gümüş emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil numunesi için tek nokta BET yüzey alan değeri 312 m²/g, aynı numunenin BET yüzey alan değeri 292 m²/g’dır. Tek nokta yöntemi ile belirlenen yüzey alan değerleri çok nokta yönteminden (BET denkleminde) hesaplanan değerlerden bütün numunelerde yüksek çıkmıştır (yaklaşık %7).

Baz/metal oranı 2,5 olan katman ayırıcı ile elde edilmiş Al-sütunlandırılmış kil ile elde edilen örneklerin yüzey alan değerleri baz/metal oranı 2,0 olan katman ayırıcı ile elde edilmiş olan Al-sütunlandırılmış kil örneklerin yüzey alan değerlerinden daha yüksek olarak bulunmuştur. Baz/metal oranının yüksek olması kil katmanları arası serbest mesafenin/d₀₀₁değerinin daha fazla olmasına da neden olduğu için yüzey alan değerleri de beklenildiği şekilde yüksek olarak elde edilmiştir. 300°C de kalsine

edilmiş B/M oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil örneğinin, Al-SK(B/M2,0) BET yüzey alan değeri $292 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak elde edilmiştir. B/M oranı 2,5 olduğunda BET yüzey alan değeri $296 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a çıkmıştır. Tomul'un çalışmasında (2) BET yüzey alan değerleri B/M oranı 2,0 olan Al-SK örneği için 300 ve 500°C kalsinasyon sıcaklıklarında sırası ile, 227 , $191 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak B/M oranı 2,5 olan Al-SK örneği için 300 , 500 ve 700°C kalsinasyon sıcaklıklarında sırası ile, 259 , 231 ve $169 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak elde edilmiştir. BET yüzey alan değerlerinin Tomul'un çalışma sonuçları ile yaklaşık aynı değerler verdiği gözlenmiştir. 300°C de kalsine edilmiş B/M oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil örneğine gümüş emdirme işlemi ile BET yüzey alan değeri $162 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a bakır emdirme işlemi ile $92 \text{ m}^2/\text{g}$ a düşmüştür. Bakır emdirme işleminin yüzey alan değerinde önemli miktarda düşüşe neden olduğu görülmüştür. Benzer şekilde 300°C de kalsine edilen B/M oranı 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kil örneğine gümüş emdirdikten sonra BET yüzey alan değeri $188 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a bakır emdirdikten sonra da $110 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a düşmüştür.

BET yüzey alanının kalsinasyon sıcaklığıyla değişimi bütün örnekler için Şekil 4.16'da verilmiştir. Baz/metal oranı 2,5 olan ürünlerin (destek malzeme ya da metal emdirilen) kalsinasyon sıcaklığının artması ile BET yüzey alan değerlerinin önemli ölçüde azalmadığı görülmüştür. Baz/metal oranı 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kil örneğinin, Al-SK(B/M2,5) 300°C de kalsine edilen BET yüzey alan değeri $296 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan 500 ve 700°C kalsine işlemlerinden sonra sırası ile 269 ve $220 \text{ m}^2/\text{g}$ değerlerine azalmış, baz/metal oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil örneğinin, Al-SK(B/M2,5) 300°C de kalsine edilen BET yüzey alan değeri $292 \text{ m}^2/\text{g}$ dan 500°C ve 700°C kalsine işlemlerinden sonra sırası ile 255 ve $213 \text{ m}^2/\text{g}$ değerlerine düşmüştür. Sıcaklık artışına bağlı olarak yüzey alan değerlerinde görülen azalma miktarının derecesi (300°C den 700°C ye kalsinasyon sıcaklığı arttırıldığında yaklaşık %37 civarında azalma) malzemenin kararlı yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca katman ayırıcıların kil katmanları arasında düzenli dağılımının olması katman deformasyonunu önleyerek ısıl dayanıklılığın artmasına sebep olmaktadır. Baz/metal oranı 2,0 olan katman ayırıcı çözelti ile hazırlanmış ve gümüş emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil örneği Ag-Al-SK(B/M2,0) için, kalsinasyon sıcaklığının artması



Şekil 4.16. BET yüzey alanının kalsinasyon sıcaklığıyla değişimi (Değişik baz/metal oranlı Al-sütunlandırılmış kil, gümüş ya da bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil, sulu ve kuru metodlarla hazırlanmış, Cu/(Cu+Al)=0,10 ve 0,05 olan Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil için)

ile yüzey alandaki azalma baz/metal oranı 2,5 olarak hazırlanmış gümüşlü örneğe Ag-Al-SK(B/M2,5) göre daha bariz görülmüştür (Baz/metal oranı 2,5 olan Ag-Al-sütunlandırılmış kil örneğinin Ag-Al-SK(B/M2,5). 300°C de kalsine edilen BET yüzey alan değeri 188 m²/g dan 500 ve 700°C kalsine işlemlerinden sonra sırası ile 137 ve 106 m²/g değerlerine azalmış, (kalsinasyon sıcaklığının 300°C den 700°C'e çıkması ile % 77 yüzey alanda azalma) baz/metal oranı 2,0 olan Ag emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil katalizörün, Ag-Al-SK(B/M2,0) 300°C de kalsine edilen BET yüzey alan değeri 162 m²/g'dan 500 ve 700°C kalsine işlemlerinden sonra sırası ile 105 ve 56 m²/g değerlerine düşmüştür (Şekil 4.16). Artan kalsinasyon sıcaklığıyla yüzey alan değerinde meydana gelen azalma, sıcaklık etkisiyle katman ayırıcıdan OH gruplarının uzaklaşmasına bağlı olarak açıklanabilir.

Bakır ve alüminyum katman ayırıcılar birarada kullanılarak elde edilmiş Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)SY örneğinin BET yüzey alan değeri 287 m²/g olarak Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)KY örneğinin BET yüzey alan değeri 271 m²/g olarak elde edilmiştir. Sulu metod ile elde edilmiş Cu/Al-karışık SK örneklerinin yüzey alan değerlerinin Al-SK örneklerinin yüzey alan değerleri ile birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)SY ve Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)KY örneklerinin BET yüzey alan değerleri Cu/(Cu+Al) yüzdesi 10 olan Cu/Al-karışık SK örneklerinin yüzey alan değerlerinden yaklaşık %25 daha az olarak elde edilmiştir.

0,05<P/P₀ <0,30 aralığında hesaplanan Langmuir yüzey alan değerleri azot adsorbsiyon verilerinden hesaplanmıştır. Langmuir yüzey alan değerlerinde P/P₀=0,3 değerine kadar adsorblanan azot gazının tek tabaka olduğu varsayımı yapıldığından dolayı bu şekilde elde edilen Langmuir yüzey alan değerleri tüm örnekler için BET yüzey alan değerlerinden daha yüksek çıkmıştır. B/M oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil örneğinin, Al-SK(B/M2,0) Langmuir yüzey alan değeri 461 m²/g, olarak elde edilmiştir. B/M oranı 2,5 olduğunda Langmuir yüzey alan değeri 469 m²/g'a çıkmıştır. Ag emdirme işlemi sonucu Langmuir yüzey alan değerleri Al-SK(B/M2,0) ve Al-SK(B/M2,5) için sırasıyla 262 m²/g ve 301m²/g 'a

Çizelge 4.2. Ag veya Cu Emdirilmiş Al-sütunlandırılmış ve Cu/Al-sütunlandırılmış kil katalizörlerin yapı özellikleri

Ürün Kodu (Aktif metal, üretim şekli, sütunlandırılmış kil çeşidi/ baz/metal oranı, bileşik üretim killer için atomik yüzde, kuru/sulu yöntem)	300°C										
	Yüzey alanı (m ² /g)				V _{mikro} (cm ³ /g)	V _{mikro+ mezo} (cm ³ /g)	V _{toplam} cm ³ /g	%mikro gözenek hacmi	d _{ort} [*] (nm)	d _{ort} ^{**} (nm)	d _{ort} (nm)
	1 [*]	2 [*]	3 [*]	4 [*]							
Al-SK(B/M2)	312,1	292,1	460,8	42	0,1379	0,2549	0,2744	50	3,78	1,43	3,76
Ag-Al-SK(B/M2)	173,2	161,5	261,8	35	0,0712	0,1725	0,1978	36	3,81	1,48	4,90
Cu-Al-SK(B/M2)	95,5	91,8	150,7	48	0,025	0,1702	0,2178	11	3,76	1,48	9,49
Al-SK(B/M2,5)	316,0	295,8	468,5	43	0,1399	0,2672	0,2813	50	3,80	1,42	3,80
Ag-Al-SK(B/M2,5)	200,8	187,7	301,3	34	0,0863	0,1802	0,1993	43	3,79	1,44	4,25
Cu-Al-SK(B/M2,5)	115,6	110,1	179,4	45	0,037	0,1656	0,2114	18	3,79	1,46	7,68
Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)SY	307,3	287,1	456,2	41	0,1361	0,2680	0,2822	48	3,76	1,44	3,93
Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)KY	289,9	271,0	431,2	42	0,1271	0,2556	0,2756	46	3,79	1,44	4,07
Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)SY	224,9	209,9	333,1	39	0,0944	0,2464	0,2691	35	3,81	1,45	5,13
Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)KY	248,5	231,4	368,4	41	0,1059	0,2618	0,2825	37	3,82	1,45	4,88

1^{*} : Tek nokta BET yüzey alanı yöntemi ile azot adsorbsiyonu (P/P₀=0,3)

2^{*} : BET yüzey alanı yöntemi ile azot adsorbsiyonu (0,05 < P/P₀ < 0,3)

3^{*} : Langmuir yüzey alanı (0,05 < P/P₀ < 0,3)

4^{*} : t-metod ile hesaplanan dış yüzey alanı (de Boer denklemi)

V_{mikro} : V-t grafiğinden elde edilen mikrogözenek hacim

V_{mikro+ mezo} : Azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi P/P₀ = 0,96 daki sıvı hacim

V_{toplam} : Azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi P/P₀ = 0,99 daki sıvı hacim

% mikro gözenek hacmi : (V_{mikro}/ V_{toplam})×100

d_{ort}^{*} : BJH desorbsiyondan elde edilen ortalama gözenek çapı (P/P₀>0,35)

d_{ort}^{**} : HK yöntemi ile elde edilen ortalama gözenek çapı (P/P₀ < 0,3)

d_{ort} : tek gözenek modeli ile elde edilen ortalama gözenek çapı (P/P₀>0,35)

Çizelge 4.2. devam

Ürün Kodu (Aktif metal, üretim şekli, sütunlandırılmış kil çeşidi/ baz/metal oranı, bileşik üretim killer için atomik yüzde, kuru/sulu yöntem)	500°C											
	Yüzey alanı (m ² /g)				V _{mikro} (cm ³ /g)	V _{mikro+ mezo} (cm ³ /g)	V _{toplam} cm ³ /g	%mikro gözenek hacmi	d _{ort} [*] (nm)	d _{ort} ^{**} (nm)	d _{ort} (nm)	
	1 [*]	2 [*]	3 [*]	4 [*]								
Al-SK(B/M2)	272,0	254,8	403,7	41	0,1184	0,2464	0,2673	44	3,81	1,43	4,20	
Ag-Al-SK(B/M2)	111,4	104,6	166,2	26	0,0434	0,1309	0,1844	24	3,80	1,44	7,05	
Cu-Al-SK(B/M2)	95,2	89,1	142,1	23	0,0367	0,1155	0,1622	23	3,80	1,45	7,28	
Al-SK(B/M2,5)	289,3	269,4	430,6	42	0,1264	0,2556	0,2704	47	3,81	1,47	4,02	
Ag-Al-SK(B/M2,5)	146,2	136,8	216,9	27	0,0609	0,1502	0,1887	32	3,81	1,44	5,52	
Cu-Al-SK(B/M2,5)	113,7	106,6	169,4	23	0,0463	0,1232	0,1637	28	3,80	1,45	6,15	
Cu/Al- SK(B/M2)(AY10)SY	286,6	267,0	426,3	41	0,1259	0,2572	0,2742	46	3,80	1,44	4,11	
Cu/Al- SK(B/M2)(AY10)KY	265,5	248,9	396,2	41	0,1151	0,2495	0,2689	43	3,82	1,44	4,32	
Cu/Al- SK(B/M2)(AY5)SY	220,6	206,0	326,9	35	0,0939	0,2264	0,2450	38	3,81	1,44	4,76	
Cu/Al- SK(B/M2)(AY5)KY	225,2	210,5	333,8	37	0,0962	0,2395	0,2555	38	3,82	1,44	4,85	

1* : Tek nokta BET yüzey alanı yöntemi ile azot adsorpsiyonu (P/P₀=0,3)

2* : BET yüzey alanı yöntemi ile azot adsorpsiyonu (0,05 < P/P₀ < 0,3)

3* : Langmuir yüzey alanı (0,05 < P/P₀ < 0,3)

4* : t-metod ile hesaplanan dış yüzey alanı (de Boer denklemi)

V_{mikro} : V-t grafiğinden elde edilen mikrogözenek hacim

V_{mikro+mezo} : Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi P/P₀ = 0,96 daki sıvı hacim

V_{toplam} : Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi P/P₀ = 0,99 daki sıvı hacim

% mikro gözenek hacmi : (V_{mikro}/ V_{toplam})×100

d_{ort}^{*} : BJH desorpsiyondan elde edilen ortalama gözenek çapı (P/P₀>0,35)

d_{ort}^{**} : HK yöntemi ile elde edilen ortalama gözenek çapı (P/P₀ < 0,3)

d_{ort} : tek gözenek modeli ile elde edilen ortalama gözenek çapı (P/P₀>0,35)

Çizelge 4.2. devam

Ürün Kodu (Aktif metal, üretim şekli, sütunlandırılmış kil çeşidi/ baz/metal oranı, bileşik üretim kollar için atomik yüzde, kuru/sulu yöntem)	700°C										
	Yüzey alanı (m ² /g)				V _{mikro} (cm ³ /g)	V _{mikro+ mezo} (cm ³ /g)	V _{toplam} cm ³ /g	%mikro gözenek hacmi	d _{ort} [*] (nm)	d _{ort} ^{**} (nm)	d _{ort} (nm)
	1 [*]	2 [*]	3 [*]	4 [*]							
Al-SK(BA/2)	228,7	213,0	343,9	41	0,0965	0,2379	0,259	37	3,81	1,47	4,86
Ag-Al-SK(BA/2)	58,78	56,27	90,83	30	0,0152	0,1170	0,1559	10	3,82	1,45	11,08
Cu-Al-SK(BA/2)	21,06	21,13	35,44	21	0,0004	0,1016	0,1557	0,3	3,82	1,52	29,48
Al-SK(BA/2,5)	236,0	220,6	353,6	40	0,1006	0,2349	0,2492	40	3,84	1,45	4,52
Ag-Al-SK(BA/2,5)	111,6	105,8	169,4	35	0,0393	0,1471	0,1775	22	3,82	1,44	6,71
Cu-Al-SK(BA/2,5)	23,7	23,8	40,22	23	0,0006	0,1032	0,1554	0,4	3,82	1,48	26,15
Cu/Al-SK(BA/2)(AY10)SY	233,7	218,8	350,1	39	0,1005	0,2349	0,2506	40	3,83	1,43	4,58
Cu/Al-SK(BA/2)(AY10)KY	230,2	214,7	347,1	42	0,0973	0,2395	0,2607	37	3,76	1,46	4,86
Cu/Al-SK(BA/2)(AY5)SY	196,7	184,1	292,4	34	0,0831	0,2110	0,2262	37	3,81	1,44	4,91
Cu/Al-SK(BA/2)(AY5)KY	203,8	190,3	303,1	36	0,0854	0,2248	0,2432	35	3,83	1,45	5,11

1* : Tek nokta BET yüzey alanı yöntemi ile azot adsorbsiyonu (P/P₀=0,3)

2* : BET yüzey alanı yöntemi ile azot adsorbsiyonu (0,05 < P/P₀ < 0,3)

3* : Langmuir yüzey alanı (0,05 < P/P₀ < 0,3)

4* : t-metod ile hesaplanan dış yüzey alanı (de Boer denklemi)

V_{mikro} : V-t grafiğinden elde edilen mikrogözenek hacim

V_{mikro+mezo} : Azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi P/P₀ = 0,96 daki sıvı hacim

V_{toplam} : Azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi P/P₀ = 0,99 daki sıvı hacim

% mikro gözenek hacmi : (V_{mikro} / V_{toplam}) × 100

d_{ort}^{*} : BJH desorbsiyondan elde edilen ortalama gözenek çapı (P/P₀ > 0,35)

d_{ort}^{**} : HK yöntemi ile elde edilen ortalama gözenek çapı (P/P₀ < 0,3)

d_{ort} : tek gözenek modeli ile elde edilen ortalama gözenek çapı (P/P₀ > 0,35)

Cu emdirme işlemi ile de $151 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $179 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a düşmüştür.

B/M oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil örneğinin Al-SK(B/M2,0) Langmuir yüzey alan değerinin 500°C de kalsine edildiğinde $404 \text{ m}^2/\text{g}$, 700°C de kalsine edildiğinde $344 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu gözlenmiştir. 300°C den 500°C ye kalsinasyon sıcaklığı yükseltildiğinde Langmuir yüzey alan değeri %14 azalmış, 500°C den 700°C ye yükseltildiğinde %17 azalmış olduğu görülmektedir. B/M oranı 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kil örneğinin Al-SK(B/M2,5) Langmuir yüzey alan değeri 500°C de kalsine edildiğinde $431 \text{ m}^2/\text{g}$, 700°C de kalsine edildiğinde $354 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak gözlenmiştir. 300°C den 500°C ye kalsinasyon sıcaklığı yükseltildiğinde Langmuir yüzey alan değerinin %9 azalmış, 500°C den 700°C ye yükseltildiğinde %22 azalmış olduğu görülmektedir. Emdirme yöntemi ile elde edilmiş Ag-Al-SK(B/M2,0) örneğinin Langmuir yüzey alan değeri 300°C de kalsine edildiğinde $262 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan 500°C de kalsine edildiğinde $166 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a düşmüştür (%58 azalma). Cu-Al-SK(B/M2,0) örneğinin Langmuir yüzey alan değeri 300°C de kalsine edildiğinde $151 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan 500°C de kalsine edildiğinde $142 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a düşmüştür (%6 azalma). 500°C den 700°C ye kalsinasyon sıcaklığı yükseltildiğinde emdirme yöntemi ile elde edilmiş örneklerin Langmuir yüzey alan değerlerinde %80-100 azalma görülmüştür. 300°C de kalsine edilen Cu/Al-SK(B/M2,0)(AY10)SY örneğinin Langmuir yüzey alan değerinin $456 \text{ m}^2/\text{g}$ ile Al-SK(B/M2,0) örneğinin Langmuir yüzey alan değerine $461 \text{ m}^2/\text{g}$ yakın olduğu görülmektedir. Bileşik metal kullanımı ile hazırlanmış Cu/Al-karışık SK örneklerinin Langmuir yüzey alan değerlerinin 300°C den 500°C 'ye kalsinasyon sıcaklığı değişikliğinde %2-10, 500°C den 700°C ye kalsinasyon sıcaklığı değişikliğinde ise %7-20 arasında değişim gösterdiği gözlenmiştir.

Bakır ve alüminyum katman ayırıcılar birarada kuru yöntem ile üretilen Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)KY örneğinin Langmuir yüzey alan değeri $431 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak elde edilmiştir. Katman ayırıcı elemanın hazırlanması aşamasında atomik yüzdenin 5'e düşürülmesi ile elde edilmiş olan Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)SY ve Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)KY örneklerinin Langmuir yüzey alan değerleri Cu/(Cu+Al) yüzdesi 10 olan Cu/Al-karışık SK örneklerinin yüzey alan değerlerinden yaklaşık

%25 daha az olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.2.'de dördüncü kolon, örnekler için t-metod ile hesaplanmış dış yüzey alan değerlerini içermektedir (t-metod ile ilgili ayrıntılı bilgi Ek-3'de verilmiştir). B/M oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil örneğinin, Al-SK(B/M2,0) dış yüzey alan değeri $42 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak elde edilmiştir. B/M oranı 2,5 olduğunda dış yüzey alan değeri fazla değişim göstermemiştir ($43 \text{ m}^2/\text{g}$). Gümüş emdirme işlemi ile dış yüzey alan değerinin 300°C de kalsine edilmiş Ag-Al-SK(B/M2,0) örneği için $35 \text{ m}^2/\text{g}$ ve Ag-Al-SK(B/M2,5) örneği için $34 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak gözlenmiştir.

Al-SK(B/M2,0) örneğinin dış yüzey alanı, 500°C de kalsine edildiğinde $41 \text{ m}^2/\text{g}$, 700°C de kalsine edildiğinde $41 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak görülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığının artışı Al-sütunlandırılmış kil örneğinin, Al-SK(B/M2,0) dış yüzey alan değerini etkilememiştir. Al-SK(B/M2,5) örneği için kalsinasyon sıcaklığı 500°C ye çıkarıldığında dış yüzey alan değeri $42 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a 700°C ye çıkarıldığında $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a düşmüştür. Al-SK(B/M2,5) örneği için 300°C den 700°C ye kalsinasyon sıcaklığı değişimi ile %7lik dış yüzey alan değerinde azalma olduğu görülmüştür. 300°C den 500°C ye kalsinasyon sıcaklığı yükseltildiğinde dış yüzey alan değerlerinde Ag-Al-SK örnekleri için %24,34 azalma olduğu görülmüştür (Ag-Al-SK(B/M2,0) örneğinin dış yüzey alan değeri 300°C de kalsine edildiğinde, $35 \text{ m}^2/\text{g}$, 500°C de kalsine edildiğinde $26 \text{ m}^2/\text{g}$, 700°C kalsine edildiğinde $30 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak, Ag-Al-SK(B/M2,5) örneğinin dış yüzey alan değeri 300°C de kalsine edildiğinde, $34 \text{ m}^2/\text{g}$, 500°C de kalsine edildiğinde $27 \text{ m}^2/\text{g}$, 700°C kalsine edildiğinde $35 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak gözlenmiştir.). Bakır emdirilmiş örnekler de kalsinasyon sıcaklığının artışı ile dış yüzey alan değerlerinde belirgin azalma olduğu gözlenmiştir. Cu-Al-SK(B/M2,0) ve Cu-Al-SK(B/M2,5) örnekleri için 300°C 'den 500°C 'ye kalsinasyon sıcaklığı değişimi ile dış yüzey alan değerlerinin sırası ile $48 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $21 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a, $45 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $23 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a düşmüş olduğu gözlenmiştir. Bileşik metal kullanımı ile hazırlanmış Cu/Al-karışık SK örneklerinin dış yüzey alan değerlerinin kalsinasyon sıcaklığı ile çok az etkilendiği görülmüştür (300°C den 500°C 'ye kalsinasyon sıcaklığı değişikliğinde %0-10, 500°C den 700°C ye kalsinasyon sıcaklığı değişikliğinde ise %3-7 arasında

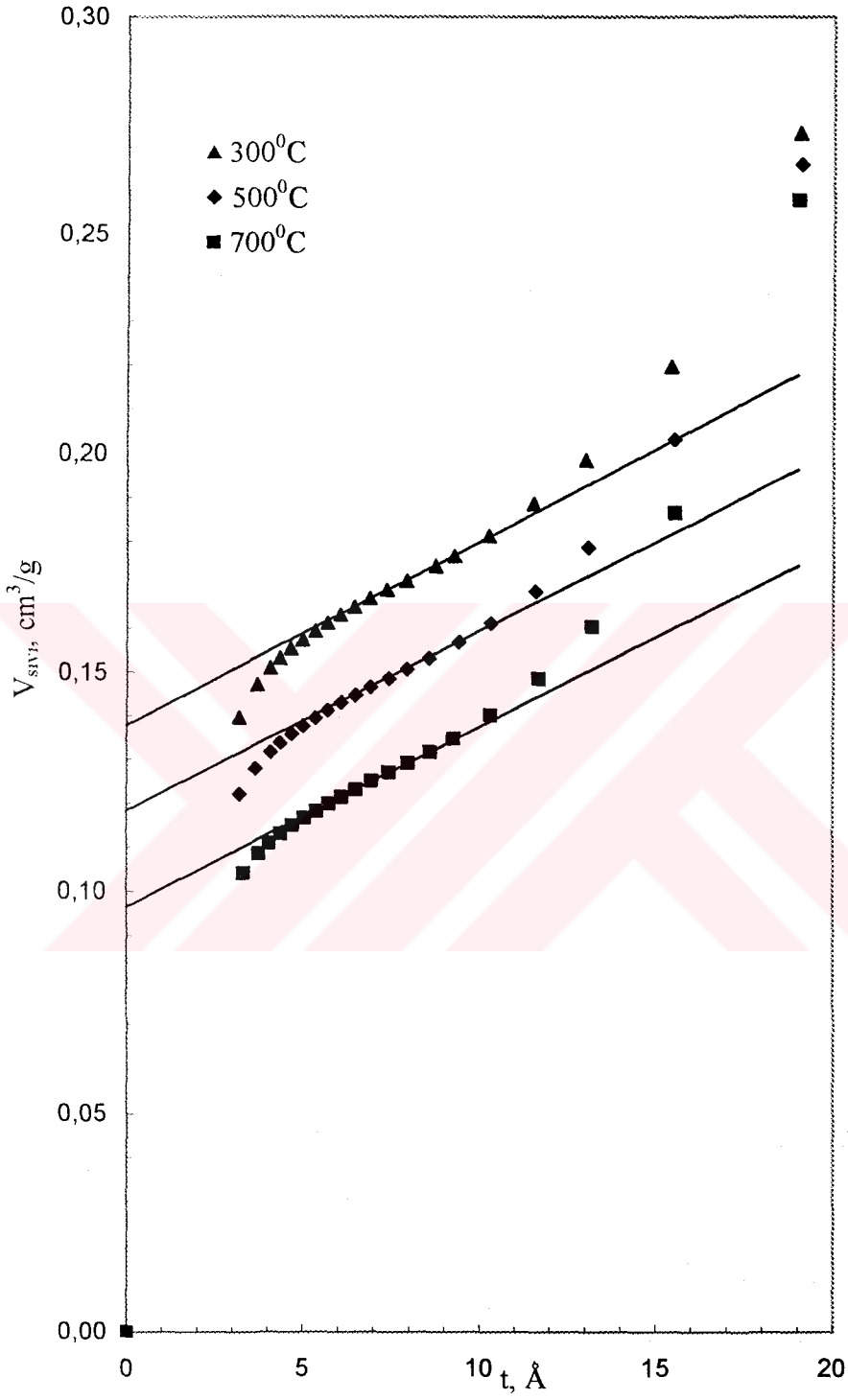
değişim gösterdiği gözlenmiştir, Çizelge 4.2.).

Bakır ve alüminyum katman ayırıcılar birarada kullanılarak elde edilmiş sulu yöntem ile üretilmiş Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)SY örneğinin dış yüzey alan değeri $41 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak, kuru yöntem ile üretilen Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)KY örneğinin dış yüzey alan değeri $42 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak elde edilmiştir. Sulu metod ile elde edilmiş Cu/Al-karışık SK örneklerinin yüzey alan değerlerinin Al-SK örneklerinin yüzey alan değerleri ile birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. Cu/Al-karışık SK örnekleri için yaklaşık aynı dış yüzey alan değeri ($41 \text{ m}^2/\text{g}$) elde edilmiştir (Çizelge 4.2.).

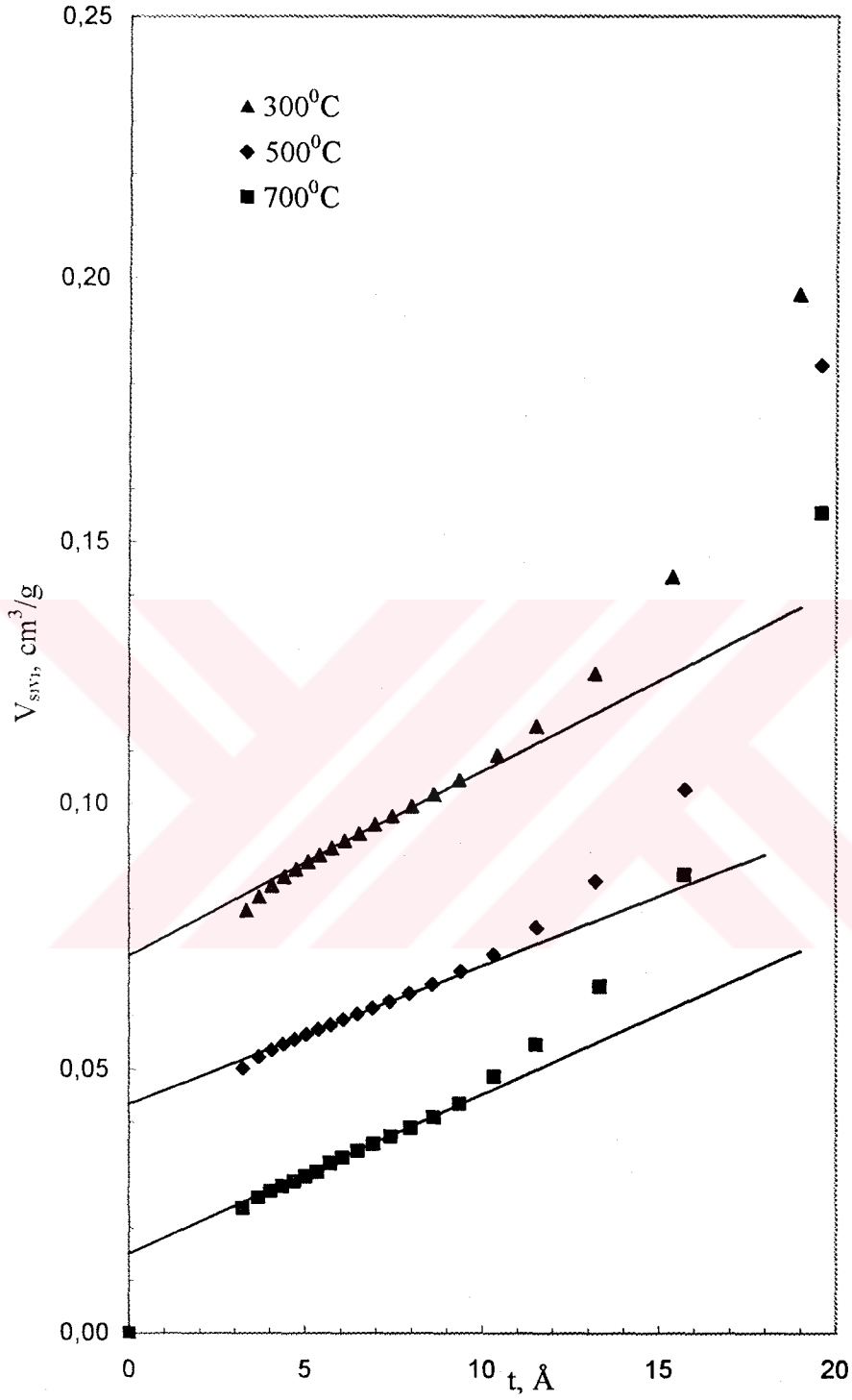
Mikrogözenek hacimleri :

Mikrogözenek hacim hesaplamasında kullanılmak üzere değişik sıcaklıklarda kalsine edilmiş, Al-sütunlandırılmış kil katalizörlerin (Al-SK) ve bakır veya gümüş emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil katalizörlerin (Cu-Al-SK ve Ag-Al-SK) V-t grafikleri, Şekil 4.17-4.22'de bakır ve alüminyum katman ayırıcıların birarada kullanılması ile hazırlanmış karışık sütunlandırılmış kil örneklerinin (Cu/Al-karışık SK) V-t grafikleri, Şekil 4.23-4.26'da verilmiştir. Azot adsorbsiyon grafiklerinin şekilleri ile benzerlik gösterdiği için V-t grafikleri “de Boer denklemi” kullanılarak elde edilmiş t kalınlıkları kullanılarak oluşturulmuştur (Ek-3). Çizelge E.6'da BJH gözenek yarıçapları ve t kalınlıkları verilmiştir. Yaklaşık olarak 5 Å ile 17 Å t kalınlıkları arası mezogözenek çaplarının (20 Å - 500 Å) olduğu bölgeyi göstermektedir (Ek-3).

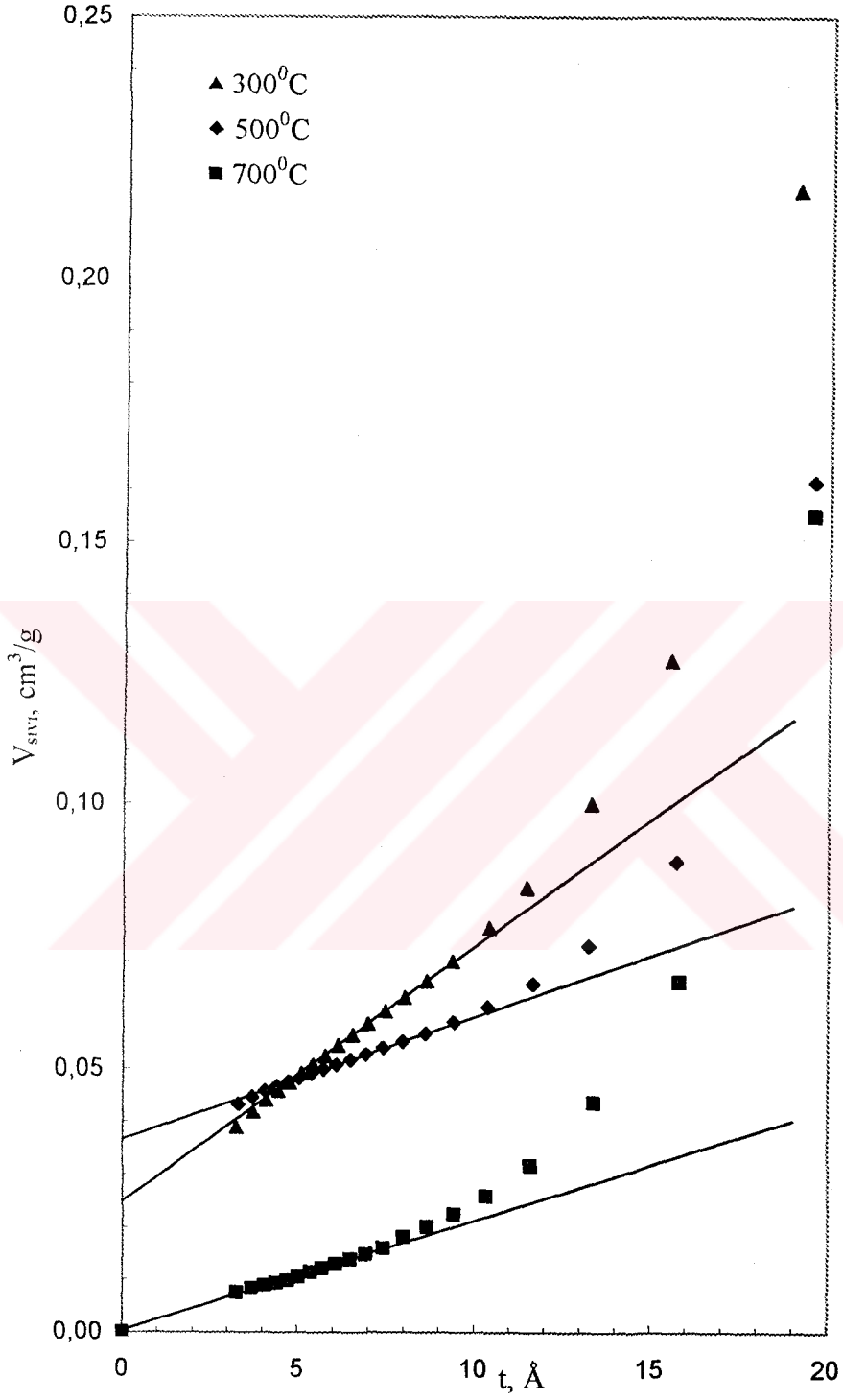
300°C de kalsine edilmiş Al-SK(B/M2,0) örneğinin 5 Å t kalınlığında adsorblanan sıvı hacmi $0,16 \text{ cm}^3/\text{g}$, 17 Å t kalınlığında adsorblanan sıvı hacmi $0,24 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak elde edilmiştir (Şekil 4.17). Gümüş emdirme işlemi sonrası elde edilen örneklerin (Ag-Al-SK), 5 Å ile 17 Å t kalınlıkları arasında adsorblanan sıvı hacim değerlerinde azalma olmuş, (sırası ile $0,10$ ve $0,16 \text{ cm}^3/\text{g}$) (Şekil 4.18,21), bakır emdirme işlemi sonrasında ise örneklerin aynı t kalınlığı aralığındaki sıvı hacim değerlerinin çok daha fazla düşmüş olduğu (sırası ile $0,06$ ve $0,16 \text{ cm}^3/\text{g}$) (Şekil 4.19,22) görülmüştür.



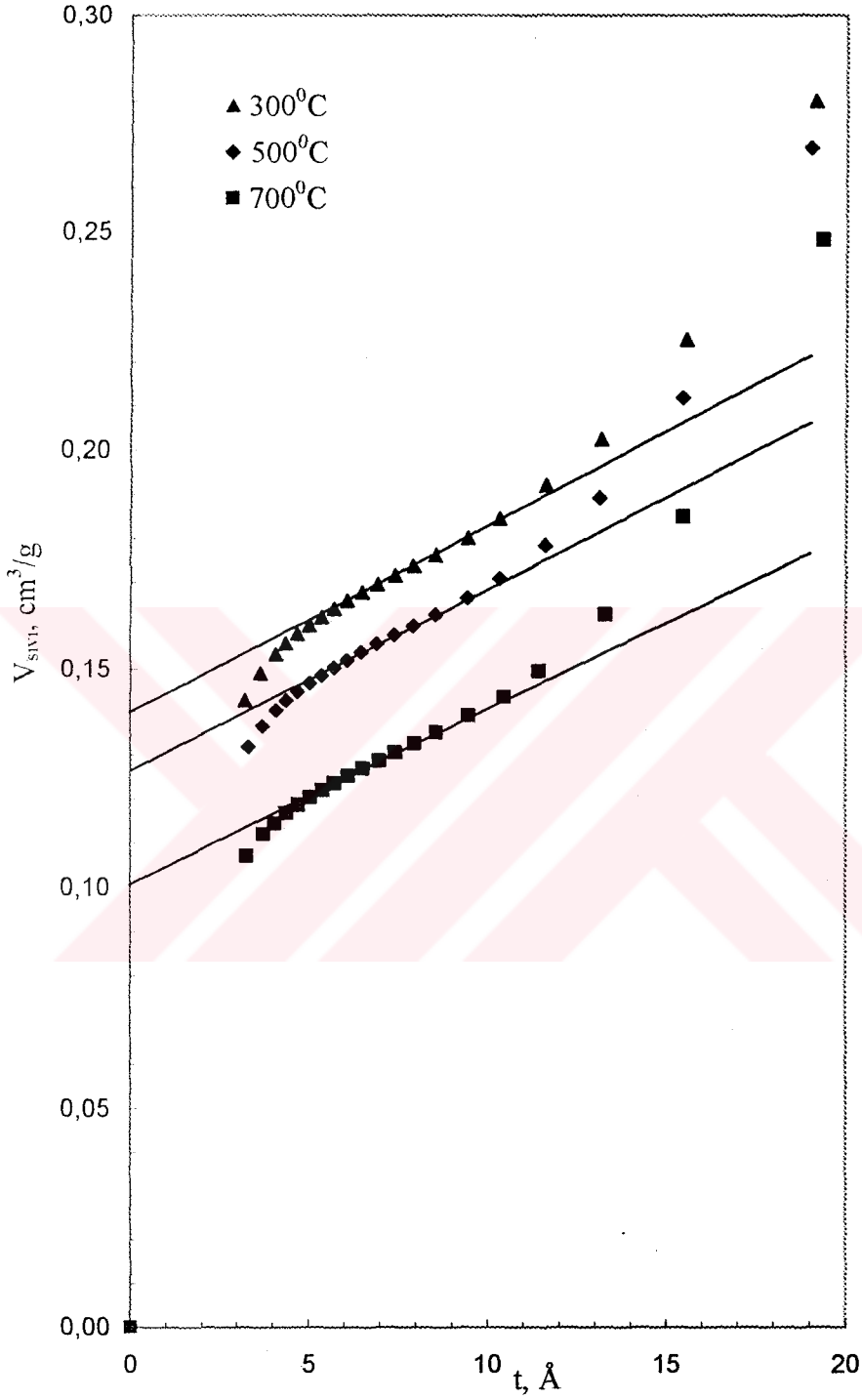
Şekil 4.17. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M= 2,0), Al-SK(B/M2,0) t-grafikleri (de Boer denklemine göre)



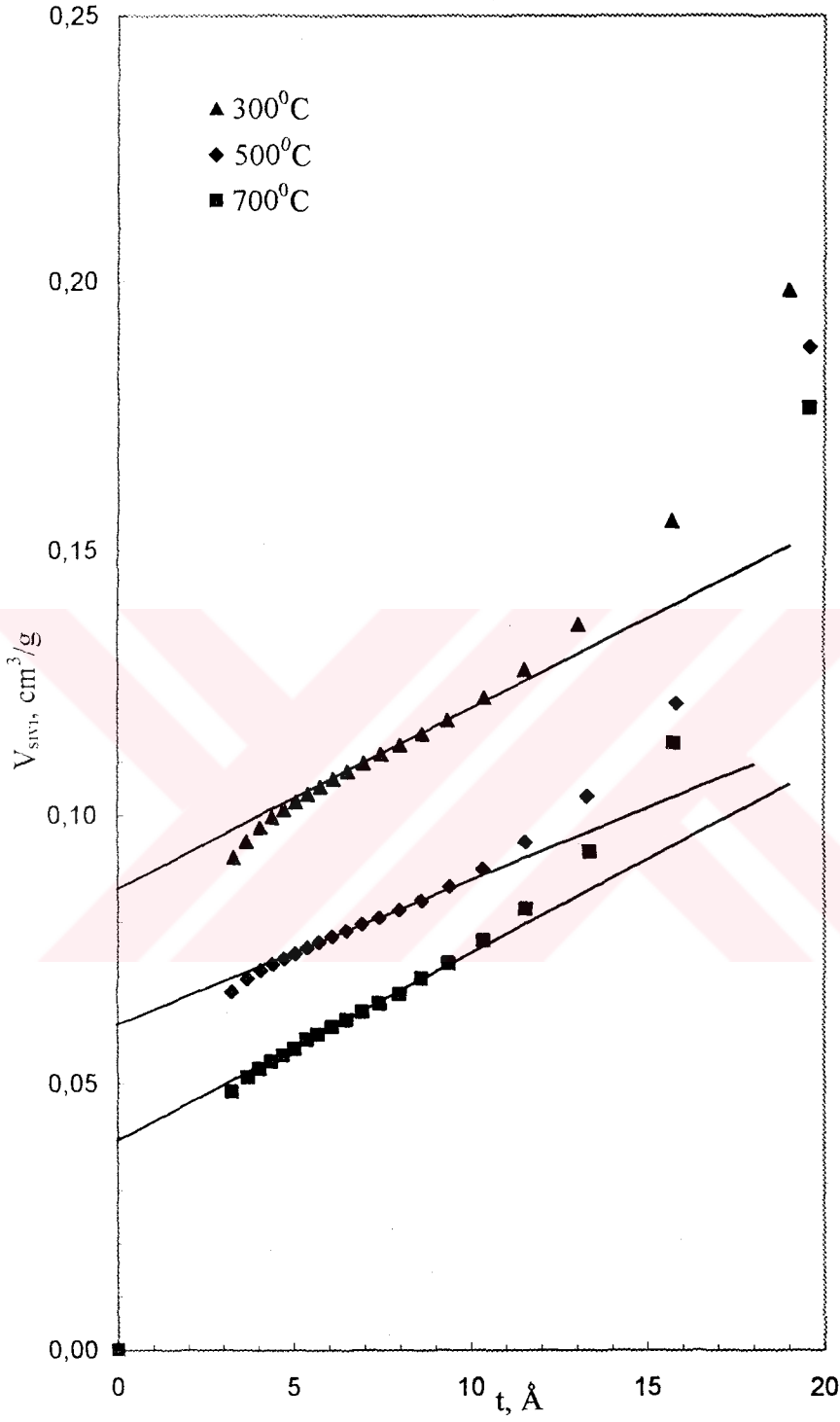
Şekil 4.18. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Ag-Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M=2,0), Ag-Al-SK(B/M2,0) t-grafikleri (de Boer denklemine göre)



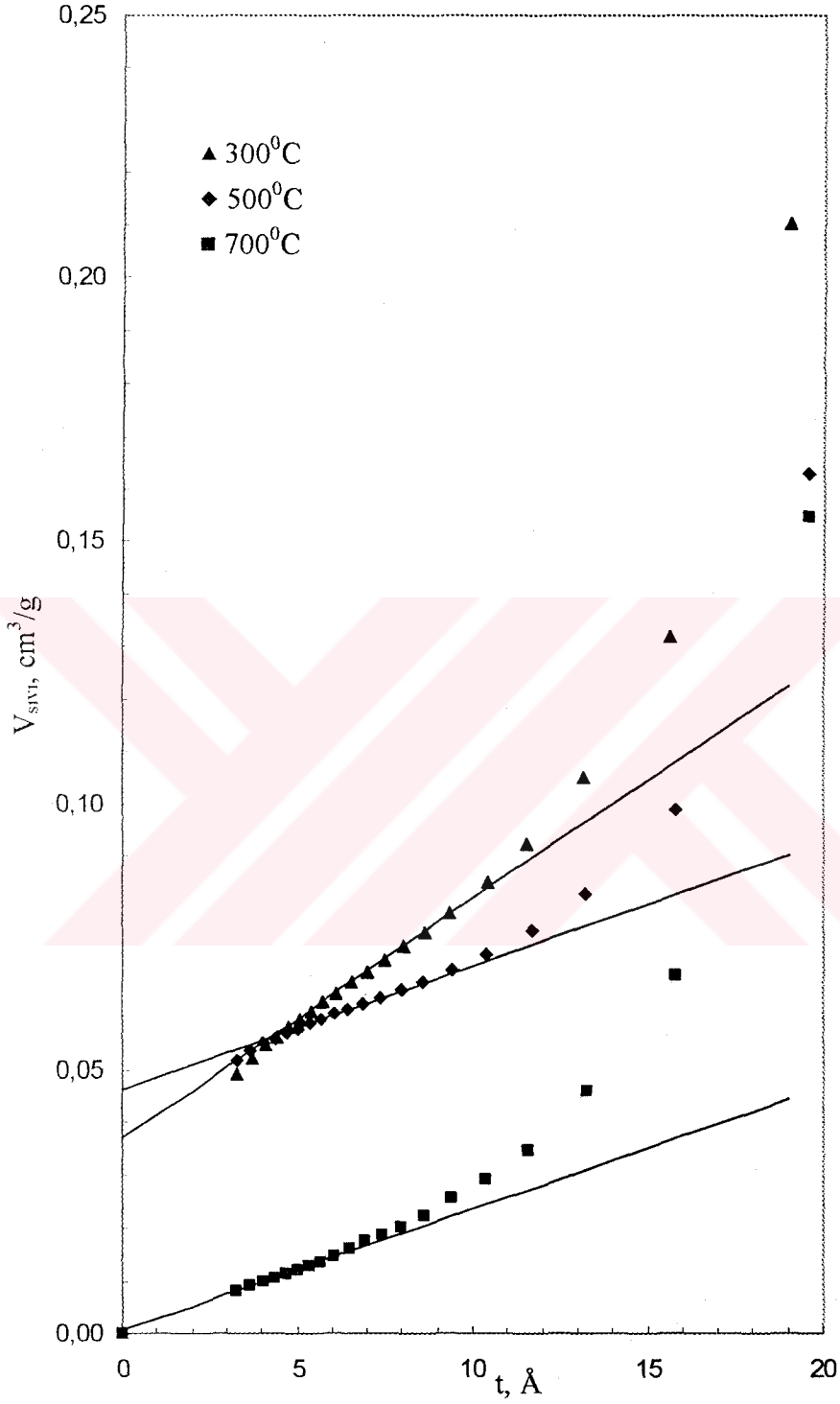
Şekil 4.19. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Cu-Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M=2,0), Cu-Al-SK(B/M2,0) t-grafikleri (de Boer denklemine göre)



Şekil 4.20. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M=2,5), Al-SK(B/M2,5) t-grafikleri (de Boer denklemine göre)



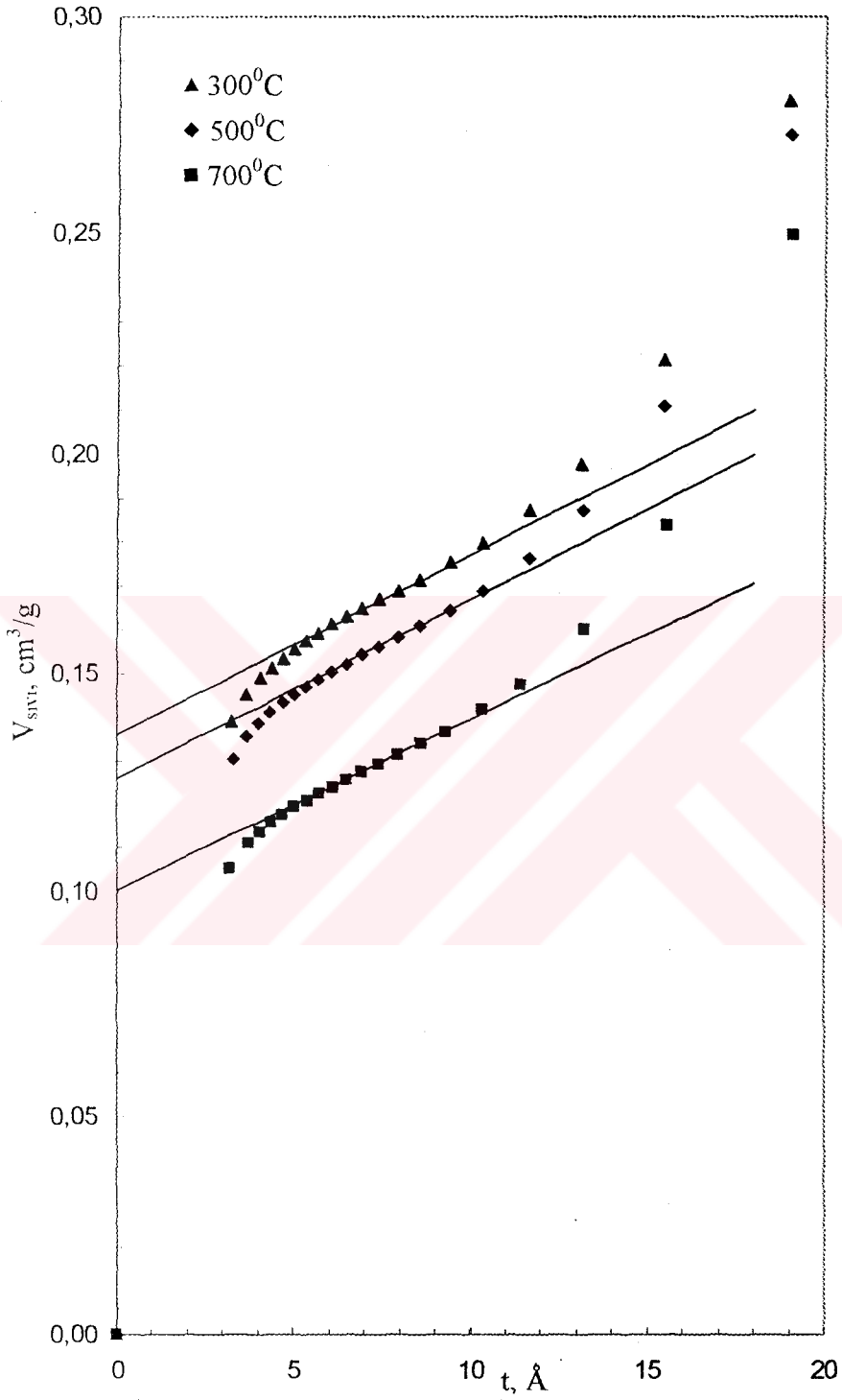
Şekil 4.21. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Ag-Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M=2,5), Ag-Al-SK(B/M2,5) t-grafikleri (de Boer denkleminde göre)



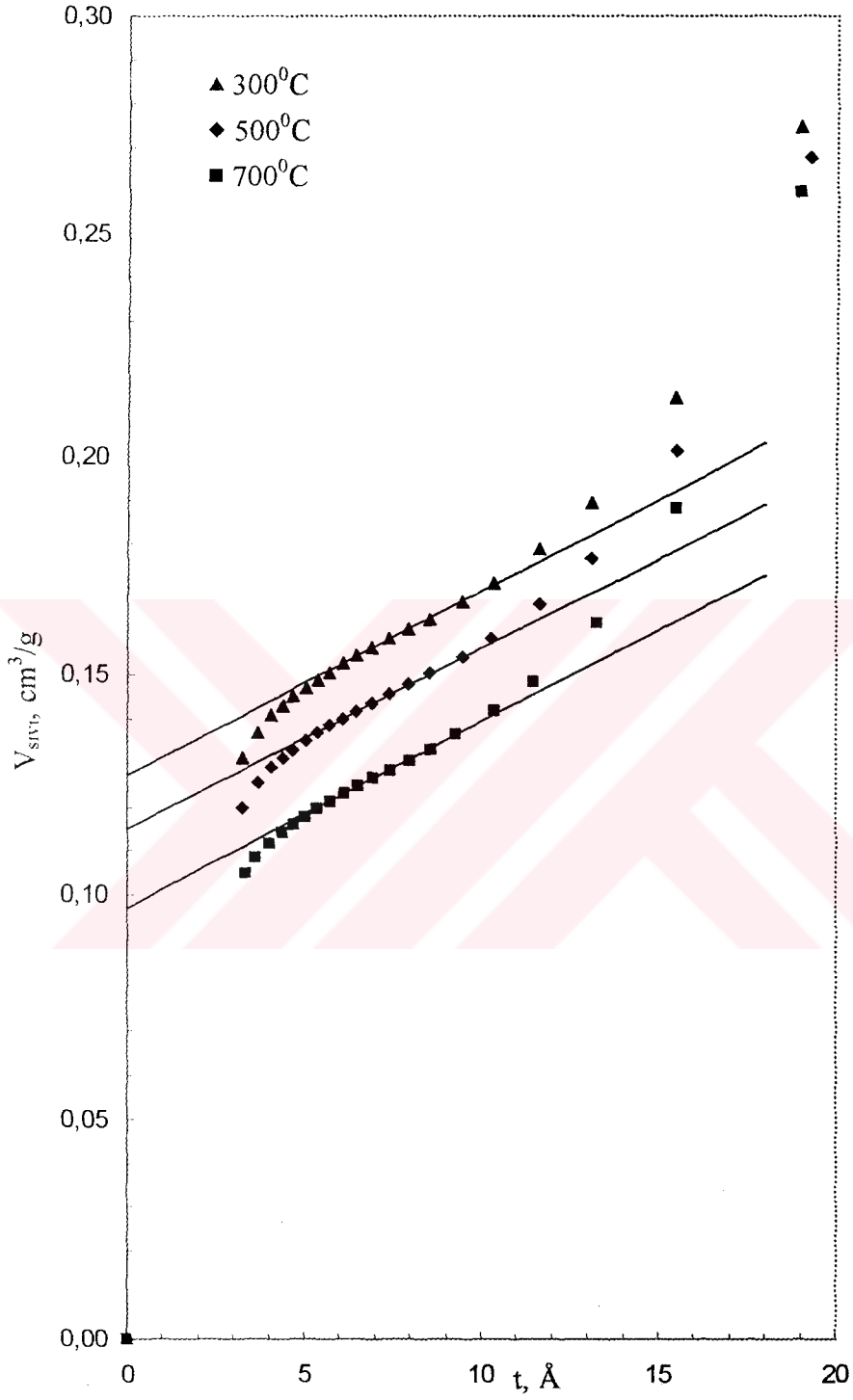
Şekil 4.22. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Cu-Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M=2,5), Cu-Al-SK(B/M2,5) t-grafikleri (de Boer denklemine göre)

Gümüş emdirilmiş örneklerin (Ag-Al-SK(B/M2,0) ve Ag-Al-SK(B/M2,5)), yaklaşık 5 Å t kalınlığında farklı kalsinasyon sıcaklıklarında adsorblanan sıvı hacim değerleri 0,02 ile 0,10 cm³/g aralığında değişirken, bakır emdirilen örneklerin (Cu-Al-SK(B/M2,0) ve Cu-Al-SK(B/M2,5)), yaklaşık 5 Å t kalınlığında farklı kalsinasyon sıcaklıklarında adsorblanan sıvı hacim değerlerinin 0,01 ile 0,06 cm³/g aralığında yer aldığı görülmektedir. Gümüş emdirilmiş örneklerin (Ag-Al-SK(B/M2,0) ve Ag-Al-SK(B/M2,5)), yaklaşık 17 Å t kalınlığında farklı kalsinasyon sıcaklıklarında adsorblanan sıvı hacim değerleri 0,10 ile 0,16 cm³/g aralığında değişirken, bakır emdirilen örneklerin (Cu-Al-SK(B/M2,0) ve Cu-Al-SK(B/M2,5)), yaklaşık 17 Å t kalınlığında farklı kalsinasyon sıcaklıklarında adsorblanan sıvı hacim değerlerinin 0,08 ile 0,16 cm³/g aralığında yer aldığı görülmektedir (Şekil 4.18,19,21,22).

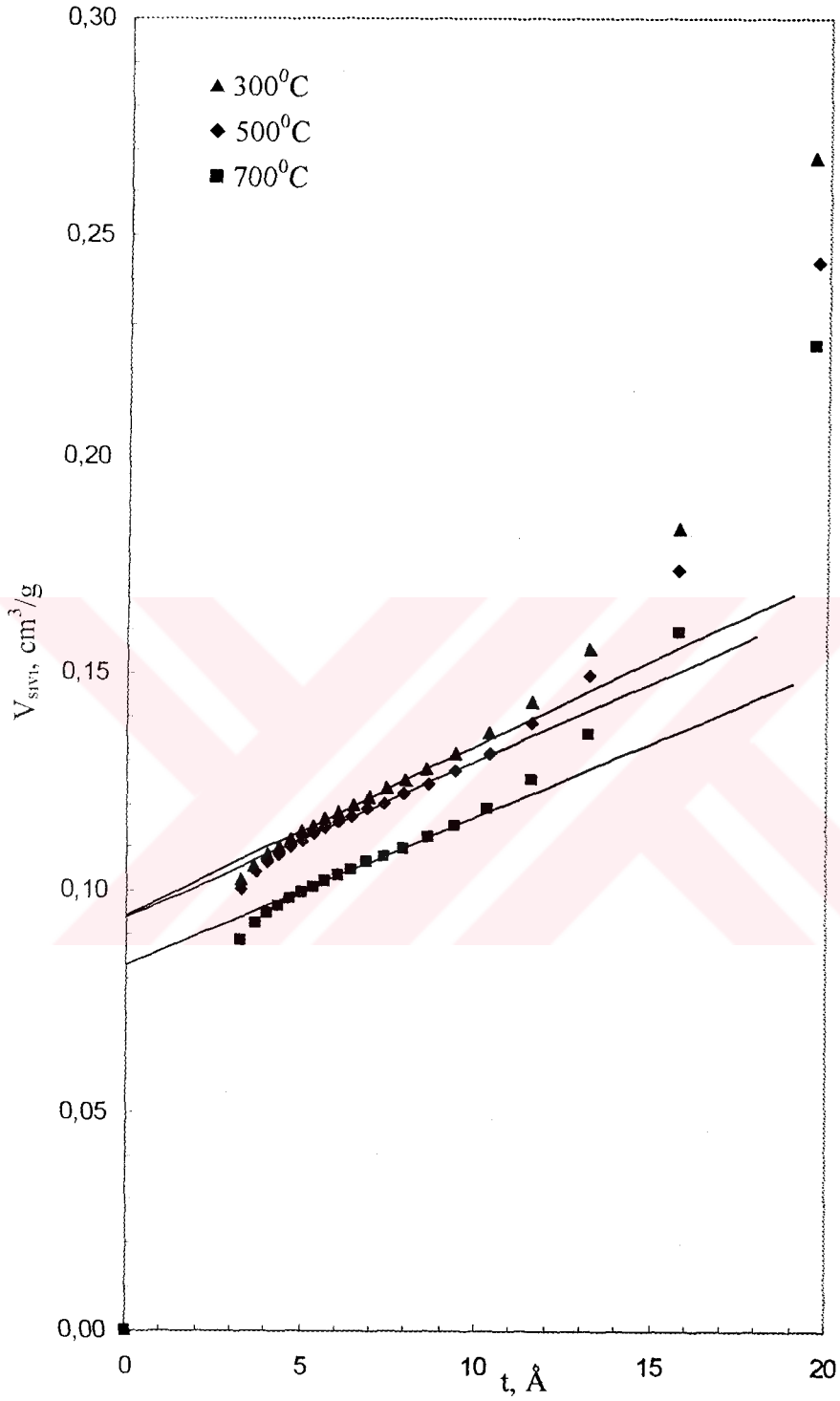
Kalsinasyon sıcaklığının artması ile adsorblanan sıvı hacim değerlerinin azalmış olduğu görülmektedir. Al-SK(B/M2,0) örneğinin 5 Å t kalınlığında adsorblanan sıvı hacmi 500⁰C de kalsine edildiğinde 0,14 cm³/g'a, 700⁰C de kalsine edildiğinde 0,115 cm³/g'a düşmüştür. Al-SK(B/M2,0) örneğinin 17 Å t kalınlığında adsorblanan sıvı hacmi 500⁰C de kalsine edildiğinde 0,22 cm³/g'a, 700⁰C de kalsine edildiğinde 0,21 cm³/g'a düşmüştür (Şekil 4.17). Benzer şekilde 300⁰C de kalsine edilen B/M oranı 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kil numunesinin Al-SK(B/M2,5), 5 Å t kalınlığında adsorblanan sıvı hacmi 300⁰C de kalsine edildiğinde 0,16 cm³/g'dan 500⁰C de kalsine edildiğinde 0,14 cm³/g'a, 700⁰C de kalsine edildiğinde 0,12 cm³/g'a düşmüştür (Şekil 4.20). Al-SK(B/M2,5) ve Cu/Al-SK(B/M2,0)(AY10)SY ve Cu/Al-SK(B/M2,0)(AY10)KY örnekleri için kalsinasyon sıcaklığı değişikliği ile adsorblanan sıvı hacimlerinde aynı miktarda azalma gözlenmiştir. Emdirme yöntemi ile elde edilmiş örneklerde ise kalsinasyon sıcaklığının artması ile bu azalmanın derecesi de artmıştır. Ag-Al-SK(B/M2,0) örneğinin 5 Å t kalınlığında adsorblanan sıvı hacmi 300⁰C de kalsine edildiğinde 0,09 cm³/g'dan 500⁰C de kalsine edildiğinde 0,055 cm³/g'a, 700⁰C de kalsine edildiğinde 0,03 cm³/g'a düşmüştür. Ag-Al-SK(B/M2,0) örneğinin 17 Å t kalınlığında adsorblanan sıvı hacmi 300⁰C de kalsine edildiğinde 0,165 cm³/g'dan 500⁰C de kalsine edildiğinde 0,122 cm³/g'a, 700⁰C de kalsine edildiğinde 0,10 cm³/g'a düşmüştür (Şekil 4.18). Cu-Al-SK(B/M2,0)



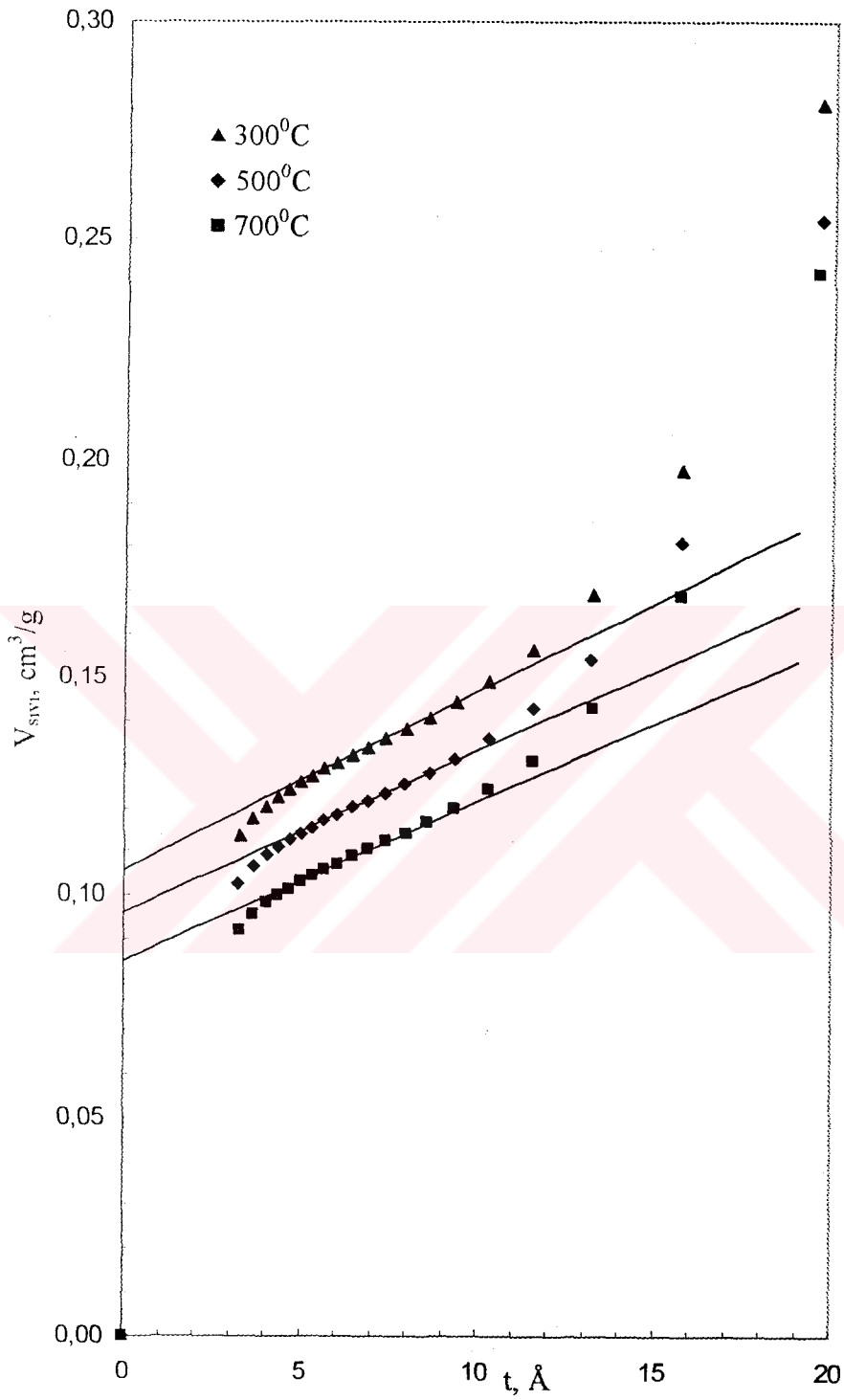
Şekil 4.23. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil katalizörün, Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)SY t-grafikleri (de Boer denkleminde göre)



Şekil 4.24. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil katalizörün, Cu/Al-SK(BM2)(AY10)KY t-grafikleri (de Boer denklemine göre)



Şekil 4.25. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil katalizörün, Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)SY t-grafikleri (de Boer denklemine göre)



Şekil 4.26. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil katalizörün, Cu/Al-SK(BM2)(AY5)KY t-grafikleri (de Boer denklemine göre)

örneğin 5 Å t kalınlığında adsorblanan sıvı hacmi 300°C de kalsine edildiğinde 0,048 cm³/g'dan 500°C de kalsine edildiğinde 0,049 cm³/g'a çıkmış, 700°C de kalsine edildiğinde 0,01 cm³/g'a düşmüştür. Cu-Al-SK(B/M2,0) örneğinin 17 Å t kalınlığında adsorblanan sıvı hacmi 300°C de kalsine edildiğinde 0,155 cm³/g'dan 500°C de kalsine edildiğinde 0,105 cm³/g'a, 700°C de kalsine edildiğinde 0,085 cm³/g'a düşmüş olduğu görülmektedir (Şekil 4.19).

Al-sütunlandırılmış kil örnekleri Al-SK(B/M2,0), Al-SK(B/M2,5) ile Cu/Al-karışık SK Cu/Al-SK(B/M2,0)(AY10)SY, Cu/Al-SK(B/M2,0)(AY10)KY örneklerinin V-t grafiklerinin birbirleri ile benzerlik gösterdiği görülmektedir. Bu örneklerin, t kalınlığı 5 Å civarında iken adsorblanan sıvı hacim değerleri 0,11 cm³/g ile 0,16 cm³/g aralığında, t kalınlığı 17 Å civarında iken adsorblanan sıvı hacim değerleri 0,20 ile 0,24 cm³/g aralığında yer almaktadır (Şekil 4.17,20,23,24).

Toplam gözenek hacim değeri, azot adsorbsiyon/desorbsiyon izoterminin en son noktasında ($\sim P/P_0=0,99$) adsorblanan/desorblanan azot gaz hacim değerinden bulunmuştur. Elde edilen toplam gözenek hacim değerleri, Çizelge 4.2.'de bütün örnekler için verilmiştir.

300°C de kalsine edilmiş Al-SK(B/M2,0) örneğinin toplam gözenek hacim değeri 0,2744 cm³/g, Al-SK(B/M2,5) örneğinin toplam gözenek hacim değeri 0,2813 cm³/g olarak elde edilmiştir. (B/M oranındaki 2,0 den 2,5'a olan değişim toplam gözenek hacimlerde yaklaşık %2,5 artış vermiştir). Ag emdirmiş işlemi sonrası toplam gözenek hacim değeri Al-SK(B/M2,0) için 0,1978 cm³/g'a, bakır emdirmiş işlemi sonrasında ise 0,2178 cm³/g'a düşmüştür. Benzer şekilde Al-SK(B/M2,5) örneği için gümüş emdirmiş işlemi sonrası toplam gözenek hacim değeri 0,1993 cm³/g'a, bakır emdirmiş işlemi sonrasında ise 0,2114 cm³/g'a düşmüştür.

Baz/metal oranının 2,0'den 2,5'a arttırılmasıyla, 300°C de kalsine edilmiş Ag-Al-SK örneklerinin toplam gözenek hacimleri 0,1978 cm³/g değerinden 0,1993 cm³/g değerine çıktığı gözlenmiştir (%0,7 artış). Baz/metal oranının 2,0'den 2,5'a

arttırılmasıyla, 300°C de kalsine edilmiş Cu-Al-SK örneklerinin toplam gözenek hacimleri 0,2178 cm³/g değerinden 0,2114 cm³/g değerine düştüğü gözlenmiştir. 500 ve 700°C lerde kalsine edilen Cu-Al-SK örneklerinin toplam gözenek hacimleri baz/metal oranının artması ile artış göstermiştir (Çizelge 4.2).

Artan kalsinasyon sıcaklığı ile tüm örneklerin toplam gözenek hacim değerlerinde azalma görülmüştür. Al-SK(B/M2,0) örneğinin toplam gözenek hacim değeri, 500°C de kalsine edildiğinde 0,2673 cm³/g'a, 700°C de kalsine edildiğinde 0,259 cm³/g'a düşmüştür. Benzer şekilde Al-SK(B/M2,5) örneğinin toplam gözenek hacim değerinin 500°C de kalsine edildiğinde 0,2704 cm³/g'a, 700°C de kalsine edildiğinde 0,2492 cm³/g'a düşmüş olduğu görülmüştür. Baz/metal oranı 2,0 olan bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil numunesinin Cu-Al-SK(B/M2,0) toplam gözenek hacim değeri artan kalsinasyon sıcaklığı ile 700°C de 0,1557 cm³/g'a düşmüştür. B/M oranı 2,0 olan gümüş emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil numunesinin Ag-Al-SK(B/M2,0) toplam gözenek hacim değeri 500°C de kalsine edilmiş numune için 0,1844 cm³/g iken 700°C de kalsine edilmiş numune de bu değer 0,1559 cm³/g'a düşüş göstermiştir. Aynı durum bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil numuneleri içinde gözlenmiştir. Karışık katman ayırıcı kullanımı ile elde edilmiş Cu/Al-SK örneklerinin toplam gözenek hacim değerleri artan kalsinasyon sıcaklığı ile (300°C den 500°C ye) %29,34, (500°C den 700°C ye) %4-5 azalma göstermişlerdir. Sulu yöntem ile üretilmiş Cu/Al-SK(B/M2,0)(AY10)SY örneğinin 300°C deki toplam gözenek hacim değeri, Al-SK(B/M2,5) örneğinin değerine yakın olarak 0,2822 cm³/g olarak elde edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı 500°C olduğunda toplam gözenek hacim değeri 0,2742 cm³/g'a, 700°C olduğunda, 0,2506 cm³/g'a düşmüştür. Diğer Cu/Al-karışık SK örneklerinin toplam gözenek hacim değerleri 300°C de kalsine edilmiş örnekler için 0,2691-0,2825 cm³/g aralığında, 500°C de kalsine edilmiş örnekler için 0,2450-0,2742 cm³/g aralığında, 700°C de kalsine edilmiş örnekler için 0,2262-0,2607 cm³/g aralığında birbirine yakın değerler almış olduğu görülmektedir.

Mikrogözenek ve mezogözeneklerin toplam hacim değeri, azot adsorbsiyon/desorbsiyon izoterminin P/P₀ değeri 0,96 olduğunda (bütün

mikrogözeneklerin ve mezogözeneklerin dolu olduğu kısmi basınç değerinde, ortalama gözenek çapı 500 Å olduğunda) desorplanan gaz hacmi değerinin sıvı hacmi değerine çevrilmesi ile bulunmuştur. Elde edilen mikrogözenek ve mezogözenek toplam hacim değerleri Çizelge 4.2.'de bütün örnekler için verilmiştir.

300⁰C de kalsine edilmiş B/M oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil örneğinin Al-SK(B/M2,0) mikro ve mezogözenek toplam hacmi 0,2549 cm³/g olarak elde edilmiştir. Ag emdirme işlemi sonrası mikro ve mezogözenek toplam hacim değeri 0,1725 cm³/g'a, bakır emdirme işlemi sonrasında ise 0,1702 cm³/g'a düşmüştür. Benzer şekilde 300⁰C de kalsine edilmiş B/M oranı 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kil örneğinin Al-SK(B/M2,5) mikro ve mezogözenek toplam hacmi 0,2672 cm³/g olarak elde edilmiştir. Ag emdirme işlemi sonrası mikro ve mezogözenek toplam hacim değeri 0,1802 cm³/g'a, bakır emdirme işlemi sonrasında ise 0,1656 cm³/g'a düşmüştür. 300⁰C de kalsine edilmiş Al-SK örneklerinin B/M oranında 2,0 den 2,5'a olan değişim mikro ve mezogözenek toplam hacimlerde yaklaşık %4,8 artış sağlarken, Ag-Al-SK örneklerinde %4,5 artış, Cu-Al-SK örneklerinin mikro ve mezogözenek toplam hacimlerinde ise azalmaya neden olduğu gözlenmiştir. 500⁰C ve 700⁰C ler de kalsine edilen Cu-Al-SK örneklerinin mikro ve mezogözenek toplam hacimleri baz/metal oranının artması ile artış göstermiştir (Çizelge 4.2).

Artan kalsinasyon sıcaklığı ile örneklerin mikro ve mezogözenek toplam hacim değerlerinde azalma görülmüştür. Al-SK(B/M2,0) örneğinin mikro ve mezogözenek toplam hacim değeri, 500⁰C de kalsine edildiğinde 0,2464 cm³/g, 700⁰C de kalsine edildiğinde 0,2379 cm³/g'a düşmüştür. Al-SK(B/M2,5) örneğinin mikro ve mezogözenek toplam hacim değerinin, 500⁰C de kalsine edildiğinde 0,2556 cm³/g'a, 700⁰C de kalsine edildiğinde 0,2349 cm³/g'a düşmüş olduğu görülmüştür. Baz/metal oranı 2,0 olan bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil numunesinin (Cu-Al-SK(B/M2,0)) mikro ve mezogözenek toplam hacim değeri artan kalsinasyon sıcaklığı ile 700⁰C de 0,1016 cm³/g'a düşmüştür. B/M oranı 2,0 olan gümüş emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil numunesinin (Ag-Al-SK(B/M2,0)) mikro ve

mezogözenek toplam hacim değeri 500°C de kalsine edilmiş numune için 0,1309 cm³/g iken 700°C de kalsine edilmiş numune de bu değer 0,1170 cm³/g'a düşüş göstermiştir. Cu/Al-SK örneklerinin mikro ve mezogözenek toplam hacim değerleri artan kalsinasyon sıcaklığı ile (300°C den 500°C ye) %34,47, (500°C den 700°C ye) %13-19 azalma göstermişlerdir. Karışık katman ayırıcı kullanımı ile sulu yöntem ile üretilmiş Cu/Al-SK(B/M2,0)(AY10)SY örneğinin 300°C deki mikro ve mezogözenek toplam hacim değeri Al-SK(B/M2,5) örneğinin değerine yakın olarak 0,2680 cm³/g olarak elde edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı 500°C olduğunda mikro ve mezogözenek hacim değeri 0,2572 cm³/g'a, 700°C olduğunda, 0,2349 cm³/g'a düşmüştür. Diğer Cu/Al-karışık SK örneklerinin mikro ve mezogözenek hacim değerleri 300°C de kalsine edilmiş örnekler için 0,2464-0,2680 cm³/g aralığında, 500°C de kalsine edilmiş örnekler için 0,2395-0,2572 cm³/g aralığında, değerler almış olduğu görülmektedir (Çizelge 4.2).

Tüm örnekler için mikrogözenek hacim değerleri azot adsorbsiyon verisinden elde edilen De Boer denkleminde hesaplanan t kalınlığı ile oluşturulmuş V-t grafiklerinden bulunmuştur. 300°C de kalsine edilmiş B/M oranı 2,0 olan Al-SK örneği için Halsey ve Wheeler denklemlerinden de t kalınlıkları bulunmuş ve V-t grafikleri oluşturulmuş, De Boer denklemi ile elde edilmiş t kalınlığı ile oluşturulan V-t grafiğinin azot adsorbsiyon izotermine benzerliği nedeni ile t kalınlıklarının hesaplanmasında bütün örnekler için De Boer denklemine başvurulmuştur (Şekil E.16). Mikrogözenek hacim yüzdesi, mikrogözenek hacim değerinin toplam gözenek hacim değerine oranı ile bulunmuş ve elde edilen mikrogözenek hacim değerleri ve yüzdeleri Çizelge 4.2.'de bütün örnekler için verilmiştir.

Baz/metal oranı 2,5 olan katman ayırıcı ile elde edilmiş Al-sütunlandırılmış kil Al-SK(B/M2,5) örneklerinin mikrogözenek hacimleri, aynı kalsinasyon sıcaklıklarındaki baz/metal oranı 2,0 olan katman ayırıcı ile elde edilmiş olan Al-sütunlandırılmış kil Al-SK(B/M2,0) örneklerinin mikrogözenek hacimlerine göre daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir. 300°C de kalsine edilmiş Al-SK(B/M2,0) örneğinin mikrogözenek hacim değeri 0,1379 cm³/g, Al-SK(B/M2,5)

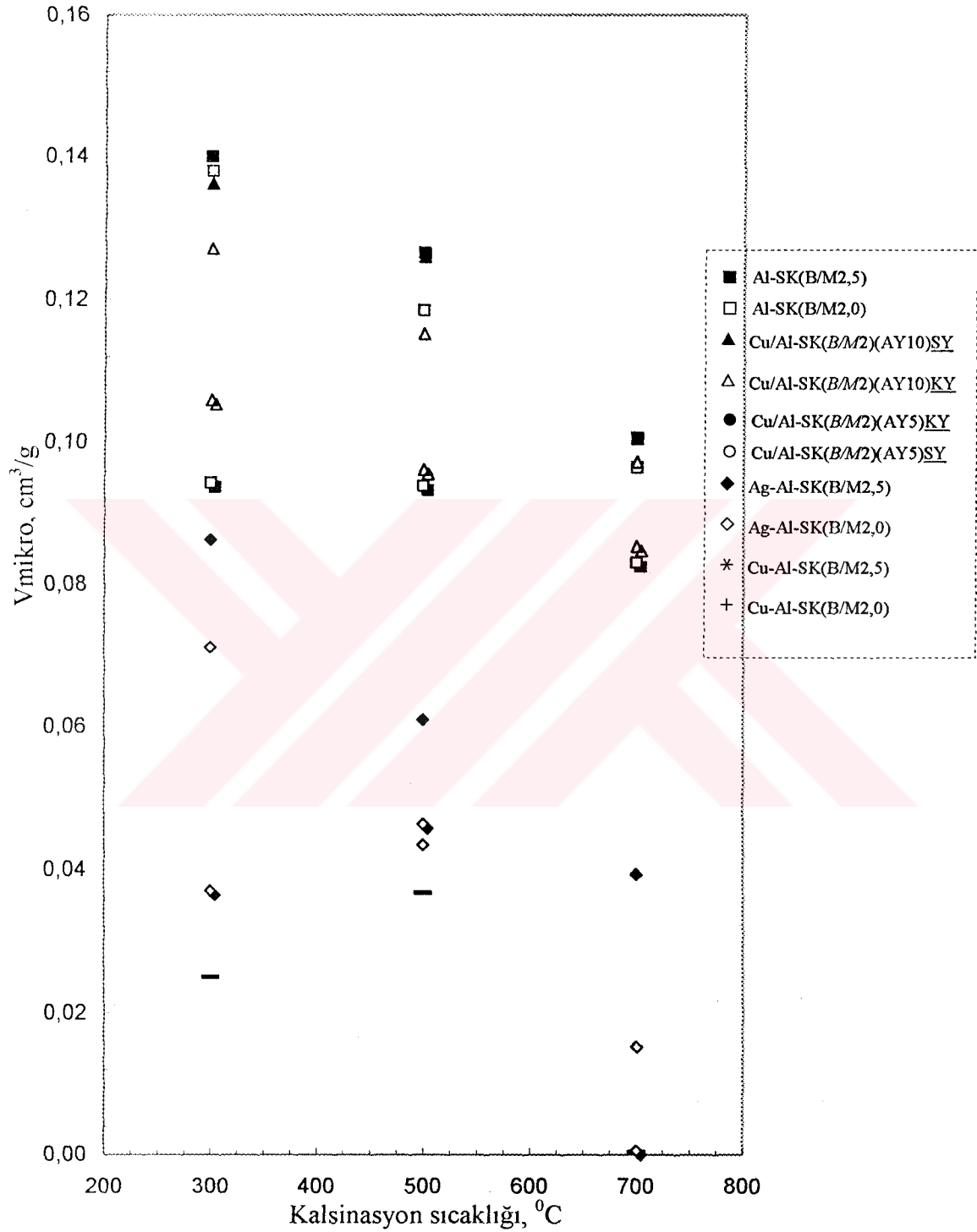
örneğin mikrogözenek hacim değeri $0,1399 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak elde edilmiştir. (B/M oranındaki 2,0 den 2,5'a olan değişim mikrogözenek hacimlerde yaklaşık %1,5 artış vermiştir). Gümüş emdirme işlemi sonrası Al-SK(B/M2,0) örneğinin mikrogözenek hacim değeri $0,0712 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a, bakır emdirme işlemi sonrasında ise $0,025 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a düşmüştür. Benzer şekilde Al-SK(B/M2,5) örneğinin mikrogözenek hacim değeri gümüş emdirme işlemi sonrası $0,0863 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a, bakır emdirme işlemi sonrasında ise $0,037 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a düşmüştür. Al-sütunlandırılmış kil katalizörlerine metal emdirdikten sonra, gözenek duvarlarına metalin yerleşmesi sonucu mikrogözenek hacimlerinde gümüş emdirme ile yarıya yakın azalma bakır emdirme ile çok fazla azalma gözlenmiştir (Çizelge 4.2). Mikro gözenek hacim yüzdeleri 300°C de kalsine edilmiş Al-SK(B/M2,0) ve Al-SK(B/M2,5) örnekleri için aynı olarak (% 50) görülmektedir. Gümüş emdirme işlemi sonrası Ag-Al-SK(B/M2,0) için mikro gözenek hacim yüzdesi azalarak 36'ya Ag-Al-SK(B/M2,5) için 43'e düşmüştür. Bakır emdirme işlemi sonrası ise mikrohacim yüzdelerinde gümüş emdirmeye göre çok daha fazla azalma gözlenmiştir (Cu-Al-SK(B/M2,0) için mikro gözenek hacim yüzdesi azalarak 11'e Cu-Al-SK(B/M2,5) için 18'e düşmüştür). 300°C de kalsine edilmiş karışık sütunlandırılmış kil örneklerinin mikro gözenek hacim yüzdelerinin 35-48 arasında değiştiği gözlenmiştir.

Baz/metal oranının 2,0'den 2,5'a arttırılmasıyla, 300°C de kalsine edilmiş Ag-Al-SK örneklerinin mikrogözenek hacimlerinde %21, Cu-Al-SK örneklerinin mikrogözenek hacimlerinde %48 artış gözlenmiştir (Çizelge 4.2).

Mikrogözenek hacim değerlerinin kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi bütün örnekler için Şekil 4.27'de verilmiştir. Azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermelerinin de gösterdiği gibi artan kalsinasyon sıcaklığı ile beraber mikrogözenekli yapıdan mezogözenekli yapıya doğru olan değişim gerçekleşmektedir. Bu durumda mikrogözenek hacimlerinde artan kalsinasyon sıcaklığı ile azalma gözlenmesi hemen hemen bütün numunelerde beklenildiği gibi gerçekleşmiştir. Artan kalsinasyon sıcaklığı ile 300°C de kalsine edilmiş bakır emdirilmiş örneklerin dışındaki diğer tüm örneklerin mikrogözenek hacimlerinde azalma görülmüştür. Al-SK(B/M2,0)

örneğin mikrogözenek hacmi, 500°C de kalsine edildiğinde 0,1184 cm³/g'a, 700°C de kalsine edildiğinde 0,0965 cm³/g'a düşmüştür. Al-SK(B/M2,5) örneğinin mikrogözenek hacminin, 500°C de kalsine edildiğinde 0,1264 cm³/g'a, 700°C de kalsine edildiğinde 0,1006 cm³/g'a düşmüş olduğu görülmüştür. Baz/metal oranı 2,0 olan bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil numunesinin, Cu-Al-SK(B/M2,0) artan kalsinasyon sıcaklığı ile 700°C de 0,0004 cm³/g'a düşmüştür. Şekil 4.27. incelendiğinde B/M oranı 2,0 olan gümüş emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil numunesinin Ag-Al-SK(B/M2,0) mikrogözenek hacmi 500°C de kalsine edilmiş numune için 0,0434 cm³/g iken 700°C de kalsine edilmiş numune de bu değer 0,0152 cm³/g'a hızlı bir düşüş göstermiştir. Aynı durum bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil numuneleri için de gözlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı 500°C den 700°C ye azaldığında bakır emdirilmiş numunelerin mikrogözenek hacimlerinde hızlı düşüş gözlenmiştir. Cu/Al-SK örneklerinin mikrogözenek hacimleri artan kalsinasyon sıcaklığı ile (300°C den 500°C ye) %2-10, (500°C den 700°C ye) %12-25 azalma göstermişlerdir. Sulu yöntem ile elde edilmiş Cu/Al-SK(B/M2,0)(AY10)SY örneğinin 300°C deki mikrogözenek hacim değeri Al-SK(B/M2,0) örneğinin değerine yakın olarak 0,1361 cm³/g olarak elde edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı 500°C olduğunda mikrogözenek hacim değeri 0,1259'a, 700°C olduğunda, 0,1005 cm³/g'a düşmüştür. Diğer Cu/Al-karışık SK örneklerinin mikrogözenek hacim değerleri 300°C de kalsine edilmiş örnekler için 0,0944-0,1361 cm³/g aralığında, 500°C de kalsine edilmiş örnekler için 0,0939-0,1259 cm³/g aralığında, 700°C de kalsine edilmiş örnekler için 0,0831-0,1005 cm³/g aralığında değerler almış olduğu görülmektedir.

Mikrogözenek hacim yüzdelerinin kalsinasyon sıcaklığıyla azaldığı gözlenmiştir. B/M oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil örneğinin 300°C de kalsine edildiğinde mikrogözenek hacim yüzdesi 50 iken 500°C de 44'e 700°C de 37'ye düşmüştür. Benzer şekilde B/M oranı 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kil örneğinin 300°C de kalsine edildiğinde mikrogözenek hacim yüzdesi 50 iken 500°C de 47'ye 700°C de 40'a düştüğü gözlenmiştir. Gümüş emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil örneklerinin 700°C kalsinasyon sıcaklığındaki mikro gözenek hacim yüzdelerinin B/M oranı 2,0



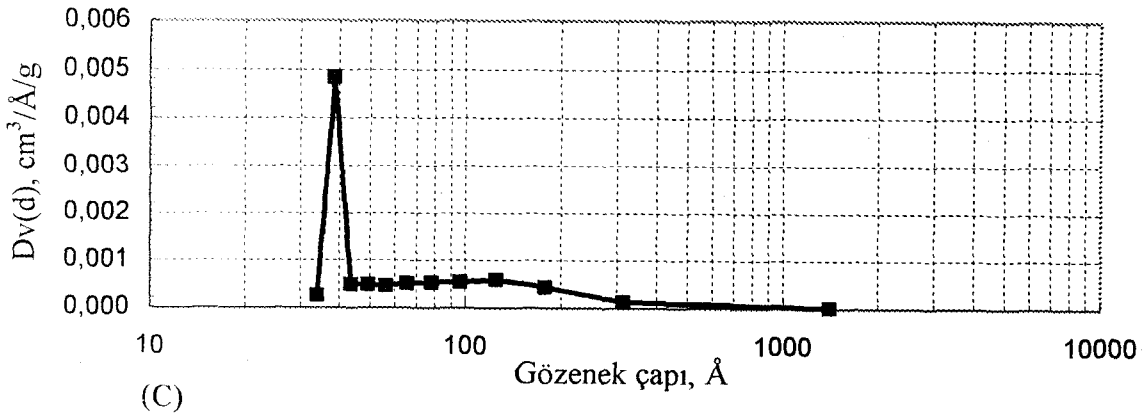
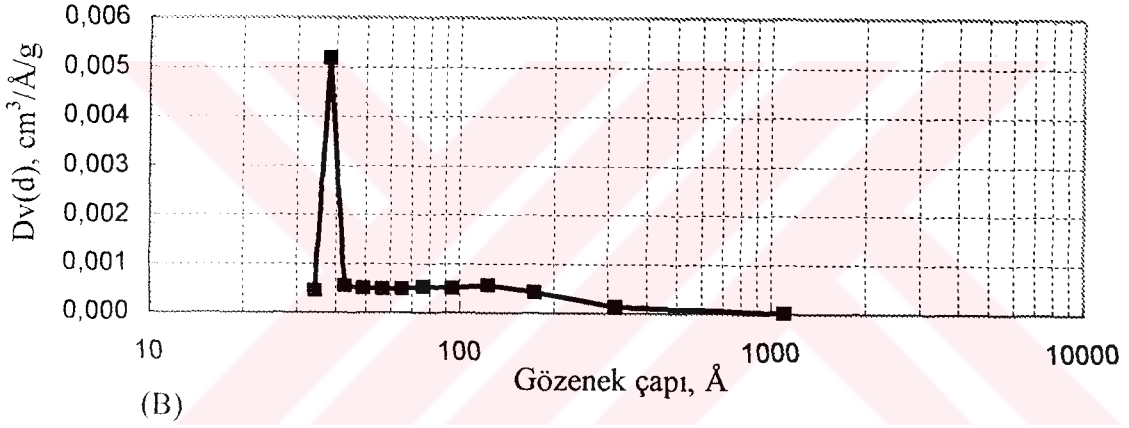
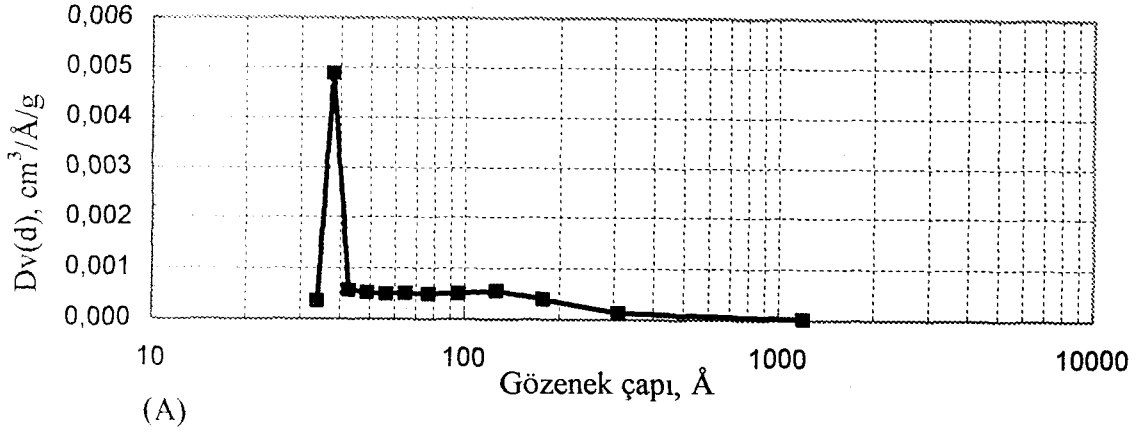
Şekil 4.27. Mikrogözenek hacimin kalsinasyon sıcaklığıyla değişimi (Değişik baz/metal oranlı Al-sütunlandırılmış kil, gümüş ya da bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil, sulu ve kuru metodlarla hazırlanmış, $Cu/(Cu+Al)=0,10$ ve $0,05$ olan Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil için)

olan örnek için %10'a B/M oranı 2,5 olan örnek için %22'ye düştüğü bakır emdirme işlemi sonrasında ise 700°C de kalsine edilen örneklerin mikro gözenek hacim yüzdelerinin çok fazla azalarak %0,3-0,4'e düştüğü gözlenmiştir. Bakır emdirme işlemi sonrası özellikle 700°C de kalsine edilmiş örneklerin gözeneklerinin tıkanması sonucu mikrogözeneklerin sayısında önemli ölçüde azalma olduğu görülmektedir. Karışık katman ayırıcı kullanımı ile elde edilmiş Cu/Al-SK örneklerinin mikro gözenek hacim yüzdelerinde kalsinasyon sıcaklığının yükselmesi ile fazla bir değişiklik gözlenmemiştir. 300°C den 700°C ye kalsinasyon sıcaklığı yükseltildiğinde %10 Cu/(Cu+Al) atomik yüzdeye sahip Cu/Al-SK örneklerinin mikrogözenek hacim yüzdelerinde 6-8 arasında, %5 atomik yüzdeye sahip Cu/Al-SK örneklerinin mikrogözenek hacim yüzdelerinde ise %1den az azalma gözlenmiştir (~%35 mikrogözenek hacim yüzdeleri)(Çizelge 4.2).

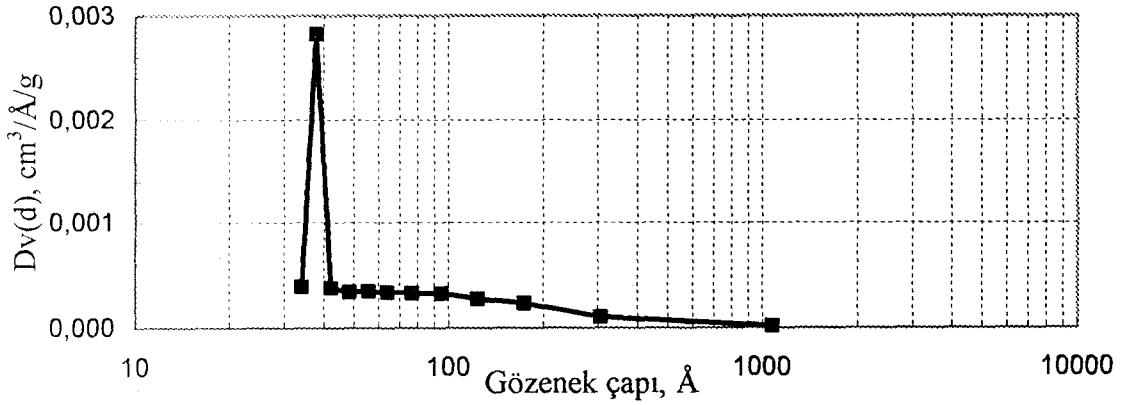
Gözenek boyut dağılımı :

Değişik sıcaklıklarda kalsine edilmiş, B/M oranı 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kil katalizörlerin ve bakır veya gümüş emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil katalizörlerin BJH desorbsiyon metodu ile mezogözeneklerin ortalama gözenek çaplarını veren gözenek boyut dağılım grafikleri Şekil 4.28-4.32'de, verilmiştir.

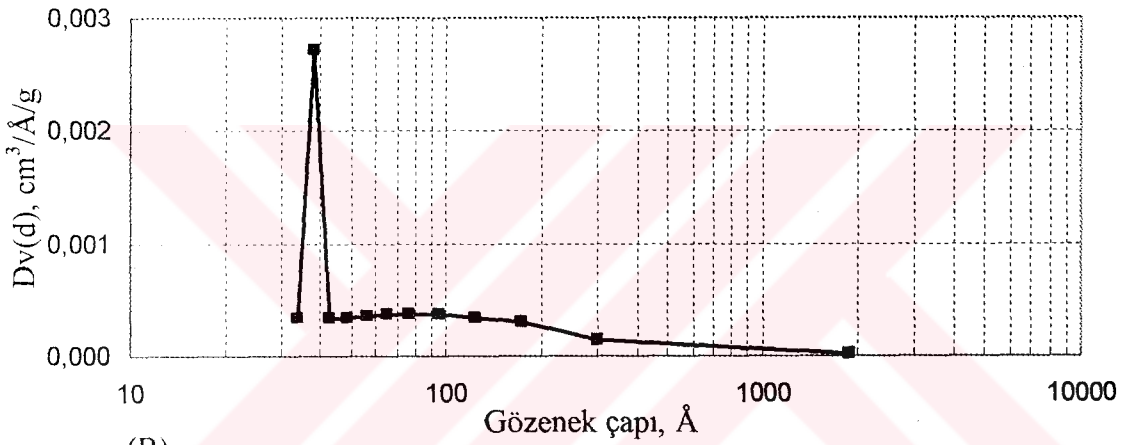
Grafiklerden ortalama mezogözenek çaplarının bütün numuneler için birbirine yakın değerler olarak bulunduğu görülmektedir (~3,80 nm). Gözenek boyut dağılım grafikleri oluşturulurken 3,80 nm'ye karşılık gelen P/P₀ değerlerinde az sayıda veri oluşu nedeniyle ortalama mezogözenek çapları birbirine yakın olarak gözlenmiş olabilir. 3,80 nm'ye karşılık gelen bölgede daha fazla veri alınarak daha doğru sonuçların elde edilebileceği öneriler bölümünde verilmiştir. Noktaların birleştirilmesi ile elde edilen grafiğin altında kalan alan, gözenek hacimlerini vermektedir. B/M oranı 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kil örneğinin Al-SK(B/M2,5) ve Cu/Al-karışık SK'ların BJH metodu ile elde edilmiş gözenek çapı dağılım grafiklerinde eğrinin altında kalan alan birbirlerine yakın değerler olarak gözükmemektedir (Şekil 4.28,31,32). Emdirme yöntemi ile elde edilmiş örneklerin,



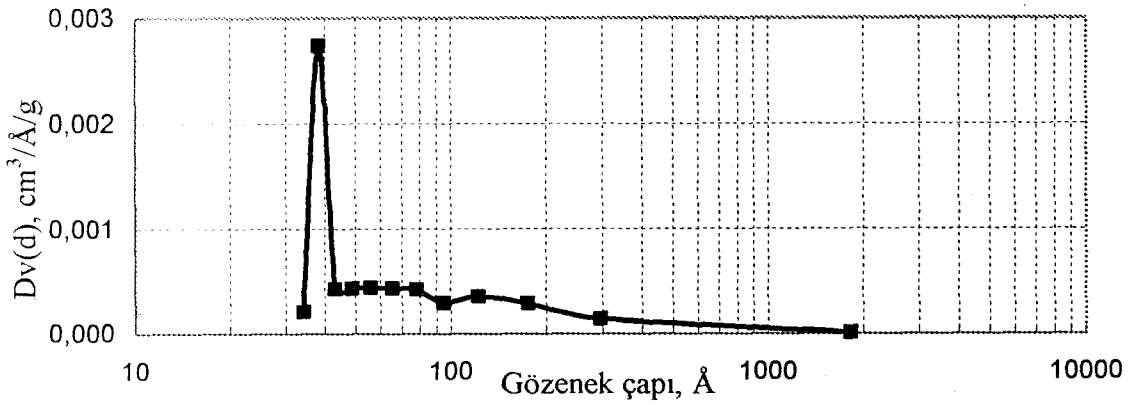
Şekil 4.28. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen (A-300, B-500, C-700) Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M=2,5), Al-SK(B/M2,5) BJH desorbsiyon metod ortalama gözenek çapı grafikleri



(A)

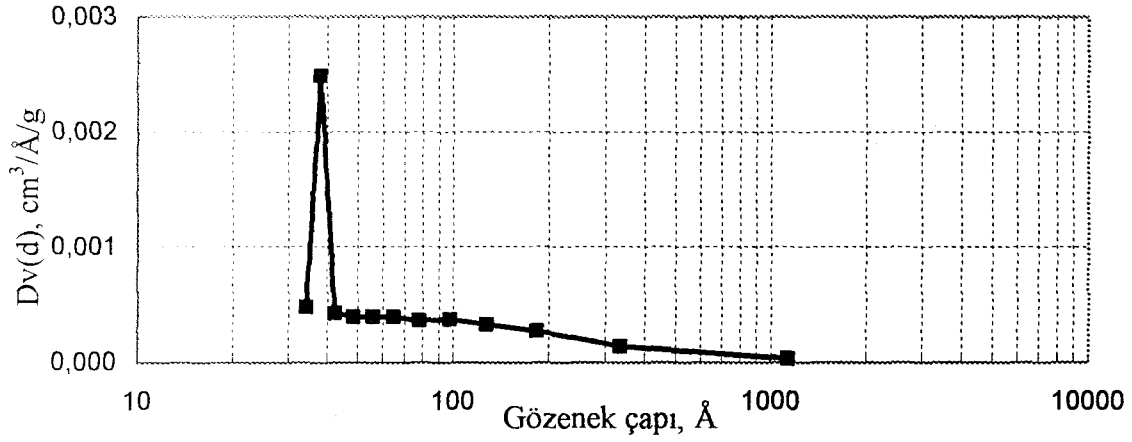


(B)

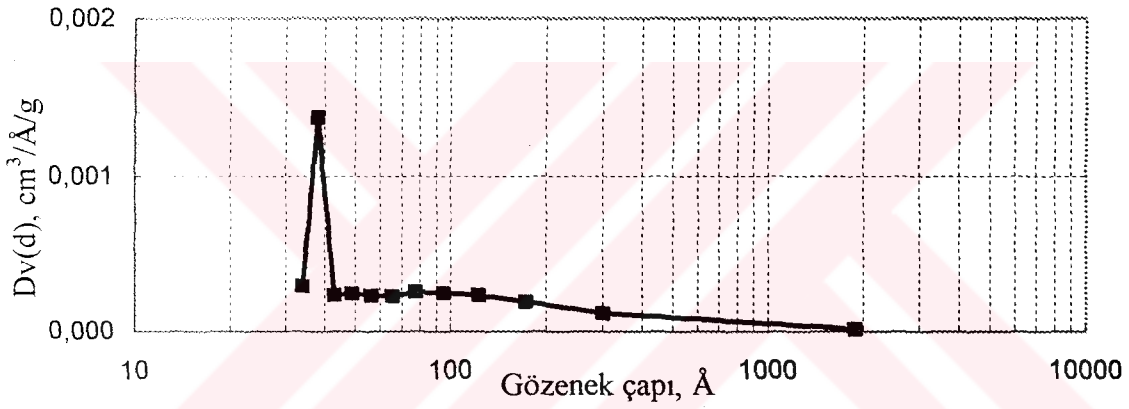


(C)

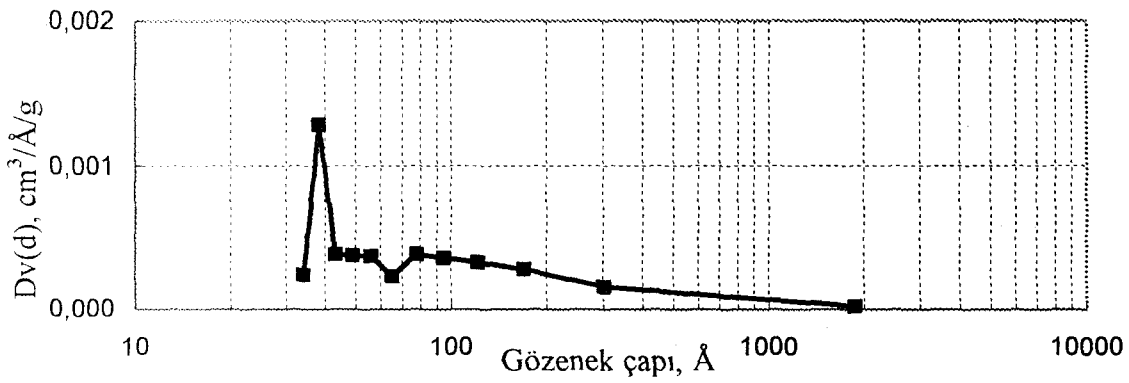
Şekil 4.29. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen (A-300, B-500, C-700) Ag-Al-sütunlandırılmış kil katalizörün ($B/M=2,5$), Ag-Al-SK($B/M2,5$) BJH metod ortalama gözenek çapı grafikleri



(A)

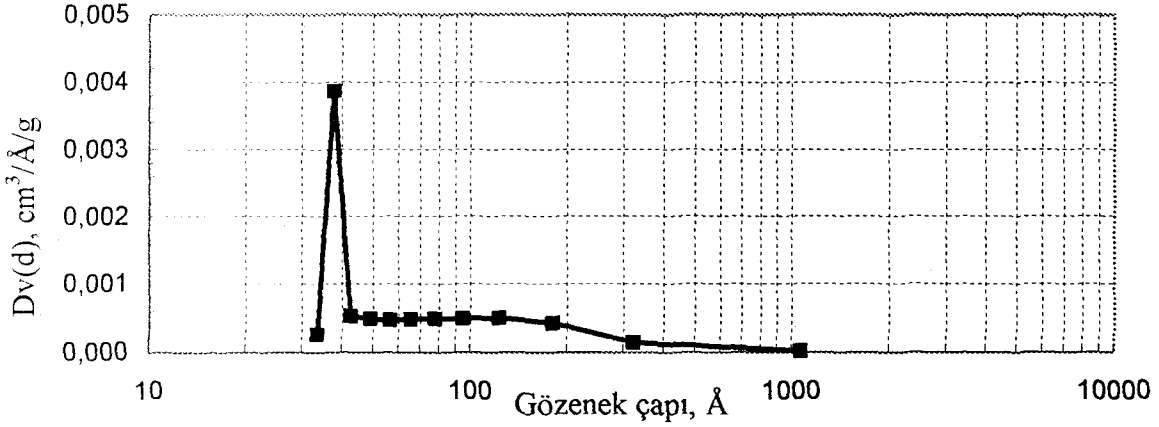


(B)

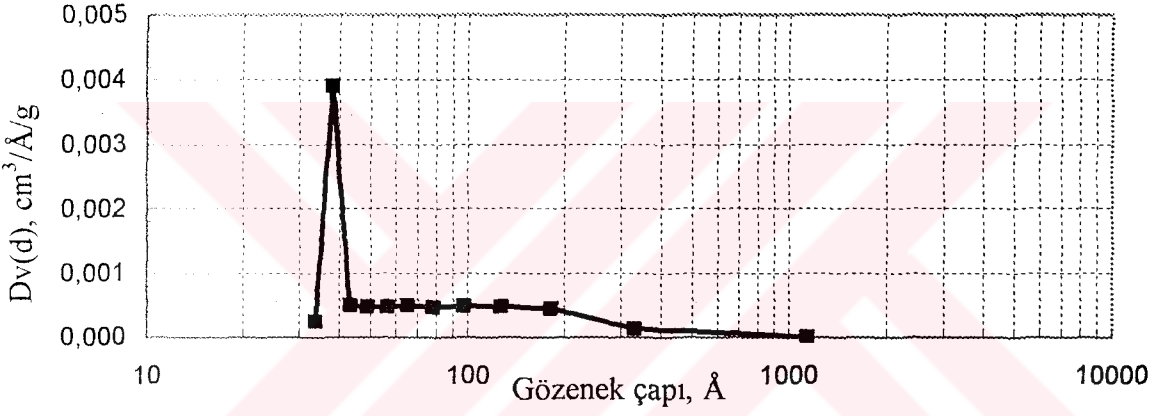


(C)

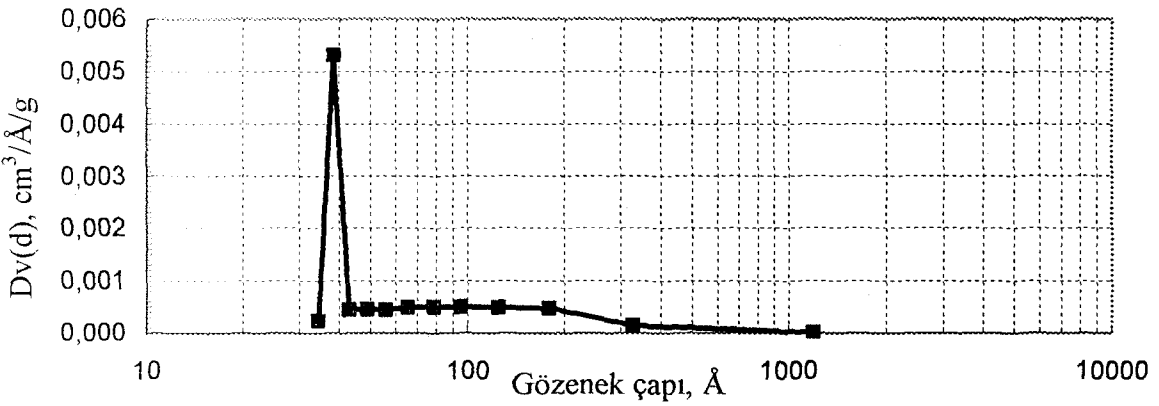
Şekil 4.30. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen (A-300, B-500, C-700) Cu-Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M=2,5), Cu-Al-SK(B/M2,5) BJH metod ortalama gözenek çapı grafikleri



(A)

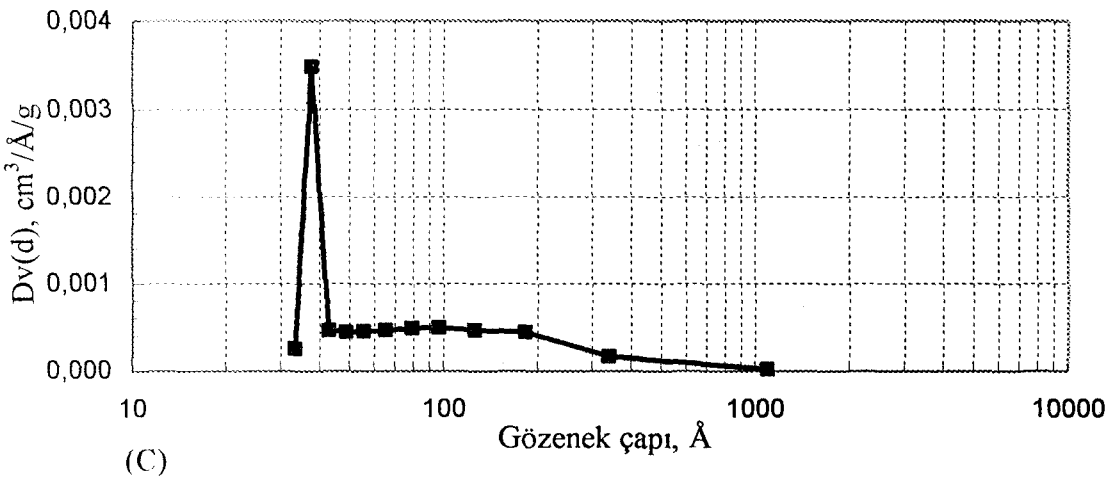
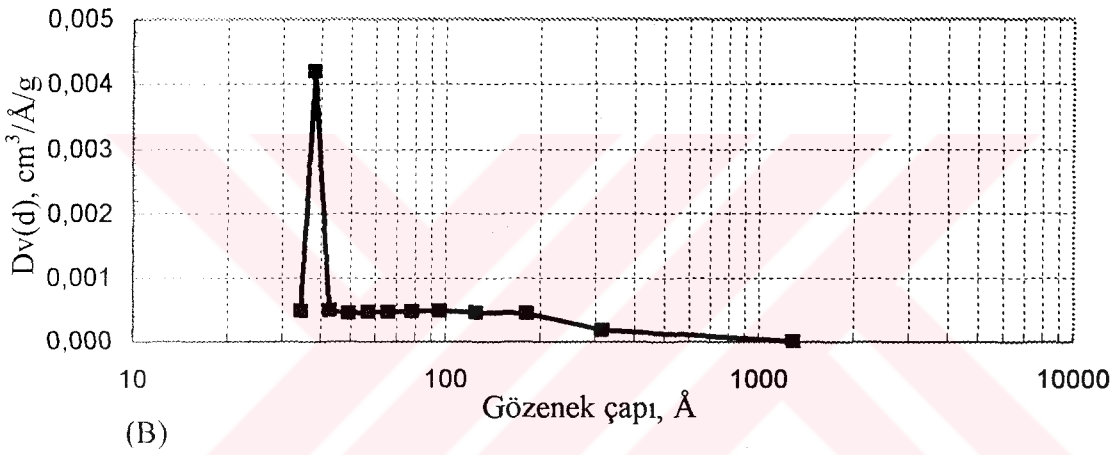
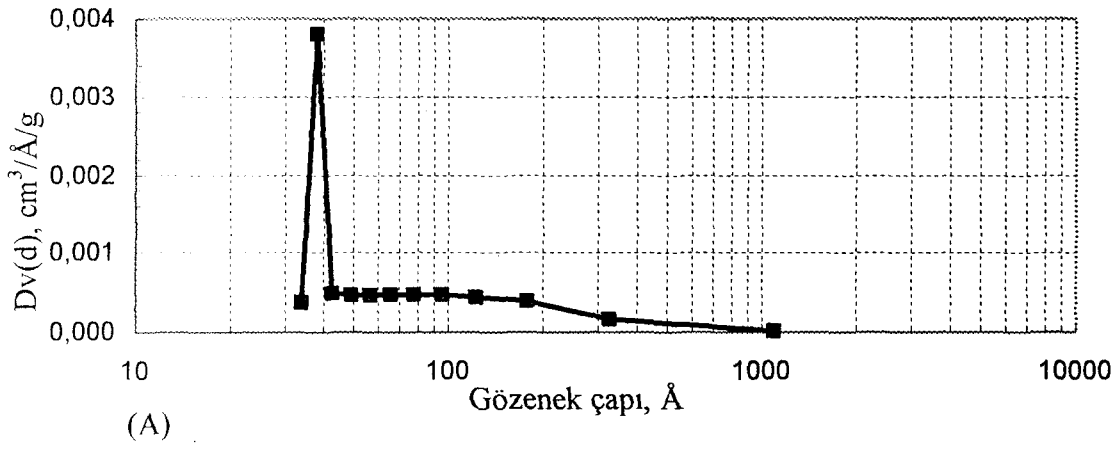


(B)



(C)

Şekil 4.31. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen (A-300, B-500, C-700) Cu/Al- karışık sütunlandırılmış kil katalizörün Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)SY BJH metod ortalama gözenek çapı grafikleri



Şekil 4.32. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen (A-300, B-500, C-700) Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil katalizörün Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)KY BJH metod ortalama gözenek çapı grafikleri

Ag-Al-SK(B/M2,5) ve Cu-Al-SK(B/M2,5), BJH grafiklerinden elde edilen alan değerlerinin diğer örneklerin alan değerlerinden daha az olduğu görülmektedir (Şekil 4.29,30).

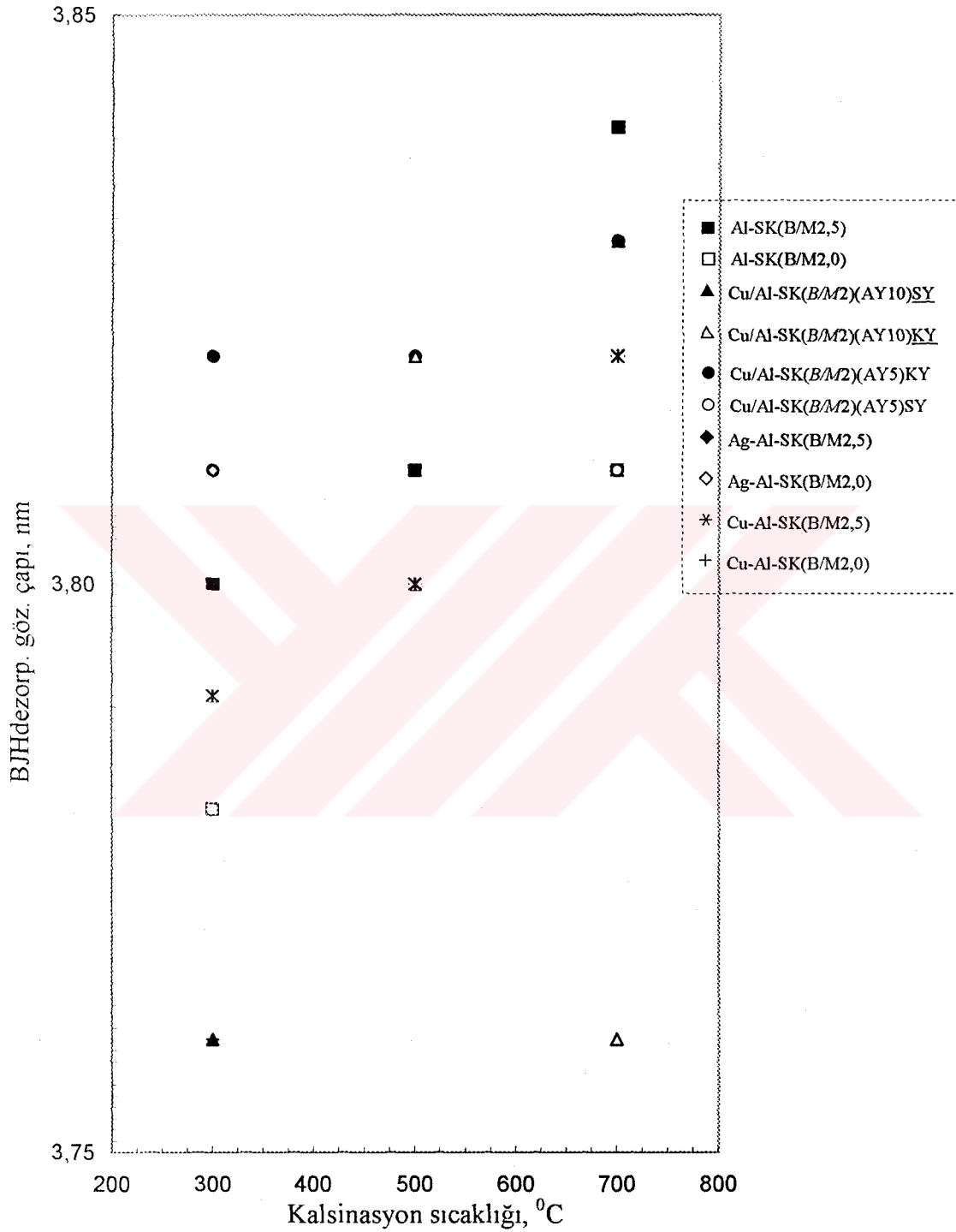
BJH metodu ile mezogözeneklerin, HK metodu ile mikrogözeneklerin ortalama gözenek çap değerleri, tek gözenek varsayımı ile hesaplanan ortalama gözenek çap değerleri Çizelge 4.2.'den görülebilir. Yukardaki metodlar kullanılarak ortalama gözenek çapı hesaplamaları ile ilgili detaylı bilgi Ek-3'de verilmiştir.

Azot desorbsiyonu verileri ile ürünlerin BJH metod yardımı ile belirlenen ortalama mezogözenek çaplarında emdirme işlemi ile pek fazla değişim gözlenmemiştir. Gözenek boyut dağılım grafikleri oluşturulurken ortalama mezogözenek çapına karşılık gelen P/P_0 değerlerinde az sayıda veri oluşu nedeniyle ortalama mezogözenek çapları birbirine yakın olarak gözlenmiş olabilir. X-ışını kırınım desenlerinden bulunan d_{001} değerlerinde emdirme işlemi ile azalma olması, emdirilen metalin gözenek duvarının tamamına yerleşmediğini kil katmanlarının yüzeyine yerleşerek d_{001} değerlerinde azalmaya sebep olduğunu göstermiştir. Ürünlerin katmanlar arasında yer alan serbest uzaklık (d_{001} değerinden, SiOSi katmanının kalınlığı, 0,96 nm, çıkarılarak bulunan değer) değerleri 1 nm'nin altında gözükmemektedir. Desorbsiyon verilerinden hesaplanan ortalama gözenek çapları katmanlar arası serbest uzaklığın 3-4 katı civarındadır. Emdirme işlemi kil yüzeyine metal yerleştirilmesi ile katmanlar arası serbest uzaklık değerinde önemli bir düşüşe neden olmakta fakat katman ayırıcılar arası uzaklık üzerinde pek etkili olmamaktadır. Ortalama gözenek yarıçap değerlerinde değişimin pek fazla olmaması katman ayırıcılar arası yanal uzaklıkların pek fazla değişmediğini göstermektedir. Emdirme işlemi, mezogözenek yapıda çok önemli bir değişime yol açmamıştır. 300°C de kalsine edilen B/M oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil (Al-SK(B/M2,0) örneğinin ortalama mezogözenek çapı 3,78nm'dir. Cu emdirme işlemi sonrası Cu-Al-SK(B/M2) için ortalama mezogözenek çap değeri 3,76 nm'ye düşmüştür (%0,5 azalma). 300°C de kalsine edilen B/M oranı 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kil (Al-SK(B/M2,5) örneğinin ortalama mezogözenek çapı 3,80 nm dir. Cu veya Ag

emdirme işlemi sonrası Cu-Al-SK(B/M2,5) ve Ag-Al-SK(B/M2,5) için ortalama mezogözenek çap değerleri 3,79 nm'ye düşmüştür (%0,2 azalma) (Çizelge 4.2).

Numunelerin BJH metodu ile hesaplanmış ortalama mezogözenek çaplarının kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi Şekil 4.33'de verilmiştir. Ortalama mezogözenek çaplarında artan kalsinasyon sıcaklığı ile az da olsa artış gözlenmiştir. B/M oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil örneğinin kalsinasyon sıcaklığı 300°C den 700°C ye arttığında BJH metodu ile hesaplanan ortalama mezogözenek çapları 3,78 nm den 3,81 nm ye artış göstermiştir. Bakır emdirme işlemi sonrası Cu-Al-SK(B/M2) için ortalama mezogözenek çapı 300°C de kalsine edildiğinde 3,76 nm'den 700°C kalsine edildiğinde 3,82 nm ye yükselmiştir. Gümüş emdirme işlemi sonrası Ag-Al-SK(B/M2,0) için ortalama mezogözenek çapı 300°C de kalsine edildiğinde 3,81 nm'den 700°C kalsine edildiğinde 3,82 nm ye yükselmiştir. Cu/Al-SK(B/M2,0)(AY10)SY örneğinin ortalama mezogözenek çapı 300°C de kalsine edildiğinde 3,76 nm'den 700°C kalsine edildiğinde 3,83 nm ye yükselmiştir. Bu artış bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil numunelerinde ve sulu metoda göre hazırlanmış Cu/Al-sütunlandırılmış bakır atomik oranı 0,1 olan numunelerde daha belirgin olarak gözlenmiştir (Şekil 4.33). BJH metodu ile belirlenmiş ortalama mezogözenek boyut dağılım grafikleri B/M oranı 2,0 olan sütunlandırılmış kil örnekleri için Şekil E.4-13'de verilmiştir (Ek-3).

Azot desorpsiyonu verileri ile ürünlerin HK metod yardımı ile belirlenen ortalama mikrogözenek çapları Çizelge 4.2'de verilmiştir. 300°C de kalsine edilen B/M oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil (Al-SK(B/M2,0) örneğinin ortalama mikrogözenek çapı 1,43 nm'dir. Cu emdirme işlemi sonrası Cu-Al-SK(B/M2,0) için ortalama mikrogözenek çap değeri 1,48 nm'ye yükselmiştir. 300°C de kalsine edilen B/M oranı 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kil (Al-SK(B/M2,5) örneğinin ortalama mikrogözenek çapı 1,42 nm dir. Cu veya Ag emdirme işlemi sonrası Cu-Al-SK(B/M2,5) için ortalama mikrogözenek çap değerleri 1,44 nm'ye ve Ag-Al-SK(B/M2,5) için 1,46 nm'ye yükselmiştir.



Şekil 4.33. Gözenek çapının (BJH desorbsiyon), kalsinasyon sıcaklığıyla değişimi (Değişik baz/metal oranlı Al-sütunlandırılmış kil, gümüş ya da bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil, sulu ve kuru metodlarla hazırlanmış, $Cu/(Cu+Al)=0,10$ ve $0,05$ olan Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil için)

HK metodu ile hesaplanan mikrogözeneklerin ortalama gözenek çaplarının, B/M oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil numunesi, Al-SK(B/M2,0) dışındaki numuneler için kalsinasyon sıcaklığının artması ile düzgün artış göstermediği, sabit kaldığı yada azaldığı görülmüştür. B/M oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil numunesi, Al-SK(B/M2,0) için kalsinasyon sıcaklığı 300°C den 700°C ye arttığında, ortalama mikrogözenek çapı 1,43 nm den 1,47 nm ye artış göstermiştir. Bakır emdirme işlemi sonrası Cu-Al-SK(B/M2,0) için ortalama mikrogözenek çapı 300°C de kalsine edildiğinde 1,48 nm'den 700°C kalsine edildiğinde 1,52 nm ye yükselmiştir. Artan kalsinasyon sıcaklığıyla katman ayırıcıdan OH gruplarının uzaklaşması ve yapının bozulması, ortalama mikro gözenek çaplarında artışa sebep olabilir. Gümüş emdirme işlemi sonrası Ag-Al-SK(B/M2,0) için ortalama mikrogözenek çapı 300°C de kalsine edildiğinde 1,48 nm'den 700°C kalsine edildiğinde 1,45 nm'ye düşmüş olduğu gözlenmiştir. Benzer şekilde B/M oranı 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kil numunesi Al-SK(B/M2,5) için kalsinasyon sıcaklığı 300°C'den 500°C'ye arttığında, ortalama mikrogözenek çapı 1,42 nm'den 1,47 nm'ye artış göstermiştir. Kalsinasyon sıcaklığı 500°C'den 700°C ye arttığında ortalama mikrogözenek çapı 1,47 nm'den 1,45 nm'ye düşmüştür. Diğer numunelerin de farklı kalsinasyon sıcaklıklarında 1,42 ile 1,52 nm aralığında mikrogözenek çap değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Cu/Al-SK(B/M2,0)(AY10)SY örneğinin ortalama mikro gözenek çapı kalsinasyon sıcaklığının artması ile pek fazla değişiklik göstermemiştir. Cu/Al-SK(B/M2,0)(AY10)SY örneğinin 300°C'den 700°C'ye kalsinasyon sıcaklığı yükseltildiğinde, ortalama mikrogözenek çapı 1,44 nm'den 1,43 nm'ye, Cu/Al-SK(B/M2,0)(AY5)SY örneği için 1,45 nm'den 1,44 nm'ye düşmüş olduğu gözlenmiştir. Cu/Al-SK(B/M2,0)(AY10)KY örneği için aynı kalsinasyon sıcaklığı değişimi ile ortalama mikrogözenek çap 1,44 nm'den, 1,46 nm'ye yükselmiştir. Cu/Al-SK(B/M2,0)(AY5)KY örneğinin ortalama mikrogözenek çapında kalsinasyon sıcaklığı değişimi ile bir değişiklik gözlenmemiştir (1,45 nm)(Çizelge 4.2).

Tek gözenek modeline göre bulunmuş ortalama gözenek çapları Çizelge 4.2'nin en soldaki kolonunda verilmiştir. 300°C de kalsine edilen B/M oranı 2,0 olan Al-

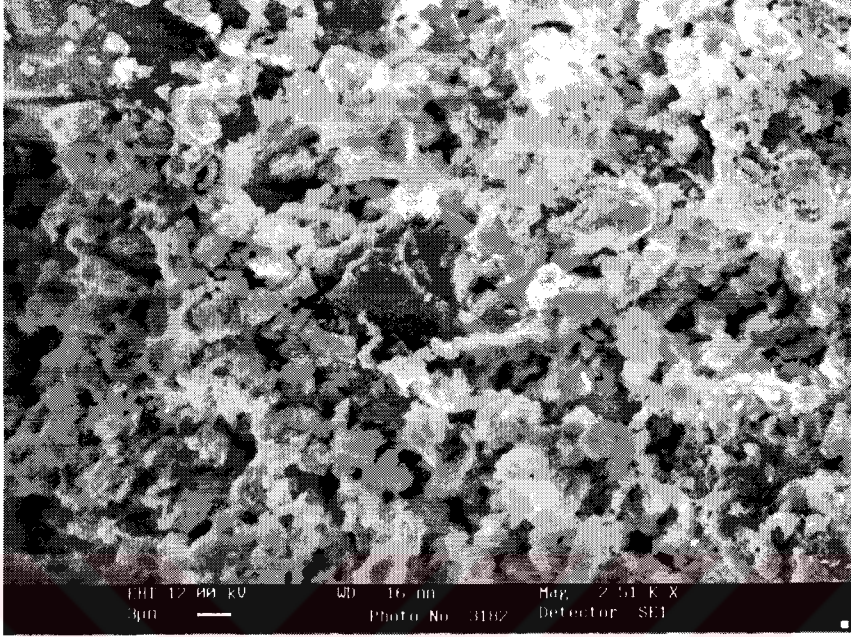
sütunlandırılmış kil (Al-SK(B/M2,0) örneğinin ortalama gözenek çapı, ortalama mezogözenek çap değerine yakın 3,76 nm, olarak elde edilmiştir. Cu emdirme işlemi sonrası Cu-Al-SK(B/M2,0) için ortalama gözenek çap değeri 9,49 nm'ye yükselmiştir. 300°C de kalsine edilen B/M oranı 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kil (Al-SK(B/M2,5) örneğinin ortalama gözenek çapı 3,80 nm'dir. Cu veya Ag emdirme işlemi sonrası ortalama gözenek çap değerleri Cu-Al-SK(B/M2,5) için 7,68 nm'ye ve Ag-Al-SK(B/M2,5) için 4,25 nm'ye yükselmiştir. Tek gözenek varsayımı ile hesaplanan ortalama gözenek çapları bütün numuneler için diğer metodlarla hesaplanmış gözenek çap değerlerinden daha yüksek olarak görülmektedir. Tek gözenek modelinde silindirik tek gözenek, BJH metodu ile bulunan ortalama gözenek çapı hesaplamalarında yine silindirik gözenek içinde silindirik gözenekler düşünülerek hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle tek gözenek varsayımı ile belirlenen ortalama gözenek çapı diğer yöntemlerle hesaplanan gözenek çaplarından beklenildiği gibi yüksek olarak gözlenmiştir. (300°C kalsine edilen numuneler için 1,045-2,52 kat daha yüksek değerler olarak)(Çizelge 4.2).

Tek gözenek yöntemi ile elde edilmiş ortalama gözenek çap değerlerinde, kalsinasyon sıcaklığının artışıyla, bakır emdirilen Al-sütunlandırılmış kil numuneleri ve %5'lik atomik yüzdeye sahip karışık katman ayırıcı kullanımı ile elde edilmiş Cu/Al-sütunlandırılmış kil numuneleri dışındaki numuneler için artış gözlenmiştir (Çizelge 4.2.). Al-SK(B/M2,0) örneğinin ortalama gözenek çapının 300°C den 500°C ye kalsinasyon sıcaklığı yükseltildiğinde 3,76 nm'den 4,20 nm'ye artmış olduğu görülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığı 500°C'den 700°C'ye yükseltildiğinde ortalama gözenek çapı 4,20 nm'den 4,86 nm'ye artış göstermiştir. 300°C'de kalsine edilmiş gümüş emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil Ag-Al-SK(B/M2,0) örneğinin ortalama gözenek çapı, 4,90 nm iken 500°C'de kalsine edildiğinde 7,05 nm'ye artış göstermiştir. 300°C'de kalsine edilmiş gümüş emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil Ag-Al-SK(B/M2,5) örneğinin ortalama gözenek çapı, 4,25 nm'den 500°C'de kalsine edildiğinde 5,52 nm'ye artış göstermiştir. Sulu yöntem ile üretilmiş Cu/Al-SK(B/M2,0)(AY10)SY örneğinin ortalama gözenek çapı kalsinasyon sıcaklığının 300°C'den 500°C'ye yükseltilmesi ile 3,93 nm'den 4,11 nm'ye artış göstermiştir.

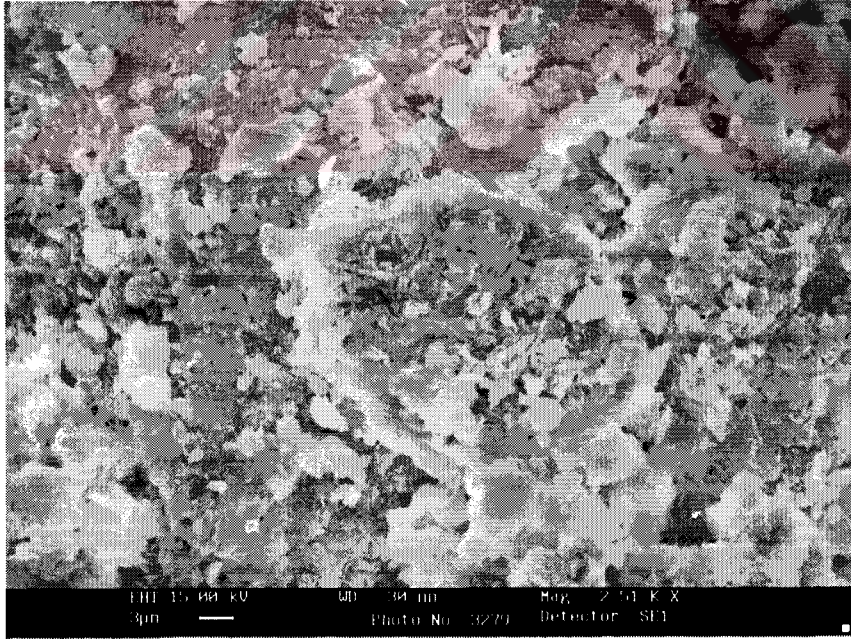
Kalsinasyon sıcaklığı 500°C 'den 700°C 'ye çıkarıldığında ortalama gözenek çapı $4,11\text{nm}$ 'den $4,58\text{ nm}$ 'ye artmıştır. Kuru yöntem ile üretilen $\text{Cu/Al-SK(B/M2,0)(AY10)KY}$ örneği için kalsinasyon sıcaklığı 300°C 'den 700°C 'ye yükseltildiğinde ortalama gözenek çapı $4,07\text{ nm}$ 'den $4,86\text{ nm}$ 'ye artış göstermiştir. Katman ayırıcı elemanın hazırlanması aşamasında atomik yüzdenin 5'e düşürülmesi ile elde edilmiş $\text{Cu/Al-SK(B/M2,0)(AY5)SY}$ ve $\text{Cu/Al-SK(B/M2,0)(AY5)KY}$ örneklerinin ortalama gözenek çapları kalsinasyon sıcaklığı 300°C 'den 500°C 'ye değiştirildiğinde sırası ile $5,13\text{ nm}$ 'den $4,76\text{ nm}$ 'ye, ve $4,88\text{ nm}$ 'den $4,85\text{ nm}$ 'ye düşmüş, kalsinasyon sıcaklığı 500°C 'den 700°C 'ye değiştirildiğinde ortalama gözenek çapları sırası ile $4,76\text{ nm}$ 'den $4,91\text{ nm}$ 'ye, ve $4,85\text{ nm}$ 'den $5,11\text{ nm}$ 'ye artış göstermiştir (Çizelge 4.2).

4.2.3. SEM görüntüleri

Taramalı elektron mikroskobu analizleri, Ca ön doyurmanın, metal emdirmenin ve karışık katman ayırıcı kullanımının alüminyum sütunlandırılmış kil ürünlerin yapısı üzerine etkilerini belirlemek amacıyla yapılmıştır. İki farklı üretim metoduyla elde edilmiş ürünlerin elektron mikroskobu analizleri gerçekleştirilmiştir. Baz/metal oranı 2,0-2,5 aralığında değişen katman ayırıcı çözeltiler ile kalsiyum ön doyurmalı ve doyurmasız kil örneği kullanılarak üretilen ve 300°C sıcaklıkta kalsine edilen Al-sütunlandırılmış kil destek malzemesine bakır veya gümüş emdirme işlemi sonucu elde edilmiş ürünlerin görüntüleri Şekil 4.34-4.38’de verilmiştir. 500°C sıcaklıkta kalsine edilen bakır ve alüminyum katman ayırıcıların beraber kullanılmasıyla, %10 bakır/(bakır+alüminyum) atomik oranındaki iki değişik yöntemle hazırlanmış (sulu ve kuru) Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örneklerinin analiz görüntüleri Şekil 4.39 ve 4.40’da verilmiştir. (50000 ve 100000 büyütme taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları ana metin içinde aynı numunelerin 6000 ve 2000 büyütme fotoğrafları ekler bölümünde verilmiştir Ek-4 Şekil E.17-26). 300°C de kalsine edilmiş bakır emdirilmiş ve gümüş emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil numunelerinin analiz görüntüleri Ca ön-doyurma işleminin, tabakalı yapıdaki dağılımın homojenliğini sağladığını göstermektedir (Şekil 4.34-35). Cu veya Ag emdirme ve karışık katman ayırıcı kullanımı sonucunda doğal kilin başlangıçta kısmen paralellik gösteren yapısı bozulmuş, daha çok gözenekler içeren bir yapı haline dönüşmüştür (Şekil 4.36-40).

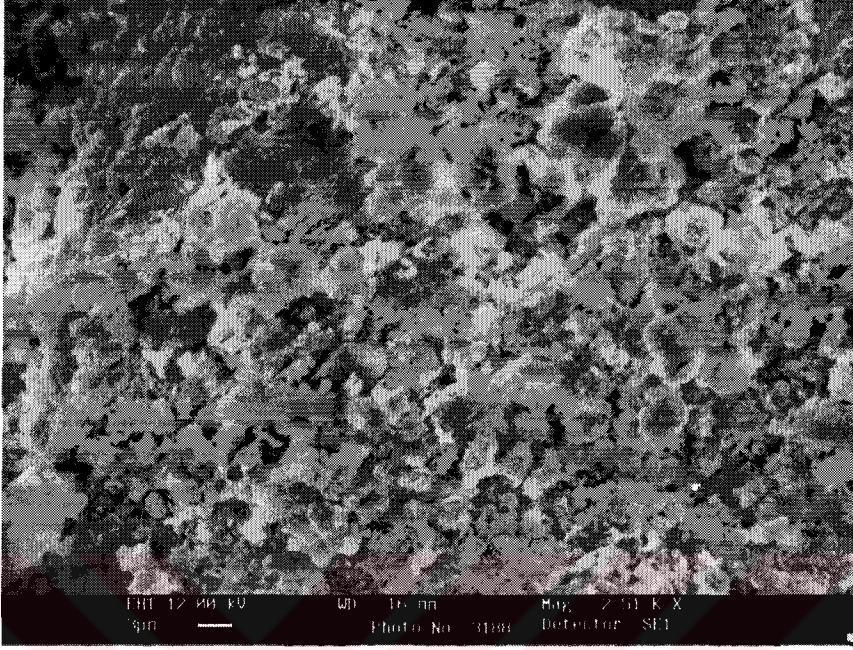


(A)

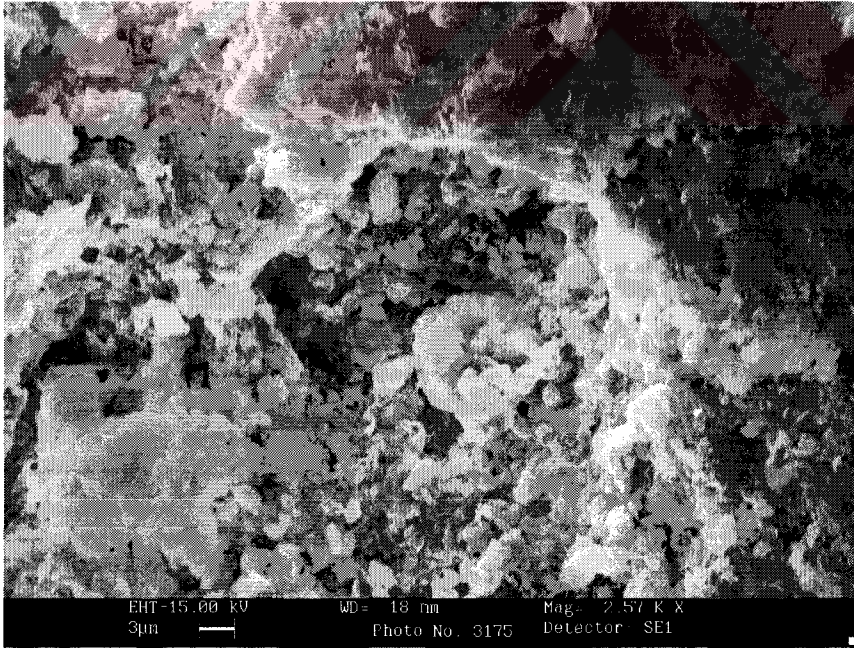


(B)

Şekil 4.34. (A) Cu-Al-sütunlandırılmış kil örneği (B/M=2,0 Ca ön doyurmalı)
 (B) Cu-Al-sütunlandırılmış kil örneği (B/M=2,5 Ca ön doyurmasız)
 300°C de kalsine edilmiş örneklerin SEM fotoğrafları

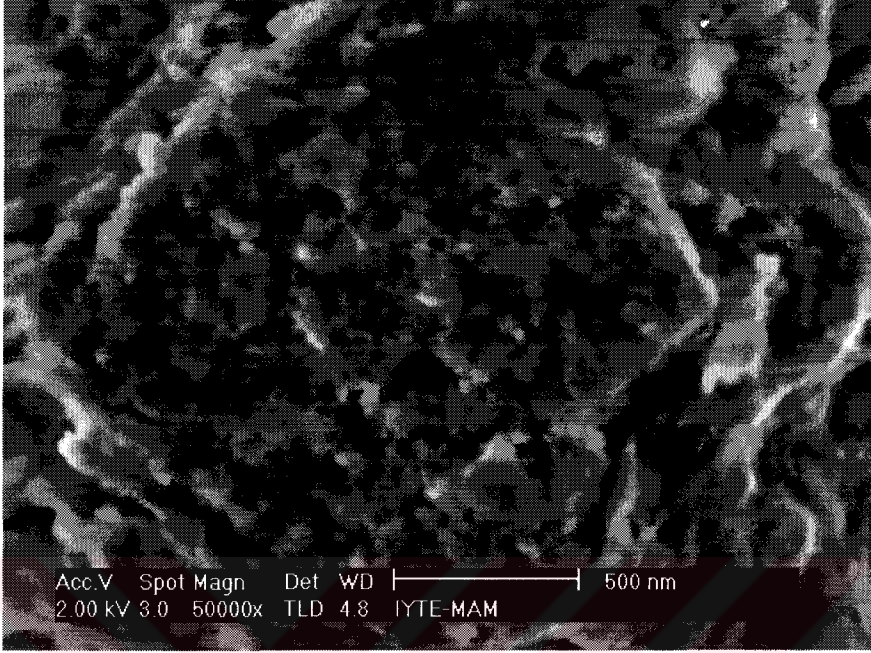


(A)

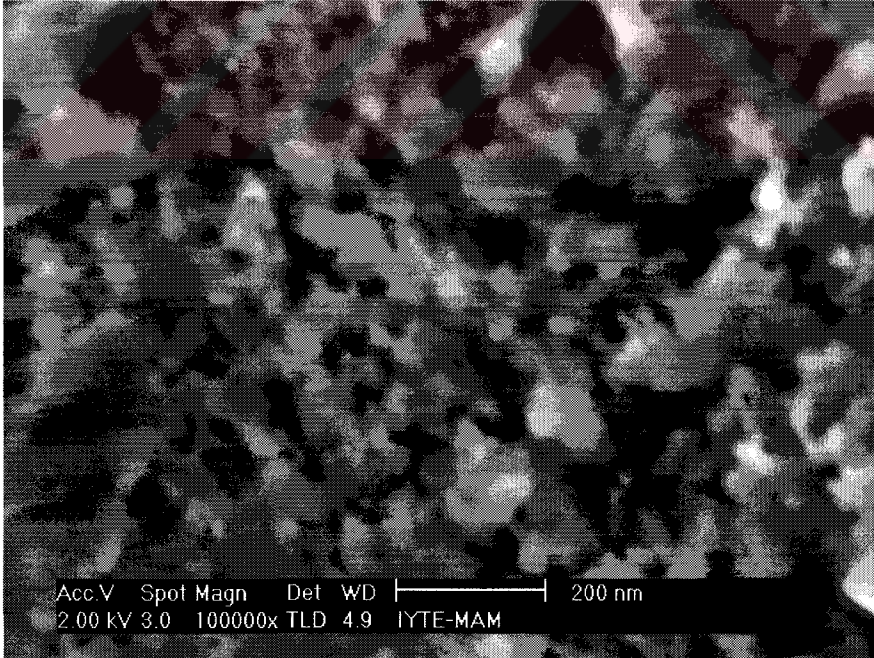


(B)

Şekil 4.35. (A) Ag-Al-sütunlandırılmış kil örneği (B/M=2,5 Ca ön doyurmalı)
 (B) Ag-Al-sütunlandırılmış kil örneği (B/M=2,5 Ca ön doyurmasız)
 300⁰C de kalsine edilmiş örneklerin SEM Fotoğrafları

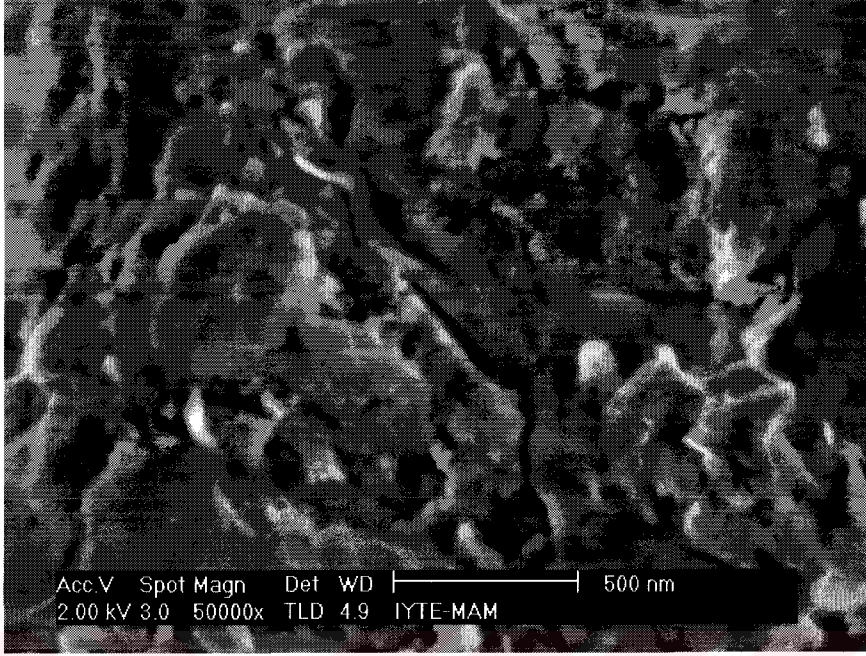


A)

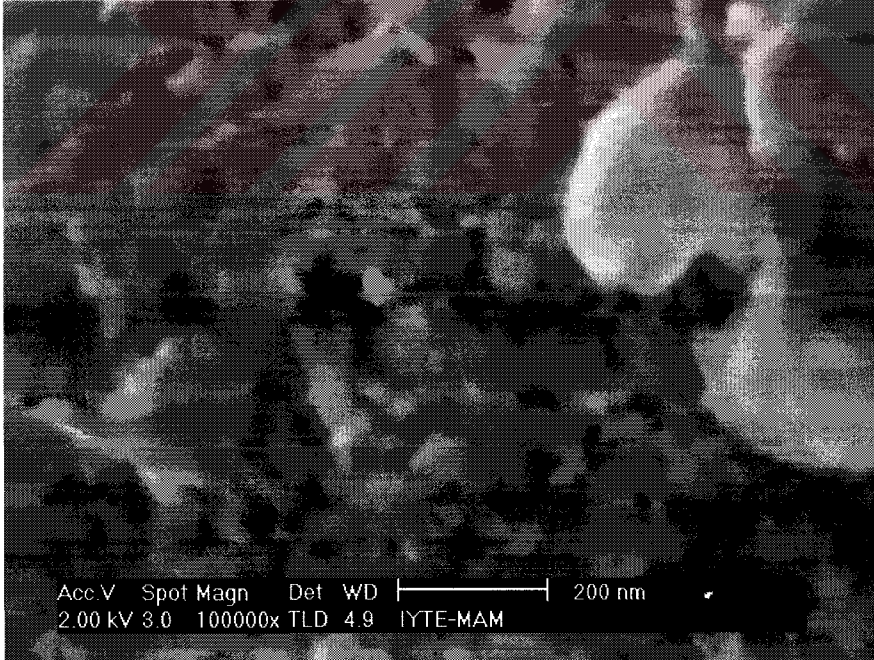


B)

Şekil 4.36. 500⁰C de kalsine edilmiş Al-sütunlandırılmış kil örneklerinin (B/M=2,5), Al-SK(B/M2,5) SEM fotoğrafları A)50000× B) 100000× büyütmelerde

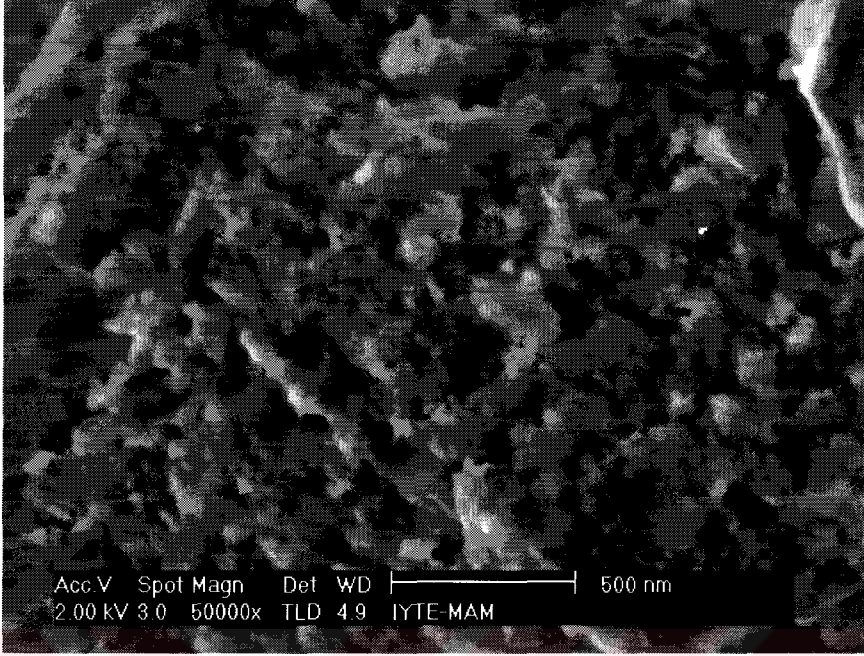


A)

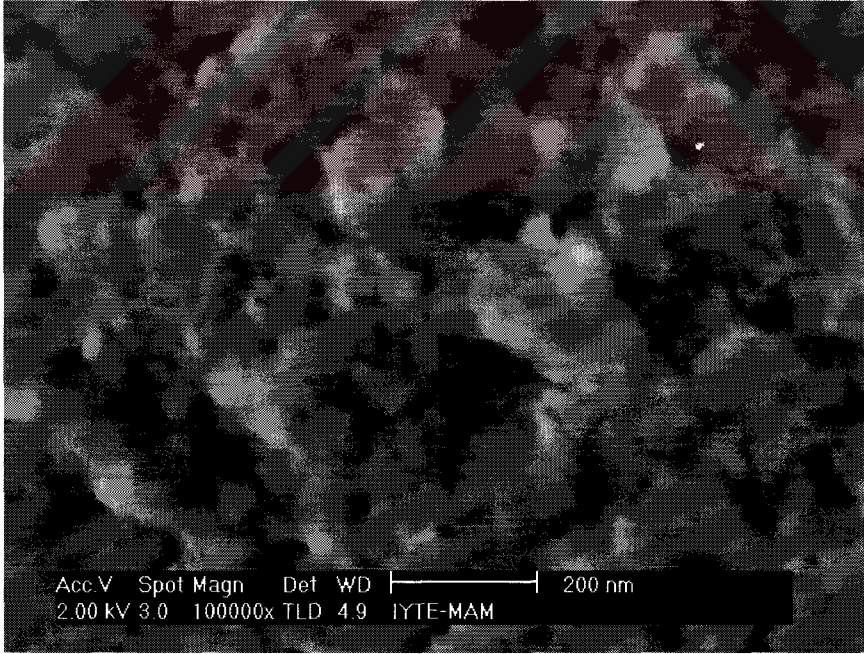


B)

Şekil 4.37. 500⁰C de kalsine edilmiş bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil örneklerinin (B/M=2,0), Cu-Al-SK(B/M2,0) SEM fotoğrafları
A)50000× B) 100000× büyütmelede

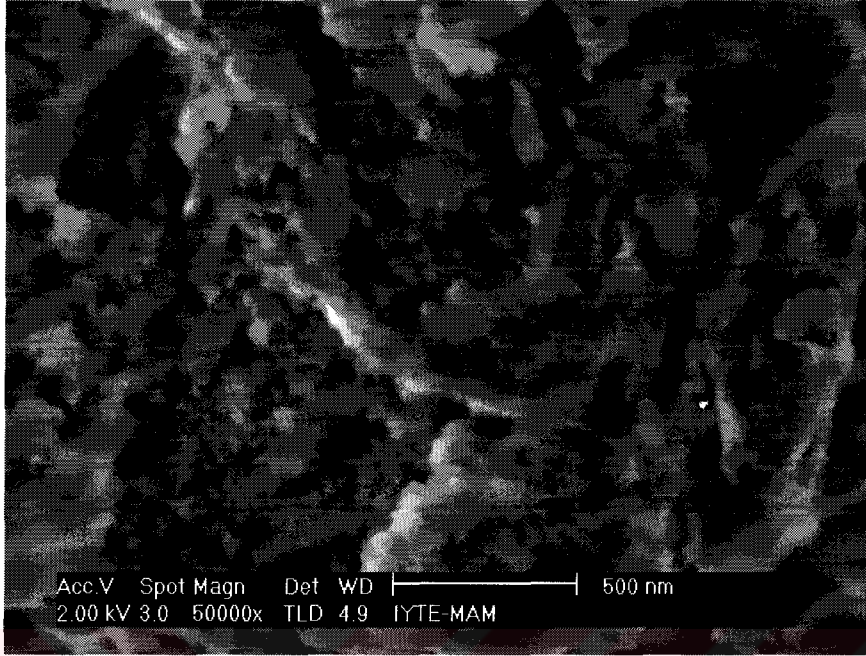


A)

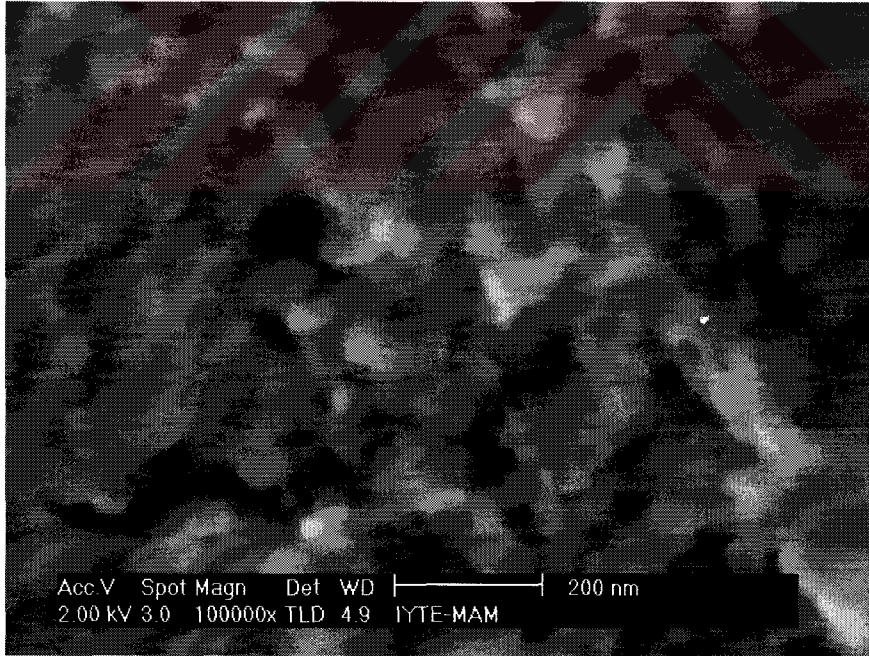


B)

Şekil 4.38. 500⁰C de kalsine edilmiş gümüş emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil örneklerinin (B/M=2,5), Ag-Al-SK(B/M2,5) SEM fotoğrafları
A)50000× B) 100000× büyütmelerde

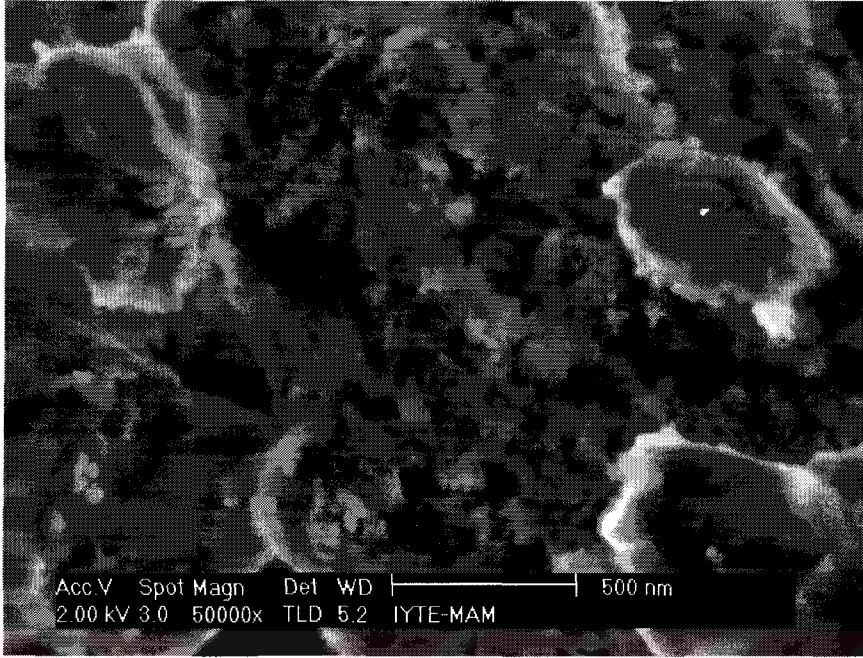


A)

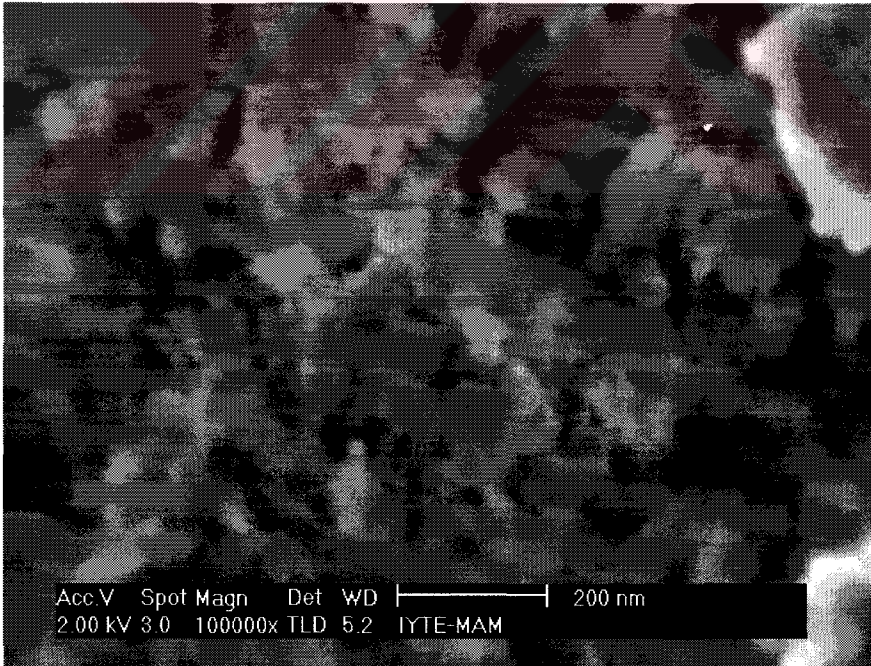


B)

Şekil 4.39. 500⁰C de kalsine edilmiş Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örneklerinin, Cu/Al-SK(B/M2,0)(AY10)SY SEM fotoğrafları
A)50000× B) 100000× büyütmelemlerde



A)



B)

Şekil 4.40. 500⁰C de kalsine edilmiş Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örneklerinin, Cu/Al-SK(B/M2,0)(AY10)KY SEM fotoğrafları
A)50000× B) 100000× büyütmelede

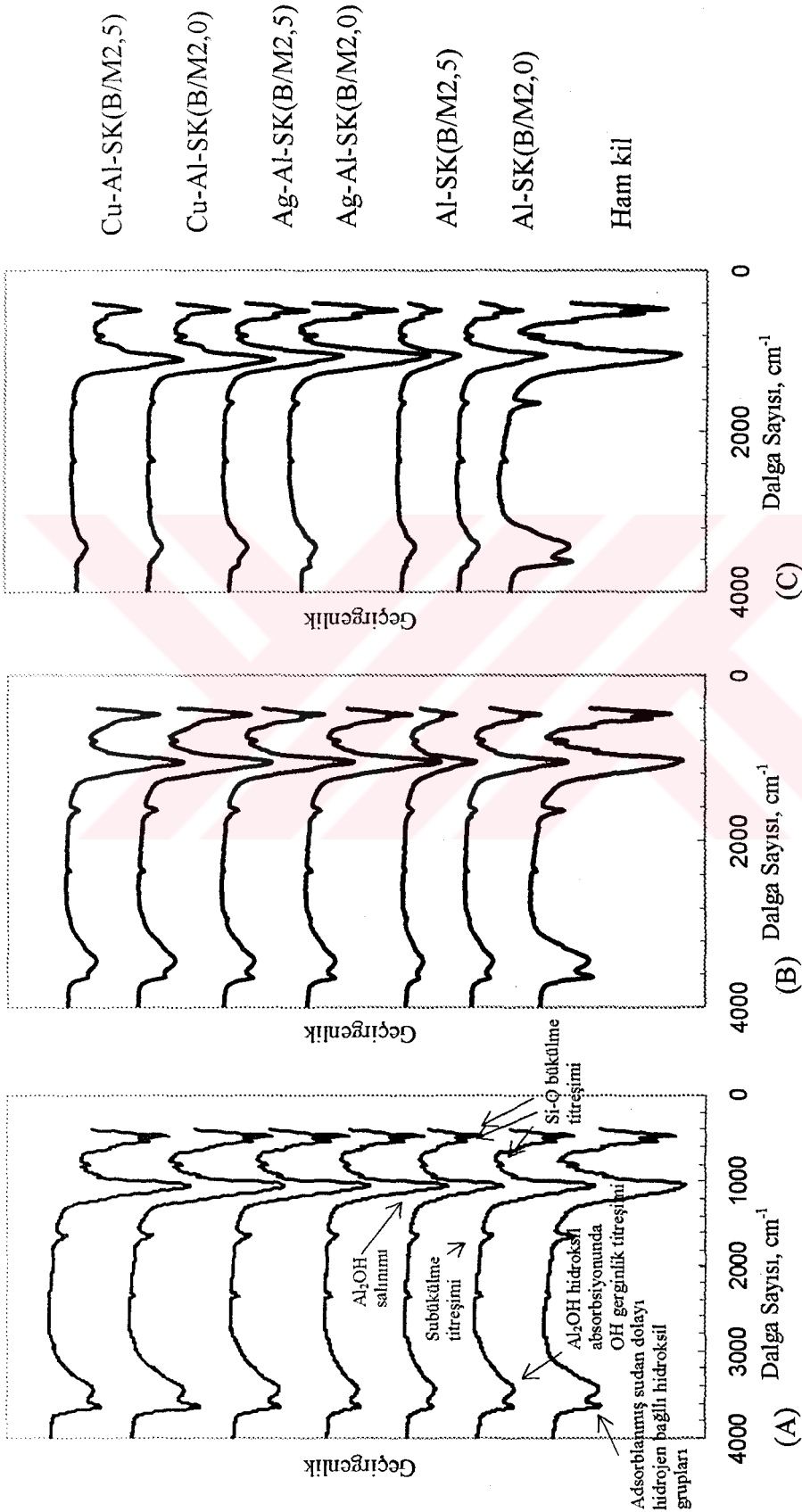
4.2.4. FTIR spektrumları

Gerçek katalizör desteği üzerine emdirilmiş malzeme ve gerekse katalitik özelliklere sahip sütunlandırılmış kil üretiminde, fiziksel adsorbsiyon merkezi olan Lewis ve kimyasal adsorbsiyon merkezi olan Bronsted asit bölgelerinin oluşturduğu yüksek yüzey asitlik değeri önemli bir parametredir. Ham kil, Al-sütunlandırılmış, gümüş ve bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil örneklerinin (Ag-Al ve Cu-Al-sütunlandırılmış), bakır ve alüminyum katman ayırıcılarla hazırlanan Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örneklerinin farklı sıcaklıklarda kalsine edildikten sonra çekilen FTIR spektrometre sonuçları Şekil 4.41-42’de verilmiştir.

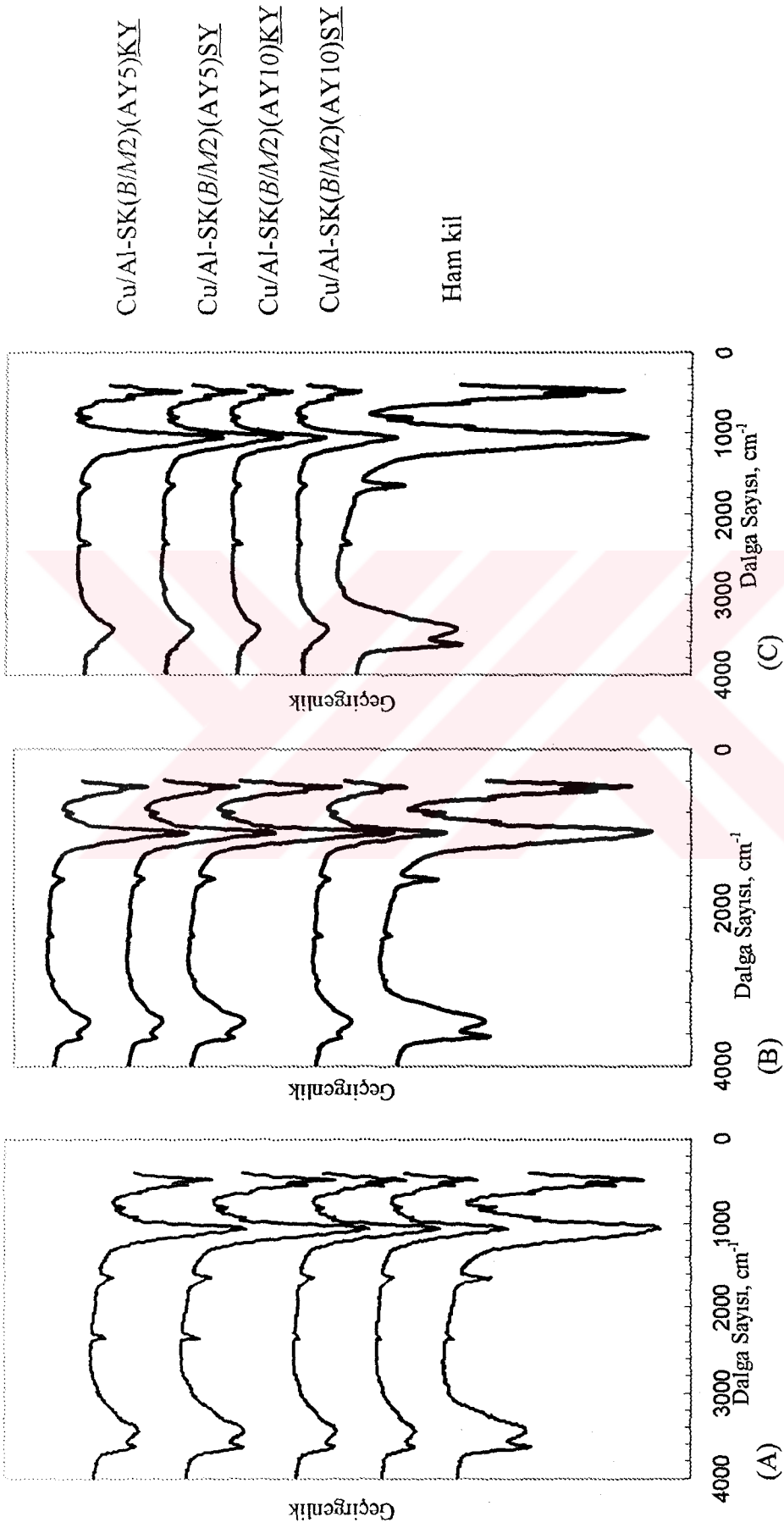
300⁰C de kalsine edilen numunelerin FTIR spektrumlarında, ham kil ve sütunlandırılmış kil numuneleri için 4000-3000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığındaki bölgede su molekülleri ve OH gruplarına uygun bantlar, 1200-400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığındaki bölgede ise karakteristik silikat bantlarının varlığı gözlenmiştir. Orijinal kil numunesinin FTIR spektrumunda -OH gerginlik bölgesine düşen 3438 ve 3625 cm⁻¹ dalga sayılarında iki pik görülmektedir (Şekil 4.41A-42A). 3438 cm⁻¹ dalga sayısındaki yayvan pik katmanlar arasında ya da yüzeyde adsorblanmış sudan kaynaklanan hidrojen bağlı hidroksil gruplarını ve 3625 cm⁻¹ odaklı yüksek şiddetli pik, numunelerin Al₂OH hidroksil absorpsiyonunda -OH gerginlik titreşimini göstermektedir. 3250 cm⁻¹ dalga sayısındaki omuz, 1638 cm⁻¹ dalga sayısındaki pikin gösterdiği su bükülme titreşiminden dolayı gözükmemektedir. 1063 cm⁻¹ dalga sayısındaki geniş pik, Si-O-Si yüzeyinin, silisyumun yerini alüminyumun alması durumunun az olduğunda ortaya çıkan düzlem içi gerginlik titreşiminden kaynaklanmaktadır. Al₂OH salınımı, 910 cm⁻¹ dalga sayısında ve Al ile Mg’un yer değişimi (MgAlOH) 840 cm⁻¹ dalga sayısında olur. 792 cm⁻¹ dalga sayısındaki pik, 525 cm⁻¹ ve 475 cm⁻¹ dalga sayısında gözlenenlerle beraber Si-O bükülme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 468 ve 804 cm⁻¹ dalga sayılarındaki bantlar serbest silika varlığını göstermektedir (34, 53) (Şekil 4.41A-42A).

Orijinal kilde bulunan Si-O-Si yüzeyine ait 1063 cm⁻¹ dalga sayısındaki pikin yeri

sütunlandırılmış kil numunelerinde çok az sola doğru (yüksek dalga sayısı değerlerine) kaymıştır. Bu durum yüzeyin simetrisindeki değişikliklerle ilgilidir. Si-O-Si titreşimi, daha fazla pozitif yüklü alüminyum gruplarının yakınlığı nedeniyle Si gruplarını çevreleyen elektrik alanı içindeki değişikliklerle açıklanabilir. Orijinal kil numunesinde gözlenen su bükülme titreşiminden dolayı 1638 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin ucundaki sivrilik yerini azda olsa sütunlandırılmış kil numunesinde yayvanlığa bırakmıştır. Al_2OH salınımını gösteren 910 cm^{-1} ve 840 cm^{-1} dalga sayılarındaki bantlar sütunlanma işlemi sonucu azalmıştır. 1380 cm^{-1} dalga sayısındaki bandın davranışı, karbonatlar ya da yer değiştirebilen katyonların (başlıca Ca, Na ve/ya da K), ortam koşullarında ve sentezleme şartlarından bağımsız olarak bikarbonatlar oluşturmasını göstermektedir (34,53,54). Orijinal kil numunesinde görülen bu bant, sütunlandırılmış kil numunelerde görülmemiştir. Bakır emdirme işlemi sonucu numunelerin Al_2OH hidroksil absorpsiyonunda -OH gerginlik titreşimini gösteren 3625 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin şiddetinde artış gözlenmiştir (Şekil 4.41A).



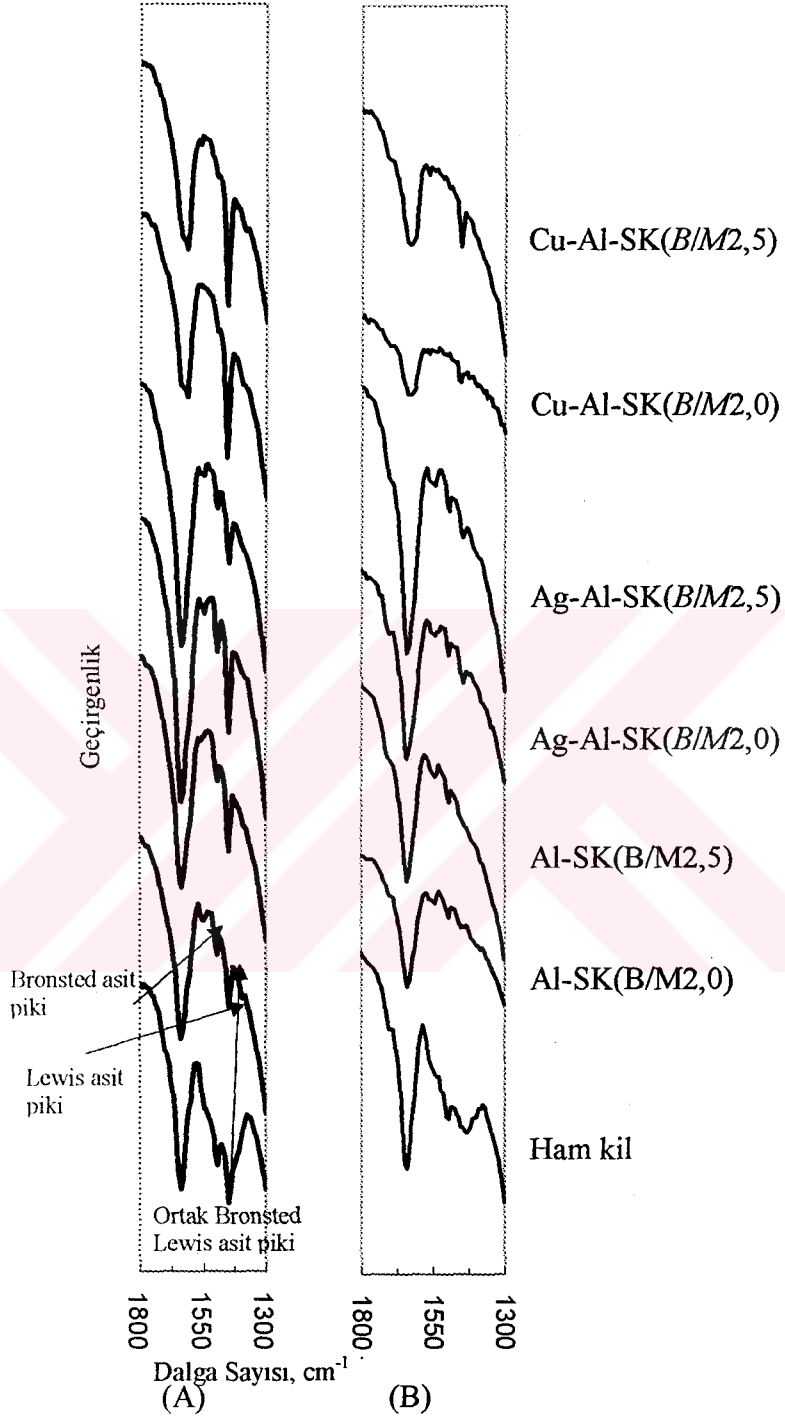
Şekil 4.41. A) 300°C B) 500°C C) 700°C de kalsine edilmiş ham kil, Al-sütunlandırılmış kil, gümüş ve bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil örneklerinin FTIR Spektrometre sonuçları



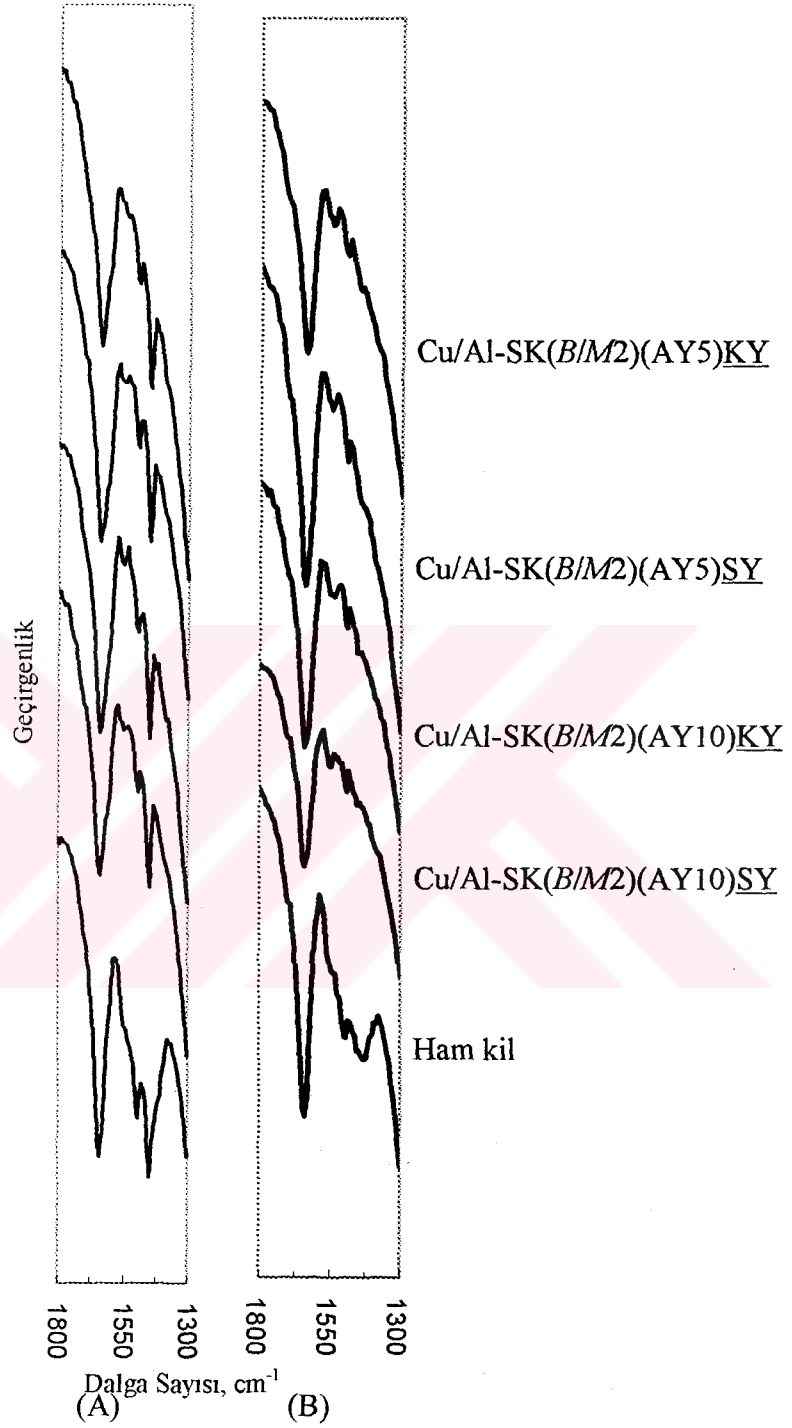
Şekil 4.42. A) 300°C B) 500°C C) 700°C de kalsine edilmiş Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örneklerinin FTIR Spektrometre sonuçları

Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Al-sütunlandırılmış kil ve emdirme yöntemiyle elde edilmiş Ag-Al ve Cu-Al- sütunlandırılmış kil numunelerinin verdiği piklerin dalga sayılarının birbirleriyle yaklaşık aynı olduğu bütün numunelerde gözlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla 500 ve 1000 cm^{-1} dalga sayıları aralığındaki pik şiddetlerinde azalma gözlenmiştir. OH gerginlik titreşimini gösteren 3438 cm^{-1} dalga sayısındaki pik şiddeti aynı kalırken daha da yayvan hale gelmekte olduğu, numunelerin Al_2OH hidroksil absorpsiyonunda -OH gerginlik titreşimini gösteren 3625 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen pikin geçirgenlik şiddetinde azalma olduğu görülmektedir. Yüzey yükü, Si-O-Si hattı içindeki oksijen üzerinde yoğunlaştığında, OH grupları (hidrojenin oksijenlere bağlı olduğu), 3438 cm^{-1} dalga sayısı civarında absorplarlar. 700 $^{\circ}\text{C}$ 'de kalsine edilmiş numunelerin FTIR spektrumlarında, diğer sıcaklıklarda kalsine edilmiş sütunlandırılmış kil numunelerinin verdiği 3438 cm^{-1} ve 3625 cm^{-1} dalga sayılarında geniş omuzlu iki pik yerine 3500 cm^{-1} dalga sayısında geniş tek bir pik olarak gözükmeaktadır. Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örneklerinin artan kalsinasyon sıcaklığı ile benzer davranış gösterdikleri Şekil 4.42'den gözlenmiştir.

300 $^{\circ}\text{C}$ de kalsine edilmiş ham kil, Al-sütunlandırılmış kil, gümüş ve bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil örneklerinin oda sıcaklığında piridin adsorbsiyonu ve desorbsiyonu sonrası ve 150 $^{\circ}\text{C}$ piridin desorbsiyonu sonrası FTIR spektrometre sonuçları Şekil 4.43'de Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örnekleri için aynı grafikler Şekil 4.44'de verilmiştir.



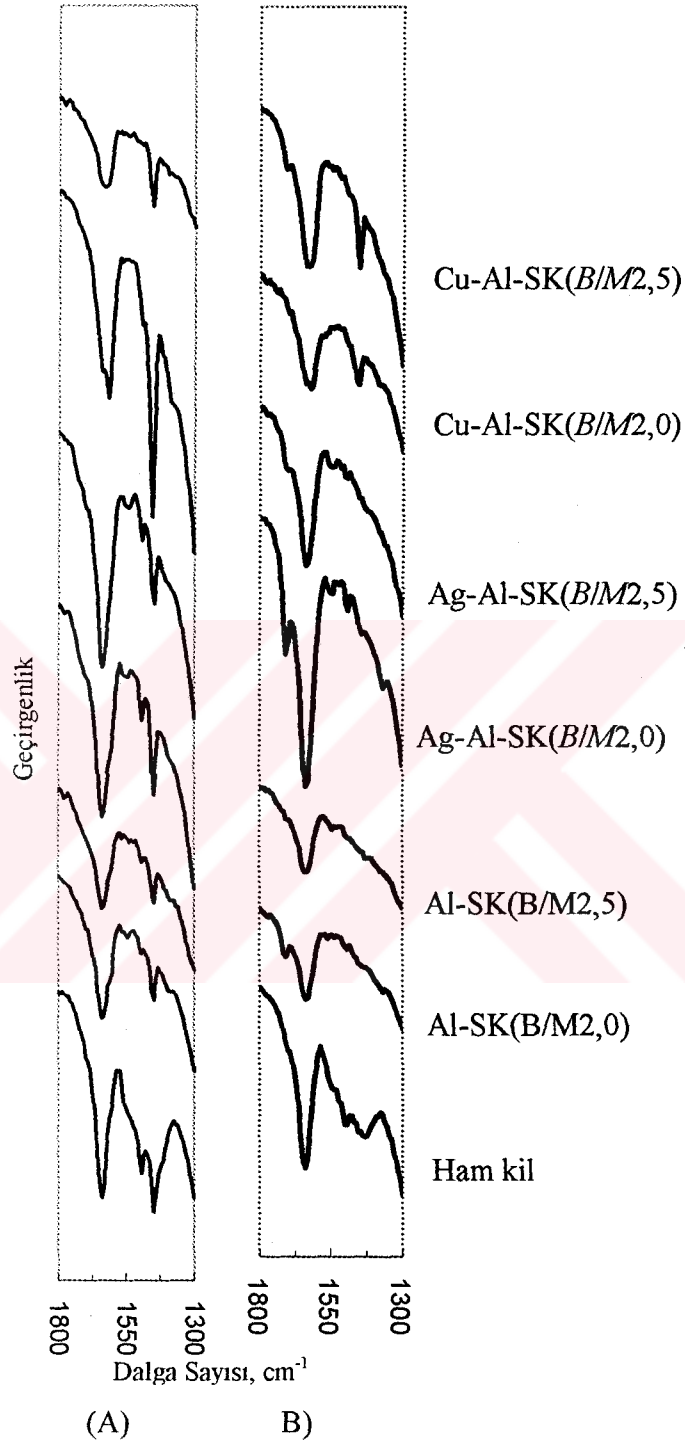
Şekil 4.43. 300⁰C de kalsine edilmiş ham kil, Al-sütunlandırılmış kil, gümüş ve bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış killerin A) oda sıcaklığında piridin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu sonrası B) 150⁰C piridin desorpsiyonu sonrası FTIR Spektrometre sonuçları



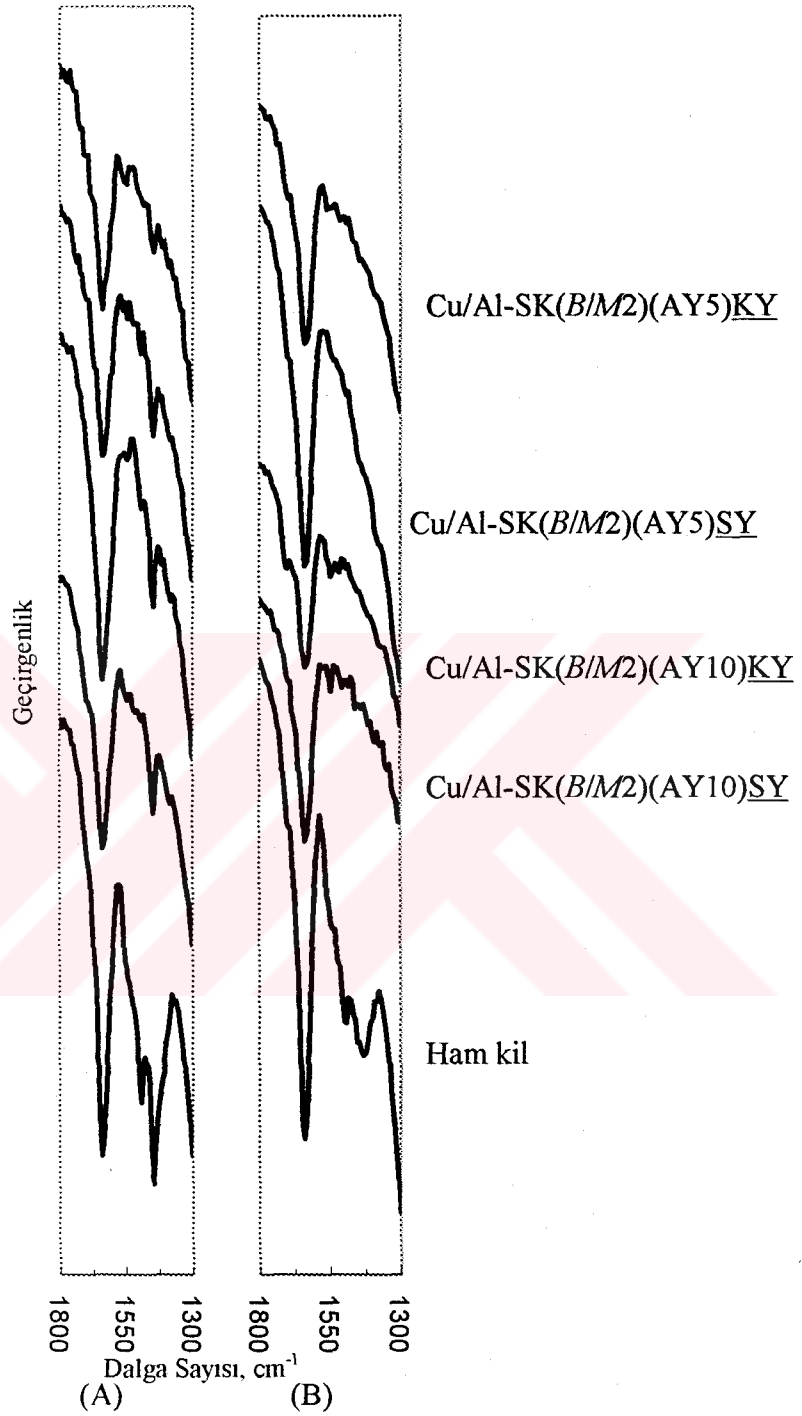
Şekil 4.44. 300⁰C de kalsine edilmiş Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örneklerinin
 A) oda sıcaklığında piridin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu sonrası
 B) 150⁰C piridin desorpsiyonu sonrası FTIR Spektrometre sonuçları

Sütunlandırılmış kil numunelerinde, Bronsted ve Lewis asit bölgelerine adsorplanan piridin sırasıyla 1546 cm^{-1} ve 1446 cm^{-1} dalga sayılarında IR geçirgenliklerinin vermiş olduğu pikler gözlenmiştir. 1492 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen pik ortak Bronsted-Lewis asitlik piki olarak adlandırılmıştır (29,34,55,56). Hidrojen bağlı piridin genelde 1440 cm^{-1} ve 1490 cm^{-1} dalga sayılarında absorblar. 1546 cm^{-1} dalga sayısındaki bant piridinyum iyonunu yani piridin, Bronsted asit bölgelerine yerleştiği yerleri göstermektedir. Piridin adsorbsiyonu sonrası, 300°C de kalsine edilmiş Al-sütunlandırılmış, Ag-Al-, Cu-Al- ve Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil numunelerinde, Bronsted asit bölgesini gösteren 1546 cm^{-1} , Lewis asit bölgesini gösteren 1446 cm^{-1} , ortak Bronsted ve Lewis asit bölgesini gösteren 1492 cm^{-1} dalga sayılarındaki piklerin varlığı sütunlandırılmış kil yapısında her iki asit bölgesinin de mevcut olduğunu göstermektedir. 150°C piridin desorbsiyonu sonrası FTIR grafikleri incelendiğinde, her iki asitlik piklerinin konumlarında değişiklik olmamış, Lewis asitlik piklerinin şiddeti azalırken, Bronsted asitlik piklerinin şiddetlerinin aynı kaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.43,4.44).

500°C de kalsine edilmiş ham kil, Al-sütunlandırılmış kil, gümüş ve bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil örneklerinin oda sıcaklığında piridin adsorbsiyonu ve desorbsiyonu sonrası ve 150°C piridin desorbsiyonu sonrası FTIR spektrometre sonuçları Şekil 4.45’de Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örnekleri için aynı grafikler Şekil 4.46’da verilmiştir.



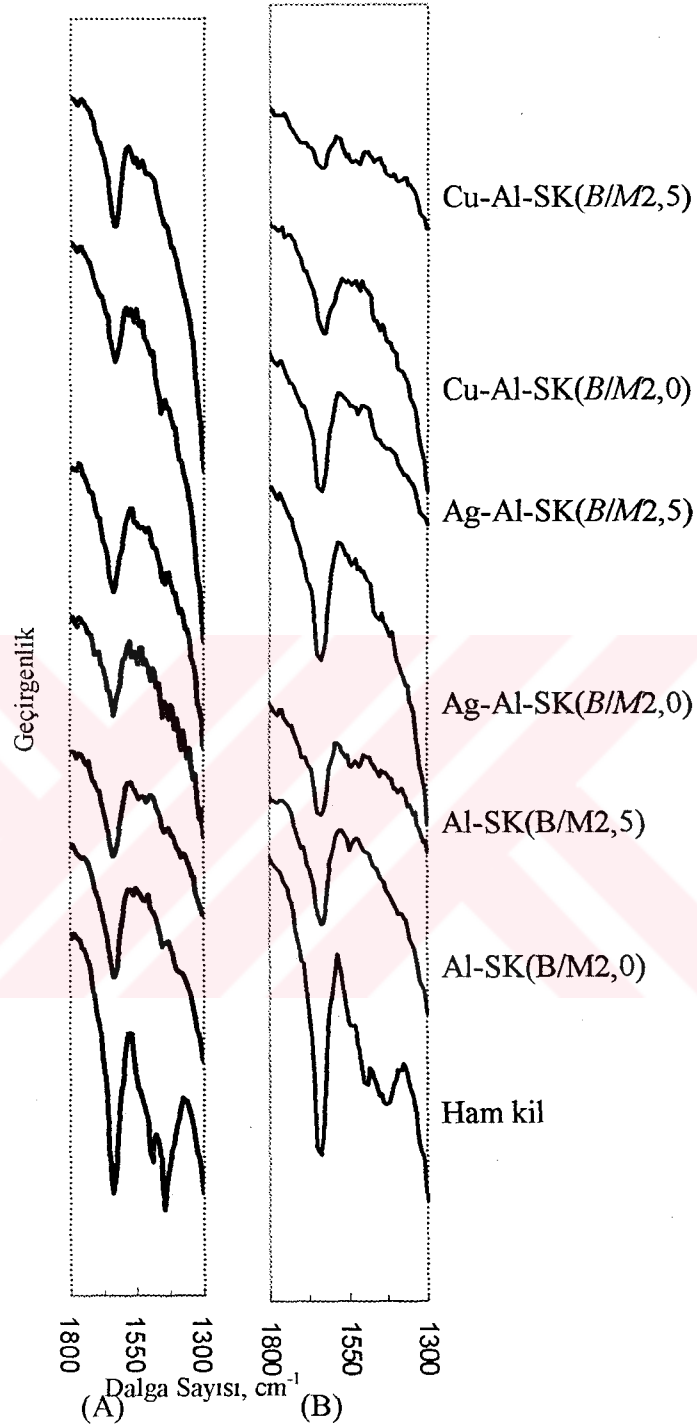
Şekil 4.45. 500°C de kalsine edilmiş ham kil, Al-sütunlandırılmış kil, gümüş ve bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış killerin A) oda sıcaklığında piridin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu sonrası B) 150°C piridin desorpsiyonu sonrası FTIR Spektrometre sonuçları



Şekil 4.46. 500⁰C de kalsine edilmiş Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örneklerinin
 A) oda sıcaklığında piridin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu sonrası
 B) 150⁰C piridin desorpsiyonu sonrası FTIR Spektrometre sonuçları

Kalsinasyon sıcaklıklarındaki artış, elde edilmiş numunelerin piridin adsorbsiyonu sonrası geçirgenlik pik konumlarında beklenildiği gibi değişikliğe sebep olmamıştır. Metal emdirilerek 500⁰C de kalsine edilmiş Al-sütunlandırılmış kil örneklerinin oda sıcaklığında piridin adsorbsiyonu ve desorbsiyonu sonrası vermiş oldukları asitlik pik şiddetleri 300⁰C de kalsine edilmiş numunelerin verdiği asitlik pik şiddetleri ile benzerlik göstermiştir (Şekil 4.43,4.45). Piridin adsorbsiyonu ve 150⁰C piridin desorbsiyonu sonrası, aynı numunelerin asitlik pik konumları aynı kalmış, Lewis asitlik pik şiddetinde az da olsa azalma olduğu görülmüştür. Benzer davranış Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örneklerinde de gözlenmiştir (Şekil 4.44,4.46).

700⁰C de kalsine edilmiş ham kil, Al-sütunlandırılmış kil, gümüş ve bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil örneklerinin oda sıcaklığında piridin adsorbsiyonu ve desorbsiyonu sonrası ve 150⁰C piridin desorbsiyonu sonrası FTIR spektrometre sonuçları Şekil 4.47’de Cu/Al-sütunlandırılmış kil örnekleri için aynı grafikler Şekil 4.48’de verilmiştir. 700⁰C de kalsine edilen numunelerin asitlik pik şiddetlerinde belirgin bir azalma görülmüştür (Şekil 4.47,4.48). 150⁰C de piridin desorbsiyon işlemi sonrası, Lewis ve Bronsted asitlik piklerinin konumunun her kil numunesi için aynı olduğu, Lewis asitlik pikinin şiddetinde azalmanın olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.47. 700⁰C de kalsine edilmiş ham kil, Al-sütunlandırılmış kil, gümüş ve bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış killerin A) oda sıcaklığında piridin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu sonrası B) 150⁰C piridin desorpsiyonu sonrası FTIR Spektrometre sonuçları



Şekil 4.48. 700⁰C de kalsine edilmiş Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örneklerinin
 A) oda sıcaklığında piridin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu sonrası
 B) 150⁰C piridin desorpsiyonu sonrası FTIR Spektrometre sonuçları

Çizelge 4.3.'de farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş numunelerin ve ham kilin oda sıcaklığında piridin adsorbsiyonu ve desorbsiyonu sonrası ve 150°C piridin desorbsiyonu sonrası asitliği yüzdeleri verilmiştir. Yüzdeler Bronsted ve Lewis asit piklerinin alanlarının toplamı baz alınarak hesaplanmıştır. (Bronsted asit pikleri olarak 1546 cm⁻¹ ve 1538 cm⁻¹ dalga sayısındaki pikler, Lewis asit pikleri olarak 1446 cm⁻¹ deki pik dikkate alınmıştır.)

Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş numunelerin ve ham kilin oda sıcaklığında piridin adsorbsiyonu ve desorbsiyonu sonrası ve 150°C piridin desorbsiyonu sonrası asitlik yüzdeleri

Numuneler	Oda sıcaklığında piridin adsorbsiyonu ve desorbsiyonu						150°C de piridin desorbsiyonu					
	300°C		500°C		700°C		300°C		500°C		700°C	
	% B	% L	% B	% L	% B	% L	% B	% L	% B	% L	% B	% L
Al-SK(B/M2)	10,2	89,8	21,1	78,9	12,5	87,5	61,9	38,1	15,4	84,6	99	1,0
Al-SK(B/M2,5)	1,0	99,0	11,3	88,8	27,3	72,7	99,0	1,0	56,3	43,8	50,0	50,0
Ag-Al-SK(B/M2)	17,0	83,0	10,8	89,2	99,0	1,0	50,6	49,4	64,1	35,9	50,0	50,0
Ag-Al-SK(B/M2,5)	5,5	94,5	20,0	80,0	14,3	85,7	35,2	64,8	95,2	4,8	28,6	71,4
Cu-Al-SK(B/M2)	1,0	99,0	0,9	99,1	31,0	69,0	8,6	91,4	1,7	98,3	30,0	70,0
Cu-Al-SK(B/M2,5)	1,0	99,0	3,2	96,8	57,1	42,9	1,0	99,0	5,5	94,5	50,0	50,0
Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)SY	16,5	83,5	5,8	94,2	11,5	88,5	86,1	13,9	50,0	50,0	28,6	71,4
Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)KY	15,0	85,0	9,7	90,3	7,3	92,7	72,5	27,5	70,6	29,4	50,0	50,0
Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)SY	12,2	87,8	14,3	85,7	12,0	88,0	99,0	1,0	56,3	43,8	64,3	35,7
Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)KY	5,2	94,8	31,5	68,5	7,5	92,5	68,0	32,0	99,0	1,0	69,2	30,8
Ham kil (110°C de kurutulmuş)	Oda sıcaklığında piridin adsorbsiyonu ve desorbsiyonu						150°C de piridin desorbsiyonu					
			% B		% L				% B		% L	
			1,0		99,0				1,0		99,0	

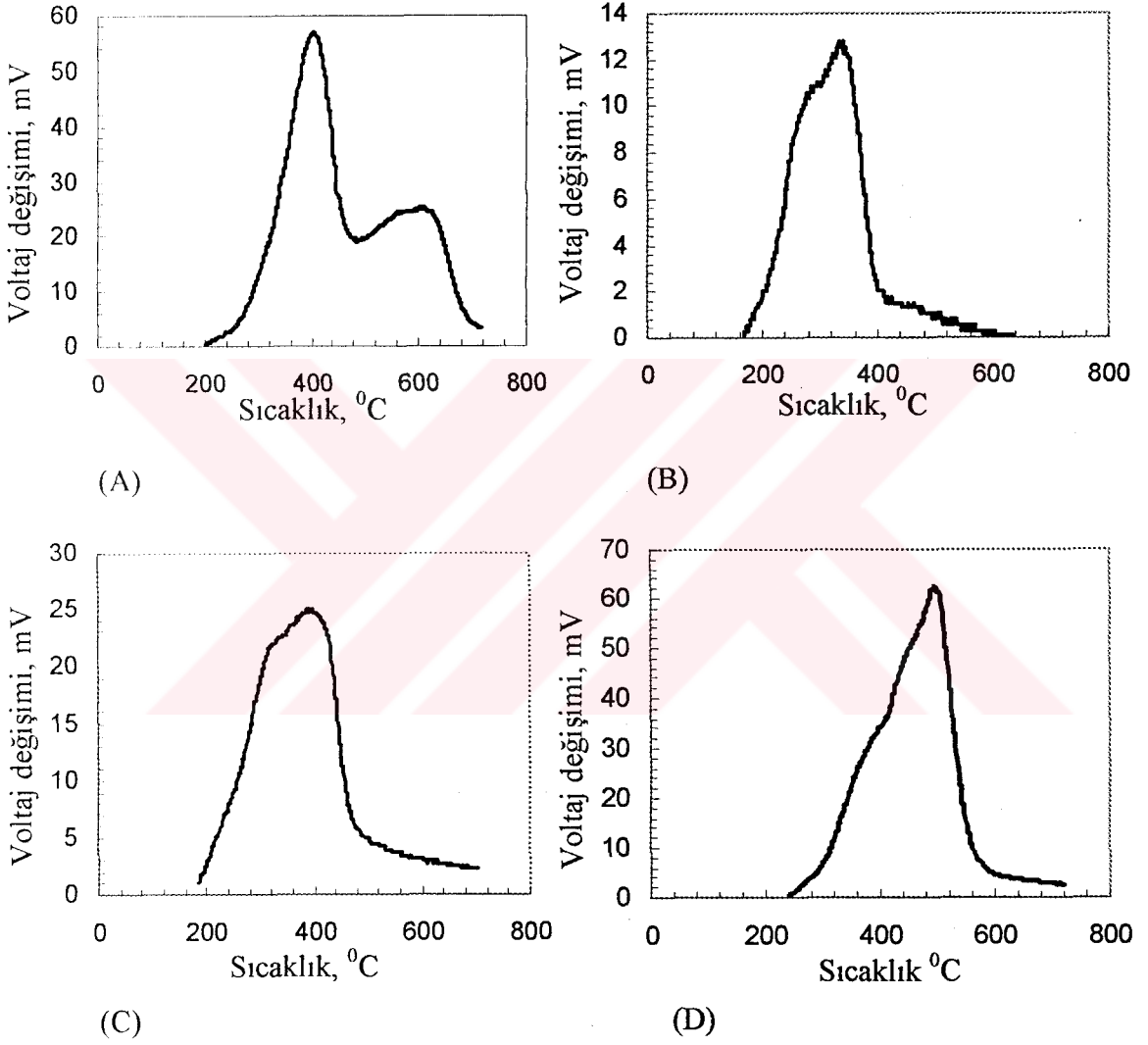
Kalsinasyon sıcaklığı artışı ile oda sıcaklığında piridin adsorbsiyonu ve desorbsiyonu ve 150°C de piridin desorbsiyonu işlemleri sonrası örneklerin büyük bölümünde Lewis asitlik yüzdelerinde azalma gözlenmiştir. Oda sıcaklığında piridin adsorbsiyonu ve desorbsiyonu işlemi ile 300°C de kalsine edilmiş Al-SK(B/M2) örneği için Lewis asitlik yüzdesi 89,8 iken 500°C de kalsine edilmiş örnek için 78,9

değerine düşmüştür. Karışık sütunlandırılmış killerin Lewis asitlik yüzdeleri 300 ve 500°C kalsine işlemlerinden sonra bile yüksek değerlerde, yaklaşık %85 civarında olduğu görülmüştür (Çizelge 4.3.). Bronsted asit merkezlerine ait pikler yüksek desorbsiyon sıcaklığında korunurken Lewis asit merkezlerine fiziksel adsorbsiyonla bağlı piridin oluşturduğu piklerin şiddeti azalmaktadır. 150°C de piridin desorbsiyonu sonrası Bronsted asitliği yüzdeleri artarken Lewis asitliği yüzdelerinde azalma görülmektedir (Çizelge 4.3). Oda sıcaklığında piridin adsorbsiyonu ve desorbsiyonu işlemi sonrası 300°C de kalsine edilmiş baz/metal oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil numunesinin, Al-SK(B/M2,0) Bronsted asitliği yüzdesi 10,2'den 150°C piridin desorbsiyonu sonrası 61,9'a çıkmıştır. Aynı şekilde kuru yöntemle üretilmiş atomik yüzdesi 10 olan 500°C de kalsine edilmiş Cu/Al-sütunlandırılmış kil numunesinin de, Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)KY piridin adsorbsiyonu sonrası Bronsted asitliği yüzdesi 9,7 iken 150°C piridin desorbsiyonu sonrası Bronsted asitliği yüzdesi 70,6 ya çıkmıştır (Çizelge 4.3).

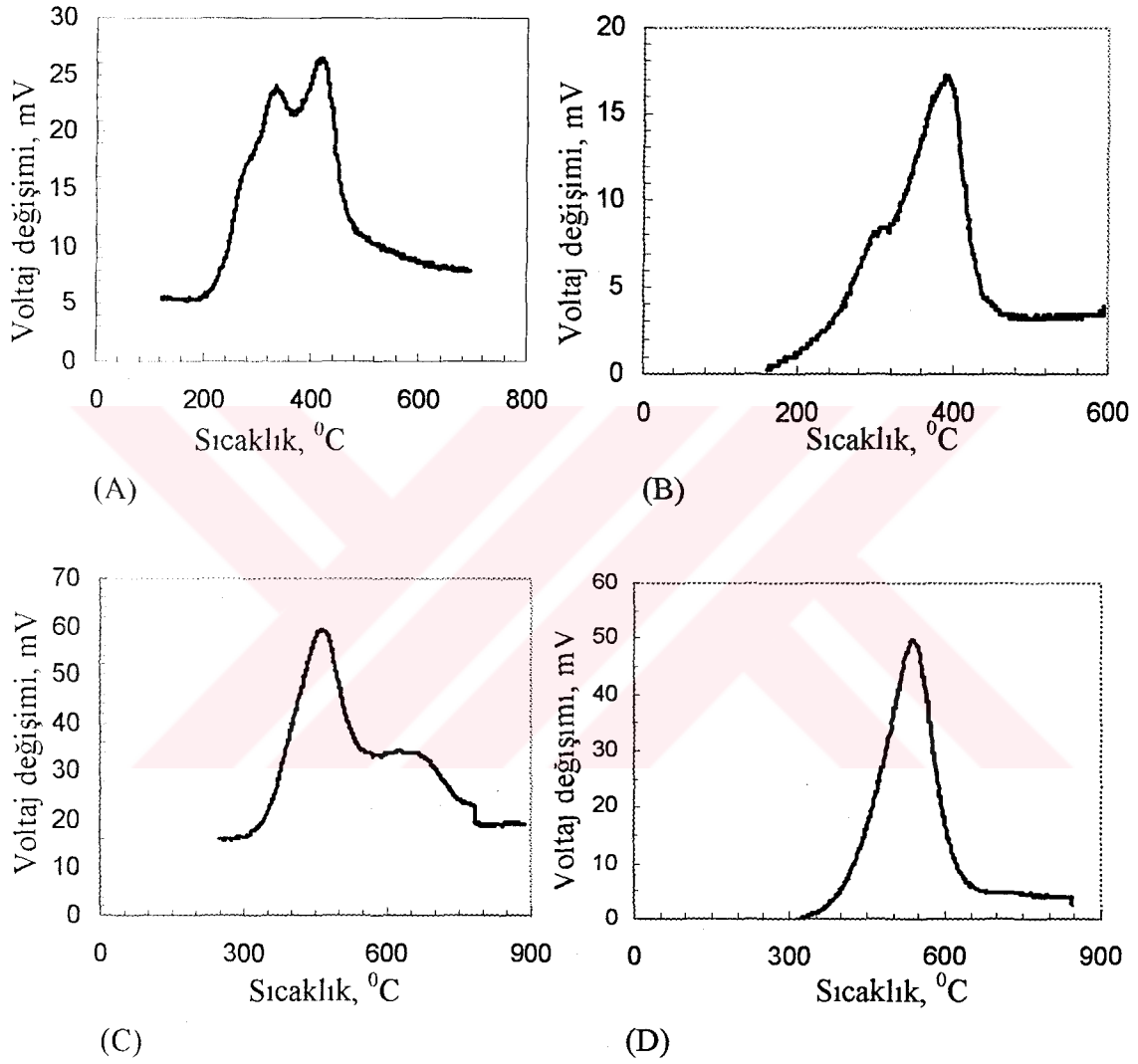
4.2.5. Sıcaklık programlı hidrojen indirgeme profilleri

Sıcaklık programlı indirgeme (Temperature Programmed Reduction, TPR) deneyleri ile katalizörlerin hidrojen indirgeme sıcaklıkları bulunmuş ve katalizörlere emdirilen bakırın çeşidi ile ilgili bilgi alınmıştır. Katalitik aktivitenin belirlenmesi için deneyler 5°C/dak-15°C/dak ısıtma hızları aralığında yürütülerek farklı indirgeme sıcaklıkları elde edilmiş ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Baz/metal oranı 2,0 ve 2,5 olan Cu-Al-sütunlandırılmış kilin farklı ısıtma hızlarında verdiği sıcaklık programlı hidrojen indirgenme grafikleri sırasıyla Şekil 4.49 ve Şekil 4.50'de verilmiştir. Sıcaklık programlı indirgeme deneyleriyle, Cu emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kilin bakır çeşidinin CuO formunda sütunlandırılmış kilin yapısında bulunduğu anlaşılmıştır. Cu^{2+} iyonları H_2 ile Cu^0 'a iki basamakta indirgenirken, CuO , Cu^0 'a tek basamakta indirgenir. $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$. $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$. Hidrojen indirgenme grafiklerinden elde edilen tek pikin varlığı (ısıtma hızı 5°C/dak'nın



Şekil 4.49. Cu-Al-sütunlandırılmış kil örnekleri için ($B/M=2,0$), Cu-Al-SK($B/M2,0$) hidrojen indirgeme grafikleri A-05 B-07 C-10 D-15 ($^{\circ}\text{C}/\text{dak}$) ısıtma hızları için



Şekil 4.50. Cu-Al-sütunlandırılmış kil örnekleri için ($B/M=2,5$), Cu-Al-SK($B/M2,5$) hidrojen indirgeme grafikleri A-05 B-07 C-10 D-15 ($^{\circ}\text{C}/\text{dak}$) ısıtma hızları için

üstündeki değerler için) tek basamakta indirgeme olduğunu göstermektedir. Yang ve ark., TPR çalışmalarını, $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında, bakır emdirilmiş zeolitin ve Cu-Ti-sütunlandırılmış kilin bakır içeriğinin çeşidini belirlemek için kullanmışlardır (11). Cu-Ti-SK için Cu^{2+} örneklerinin iki basamaklı indirgeme prosesini gösteren iki indirgeme piki gözlenmiştir. Bu sonuç, Cu-Ti-SK (245% iyon değişimli) üzerindeki Cu^{2+} varlığının göstergesidir. 187°C de sadece bir ana pik, Cu-Ti-SK (%313 iyon değişimi) katalizörünün başlıca CuO içerdiğini göstermektedir. Cu-ZSM-5 ile Cu-Ti-SK katalizörlerinin TPR pik sıcaklıklarının karşılaştırılması yapılmış, SK katalizörler için pik sıcaklıkları 200°C ve 230°C bulunmuştur. Cu-ZSM-5 için pik sıcaklığı 301°C ve 355°C olmuştur. Bu karşılaştırma ZSM-5 üzerindeki Cu^{2+} den sütunlandırılmış kil üzerindeki Cu^{2+} nin daha kolaylıkla indirgenebilmekte olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.4’de farklı ısıtma hızları için maksimum indirgeme sıcaklıkları, B/M oranı 2,0 ve 2,5 olan Cu emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil numuneleri için verilmiştir.

Çizelge 4.4. Değişik ısıtma hızları için Cu-Al-sütunlandırılmış kil (B/M=2,0) ve Cu-Al-sütunlandırılmış kil (B/M=2,5) örneklerinin hidrojen ile indirgeme sıcaklıkları ve aktivasyon enerjisi hesabında kullanılan veriler

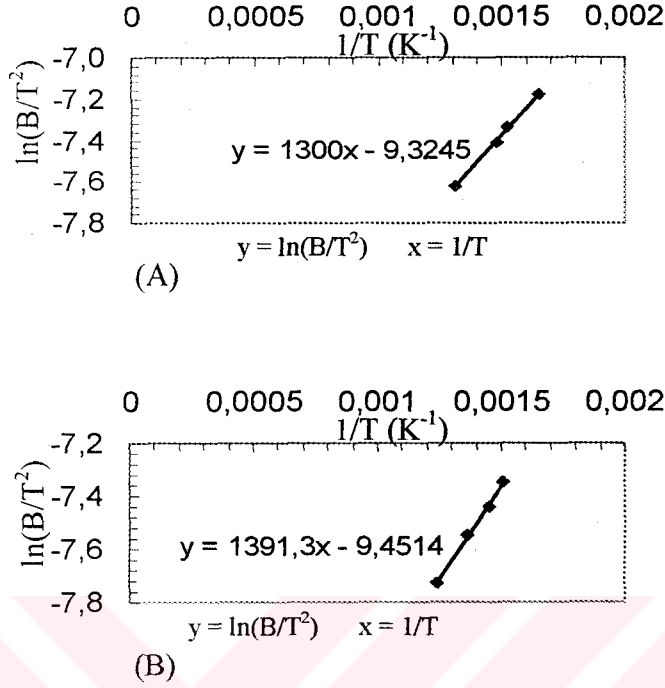
Isıtma Hızları ($^{\circ}\text{C}/\text{dak}$)	Cu-Al-sütunlandırılmış kil (B/M=2,0)			Cu-Al-sütunlandırılmış kil (B/M=2,5)		
	Maksimum İndirgeme Sıcaklıkları $^{\circ}\text{C}$	$\ln(\text{B}/\text{T}^2)$	$1/\text{T}$ (K^{-1})	Maksimum İndirgeme Sıcaklıkları $^{\circ}\text{C}$	$\ln(\text{B}/\text{T}^2)$	$1/\text{T}$ (K^{-1})
5	403	-7,41	0,00148	416	-7,44	0,00145
7	333	-7,18	0,00165	389	-7,35	0,00151
10	387	-7,34	0,00152	460	-7,55	0,00136
15	493	-7,62	0,00131	536	-7,73	0,00124

Hidrojen indirgeme profillerinde pikin gözleendiği indirgenme sıcaklıkları (T_{max}) artan ısıtma hızıyla ($7^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ - $15^{\circ}\text{C}/\text{dak}$) artış göstermiştir (Çizelge 4.4.). B/M oranı 2,0 olan bakır emdirilmiş Al-SK’nın hidrojen indirgenme profillerinden ısıtma hızları 7 ve $15^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ için sırası ile indirgenme sıcaklıkları 333 ve 493°C olarak elde edilmiştir. B/M oranı 2,0 olan Cu-Al-sütunlandırılmış kil örneğinin, Cu-Al-

ve 600°C civarında, gözükmemektedir (Şekil 4.49.). Aynı şekilde Cu-Al-sütunlandırılmış B/M oranı 2,5 olan numunenin, Cu-Al-SK(B/M2,5) aynı ısıtma hızında verdiği hidrojen indirgeme piki birbirine bitişik iki pikten, 320°C ve 420°C de görülmektedir (Şekil 4.50.). $5^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında iki indirgeme pikinin olması iki farklı reaksiyonun gerçekleşebileceğini gösteriyor olabilir ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{+} \rightarrow \text{Cu}^0$). Yüksek ısıtma hızında ($10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ve üstündeki ısıtma hızlarında) birinci reaksiyon tamamlanmadan ikinci reaksiyon gerçekleştiği için tek pik görüyor olabiliriz. Daha düşük ısıtma hızlarında ($1-4^{\circ}\text{C}/\text{dak}$) H_2 indirgeme deneylerinin tekrarlanarak iki pikin birbirinden ayrılıp ayrılmadığı kontrol edilmelidir.

Baz/metal oranları farklı numunelerin aynı ısıtma hızında verdikleri indirgeme piklerinin şekli birbirleriyle benzerlik göstermektedir (Şekil 4.49-50).

İndirgeme prosesi için aktivasyon enerjisi eldesinde kullanılmak üzere, $\ln$ (ısıtma hızı/ T_{max}^2) ye karşılık $1/T$ nin grafiği çizilmiş (Şekil 4.51), aktivasyon enerjisi, elde edilen doğrunun eğiminden, B/M oranı 2,5 olan Cu-Al-sütunlandırılmış kil, Cu-Al-SK(B/M2,5) için, 2,765 kcal/mol olarak, B/M oranı 2,0 olan Cu-Al-sütunlandırılmış kil, Cu-Al-SK(B/M2,0) için 2,565 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Sütunlandırılmış killerde amonyak adsorbsiyonu fiziksel ($\Delta H = 13 \text{ Kcal/mol}$) ya da kimyasal ($\Delta H = 33 \text{ Kcal/mol}$) olabilir (29). Bakır emdirilmiş örneklerde amonyak adsorbsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.



Şekil 4.51. Aktivasyon enerjisi için $\ln(B/T^2)$ - $1/T$ grafiği A) Cu-Al-SK(B/M2,0)
B) Cu-Al-SK(B/M2,5)

4.2.6. Sabit sıcaklıkta amonyak adsorbsiyonu

Sabit sıcaklıkta amonyak adsorbsiyon çalışması, sütunlandırılmış kil örneklerinde bulunan aktif merkezlerin miktarının (yüzey alanının) belirlenmesi için yapılmıştır. Al-sütunlandırılmış kil, emdirme yöntemiyle elde edilmiş Ag-Al-sütunlandırılmış kil ve katalitik özellikleri üretim aşamasında geliştirilmiş Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örneklerinin (%10 ve %5 lik Cu/(Cu+Al) atomik oranlı) amonyak basınç değerlerine karşılık adsorblanan amonyak hacimlerinden 50°C ve 200°C deki amonyak adsorbsiyon izotermi Şekil 4.52-4.55’de verilmiştir. Üstte kalan izoterm, hem kimyasal adsorbsiyonun hem de fiziksel adsorbsiyonun sonucu olarak toplam adsorbsiyonu gösteren izoterm olmuştur. Amonyak basınç aralığı 80 mmHg ile 800 mmHg arasında seçilmiş, eşit basınç aralıklarında 10 adet toplam adsorbsiyon noktası ve 10 adet zayıf adsorbsiyon noktası için toplam 20 adet adsorbsiyon verisi “Quantachrome Autosorp 1C” cihazı ile elde edilmiştir. Toplam adsorbsiyonu gösteren izotermin elde edilmesinden sonra sistem vakumlandığında sadece fiziksel olarak adsorplanan

elde edilmesinden sonra sistem vakumlandığında sadece fiziksel olarak adsorplanan gaz ortamdan uzaklaşmıştır. Kimyasal olarak adsorplanan amonyak kuvvetli olarak yüzeye tutunduğu için sadece adsorbsiyon sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklara numune çıkarıldığında vakum altında yüzeyden atılır (50°C den 200°C ye işlem sıcaklığı arttırıldığında). Vakumdan sonra adsorplanan gaz yeniden sisteme gönderildiğinde sadece fiziksel adsorbsiyon gerçekleşmiştir. Fiziksel adsorpsiyonun oluşturduğu ikinci izoterm toplam adsorbsiyon izoterminin altında yer almıştır. Uygun adsorbsiyon sıcaklığı seçildiğinde fiziksel adsorbsiyon eğrisinin oluşturduğu izoterm toplam adsorbsiyon eğrisinin oluşturduğu eğrinin adsorplanan hacim değerlerine göre düşüktür. Al-SK(B/M2,5) örneği için 50°C de 800 mmHg değerinde toplam adsorblanan amonyak $\sim 15 \text{ cm}^3/\text{g}$, fiziksel olarak adsorblanan amonyak $12,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ civarında görülmektedir (Şekil 4.52). Bu durumda toplam adsorplanan hacim değerleri ile fiziksel olarak adsorplanan hacim değerleri arasındaki fark ölçülebilir. Farkdan elde edilen izoterm, dengedeki basınç değerlerine karşılık kimyasal olarak adsorplanan gaz miktarını gösteren izotermin oluşturduğu eğriyi göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyon izotermi en az adsorplanan hacim değerlerinin oluşturduğu izoterm olarak Şekil 4.52-55'de görülmektedir.

Beklenildiği gibi adsorbsiyon sıcaklığı arttığında (50°C 'den 200°C 'ye çıkarıldığında) fiziksel olarak adsorplanan miktarlarda kimyasal olarak adsorplanan miktarlarla karşılaştırıldığında önemli ölçüde azalma olduğu görülmüştür. Al-sütunlandırılmış kil numunesinin, Al-SK(B/M2,5) 50°C de fiziksel olarak adsorplanan hacim değerinin diğer numunelere göre daha düşük olduğu, 800 mmHg değerinde fiziksel olarak adsorplanan hacim 50°C de $13,2 \text{ cm}^3/\text{g}$, 200°C de $12,6 \text{ cm}^3/\text{g}$, kimyasal olarak adsorplanan hacim değeri 50°C de yaklaşık $2,2 \text{ cm}^3/\text{g}$, 200°C de $1,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak gözlenmiştir (Şekil 4.52). Gümüş emdirilen Al-sütunlandırılmış kil numunesi, Ag-Al-SK(B/M2,5) için 800 mmHg değerinde fiziksel olarak adsorplanan hacim 50°C de $32,8 \text{ cm}^3/\text{g}$, 200°C de $13,8 \text{ cm}^3/\text{g}$, kimyasal olarak adsorplanan hacim değeri 50°C de yaklaşık $1,8 \text{ cm}^3/\text{g}$, 200°C de $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak gözlenmiştir (Şekil 4.53). Katalitik özellikleri üretim aşamasında geliştirilmiş Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil numunelerinin emdirme yöntemi ile elde edilmiş olan Ag-Al-sütunlandırılmış kil

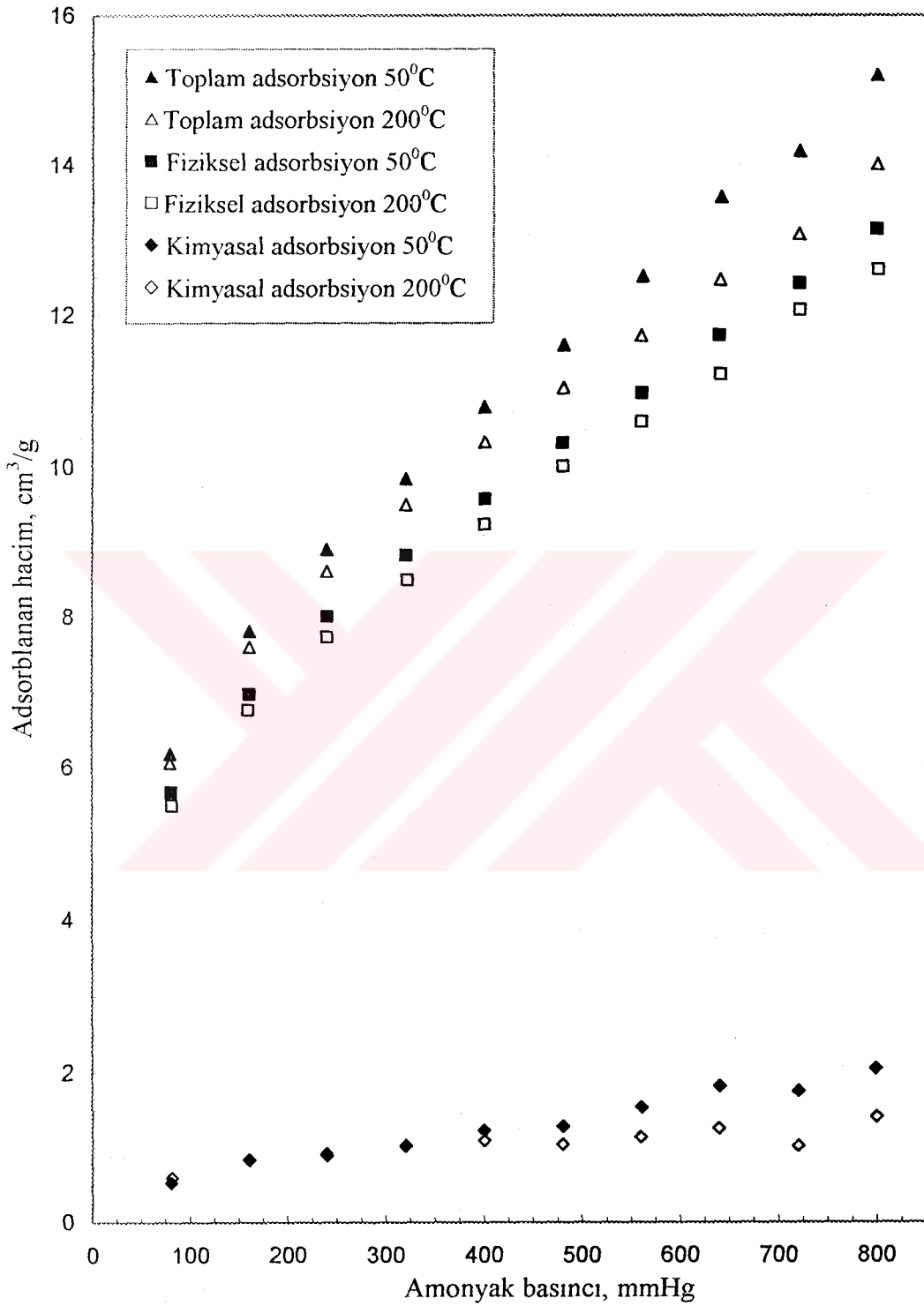
hacimleri verdiği gözlenmiştir. Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil numunesinin (%10 bakır atomik oranlı), Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)KY amonyak adsorbsiyon izotermelerinden 800 mmHg değerinde fiziksel olarak adsorplanan hacim 50°C de 38,0 cm³/g, 200°C de 14,5 cm³/g, kimyasal olarak adsorplanan hacim değeri 50°C de yaklaşık 3,5 cm³/g, 200°C de 1,5 cm³/g olarak gözlenmiştir (Şekil 4.54). Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil numunesi (%5 bakır atomik oranlı), Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)KY için 800 mmHg değerinde fiziksel olarak adsorplanan hacim 50°C de 44,5 cm³/g, 200°C de 13,0 cm³/g, kimyasal olarak adsorplanan hacim değeri 50°C de yaklaşık 2,5 cm³/g, 200°C de 1,8 cm³/g olarak gözlenmiştir (Şekil 4.55). Çizelge 4.5.'de amonyak adsorbsiyon çalışmasında kullanılan sütunlandırılmış kil örneklerinin aktif merkez bilgileri verilmiştir. İşlem sıcaklığının artması Al-SK dışındaki örneklerde, aktif metal yüzey alanında azalmaya sebep olmuştur. Cu/Al-karışık SK, %5 Cu/(Cu+Al) atomik oranlı, kuru metod ile üretilmiş örneğin, diğer örneklerle göre en yüksek aktif metal yüzey alan değeri 50°C adsorbsiyon sıcaklığında, 60,41 m²/g olarak elde edilmiştir. Adsorblanan gaz moleküllerinin sayısı (N_m), kimyasal olarak adsorblanan gaz molekülünün kapladığı yüzey atomlarının sayısı, her bir aktif yüzey atomunun kapladığı yüzey kesit alanı, (A_m)

Çizelge 4.5. Amonyak adsorbsiyon çalışmasında kullanılan SK örneklerinin aktif merkez içerikleri

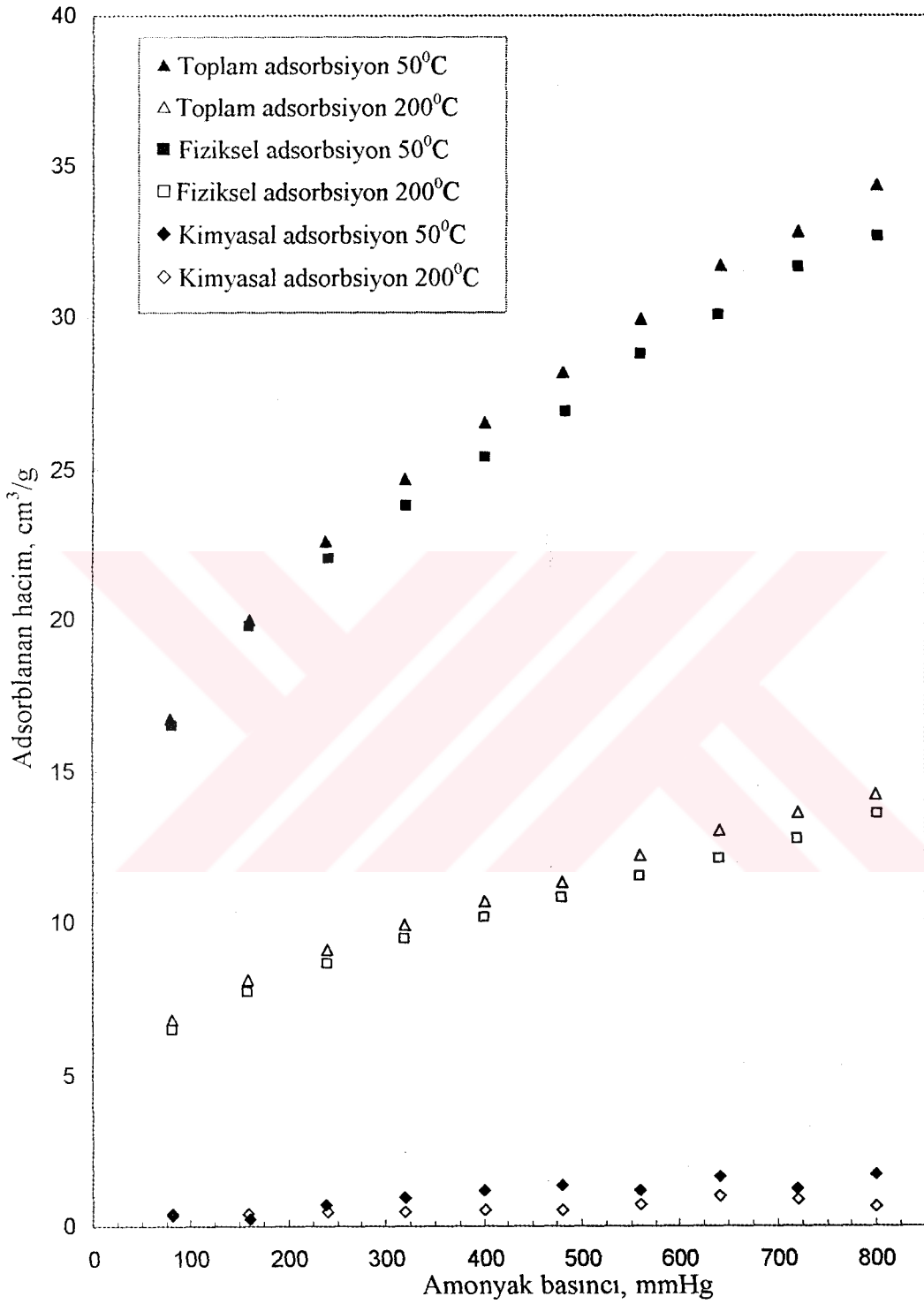
Ürün Kodu	Al-SK(B/M2,5)		Ag-Al-SK(B/M2,5)		Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)KY		Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)KY	
İşlem sıcaklığı, °C	50°C	200°C	50°C	200°C	50°C	200°C	50°C	200°C
Aktif metal yüzey alanı, m ² /g	12,48	12,68	35,29	14,06	39,2	13,86	60,41	21,6
Kimyasal olarak adsorblanan amonyak molekül sayısı (N _m), µmol/g	258,9	263,1	732,4	291,7	813,5	287,6	737,1	263,5
Kimyasal olarak adsorblanan amonyak hacmi (V _m), cm ³ /g	5,80	5,90	16,42	6,54	18,24	6,45	16,52	5,91

değerlerinden aktif metal yüzey alanı (S_{metal}) belirlenmiştir. Toplam adsorbsiyon

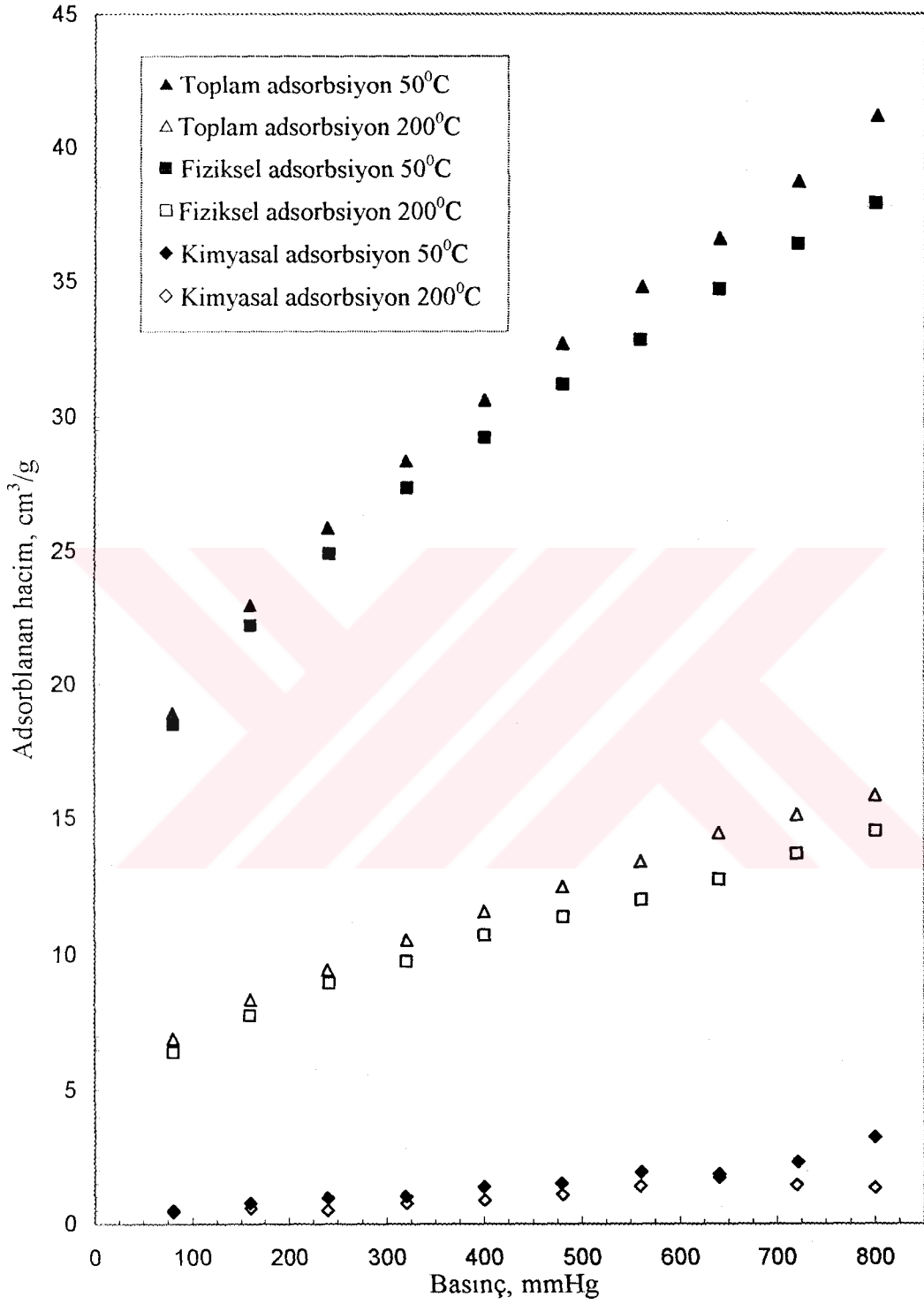
izoterminin adsorblanan noktalarının oluşturduğu düşük eğimli bölgesinden alınan 3 ya da daha fazla noktadan doğru geçirilerek ve bu doğrunun y eksenini kestiği değerden, tek tabaka kimyasal olarak adsorblanan gaz hacmi (V_m) bulunmuştur. Aktif metal yüzey alanı, kimyasal olarak adsorblanan tek tabaka amonyağın molekül sayısı (N_m) ve hacminin (V_m) belirlenmesi Ek-7’de verilmiştir (Amonyağın yüzey kesit alan değeri $14,6 \text{ Å}^2/\text{molekül}$) (Çizelge 4.5.). Katalitik özellik gösteren malzeme, emdirme yöntemi ile elde edilmiş örneklerde emdirilen metal (gümüş ya da bakır) alüminyum, bileşik üretim yöntemi ile elde edilmiş örneklerde ise bakır olarak değerlendirilmiştir. Düşük sıcaklıkta adsorbsiyon işleminde, emdirme ile S_{metal} ve V_m değerlerinde artış gözlenmiş, yüksek sıcaklıkta adsorbsiyon işleminde S_{metal} ve V_m değerlerinde çok az bir değişim olduğu görülmüştür (Çizelge 4.5.). Al-SK(B/M2,5)’un aktif metal yüzey alanı 50°C de adsorbsiyon işleminde $12,48 \text{ m}^2/\text{g}$, gümüş emdirdikten sonra aynı sıcaklıkta $35,29 \text{ m}^2/\text{g}$ ’a yükselmiştir. %10 Cu/(Cu+Al) atomik oranlı, kuru metod ile üretilmiş Cu/Al-karışık SK’nın aktif metal yüzey alan değeri de gümüş emdirilen Al-SK’nın aktif metal yüzey alan değerine yakın olarak $39,2 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak elde edilmiştir. Cu/(Cu+Al) atomik oranı %5’e düştüğünde S_{metal} değeri $60,41 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak elde edilmiştir. 200°C işlem sıcaklığında, çalışılan örnekler için aktif metal yüzey alan değerlerinin daha da düşerek $12\text{-}22 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında değiştiği Çizelge 4.5.’te görülebilir. Al-SK(B/M2,5)’un V_m değeri 50°C de adsorbsiyon işleminde $5,8 \text{ cm}^3/\text{g}$, gümüş emdirdikten sonra aynı sıcaklıkta $16,42 \text{ cm}^3/\text{g}$ ’a yükselmiştir. %10 Cu/(Cu+Al) atomik oranlı, kuru metod ile üretilmiş Cu/Al-karışık SK’nın V_m değeri de gümüş emdirilen Al-SK’nın V_m değerine yakın olarak $18,24 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak elde edilmiştir. Cu/(Cu+Al) atomik oranı %5’e düştüğünde V_m değeri $16,52 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak elde edilmiştir. 200°C işlem sıcaklığında, çalışılan örnekler için V_m değerlerinin daha da düşerek $5,90\text{-}6,54 \text{ cm}^3/\text{g}$ arasında değiştiği Çizelge 4.5.’te görülebilir. Adsorblanan amonyak molekül sayısı, emdirme ve katalitik özellikleri üretim aşamasında geliştirilmiş örnekler için yaklaşık yakın değerler olarak (50°C de $735\text{-}800 \text{ µmol/g}$ arasında 200°C de $260\text{-}290 \text{ µmol/g}$ arasında değişen değerler olarak) Çizelge 4.5’de görülmektedir.



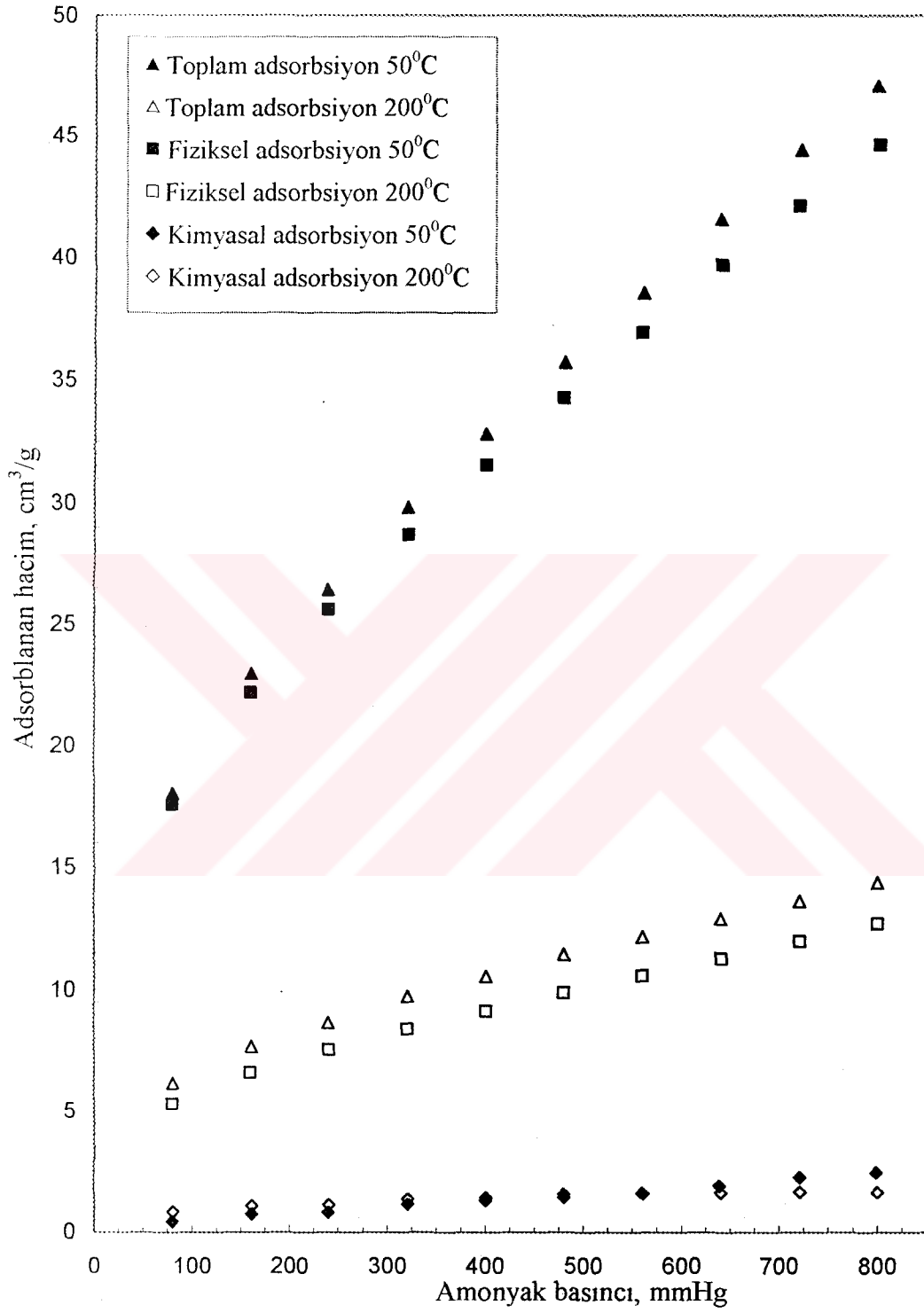
Şekil 4.52. Al-sütunlandırılmış kil katalizörün ($B/M = 2,5$), Al-SK($B/M2,5$) 50°C ve 200°C de amonyak adsorbsiyon izotermi



Şekil 4.53. Ag-Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M = 2,5), Ag-Al-SK(B/M2,5) 50°C ve 200°C de amonyak adsorbsiyon izotermi



Şekil 4.54. Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil katalizörün, Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)KY 50°C ve 200°C de amonyak adsorbsiyon izotermi



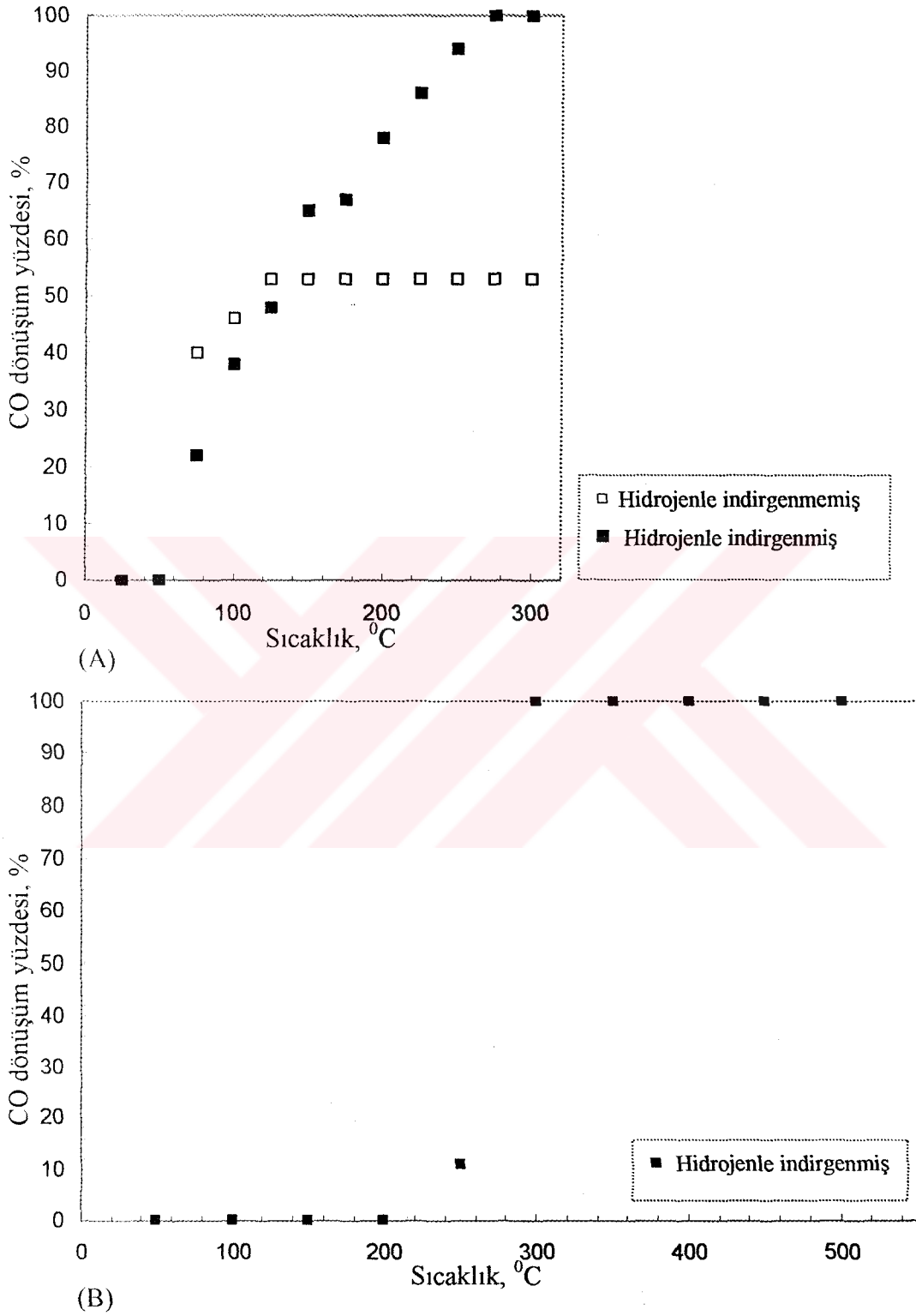
Şekil 4.55. Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil katalizörün, Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)KY 50°C ve 200°C de amonyak adsorbsiyon izotermi

4.3. CO Oksidasyon Reaksiyonu

Katalitik aktivite deneyleri, laboratuvarımızda mevcut Güldür ve Balıkçı (46) tarafından yürütülen çalışmanın “Gümüş bazlı kompozit oksitler üzerinde seçici CO oksidasyonu” yapıldığı deney sistemi (Şekil 3.3.) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. B/M oranı 2,0 ve 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kil örneklerine gümüş ve bakır emdirilmiş numunelerin ve B/M oranı 2,0 olan alüminyum ve bakır katman ayırıcının birarada hidrolizi ile sütun elemanı oluşturulmuş, sulu metoda göre hazırlanan %10 bakır atomik oranına sahip sütunlandırılmış kil yapılı örneklerin katalitik davranışı CO oksidasyon reaksiyonu ile değerlendirilmiştir. B/M oranı 2,5 olan gümüş emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil katalizör için hidrojenle indirgendikten sonra ve hidrojenle indirgenmeden gerçekleştirilen katalitik performans ölçüm sonuçları sıcaklığın fonksiyonu olarak Şekil 4.56.A’da gösterilmiştir. Hidrojenle indirgenmeyen gümüşlü katalizörlerde CO dönüşümü yaklaşık 75⁰C de %40 lara 150⁰C de %54 dönüşüme ulaşmış ve 300⁰C ye kadar bu dönüşümün üzerine çıkılamamıştır. Hidrojen ile aktifleştirilen katalizörlerde ise 75⁰C de %22’lik CO dönüşümü elde edilmiş, %100 dönüşüme 275⁰C de ulaşılmış ve 300⁰C de de aynı dönüşüm değeri elde edilmiştir. Hidrojenle indirgeme yapılmadan gerçekleştirilen deneysel çalışmada hidrojenle indirgeme yapılanlarla karşılaştırıldığında, daha düşük sıcaklıkta az da olsa yüksek dönüşüm değerine ulaşılmış fakat %100 dönüşüm değeri elde edilememiştir. B/M oranı 2,0 olan gümüş emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil numunesi ve B/M oranı 2,5 olan bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil numunesi ile aynı deneysel şartlarda çalışılmış, hidrojenle indirgenmeden ve hidrojenle indirgendikten sonra gerçekleştirilen CO oksidasyon reaksiyonunda her iki numunenin de aktiflik göstermediği gözlenmiştir. Güldür ve Balıkçı tarafından “Gümüş bazlı kompozit oksitler üzerinde seçici CO oksidasyonu” (46) gerçekleştirilen çalışmada 200⁰C de kalsine edilen Ag/Mg ve Ag/Co kompozit oksit katalizörler, hacimsel %1 CO hava karışımı kullanıldığında %50 CO dönüşümünü Ag/Mn için 30⁰C de Ag/CO için 50⁰C de, %100 CO dönüşümünü her iki katalizörde 120⁰C de vermişlerdir. Literatür çalışmalarından, gümüşlü katalizörler ile yapılan çalışmalarda düşük sıcaklık değerlerinde (<200⁰C) CO dönüşüm değerleri

elde edilmiştir (42,46). Bakırlı numunelerin CO oksidasyon reaksiyonlarında daha yüksek sıcaklık değerlerinde CO dönüşümü verdikleri gözlenmiştir (45,47).

B/M oranı 2,0 olan alüminyum ve bakır katman ayırıcı ile sulu metoda göre hazırlanan %10 bakır atomik oranına sahip sütunlandırılmış kil yapılı örneklerin CO oksidasyonunda gösterdiği katalitik davranış Şekil 4.56B’de verilmiştir. Hidrojenle indirgeme aktiviteyi arttırdığı için indirgenmiş numunelerle reaksiyona başlanılmış, yaklaşık 250⁰C de % 11 CO dönüşümü elde edilmiştir. 300⁰C de %100 dönüşüme ulaşılmış ve 500⁰C ye kadar aynı dönüşüm oranı elde edilmiştir. Hidrojenle indirgenmiş Ag-Al-sütunlandırılmış kil örneğinin CO dönüşümü, 50⁰C’den sonra başlamış 275⁰C ye kadar yavaş yavaş artarak %100 dönüşüme çıkmıştır. Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örneğinin CO dönüşümü, Ag-Al-sütunlandırılmış kil örneğine göre daha yüksek sıcaklıkta başlamış, 200⁰C’den sonra, ve dar sıcaklık aralığında, 200-300⁰C, %100 dönüşüme çıkmıştır.



Şekil 4.56. A) Gümüş emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil katalizörün Ag-Al-SK(B/M2,5)
Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil katalizörün Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)SY
CO oksidasyon dönüşüm yüzdeleri

5. SONUÇLAR

Katalizör desteği olarak kullanılabilecek kontrollü gözenek yapısı ve istenilen reaksiyon sıcaklığında kararlı yapıya sahip Al-sütunlandırılmış kil üretimi uygun üretim şartlarında gerçekleştirilmiş, elde edilen Al-sütunlandırılmış kil destek malzemesi olarak kullanılarak yapıya bakır veya gümüş emdirilmesi ile katalizörün aktifliğinin artırılması sağlanmıştır. Diğer bir yöntem ile üretim aşamasında katalitik özelliklerin geliştirilmesi, bakır ve alüminyum metal tuzlarının bir arada kullanılması ile Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil katalizör üretimi ile gerçekleştirilmiştir. İki farklı yöntemle üretilen sütunlandırılmış kil katalizörlerin çeşitli yöntemler kullanılarak karakterizasyon çalışmaları yapılmış, gümüş emdirilmiş ve Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil katalizörlerinin CO oksidasyon reaksiyonu içinde 300°C de aktiflik gösterdikleri gözlenmiştir.

Sütunlandırılmış kil üretimi ile HB kil örneğinin X-ışını kırınım desenlerinden elde edilmiş olan orijinal pik şiddetlerinde azalma görülmüştür. Etkileşim basamağından sonra d_{001} piki katmanlar arası serbest mesafenin artmasına bağlı olarak, daha düşük 2 θ değerlerine kaymıştır.

Ag veya Cu emdirilmiş sütunlandırılmış kil katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde CuO'nun ve Ag₂O'nun yansıma açılarında verdiği piklerin varlığından dolayı, emdirme işlemi ile yapıya katalitik bölgelerin yerleştirilmiş olduğu ve metallerin oksit formunda bulunduğu gözlenmiştir.

Cu veya Ag emdirme işlemi ile Al-sütunlandırılmış kilin d_{001} değerinde azalma meydana gelmiştir. Emdirme ile yapıya alınan metal gözenek duvarlarına yerleşerek beklenildiği gibi gözenek daralması katmanlar arası uzaklık/ d_{001} değerinin azalmasına yol açmıştır.

Bakır emdirme ile gözlenen daralma miktarı, B/M oranı 2,0 ve 2,5 olan Al-SK'lar için aynı olarak gözlenmiştir. Gümüş emdirme ile daralmanın B/M oranı 2,0 olan Al-

sütunlandırılmış kilde B/M oranı 2,5 olan Al-sütunlandırılmış kile göre daha fazla olduğu görülmektedir. Bakır emdirme ile gözlenen daralma gümüş emdirme ile gözlenen daralmadan daha fazla olmuştur

Üretim aşamasında katalitik özellikleri geliştirilerek hazırlanmış olan Cu/Al-karışık SK katalizörlerin d_{001} değerleri Al-SK örneklerinin d_{001} değerlerinden daha düşük olarak, emdirme yöntemiyle elde edilmiş Cu-Al-SK ve Ag-Al-SK örneklerinin sahip oldukları d_{001} değerlerinin arasında oldukları ($\sim 1,620$ nm) görülmüştür.

Elde edilen ürünlerin azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi, şekil olarak BDDT sınıflandırılması içinde IV. tipe giren izoterme benzemektedir. Bu da yapısında mezogözenekler de içeren, mikrogözenekli katıların verdiği azot adsorbsiyon izotermidir.

Metal emdirme işlemi sonrası katalizörün mevcut gözenek boyutlarının daha da küçüldüğü, azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi histeresis aralığının daralmasından görülmüştür. Metal emdirme işlemi ile adsorblanan azot gaz hacminde azalma ve dolayısıyla bu izoterm verilerinden belirlenen BET yüzey alan değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Cu emdirme işlemi, yüzey alan değerinde önemli miktarda düşüşe neden olmuştur.

Azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi histeresis aralığında meydana gelen genişleme, artan kalsinasyon sıcaklığı ile beraber mikrogözeneklerin parçalanarak diğer mikrogözeneklerle birleşip gözenek boyutlarında artış meydana geldiğini göstermiştir. Artan kalsinasyon sıcaklığı ile adsorplanan gaz hacminin düşmesi beklenildiği gibi bütün numunelerde gözlenmiştir.

Baz/metal oranı 2,5 olan katman ayırıcı ile elde edilmiş Al-sütunlandırılmış kil ile elde edilen katalizörlerin yüzey alan değerleri baz/metal oranı 2,0 olan katman ayırıcı ile elde edilmiş olan Al-sütunlandırılmış kil katalizörlerin yüzey alan değerlerinden daha yüksek olarak bulunmuştur. Baz/metal oranı 2,5 olan ürünlerin (destek

malzeme yada metal emdirilen) kalsinasyon sıcaklığının artması ile BET yüzey alan değerlerinin önemli ölçüde azalmadığı görülmüştür. Baz/metal oranı 2,0 olan katman ayırıcı çözelti ile hazırlanmış ve gümüş emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil numuneleri için, kalsinasyon sıcaklığının artması ile yüzey alanındaki azalma baz/metal oranı 2,5 olarak hazırlanmış gümüşlü numunelere göre daha bariz görülmüştür. 700⁰C de kalsine edilen baz/metal oranı 2,0 olan katman ayırıcı ile hazırlanmış gümüşlü ve bakırlı Al-sütunlandırılmış kil numunelerinin yüzey alanı değerleri önemli ölçüde azalmıştır.

Al-sütunlandırılmış kil katalizörlerine metal emdirdikten sonra, gözeneklerin tıkanması sonucu mikrogözenek hacimlerinde yarıya yakın bir azalma gözlenmiştir. 300⁰C de kalsine edilen baz/metal oranı 2,0 olan, Cu emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil katalizörün mikrogözenek hacminin, Ag emdirilmiş olanın hacmine göre, daha yüksek olduğu görülmektedir. Yüksek Baz/metal oranında katman ayırıcı ile elde edilmiş Al-sütunlandırılmış kil numunelerinin mikrogözenek hacimleri, (aynı kalsinasyon sıcaklıklarında) daha yüksek olarak gözlenmiştir. Cu/Al-sütunlandırılmış kil numunelerinin mikrogözenek hacimlerinin, metal emdirilen Al-sütunlandırılmış kil numunelerinin mikrogözenek hacimlerinden daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir.

Artan kalsinasyon sıcaklığı ile bütün numunelerin mikrogözenek hacimlerinde belirgin azalma görülmüştür.

Azot desorbsiyonu verileri ile ürünlerin BJH metod yardımı ile belirlenen ortalama mezogözenek yarıçaplarında emdirme işlemi ile pek fazla değişim gözlenmemiştir. Bakır ve gümüş emdirme işlemleri sonucu daha küçük boyutlu gözeneklere olan değişimden dolayı azot adsorbsiyon/desorbsiyon grafiğindeki histeresis aralığı Al-sütunlandırılmış kil numunelerinkine göre farklılık göstererek azalmıştır.

Numunelerin ortalama BJH mezogözenek çaplarında artan kalsinasyon sıcaklığı ile artış gözlenmiştir. Bu artış bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil numunelerinde

ve sulu metoda göre hazırlanmış Cu/Al-sütunlandırılmış bakır atomik oranı 0,1 olan numunelerde daha belirgin olarak gözlenmiştir.

HK metodu ile azot adsorbsiyon verisinden hesaplanan mikrogözeneklerin ortalama gözenek çaplarının, B/M oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil numunesi dışındaki numuneler için kalsinasyon sıcaklığının artması ile düzgün artış göstermediği, sabit kaldığı ya da azaldığı görülmüştür.

Tek gözenek varsayımı ile hesaplanan ortalama gözenek çapları bütün numuneler için diğer metodlarla hesaplanmış gözenek çap değerlerinden daha yüksek olarak bulunmuştur. Kalsinasyon sıcaklığının artışıyla bakır emdirilen Al-sütunlandırılmış kil numuneleri ve %5'lik atomik orana sahip Cu/Al-sütunlandırılmış kil numuneleri dışındaki numuneler için ortalama gözenek çap değerlerinde de artış gözlenmiştir.

300°C de kalsine edilmiş bakır emdirilmiş ve gümüş emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil numunelerinin SEM analiz görüntüleri Ca ön-doyurma işleminin, sütunlu yapıdaki dağılımın homojenliğinin sağladığını göstermektedir. Cu veya Ag emdirme sonucunda doğal kilin başlangıçtaki kısmen paralellik gösteren yapısı bozulmuş, daha çok gözenekler içeren bir yapı haline dönüşmüştür.

Sütunlandırılmış kil numunelerinde, Bronsted ve Lewis asit bölgelerine adsorplanan piridinin sırasıyla 1546 cm⁻¹ ve 1446 cm⁻¹ dalga sayılarında IR geçirgenliklerinin vermiş olduğu pikler gözlenmiştir. Piridin adsorbsiyonu sonrası, 300°C de kalsine edilmiş tüm numunelerde, Bronsted asit bölgesini gösteren 1546 cm⁻¹, Lewis asit bölgesini gösteren 1446 cm⁻¹ ve ortak Bronsted ve Lewis asit bölgesini gösteren 1492 cm⁻¹ dalga sayısındaki piklerin varlığı sütunlandırılmış kil yapısında her iki asit bölgesinin de mevcut olduğunu göstermiştir. Kalsinasyon sıcaklıklarındaki artış, piridin adsorbsiyonu sonrası geçirgenlik pik konumlarında değişikliğe sebep olmamıştır. 700°C de kalsine edilen numunelerin asitliği pik şiddetlerinde belirgin bir azalma görülmüştür.

Bronsted asit merkezlerine ait pikler yüksek desorbsiyon sıcaklığında korunurken Lewis asit merkezlerine fiziksel adsorbsiyonla bağlı piridin oluşturduğu piklerin şiddeti azalmaktadır. 150°C de piridin desorbsiyonu sonrası Bronsted asitlik yüzdeleri artarken Lewis asitliği yüzdelерinde azalma görülmüştür.

Sıcaklık Programlı İndirgeme deneyleriyle, Cu emdirilmiş Al sütunlandırılmış kilin bakır çeşidinin CuO formunda sütunlandırılmış kilin yapısında bulunduğu anlaşılmıştır. Hidrojen indirgenme grafiklerinden elde edilen tek pikin varlığı tek basamakta indirgeme olduğunu göstermektedir. Hidrojen indirgeme profillerinden elde edilmiş indirgeme sıcaklıkları artan ısıtma hızıyla artış göstermiştir. Baz/metal oranları farklı numunelerin aynı ısıtma hızında verdikleri indirgeme piklerinin şekli birbirleriyle benzerlik göstermektedir. İndirgeme prosesi için bakır emdirilen Al-sütunlandırılmış kil örnekleri için bulunan aktivasyon enerjilerinin literatürdeki değerlerle tutarlı olduğu görülmüştür.

Beklenildiği gibi amonyak adsorbsiyon sıcaklığı arttığında fiziksel olarak adsorplanan miktarlarda kimyasal olarak adsorplanan miktarlarla karşılaştırıldığında önemli ölçüde azalma olduğu görülmüştür. Katalitik özellikleri üretim aşamasında geliştirilmiş Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil numunelerinin emdirme yöntemi ile elde edilmiş olan gümüş emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil numunelerine göre daha yüksek fiziksel ve kimyasal olarak amonyak adsorbsiyon hacimleri verdiği gözlenmiştir.

CO oksidasyon reaksiyonu deneylerinde, hidrojenle indirgenmeyen gümüşlü katalizörlerde (Ag-Al-SK(B/M2,5)) CO dönüşümü yaklaşık 75°C de %40 lara 150°C de %54 dönüşüm değerlerine ulaşmış ve 300°C ye kadar bu dönüşümün üzerine çıkılamamıştır. Hidrojen ile aktifleştirilen gümüşlü katalizörlerde ise 75°C de %22'lik CO dönüşümü elde edilmiş, %100 dönüşüme 275°C de ulaşılmış ve 300°C de de aynı dönüşüm değeri elde edilmiştir. Hidrojen ile indirgenmiş Cu/Al-sütunlandırılmış kil örneği ile yaklaşık 250°C de % 11 CO dönüşümü elde edilmiştir.

300⁰C de %100 dönüşüme ulaşılmıştır.

Hidrojenle indirgeme yapılmadan gerçekleştirilen deneysel çalışmada hidrojenle indirgeme yapılanlarla karşılaştırıldığında, daha düşük sıcaklıkta yüksek dönüşüm değerine ulaşılmış fakat %100 dönüşüm değeri elde edilememiştir.

B/M oranı 2,0 olan gümüş emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil numunesi ve B/M oranı 2,5 olan bakır emdirilmiş Al-sütunlandırılmış kil numunesi ile hidrojenle indirgenmeden ve hidrojenle indirgendikten sonra gerçekleştirilen CO oksidasyon reaksiyonunda her iki numunenin de aktiflik göstermediği gözlenmiştir.



6. ÖNERİLER

Bu araştırmanın sonuçlarına dayalı olarak ürün kalitesinin daha da iyileştirilmesi için aşağıdaki önerilerimiz yapılmıştır.

Safsızlıkların giderilmesi için kil örneğine ön işlem uygulanması (quartz ve feldspatın uzaklaştırılması için) önerilmektedir.

Azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi oluşturulurken kısmi basınç değerleri 0,05 ile 0,99 arasında alınmıştır. Eşit kısmi basınç aralıklarında adsorblanan ve desorblanan azot gaz hacim değerleri “Quantachrome Autosorb 1C” cihazı tarafından kaydedilmiştir. Ortalama gözenek çapı hesaplamalarından daha doğru sonuçlar elde edebilmek için BJH metodu için $0,05 < P/P_0 < 0,30$ aralığında daha fazla sayıda veri alınabilir veya HK metodu’na başvurulurken düşük kısmi basınç değerlerinde ($P/P_0 < 0,05$) adsorblanan azot gaz hacim değerleri elde edilebilir. Azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi elde edilmesi sırasında cihazın kullandığı P/P_0 aralığı verilirken daha düşük değerlerden başlatılması önerilmektedir.

Sütunlandırılmış kil numunelerin FTIR spektrumları alınırken oda sıcaklığında piridin adsorbsiyonu ve desorbsiyonu işlemi gerçekleştirilmiş, 150°C de piridin desorbsiyonu ile asitlik piklerinin şiddetlerindeki değişiklik gözlenmiştir. Bronsted asitlik pik şiddeti aynı kalırken Lewis asitlik pik şiddeti beklenildiği gibi azalmıştır. Daha yüksek sıcaklık değerlerinde piridin desorbsiyonu işlemi ($250, 350, 400^{\circ}\text{C}$ ler de) gerçekleştirilebilir. Bu şekilde, Bronsted asitlik pik şiddetinin hangi desorbsiyon sıcaklıklarında azalarak yok olduğu anlaşılabilir.

Hidrojen indirgeme deneylerinde, ısıtma hızı $5^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ olduğunda indirgeme profillerinde birbirine bitişik konumda iki pik gözlenmiştir. Isıtma hızının daha da düşürülüp ($5^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ dan küçük değere) bu piklerin birbirinden ayrılıp ayrılmadığı gözlenebilir.

KAYNAKLAR

1. Satterfield C.N., "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", *M.I.T. Press*, 21-23, (1970).
2. Tomul F., "Alüminyum-kromalüminyum-tabakalı kil üretimi ve karakterizasyonu", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 53-73 (2000).
3. Grim, E.R., Clay Minerology, *Mc Graw-Hill Book Comp.*, Newyork, 27-42, 55-64 (1953).
4. Bekkum, H., Van Flarigen, E.M., Jansen, J.C., "Introduction to zeolite science and practice studies in surface science and catalysis", *Elsevier*, Newyork, Tokyo 203-236 (1991).
5. Gökçay, E., "Kontrollü gözenek yapısına sahip tabakalı kil üretimi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 13 (1999).
6. Figueras, F., "Pillared clays as catalysis", *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 30: 457-499 (1988).
7. Barrer, M., Macleod, D.M., "Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkylammonium montmorillonites", *Trans. Far. Soc.*, 51: 1290-1300 (1955).
8. Clearfield, A., "Preperation of pillared clays and their catalytic properties", advanced catalyts and nanostructured materials, Ed. By Moser, W., *Academic Press*, Newyork, 345-394 (1996).
9. Baksh, M.S., Kikkinides, E.S., Yang, R.T., "Characterization by physisorption of a new class of microporous adsorbents: pillared clays", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31: 2181-2189 (1992).
10. Palinko, I., Kiricsi, I., Tasi, Gy.And Varga, K., "Thermal behaviour of montmorillonite pillared with different metal oxides, *Journ. of Therm. Anal.*, 39: 197-205 (1993).
11. Lee, W.Y., Raythatha, R.H. and Tatarchuk, B.J., "Pillared clay catalysts containing mixed-metal complexes, I. Preperation and characterization, *Journ. of Cataly.*, 115: 159-179 (1989).
12. Yang R.T., Tharappiwattananon N., Long R.Q., "Ion-exchanged pillared clays for selective catalytic reduction of NO by ethylene in the presence of oxygen", *Appl. Cataly. B: Env.*, 19: 289-304 (1998).

13. Gil A., Gandia L.M., Vicente M.A., "Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays", *Cataly. Rev-Sci. Eng.*, 42(1&2): 145-212 (2000).
14. Molina R., Vieiralcoelho A., Poncelet G., "Hydroxy-Al pillaring of concentrated clay suspensions", *Clays and Clay Miner.*, 40: 480-482 (1992).
15. Klopogge J.T., "Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: A review", *Journ. of Por. Mat.*, 5: 5-41 (1998).
16. Tomlinson A.A.G., "Characterization of pillared layered structures", *Journ. of Por. Mat.*, 5: 259-274 (1998).
17. Long R.Q and Yang R.T., "Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia over Fe^{3+} -exchanged TiO_2 -pillared clay catalysts", *Journ. of Cataly.*, 186: 254-268 (1999).
18. Long R.Q. and Yang R.T., "FTIR and kinetic studies of the mechanism of Fe^{3+} -exchanged TiO_2 -pillared clay catalysts for selective catalytic reduction of NO with ammonia", *Journ. of Cataly.*, 190: 22-31 (2000).
19. Sirilumpen M., Yang R.T., Tharappiwattananon N., "Selective catalytic reduction of NO with hydrocarbon on Cu^{2+} -exchanged pillared clay : An IR study of the NO decomposition mechanism", *Journ. of Molec. Cataly. A: Chem.*, 137: 273-286 (1999).
20. Sapag K., Mendioroz S., "Synthesis and characterization of micro-mesoporous solids: Pillared clays", *Coll. and Surf. A: Physicochem. and Eng. Asp.*, 187-188, 141-149 (2001).
21. Bahranowski K., Kielski A., Serwicka E.M., Wisła-Walsh E., Wodnicka K., "Influence of doping with copper on the texture of pillared montmorillonite catalysts", *Micropor. and Mesopor. Mat.*, 41: 201-215 (2000).
22. Coelho A.V., Poncelet G., "Gallium, aluminum and mixed gallium aluminum pillared montmorillonite-preparation and characterization", *Appl. Cataly.*, 77: 303-314 (1991).
23. Bergaya F., Hassoun N., Gatineau L., Barrault J., "in:Preparation of Catalysts V", Poncelet G.,et al. (Eds.), *Elsevier, Amsterdam*, Stud. Surf. Sci. Catal. 63: 329 (1991).
24. Ladavos A.K., Pomonis P.J., "in:Preparation of Catalysts V", Poncelet G.,et al. (Eds.), *Elsevier, Amsterdam*, Stud. Surf. Sci. Catal. 63: 319 (1991).

25. Canizares P, Valverde J.L., Sun Kou M.R., Molina C.B., "Synthesis and characterization of PILC's with single and mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. A comparative study", *Micropor. and Mesopor. Mat.*, 29: 267-281 (1999).
26. Sterte J., "in:Preperation of Catalysts V", Poncelet G.,et al. (Eds.), *Elsevier, Amsterdam*, Stud. Surf. Sci. Catal. 63: 301 (1991).
27. Zhao D., Yang Y., Guo X., "Synthesis and characterization of hydroxy Cr-Al pillared clays", *Zeol.*, 15 : (1) 58-66 (1995).
28. Ratko A.I., Bonderava G.V., Panasyugin A.S., Belyi O.A., "Adsorbtion and structural properties of montmorillonite pillared by Cr(III) and Cr(III)-Cu(II) hydrocomplexes", *Coll. Journ.*, 63:(5) 615-618 (2001).
29. Flego C., Galasso L., Millini R., Kiricsi I., "The Influence of the composition on the thermal and acid characteristics of multi-component oxide pillared montmorillonite", *Appl. Cataly.*, 168: 323-331 (1998).
30. Barrault, J., Bouchoule C., Echachoui K., Frini-Srasra N., Trabelsi M., Bergaya F., "Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (Al-Cu)-pillared clays", *Appl. Cataly. B:Env.*, 15: 269-274 (1998).
31. Frini N., Crespin M., Trabelsi M., Messad D., Van Damme H., Bergaya F., "Preliminary results on the properties of pillared clays by mixed Al-Cu solutions", *Appl. Clay Sci.*, 12: 281-292 (1997).
32. Okay G., Organik Kimya I, Dördüncü Baskı, *Bilim Yayınları*, Ankara, 15 (1994).
33. Bruce, C. Gates, "Catalytic Chemistry", *John Wiley& Sons, Inc.*, New York, 26-40 (1992).
34. Salerno P. , Asenjo M. B., Mendioroz S., "Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs ", *Thermochim. Acta*, 379: 101-109 (2001).
35. Lambert J.F., Poncelet G., "Acidity in pillared clays: Origin and catalytic manifestations", *Topics in Cataly.*, 4: 43-56 (1997).
36. Barrer M., McLeod D.M., "Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites", *Trans. Faraday Soc.*, 51: 1290 (1955).

37. Remy M.J., Vieira Coelho A.C., Poncelet G., "Surface area and microporosity of 1,8 nm pillared clays from the nitrogen adsorption isotherm", *Micropor. Mat.*, 7: 287-297 (1996).
38. Hutson N.D., Hoekstra M.J., Yang R.T., "Control of microporosity of Al₂O₃-pillared clays: Effect of pH, calcination temperature and clay cation exchange capacity", *Micropor. and Mesopor. Mat.*, 28: 447-459 (1999).
39. Chae H. J., Nam I., Ham S.W., Hong S.B., "Physicochemical characteristics of pillared interlayered clays", *Cataly. Today*, 68: 31-40 (2001).
40. Gil A., Gandia L.M., "Microstructure and quantitative estimation of the micropore-size distribution of an alumina-pillared clay from nitrogen adsorption at 77 K and carbon dioxide adsorption at 273 K", *Chem. Eng. Sci.*, 58: 3059-3075 (2003).
41. Luo M.F., Zhong Y.J., Yuan X., Zheng X., "TPR and TPD studies of CuO/CeO₂ catalysts for low temperature CO oxidation", *Appl. Cataly., A: Gen.*, 162 : 121-131 (1997).
42. Gulari E., Güldür Ç., Srivannavit S., Osuwan S., "CO oxidation by silver cobalt composite oxide", *Appl. Cataly. A: Gen.*, 182: 147-163 (1999).
43. Costello C.K., Kung M.C., Oh H.S., Wang Y., Kung H.H., "Nature of the active site for CO oxidation on highly active Au/ γ -Al₂O₃", *Appl. Cataly. A: Gen.*, 232: 159-168 (2002).
44. Manasilp A., Gulari E., "Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications", *Appl. Cataly. B: Env.*, 37: 17-25 (2002).
45. Avgouropoulos G., Ioannides T., Papadopoulou Ch., Batista J., Hocevar S., Matralis H.K., "A comparative study of Pt/ γ -Al₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ and CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen", *Cataly. Today*, 75 : 157-167 (2002).
46. Güldür Ç., Balıkcı F., "Selective carbon monoxide oxidation over Ag-based composite oxides", *Intern. Journ. of Hyd. En.*, 27: 219-224 (2002).
47. Park J.W., Jeong J.H., Yoon W.L., Rhee Y.W., "Selective oxidation of carbon monoxide in hydrogen-rich stream over Cu-Ce/ γ -Al₂O₃ catalysts promoted with cobalt in a fuel processor for proton exchange membrane fuel cells", *Journ. of Pow. Sour.*, 132:(1&2) 18-28 (2004).

48. Bain, D.C., Smith B.F.L., "Chemical analysis", Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods, Ed: Wilson M.J., *Chapman & Hall*, (1992).
49. Pergher S.B.C., "Materiales laminares pilareados: preparacion y propiedades. Quim. Nova", http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421999000500013&lng=en&nrm=iso (1999).
50. "Selected Powder Diffraction Data for Education & Training", Ed: Jenkins R., Anderson R., McCarthy G.J. *JCPDS International Centre for Diffraction Data*, Swarthmore, U.S.A., 138, 197, 199 (1988).
51. Lowell S., Shields J.E., "Powder Surface Area and Porosity 2nd ed", *Chapman and Hall*, 11-13 (1984).
52. Duong D. Do, "Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics Vol 2", *Imperial College Press*, 112, 130, 143-147 (1998).
53. Kumar P., Jasra R. V., Bhat T. S. G., "Evolution of porosity and surface acidity in montmorillonite clay on Acid activation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34: 1440-1448 (1995).
54. Bodardo S., Figueras F., Garrone E., "IR study of Bronsted acidity of Al-pillared montmorillonite", *Journ. of Cataly.*, 147: 223-230 (1994).
55. Brown D. R., Rhoades C. N., "Bronsted and Lewis acid catalysis with ion-exchanged clays", *Cataly. letts*, 45: 35-40 (1997).
56. Auer H., Hofmann H., "Pillared clays: characterization of acidity and catalytic properties and comparison with some zeolites", *Appl. Cataly. A: Gen.*, 97: 23-38 (1993).
57. Callister W.D., "Materials Science and Engineering, An Introduction", 3rd Ed., *John Wiley & Sons, Inc.*, New York, 42, 53, 54 (1994).
58. Greg, J. and Sing K.S.W., "Adsorption surface area and porosity", *Academic Press*, London, New York (1982).
59. Holt, D.B., Muir M.D., Grant, P.R. and Boswarva I.M., "Quantitative Scanning Electron Microscopy", *Academic Press*, New York, 41-74 (1974).
60. Jennings, W., Mittlefehldt, E., Stremple, P., "Analytical gas chromatography", 2nd Ed, *Academic Press*, San Diego, 9-28 (1997).



EKLER

EK-1

**DENEYSEL ÇALIŞMA ŞARTLARI ve KULLANILAN ÇÖZELTİLERİN
HAZIRLANMASI**

Ca ön-doyurma işlemi

1 M CaCl_2 çözeltisi kullanılmıştır. Kil numuneleri, kil/çözelti(gram kil/mL çözelti)=1/11 oranında tutularak 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak doyurma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ca^{2+} katyonlarına doyurulan numuneler santrifüjlenerek tuz çözeltisinden ayrıştırılmış, gümüş nitrat ile test edilerek klor iyon fazlalıkları giderilinceye kadar yıkanmış ve sulu çözeltiden ayrılarak ortam sıcaklığında kurutulmuştur.

20 g kil için 220 ml 1 M CaCl_2 çözeltisi şu şekilde hazırlanmıştır.

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

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

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

$$m-\text{CaCl}_2 = 32,38 \text{ g (Bu miktar 220 ml deiyonize su içinde çözöldü.)}$$

Al-sütönlendirilmiş kil üretiminde katman ayırıcı çözelti hazırlanması

250 ml 0,4 M $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi şu şekilde hazırlanmıştır.

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

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

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

$$m-\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 24,14 \text{ g (Bu miktar 250 ml deiyonize su içinde çözöldü.)}$$

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

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

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

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

m- NaOH = 8 g (Bu miktar 500 ml deiyonize su içinde çözüldü.)

Baz/metal oranı (OH/Al) = 2,0 ve 2,5 olan çözeltiler hazırlanır.

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

$$150 \text{ ml NaOH} \times 0,4 \text{ M NaOH} / 60 \text{ ml AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \times 0,4 \text{ M AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 2,5$$

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

Baz/metal oranı 2,5 olan katman ayırıcı çözelti hazırlamak için manyetik karıştırıcı ile karışan 60 ml $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ üzerine saat de 30 ml büret içindeki NaOH verilerek toplam 5 saat süresince 150 ml baz ilave edilir.

Katman ayırıcı çözelti 65°C ye ayarlanan su banyosunda 18 saat çalkalanıp bekletilir.

Al-sütunlandırılmış kil üretiminde katman ayırıcı çözelti ile kil muamelesi

8 g kil 400 ml su (%2 lik kil süspansiyonu) içinde bir gece bekletilip NaOH ile pH'ı 9,1'e ayarlanır. 8 g kil süspansiyonu 200 ml katman ayırıcı ile muamele edilir. (1 g kil için 25 ml katman ayırıcı çözelti =10 mmol Al)

Manyetik karıştırıcı ile karışan 400 ml kil süspansiyonu üzerine saat de 125 ml büret içindeki katman ayırıcı verilerek yaklaşık 2 saat süresince 200 ml katman ayırıcı ilave edilir. 4 saat daha manyetik karıştırıcı ile katman ayırıcılı kil çözeltisi karıştırılır. Çözelti,1 gece bekletilip yıkama, vakumlu filtrasyon yada santrifüjle klorlarından uzaklaştırılır. AgNO_3 testi ile çözeltilerden klorların uzaklaşp uzaklaşmadığı kontrol edilir. Kurutulup 300°C de 3 saat kalsine edilir.

Al-sütunlandırılmış kil numunesine bakır veya gümüş emdirilmesi

Elde edilmiş olan Al-sütunlandırılmış kilin 1g ı, 100 ml 0,02 M bakır nitrat/gümüş nitrat çözeltisine eklenir. Karışım 50°C de 24 saat manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılır. Uygun miktarda amonyak çözeltisi eklenerek başlangıç çözeltisinin pH ı 6 ya ayarlanır. Çözelti deiyonize su ile yıkanarak santrifüjlenir. Elde edilen numune kurutulup istenilen sıcaklıklarda kalsine edilir.

4 g Al-sütunlandırılmış kil için 400 ml 0,02 M bakır nitrat çözeltisi şu şekilde hazırlanmıştır.

$$M_{\text{agr}} - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 241,6 \text{ g/gmol}$$

$$0,4 \text{ L} \times 0,02 \text{ mol/L} = 0,008 \text{ mol Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

$$0,008 \text{ mol} = m/M_{\text{agr}} - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

$$m - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 1,93 \text{ g (Bu miktar 400 ml deiyonize su içinde çözüldü.)}$$

4 g Al-sütunlandırılmış kil için 400 ml 0,02 M gümüş nitrat çözeltisi şu şekilde hazırlanmıştır.

$$M_{\text{agr}} - \text{AgNO}_3 = 169,87 \text{ g/gmol}$$

$$0,4 \text{ L} \times 0,02 \text{ mol/L} = 0,008 \text{ mol AgNO}_3$$

$$0,008 \text{ mol} = m/M_{\text{agr}} - \text{AgNO}_3$$

$$m - \text{AgNO}_3 = 1,36 \text{ g (Bu miktar 400 ml deiyonize su içinde çözüldü.)}$$

Emdirme işleminden sonra kil örnekleri çözeltiden ayrılarak çözeltide kalan bakır nitrat miktarı, “ATI UNICAM AA 929” atomik absorpsiyon cihazı ile belirlenerek yapıya yerleştirilen sütun elemanı miktarı şu şekilde hesaplanmıştır.

Başlangıçta hazırlanmış CuNO_3 çözeltisi içindeki bakır miktarı

1 gr kil 100 ml 0,02 M CuNO_3 çözeltisi içine ilave edilmiştir.

1 lt de 0,02 mol Cu = 1,271 gram bakır (=1271 ppm)

Emdirme işlemi sonrası çözeltide kalan bakır nitrat miktarı atomik absorpsiyon cihazı

ile

Cu-Al-sütunlandırılmış kil, Cu-Al-SK(B/M2,0) için 380 ppm

Cu-Al-sütunlandırılmış kil, Cu-Al-SK(B/M2,5) için 310 ppm olarak ölçülmüştür.

Cu-Al-SK(B/M2,0) örneğinin yapısına aldığı bakır miktarı

$$1271-380=891 \text{ ppm (891 mg/L)}$$

Cu-Al-SK(B/M2,5) örneğinin yapısına aldığı bakır miktarı

$$1271-310=961 \text{ ppm (961 mg/L) olarak hesaplanmıştır.}$$

Cu-Al- SK(B/M2,0) örneği 1 g Al-SK+0,891 g bakır =1,891 g (%47 bakır içermekte)

Cu-Al- SK(B/M2,0) örneği 7,4 mmol bakır/g kil Cu-Al- SK(B/M2,0)

Cu-Al-SK(B/M2,5) örneği 1 g Al-SK+0,961 g bakır =1,961 g (%49 bakır içermekte)

Cu-Al- SK(B/M2,5) örneği 7,7 mmol bakır/g kil Cu-Al- SK(B/M2,5)

Cu-Al-sütunlandırılmış kil için katman ayırıcı çözeltinin hazırlanması

250 ml 0,1 M $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi şu şekilde hazırlanmıştır.

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

$$0,250 \text{ L} \times 0,1 \text{ mol/L} = 0,025 \text{ mol } \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$0,025 \text{ mol} = m/M_{\text{ağr}}$$

$$m- \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 6,04 \text{ g (Bu miktar 250 ml deiyonize su içinde çözüldü.)}$$

250 ml 0,2 M NaOH çözeltisi şu şekilde hazırlanmıştır.

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

$$0,250 \text{ L} \times 0,2 \text{ mol/L} = 0,05 \text{ mol NaOH}$$

$$0,05 \text{ mol} = m/M_{\text{ağr}}-\text{NaOH}$$

$$m- \text{NaOH} = 2 \text{ g (Bu miktar 250 ml deiyonize su içinde çözüldü.)}$$

20 ml 0,1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi şu şekilde hazırlanmıştır.

$$M_{\text{ağr}}- \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 241,6 \text{ g/gmol}$$

$$0,020 \text{ L} \times 0,1 \text{ mol/L} = 0,002 \text{ mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

$$0,002 \text{ mol} = m/M_{\text{ağır}} \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

$$m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0,48 \text{ g (Bu miktar 20 ml deiyonize su içinde çözüldü.)}$$

Baz/metal oranı (OH/Al+Cu) = 2,0, bakır/(alüminyum+bakır) atomik oranı 0,1 ve 0,05 olan çözeltiler hazırlanır.

Bakır/(alüminyum+bakır) atomik oranı 0,1 olan katman ayırıcı çözelti içeriği aşağıda verilmiştir.

$$120 \text{ ml NaOH} \times 0,2 \text{ M NaOH} + 108 \text{ ml AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \times 0,1 \text{ M AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} +$$

$$12 \text{ ml Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \times 0,1 \text{ M Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

$$(120 \text{ ml NaOH} \times 0,2 \text{ M NaOH} = 0,024 \text{ mol NaOH}$$

$$108 \text{ ml AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \times 0,1 \text{ M AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,0108 \text{ mol AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$12 \text{ ml Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \times 0,1 \text{ M Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0,0012 \text{ mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$$

$$\text{Baz/metal oranı (OH/Al+Cu)} = 0,024 \text{ mol (NaOH)} / (0,0108 \text{ mol AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,0012 \text{ mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 2,0$$

$$\text{Bakır/(alüminyum+bakır) atomik oranı} = 0,0012 \text{ mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / (0,0108 \text{ mol AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,0012 \text{ mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 0,1$$

Bakır/(alüminyum+bakır) atomik oranı 0,05 olan katman ayırıcı çözelti içeriği aşağıda verilmiştir.

$$120 \text{ ml NaOH} \times 0,2 \text{ M NaOH} + 114 \text{ ml AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \times 0,1 \text{ M AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} +$$

$$6 \text{ ml Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \times 0,1 \text{ M Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

$$(120 \text{ ml NaOH} \times 0,2 \text{ M NaOH} = 0,024 \text{ mol NaOH}$$

$$114 \text{ ml AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \times 0,1 \text{ M AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,0114 \text{ mol AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$6 \text{ ml Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \times 0,1 \text{ M Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0,0006 \text{ mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$$

$$\text{Baz/metal oranı (OH/Al+Cu)} = 0,024 \text{ mol (NaOH)} / (0,0114 \text{ mol AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,0006 \text{ mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 2,0$$

$$\text{Bakır/(alüminyum+bakır) atomik oranı} = 0,0006 \text{ mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / (0,0114 \text{ mol AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,0006 \text{ mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 0,05$$

Baz/metal oranı ($\text{OH}/\text{Al}+\text{Cu}$) = 2,0, bakır/(alüminyum+bakır) atomik oranı 0,1 olan katman ayırıcı çözelti hazırlamak için manyetik karıştırıcı ile karışan 108 ml 0,1 M $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 12 ml 0,1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ karışımı üzerine saat de 30 ml büret içindeki NaOH verilerek toplam 4 saat süresince 120 ml NaOH ilave edilir.

Baz/metal oranı ($\text{OH}/\text{Al}+\text{Cu}$) = 2,0, bakır/(alüminyum+bakır) atomik oranı 0,05 olan katman ayırıcı çözelti hazırlamak için manyetik karıştırıcı ile karışan 114 ml 0,1 M $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 6 ml 0,1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ karışımı üzerine saat de 30 ml büret içindeki NaOH verilerek toplam 4 saat süresince 120 ml NaOH ilave edilir.

İki farklı bakır/(alüminyum+bakır) atomik oranında hazırlanan katman ayırıcı çözeltilerin pH değerinin 3,8 in üzerinde olması bakırın OH ile çökelti oluşturması nedeniyle istenilmeyen bir durumdur, katman ayırıcının pH değerinin 3,8 in altında olduğunun kontrol edilmesi gerekmektedir.

Elde edilen çözeltiler 65°C ye ayarlanan su banyosunda 18 saat çalkalanıp bekletilir.

Cu/Al-sütunlandırılmış kil üretimi için katman ayırıcı çözelti ile kil muamelesi

Sulu metoda göre, 4 g Ca ön-doyurma işlemine tabi tutulmuş kil 200 ml su (%2 lik kil süspansiyonu) içinde bir gece bekletilir. 4 g kil süspansiyonu 200 ml katman ayırıcı çözelti ile muamele edilir. (1 g kil için 50 ml katman ayırıcı çözelti)

Manyetik karıştırıcı ile karışan 200 ml kil süspansiyonu üzerine saat de 125 ml büret içindeki katman ayırıcı çözelti verilerek yaklaşık 2 saat süresince 200 ml katman ayırıcı ilave edilir. 4 saat daha 40°C deki manyetik karıştırıcı ile katman ayırıcılı kil çözeltisi karıştırılır. Çözelti, 2 gece bekletilip yıkama, vakumlu filtrasyon yada santrifüjle klorlarından uzaklaştırılır. AgNO_3 testi ile çözülden klorların uzaklaşıp uzaklaşmadığı kontrol edilir. Kurutulup 300°C de 3 saat kalsine edilir.

Kuru metoda göre, 4 g Ca ön-doyurma işlemine tabi tutulmuş kuru kil 200 ml

katman ayırıcı ile karıştırılır. (1 g kuru kil için 50 ml katman ayırıcı çözelti)
 40°C ye ayarlanmış manyetik karıştırıcı üzerine alınan 200 ml killi katman ayırıcı karışımı 4 saat karıştırılır. Çözelti, 2 gece bekletilip yıkama, vakumlu filtrasyon yada santrifüjle klorlarından uzaklaştırılır. AgNO_3 testi ile çözeltilerden klorların uzaklaşp uzaklaşmadığı kontrol edilir. Kurutulup 300°C de 3 saat kalsine edilir.

Gümüş nitrat testi :

Çözelti içinde klor olup olmadığını anlamak için gümüş nitrat testine başvurulmuştur. Çözeltilerden yaklaşık 15 ml alınıp 2 damla fenolfitalen damlatılır. Üzerine bir kaç damla 0,1 M AgNO_3 çözeltisi (karanlık ortamda saklanmalı) damlatılır. Çözeltinin rengi kırmızıya dönüşmediyse klorlarından uzaklaştırılmış olduğu sonucuna varılır.

Deneylerin Tekrarlanabilirliği :

Deneylerin tekrarlanabilirliği bazı deneylerin tekrar edilmesi ile kontrol edilmiştir. Sentez aşamasında aynı üretim şartlarında farklı zamanlarda ürünler elde edilmiş yapılan bazı karakterizasyon çalışmaları sonucunda (BET yüzey alan ölçümleri, azot adsorbsiyon desorbsiyon izotermeleri) aynı ya da yaklaşık sonuçlar elde edilmiştir (Çizelge E.1). CO oksidasyon reaksiyonunda ki katalizör aktivite deneyleri de tekrarlanmış aynı sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge E.1. Karakterizasyon çalışması sonuçları

PILC	Ön-Doyur	Baz/Metal	$d_{(001)}$ Å	BET, m^2/g (300°C de kalsine edilmiş örnekler için)			V_{micro} cm^3/g	d_{avg}^* nm
				1*	2*	3*		
Al-PILC	Ca	2.0	18.30	-	227.0	-	-	-
Ag/Al-PILC	-	2.5	16.5	189.63	194.33	189.1	0.09	10.85
Ag/Al-PILC	Ca	2.5	-	140.28	143.31	136.9	0.0717	13.33
Ag/Al-PILC	Ca	2.0	15.28	111.37	114.04	109.7	0.0517	14.02
Cu/Al-PILC	-	2.5	-	159.27	162.83	154.4	0.0752	10.60
Cu/Al-PILC	Ca	2.0	16.06	140.04	142.89	134.8	0.0663	12.99

1*: Çok nokta BET yüzey alanı yöntemi ile azot adsorpsiyonu

2*: Tek nokta BET yüzey alanı yöntemi ile azot adsorpsiyonu ($P/P_0=0.3$)

3*: V_{liq} (cm^3/g)- t (nm) grafiğinin eğiminden hesaplanan yüzey alanı (Wheeler's Denk1.)

* :Kelvin Denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

EK-2

**X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ VE
d₀₀₁ DEĞERLERİNİN BELİRLENMESİ**

Bu yöntemde X-ışınlarının minerallerin kristal örgülerindeki kırınımdan yararlanılır. Kil minerallerinin X-Işını kırınım cihazı kullanılarak elde edilen kırınım desenlerinin yorumlanması, bu minerallerin 001 yansımalarına göre yapılmaktadır. Analiz için toz numunelerden bir miktar alınarak bir cam üzerindeki yarığa yönlendirilerek yerleştirilir. Yönlendirme işlemi sadece c yönünde (Şekil 2.2.) kristal üniteleri arasındaki uzaklık (d₀₀₁) istendiğinden yapılır. Bu şekilde hazırlanan numunenin üzerine monokromatik x ışını gönderilir. Toz örnek bir eksen etrafında dönerek X-ışınlarının çeşitli kristal örgü düzlemlerinde yansıması sağlanır. Gelen X-ışınları örgü düzlemi ile θ açısını yapar ve aynı açıyı meydana getirerek yansır. (Şekil E.1). Yansıma açısı (θ) ile örgü düzlemleri arasındaki uzaklıklar arasında

$$n\lambda = 2d_{001}\sin\theta \text{ (Bragg eşitliği)} \quad [E2.1]$$

şeklinde ifade edilen bir bağıntı vardır (57).

Burada:

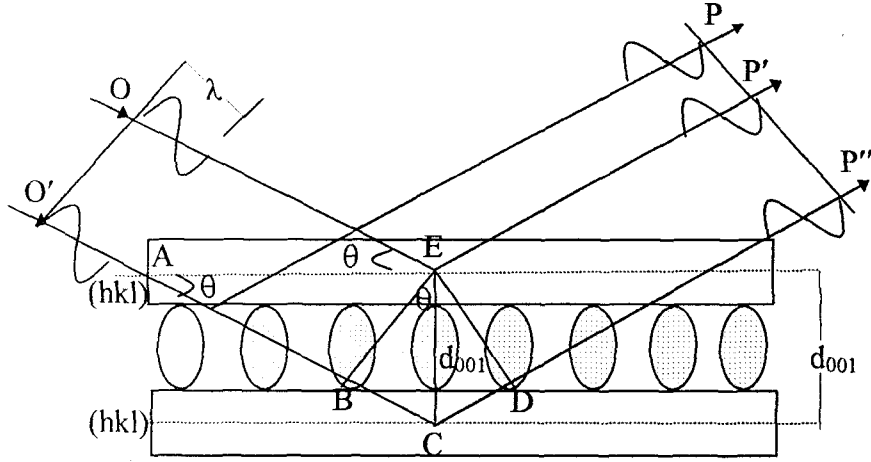
λ = kullanılan x ışınının dalga boyu (Å)

d₀₀₁ = katmanlar arası uzaklık + tek katman kalınlığı (Å)

θ = yansıma açısı

dır.

Bu eşitlikten yararlanılarak, her kristal örgü için karakteristik değerler olan ve d değeri olarak isimlendirilen kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafeler (katmanlar arası uzaklık) bulunur. Bir kristaldeki her d değeri 2θ açısı ile bağlantılı olarak pik verir ve çok sayıda d uzaklığı olduğu için, kristal örgü “d değerler serisi” ile karakterize edilir. Montmorillonit kil mineralinin, CuO ve Ag₂O’in d₍₀₀₁₎ serileri (ASTM kartları) Çizelge E.2-E.4’te verilmektedir (50).



Şekil E.1. Sütunlandırılmış kil kristal örgü düzlemlerine Bragg eşitliğinin uygulanması (57)

Miller indisleri :

Altıgen yapıya sahip kristal sistemleri dışındaki diğer bütün kristal sistemlerinde, kristal düzlemleri Miller indisleri (hkl) ile belirtilmektedir. Birbirlerine paralel olan herhangi iki düzlem birbirlerine eşdeğerdir ve aynı indislere sahiptir. İndisleri $(h, k$ ve l 'yi) belirlemek için kullanılan yöntem aşağıdaki gibidir:

1. Eğer düzlem seçilmiş bir merkezden geçiyorsa, aynı birim hücre içinde uygun bir dönüştürme yardımıyla başka bir paralel düzlem oluşturulur ya da bir başka birim hücrenin kenarında yeni bir merkez belirlenir.
2. Bu noktada, kristal düzlem ya her üç eksen de keser ya da paralel olur; her eksen için düzlemsel kesme uzunlukları kafes parametreleri a , b ve c parametreleri cinsinden hesaplanabilir.
3. Bu sayıların ters bağıntı değerleri alınır. Bir eksene paralel olan düzlemler için düzlemsel kesme uzunluğu sonsuz olarak alınır ve böylece indisi sıfır olarak bulunur.
4. Bu üç sayı ortak çarpan veya bölen kullanılarak en küçük tamsayı kümesine dönüştürülür.
5. Son olarak, bu tamsayı indisler, virgüllerle ayrılmadan, parantez içinde yan yana yazılır, yani: (hkl) .

Çizelge E.3. Bakır Oksit'in ASTM kartı 5- 661 (50)

CuO	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
	2.751	12	110	1.0394	< 1	204
	2.530	49	002	1.0178	3	024
Copper Oxide Tenorite, syn	2.523	100	111	1.0074	4	313
Rad. CuKα λ 1.5405 Filter Ni d-sp	2.323	96	111	0.9921	< 1	402
Cut off Int. Diffractometer I/I_{cor} 1.90	2.312	30	200	0.9808	4	115
Ref. Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.),	1.959	3	-112	0.9576	3	420
Circ 539, I 49 (1953)	1.866	25	-202	0.9435	< 1	133
	1.778	2	112	0.9390	4	-422
	1.714	8	020	0.9332	2	404
Sys. Monoclinic S.G. (2/c (15))	1.581	14	202	0.9209	2	115
a 4.684 b 3.425 c 5.129 A C	1.505	20	-113	0.9100	2	133
α β 99.47 γ Z 4 mp	1.418	12	022	0.9039	1	-511
Ref. Ibid	1.410	15	311			
	1.375	19	220			
	1.304	7	311			
	1.265	6	004			
D_x 6.51 D_m SS/FOM $F_{30} = 17.5$ (0.037.46)	1.262	7	222			
	1.1961	2	-204			
	1.1697	5	-313			
	1.1620	3	222			
	1.1585	2	312			
	1.1556	4	400			
Color Black	1.1233	2	-402			
X-ray pattern at 26 C. Sample from	1.0916	6	131			
Johnson Matthey and Company.	1.0737	2	131			
Spectroscopic analysis: Faint traces of Fe						
and Mg. Merck Index, 8 th Ed., p301.						
Opaque mineral optical data on specimen						
from Cornwall, England. $R, R\% = 211-25.7$						
, Disp = Std., $VHN_{100} = 304-339$,						
Ref: IMA Commission on Ore Microscopy						
QDF.C.D.Cell:						
A=5.129, b=3.425, c=4.684, $\beta=99.47$,						
a/b=1.4975, c/b=1.3676,						
S.G.=A2/a (15) PSC:mC8.						

Çizelge E.4. Gümüş Oksit'in ASTM kartı 12-793 (50)

Ag₂O	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
	3.348	4	110			
Silver Oxide	2.734	100	111			
Rad. CuKα₁ λ 1.54056 Filter Ni d-sp	2.367	35	200			
Cut off Int. Diffractometer I/I_{cor.} 5.60	1.674	18	220			
Ref. Nat Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25,	1.427	12	311			
25 45 (1962)	1.367	6	222			
Sys. Cubic S.G. Pn3m (224)	1.184	< 1	400			
a 4.736 b c A C	1.086	4	331			
α β γ Z 2 mp	1.059	2	420			
Ref. Ibid.	0.9667	2	422			
	0.9115	2	511			
D_x 7.245 D_m SS/FOM F₁₁ ≈35.1(0.157.20)						
Color Very dark brown. Opaque powder						
Pattern at 25 C. Sample was obtained from						
Fisher Scientific Company, Washington, D.C.						
Heated between 250 C and 280 C to sharpen the						
pattern. Their spectroscopic analysis showed						
0.001-0.01% Fe, Mg, Pb and Si. Merck Index,						
8 th Ed., 948. Cuprous oxide, PSC: cP6.						

EK-3

AZOT ADSORBSİYON/DESORBSİYON İZOTERMLERİ

Deneyisel çalışma sonucu elde edilmiş sütunlandırılmış kil örneklerinin yüzey alanları, gözenek hacimleri ve ortalama gözenek çapları, “Quantachrome Autosorp 1C” cihazı yardımıyla yapılmıştır. Ölçüm için azot ve helyum gazları kullanılmıştır. Azot tutulan gaz, helyum ise inert bir gaz olarak tutulan gazı taşıyıcı özellik gösterir.

BET yüzey alanı ölçüm yöntemi :

Katıların yüzey alanının belirlenmesinde kullanılan yöntemlerden biri Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilmiştir. Kısaca BET standart yöntemi olarak bilinen bu yöntemin fiziksel temeli, katı yüzey üzerinde gaz adsorbsiyonudur. Modifiye edilmiş BET eşitliğinden faydalanılarak yüzey alan belirlenir. Brunauer, Emmett ve Teller’in geliştirdiği izoterm çok tabakalı tutunma için BET eşitliği olarak bilinir (58)

Spesifik yüzey alanını belirleyebilmek için, numunenin ağırlığının, kısmi basıncın ve $0.05 < P/P_0 < 0.35$ aralığındaki çeşitli kısmi basınçlarda numune üzerinde adsorbe olmuş adsorbatın (tutulan gazın) ağırlığının, bilinmesi gerekmektedir.

$$m = (A/A_{cal}) V_{cal} (P_a M / RT) \quad [E3.1]$$

m = numune üzerinde tutulan gazın kütlesi

V_{cal} = kalibrasyon hacmi (cm^3)

A = numune integrator sayımı

A_{cal} = kalibrasyon integrator sayımı

P_a = ortam basıncı

M = adsorbatın molekül ağırlığı (N_2 için 28)

T = sıcaklık, K

R = gaz sabiti ($82.1 \text{ ml atm. deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

BET denklemi,

$$1/(m(P_0/P)-1) = ((C-1)/(m_m C))(P/P_0) + 1/(m_m C) \quad [E3.2]$$

şeklinde ifade edilmiştir.

Burada;

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

P = Gaz karışımında bulunan tutulan gazın kısmi basıncı

P_0 = Soğutma banyosu (sıvı azot) sıcaklığında tutulan gazın doygün buhar denge basıncı

m_m = Tek sütun tutunma için gerekli gaz ağırlığı

C = Tutulan gaz –tutan katı (adsorbate-adsorbent) arasındaki etkileşim enerjisinin fonksiyonu

olan bir sabittir.

$1/(m(P_0/P)-1)$ 'a karşı P/P_0 grafiğe geçirildiğinde eğimi, $(C-1)/(m_m C)$ ve kayması $1/(m_m C)$ olan düz bir doğru elde edilir.

$$m_m = 1/(s + i) \quad (s = \text{eğim}, i = \text{kayma noktası}) \quad [E3.3]$$

P/P_0 'ın 0.05 ile 0.35 olduğu aralıkta BET denkleminde göre çizilen grafik, genellikle doğrusal olmaktadır. Doğru yüzey alanı ölçümleri için bu aralıkta doğrusallığın dışında kalan noktalar ihmal edilmelidir.

Numunenin toplam yüzey alanı, S_t ;

$$S_t = (m_m N A_{cs})/M_a \quad [E3.4]$$

Burada;

M_a = Tutulan gazın molekül ağırlığı

m_m = Tek sütun tutunma için gerekli gaz ağırlığı

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

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

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

$$S = S_t / \text{numune ağırlığı} \quad [E3.5]$$

Numunenin yüzey alanı m^2/g olarak hesaplanır.

Örnek hesaplama : Al-sütunlandırılmış kil B/M =2,0 için BET ve tek nokta BET yüzey alanı ölçümü

Çizelge E.5. Al-sütunlandırılmış kil B/M =2,0 için BET yüzey alanı ölçümü

P/P ₀	Adsorblanan hacim [cm ³ / g] STP	1/(m((P ₀ /P)-1))
0,05	90,69	0,430
0,10	95,50	0,968
0,16	97,95	1,507
0,20	99,41	1,975
0,25	100,88	2,599
0,30	102,22	3,331

$$P/P_0 = 0,05$$

$$\text{Adsorblanan hacim} = V_{\text{ads}} = 90,69 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$m = (P_a V_{\text{ads}} M) / (RT_a)$$

$$m = (1 \text{ atm} \times V_{\text{ads}} \text{ cm}^3/\text{g} \times 28 \text{ g/gmol}) / (82,1 \text{ cm}^3 \text{ atm/Kgmol} \times 295 \text{ K})$$

$$m = 1,156 \times 10^{-3} \times V_{\text{ads}}$$

$$m = 1,156 \times 10^{-3} \times 90,69$$

$$m = 0,104$$

$$1/(m((P_0/P)-1)) = 1/(0,104((1/0,05)-1)) = 0,430$$

.....

Tek nokta BET yüzey alanı için kayma noktası = 0 olarak alınır.

[E3.2.] BET Denklemi ;

$$1/(m(P_0/P)-1) = (1/m_m)(P/P_0)$$

P/P₀=0,3 alınır.

$$\text{Çizelge E.5.'de } P/P_0=0,3 \text{ için } 1/(m((P_0/P)-1)) = 3,331$$

Yukardaki BET denkleminden $m_m = 0,09$

$$[E3.5.] \text{ Azot için } S_t = m_m(3,483 \times 10^3)$$

$$\text{Tek nokta BET yüzey alanı, } S_t = (0,09)(3,483 \times 10^3) = 312,1 \text{ m}^2/\text{g}$$

Ortalama Gözenek Çapı Tayini:

Gözenek boyutu dağılımının belirlenmesinde desorbsiyon izoterminden yararlanılır.

Gözeneklerde ve/veya kılcal kanallardaki sıvı ile denge halinde bulunan buhar, buhar

basınç değerlerinde azalmaya sebep olacaktır. Gerçekten de gözenek çok küçükse,

buhar normal basıncın çok altında yoğunlaşacaktır. Kelvin denkleminde de belirtildiği gibi, azot gazı 0,99'luk kısmi basınç altında 1500 Å tan küçük bütün gözenekler içinde yoğunlaşacaktır. 0,99'luk kısmi basınç altında tutulan azot gazının hacmini ölçerek ve yüzey alan bilgisiyle, ortalama gözenek yarıçapı hesaplanılabilir.

a) Tek gözenek modeli

Tutulan azot hacmini, gözeneklerde bulunan sıvı azot hacmine dönüştürmek için,

$$PV = nRT$$

$$n = (PV)/RT$$

$$n \cdot V_m = \text{gözenek hacmi}$$

$$V_{\text{sıvı}} = \text{gözenek hacmi} = nV_m = ((P_a V_{\text{ads}})/RT) \cdot V_m \quad [\text{E3.6}]$$

$$P_a = \text{ortam basıncı}$$

$$V_m = \text{adsorblanan sıvının molar hacmi; azot için } 34,7 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{sıvı}} = \text{gözeneklerde adsorblanan sıvı azot hacmi, cm}^3$$

$$R = \text{gaz sabiti; } 82,1 \text{ mL.atm/(mol.K)}$$

$$T = \text{ortam sıcaklığı, K}$$

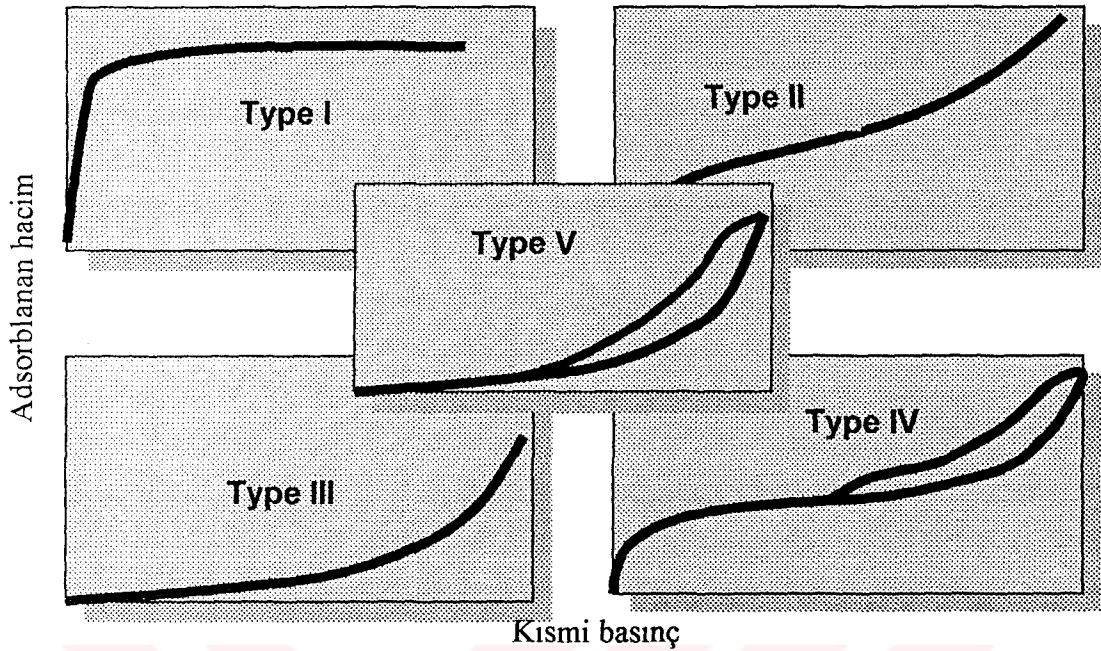
Tek gözenek varsayımı ile,

$$d = (4V_{\text{sıvı}} \times 10^4)/S \quad (51) \quad [\text{E3.7}]$$

$$d = \text{ortalama gözenek çapı, Å}$$

$$S = \text{gözenek alanı, m}^2$$

$V_{\text{sıvı}}$ numunenin bütün yüzey alanı içindeki gözenekleri içindeki hacimdir. Gözenek şeklini belirleyebilmek için, adsorbsiyon ve desorbsiyon izotermlerinin oluşturduğu hysteresis diagramı incelemek gerekmektedir. Sınıflandırma de Boer'e göre,



Şekil E.2. de Boer'un tanımlamasına göre izoterm çeşitleri (52)

Adsorbsiyon izotermine altta kalan kısmı, $0,05 < P/P_0 < 0,30$, yüzey alan ölçümlerinde, bütün bir desorbsiyon izotermi, mezogözenek boyutu dağılımının belirlenmesinde kullanılır. Desorbsiyon izotermi düşük denge durumunu gösterdiği için termodinamik kararlılığa yakındır. Adsorblanan gazın denge basıncı azaldıkça, serbest enerji G ($G=RT\ln P$) gittikçe küçülür.

Azot gözenek boyut dağılımlarında adsorblanan gaz olarak tercihen kullanılmaktadır. Kelvin denklemi adsorblanan gazın buhar basıncı azalması ile adsorblanan gaz ile doldurulmuş olan kanal yarıçapı arasındaki bağıntı ile ilgilidir.

$$\ln(P/P_0) = (-2\gamma V_m \cos\theta)/(RT r_K) \quad (51) \quad [E3.8]$$

Burada;

P = kanal yada gözenek içinde yoğunlaşan adsorblanan gaz ile denge halindeki doymuş buhar basıncı

P_0 = adsorblanan gazın doymuş buhar basıncı

γ = kaynama noktasındaki azotun yüzey gerilimi; $8,85 \text{ ergs cm}^{-2}$, $-195,8^\circ\text{C}$

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

θ = azotun değme açısı, genellikle 0°C olarak alınır, $\cos\theta = 1$

R = gaz sabiti, $8,314 \times 10^7$ ergs/($^{\circ}\text{Cmol}$)

T = sıvı azot sıcaklığı (77 K)

r_K = kanal yada gözenegin Kelvin yarıçapı

Kelvin denklemi yeniden r_K yi verecek şekilde,

$$r_K = 4.146 \text{ Å}/(\log P_0/P) \quad (51) \quad [\text{E3.9}]$$

r_K kısmi basınçtaki P/P_0 , yoğunlaşmanın olduğu kanal yarıçapını göstermektedir. Bu yarıçap gerçek gözenek yarıçapı değildir çünkü gözenekte yoğunlaşma olmadan önce gözenek duvarlarında adsorbsiyon gerçekleşmektedir. Başka bir deyişle, desorbsiyon süresince, buharlaşma başladığında gözenek duvarı üzerinde adsorblanmış tabaka bulunur. Gözenek yarıçapı r_p ,

$$r_p = r_K + t \quad [\text{E3.10}]$$

Burada;

r_p = gerçek gözenek yarıçapı, Å

r_K = Kelvin yarıçapı, Å

t = adsorblanmış tabaka kalınlığı. t 'nin değeri 3,54 V_a/V_m dir. 3,54 bir tabaka adsorblanmış azot kalınlığı ve V_a/V_m , P/P_0 kısmi basınçtaki adsorblanmış hacmin, gözeneksiz katılarda tek bir tabakanın tamamlanması için gerekli adsorblanacak hacime oranıdır.

de Boer denklemi t değerlerinin hesaplanması için kullanılabilir.

$$t(\text{Å}) = \left[\frac{13,99}{\log(P_0/P) + 0,034} \right]^{1/2} \quad [\text{E3.11}]$$

Gözenekler silindirik olarak düşünüldüğünde ve kısmi basınç $(P/P_0)_2$ 'dan $(P/P_0)_1$ 'e getirildiğinde r_2 ve r_1 yarıçap aralığındaki gözenekler boşalacaktır ($P_2 > P_1$, $r_2 > r_1$).

P_2 P_1 'e düşürüldüğünde, daha önceden boşaltılan gözenekler üzerindeki adsorblanmış filmin kalınlığı t_2 iken t_1 olur. r_2 ile r_1 aralığındaki bütün gözeneklerin toplam uzunluğuna L , ortalama gözenek yarıçapına r ve gözeneklerden dışarıya buharlaşma gerçekleştikten sonra gözenekler içinde kalan adsorblanmış film tabakasının alanına A diyelim.

Gözeneklerin boşalmasıyla buharlaşan sıvı hacmi ve daha önce boşaltılmış olan gözenekler içindeki adsorblanmış tabakaların kalınlığındaki azalma miktarı aşağıdaki denklemde verilmiştir.

$$\Delta V_{sivi} = \pi(r_p - t_2)^2 L + (t_2 - t_1)A \quad [E3.12]$$

Yarıçapı r_p olan gözeneklerin ortalama hacmi, V_p

$$V_p = \pi r_p^2 L \quad [E3.13]$$

$$V_p = (r_p / (r_p - t_2))^2 V_{sivi} - (r_p / (r_p - t_2))^2 (t_2 - t_1)A \quad [E3.14]$$

$$V_p = (r_p / r_K)^2 (V_{sivi} - tA) \quad [E3.15]$$

$$\Delta V_{sivi} = (\Delta V_{gaz} \times 34.6) / 22.4 \times 10^3 = \Delta V_{gaz} (1.54 \times 10^{-3}) \text{ cm}^3 \quad [E3.16]$$

Herhangi bir aralıkta desorblanan sıvının hacmi, gazın hacmi ile ilişkilidir.

Silindirler için A,

$$A = (2\Delta V_p / r_p) \times 10^4 \text{ m}^2 \quad [E3.17]$$

$V [=] \text{ cm}^3$, $r_p [=] \text{ Å}$

Ortalama gözenek yarıçapı r_{avg} ,

$$r_{ort} = 2\Sigma\Delta V_p / \Sigma A \quad [E3.18]$$

hesaplanabilir.

Çizelge E.6. da tek gözenek varsayımı ile 300°C de kalsine edilmiş B/M= 2,5 olan Ag-Al-sütunlandırılmış kil numunesi için ortalama gözenek çapı tayini işlem basamakları verilmiştir.

Çizelge E.6. 300°C de kalsine edilmiş B/M= 2,5 olan Ag-Al-sütunlandırılmış kil numunesi için ortalama gözenek çapı belirlenmesi
(tek gözenek modeli)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
P/P ₀	V _{gaz} STP	r _k	t	r _p	ort r _k	ort r _p	Δt	ΔV _{gaz}	ΔV _{svt}	ΔΣA*10 ³	V _p *10 ³	A	ΣA
	cm ³ /g	Å	Å	Å	Å	Å	Å	cm ³ /g	cm ³ /g	cm ³ /g	cm ³ /g	m ² /g	m ² /g
0,9889	128,8720	853,7176	18,97481	872,6925	520,339	537,7169	3,19383	15,4064	0,023726	0	0,025337	0,942394724	0,942395
0,9502	113,4656	186,9603	15,78098	202,7413	138,4992	152,9998	2,560846	12,2996	0,018941	0,000241	0,022821	2,983107165	3,925502
0,8994	101,1660	90,03821	13,22014	103,2583	74,9411	87,37047	1,581547	8,3953	0,012929	0,000621	0,016729	3,829476253	7,754978
0,8526	92,7707	59,84399	11,63859	71,48258	51,1204	62,09124	1,335513	5,8169	0,008958	0,001036	0,011688	3,764654988	11,51963
0,7984	86,9538	42,39682	10,30308	52,6999	37,79747	47,64076	0,919572	3,6507	0,005622	0,001059	0,007249	3,043065811	14,5627
0,7501	83,3031	33,19811	9,383507	42,58162	29,53039	38,48475	0,898286	3,1064	0,004784	0,001308	0,005897	3,066182986	17,62888
0,6913	80,1967	25,86266	8,485221	34,34788	23,86568	32,06339	0,575038	1,8287	0,002816	0,001014	0,003253	2,029363486	19,65825
0,6463	78,3680	21,8687	7,910183	29,77889	20,15569	27,78692	0,557892	1,6911	0,002604	0,001097	0,002865	2,062314035	21,72056
0,5959	76,6769	18,44267	7,352292	25,79496	17,03854	24,13377	0,514127	1,4633	0,002253	0,001117	0,002281	1,89000272	23,61056
0,5430	75,2136	15,63442	6,838165	22,47258	14,53002	21,14322	0,449934	1,312	0,00202	0,001062	0,002029	1,919142633	25,5297
0,4911	73,9016	13,42563	6,388231	19,81386	12,7042	18,93213	0,320604	3,7672	0,005801	0,000818	0,011066	11,69029255	37,22
0,4508	70,1344	11,98277	6,067627	18,0504	11,14363	17,00859	0,405338	1,3255	0,002041	0,001509	0,001241	1,458973263	38,67897
0,3960	68,8089	10,30449	5,662289	15,96678	9,561513	15,02657	0,394473	1,0556	0,001626	0,001526	0,000247	0,328206086	39,00718
0,3387	67,7533	8,818531	5,267815	14,08635									

$$\Sigma A = 39,0072 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\Sigma V_p = 0,1127 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$r_{\text{ort}} = 57,78 \text{ Å}$$

300⁰C de kalsine edilmiş B/M= 2,5 olan Ag-Al-sütunlandırılmış kil numunesinin tek gözenek modeli ile gözenek çapı dağılımı için örnek hesaplama aşağıda verilmiştir.

$$P/P_0 = 0,9889 \text{ (Kolon 1)}$$

$$V_{des} = 128,872 \text{ cm}^3/\text{g} \text{ (Kolon 2)}$$

$$r_K = 4,146/(\log(P_0/P)) = 853,7176 \text{ Å} \text{ (Kolon 3)}$$

$$t = \left[\frac{13,99}{\log(P_0/P) + 0,034} \right]^{1/2} = \left[\frac{13,99}{\log(1/0,9889) + 0,034} \right]^{1/2} = 18,97481 \text{ Å} \text{ (Kolon 4)}$$

$$r_p = r_K + t = 853,7176 + 18,9748 = 872,6925 \text{ Å} \text{ (Kolon 5)}$$

$$\text{ort } r_K = 1. \text{ satır ve 2. satır } r_K \text{'lerin ortalaması } (853,7176 + 186,9603)/2 = 520,339 \text{ Å} \text{ (Kolon 6)}$$

$$\text{ort } r_p = 1. \text{ satır ve 2. satır } r_p \text{'lerin ortalaması } (872,6925 + 202,7413)/2 = 537,717 \text{ Å} \text{ (Kolon 7)}$$

$$\Delta t = 1. \text{ satır ve 2. satır } t \text{ değerleri farkı } 18,9748 - 15,7809 = 3,1938 \text{ Å} \text{ (Kolon 8)}$$

$$\Delta V_{gaz} = 1. \text{ satır ve 2. satır desorblanan } V_{gaz} \text{ değerleri farkı}$$

$$= 128,872 - 113,4656 = 15,4064 \text{ cm}^3/\text{g} \text{ (Kolon 9)}$$

$$\Delta V_{sıvı} = \Delta V_{gaz} \times 1,54 \times 10^{-3}$$

$$= 15,4064 \times 1,54 \times 10^{-3} = 0,02373 \text{ cm}^3/\text{g} \text{ (Kolon 10)}$$

$$\Delta t \Sigma A \times 10^3 = 0 \text{ cm}^3/\text{g} \text{ (Kolon 11)}$$

$$V_p \times 10^3 = (\text{ort } r_p / \text{ort } r_K)^2 (\Delta V_{sıvı} - \Delta t \Sigma A \times 10^3)$$

$$= (537,7169/520,339)^2 (0,02373 - 0) = 0,0253 \text{ cm}^3/\text{g} \text{ (Kolon 12)}$$

$$A = (2V_p \times 10^3 / \text{ort } r_p) \times 10^4$$

$$= 2(0,0253) \times 10^4 / 537,7169 = 0,9424 \text{ m}^2/\text{g} \text{ (Kolon 13)}$$

$$1. \text{ satır } \Sigma A = 0,9424 \text{ m}^2/\text{g} \text{ (Kolon 14)}$$

$$(5. \text{ satır } \Sigma A = 1. \text{ den 5. satıra kadar olan } A \text{'lerin toplamı})$$

.....

$$\Sigma A = 39,0072 \text{ m}^2/\text{g} \text{ (Kolon 14'ün son satırı)}$$

$$\Sigma V_p = 0,1127 \text{ cm}^3/\text{g} \text{ (Kolon 12'nin bütün satırlarının toplamı)}$$

$$r_{out} = (2 \times \Sigma V_p \times 10^4) / \Sigma A = 57,78 \text{ Å}$$

b) Mezogözenek boyut dağılımı (Kelvin Denklemi ve BJH Metodu)

İlk kısmi basınç değerinin 1e yakın olduğu durumda bütün gözeneklerin sıvı ile dolu olduğu varsayılır. Yarıçapı r_{p1} olan en geniş gözenekteki fiziksel olarak adsorblanmış azot moleküllerinin kalınlığı t_1 dir. P/P_0 değeri azaldıkça, t_1 kalınlığı içinde yer alan r_K yarıçaplı kılcal gözeneklerden buharlaşma gerçekleşir. Gözenek hacmi V_{p1} ve içteki kılcal gözenek (Kelvin) hacmi arasındaki ilişki aşağıda verilmiştir.

$$V_{p1} = V_{K1} r_{p1}^2 / r_{K1}^2 \quad [E3.19]$$

Kısmi basınç değeri $(P/P_0)_1$, $(P/P_0)_2$ ye düşürüldüğünde, V_1 hacimli gaz yüzeyden desorblanır. En geniş gözenegin boşalmasıyla fiziksel olarak adsorblanmış sütunun kalınlığı da Δt_1 kadar azalır. Kısmi basınçtaki azalmaya göre kalınlıktaki ortalama değişiklik $\Delta t_1/2$ dir. En geniş gözenegin gözenek hacmi şu şekilde ifade edilebilir.

$$V_{p1} = V_1 \left(\frac{r_{p1}}{r_{K1} + \Delta t_1 / 2} \right)^2 \quad [E3.20]$$

Kısmi basınç değeri yeniden $(P/P_0)_3$ a düşürüldüğünde, aynı şekilde desorblanan sıvı hacmi ile beraber geniş boyutlu gözenekten kondensatın ayrılması ile fiziksel olarak adsorblanmış tabaka kalınlığında azalma olur. Küçülen boyutlu gözenekten desorblanan hacim V_{p2} ;

$$V_{p2} = \left(\frac{r_{p2}}{r_{K2} + \Delta t_2 / 2} \right)^2 (V_2 - V_{\Delta 2}) \quad [E3.21]$$

$$V_{\Delta 2} = \Delta t_2 A c_1 \quad [E3.22]$$

$A c_1$ fiziksel olarak adsorblanmış gazın desorblanması ile boşalan gözeneklerin oluşturduğu alandır. Denklem genel olarak şu şekilde ifade edilebilir.

$$V_{\Delta n} = \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A c_j \quad [E3.23]$$

Çeşitli kısmi basınçlarda gözenek hacimlerinin hesaplanması için aşağıdaki ifade verilmiştir.

$$V_{pn} = \left(\frac{r_{pn}}{r_{Kn} + \Delta t_n / 2} \right)^2 \left(\Delta V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A c_j \right) \quad [E3.24]$$

Herhangi bir boyutdaki boş gözenek için Ac alanı, P/P_0 değerinin azalması ile değişiklik gösterir.

Her gözenegin sabit olan alanı A_p silindirik gözenek geometrisi varsayımı ile gözenek hacminden hesaplanabilir.

$$A_p = \frac{2V_p}{r_p} \quad [E3.17]$$

BJH metod ile her bir kısmi basınç azalması için A_p den $\sum A c_j$ hesaplanabilir.

Kısmi basınç azaldıkça boşalan bütün gözeneklerin, desorbsiyon basamağı içinde P/P_0 ın alt ve üst değerlerindeki Kelvin denkleminden hesaplanan ortalama yarıçapa r_p sahip oldukları varsayılır.

Kelvin denklemi

$$r_K = \frac{2\gamma W_m}{RT \ln(P/P_0)} \quad [E3.25]$$

Ortalama kılcal gözenek (merkez) yarıçapı,

$$\overline{r_c} = \overline{r_p} - t_r \quad [E3.26]$$

t_r basınç azalması aralığı içindeki ortalama yarıçapta adsorblanan tabaka kalınlığıdır ve de Boer denklemiyle hesaplanır.

$$t(\text{\AA}) = \left[\frac{13,99}{\log(P_0/P) + 0,034} \right]^{1/2} \quad [E3.11]$$

Çizelge E.7. de 300°C de kalsine edilmiş B/M= 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil numunesi için BJH metodu ile belirlenmiş ortalama mezogözenek çapı tayini işlem basamakları verilmiştir.

Çizelge E.7. 300°C de kalsine edilmiş B/M= 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil numunesi için BJH metod ile ortalama mezogözenek
çap belirlenmesi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
P/P ₀	V _{gaz} STP	r _k	t	r _p	ort r _k	ort r _p	Δt	ΔV _{gaz}	ΔV _{svi}	ΔΣA*10 ³	V _p *10 ³	A	ΣA
	cm ³ /g	Å	Å	Å	Å	Å	Å	cm ³ /g	cm ³ /g	cm ³ /g	cm ³ /g	m ² /g	m ² /g
0,98966	177,4025	918,4794	27,73588	946,2153	562,625	584,9292	10,86329	13,0074	0,020031	0	0,021239	0,726208362	0,726208
0,95488	164,3951	206,7706	16,87259	223,6432	150,6179	165,5517	3,877601	15,8326	0,024382	0,000282	0,028381	3,428697402	4,154906
0,90388	148,5625	94,4651	12,99499	107,4601	77,98718	90,11633	1,73169	11,3794	0,017524	0,00072	0,021948	4,871126981	9,026033
0,85624	137,1831	61,50926	11,2633	72,77256	52,42318	63,06603	1,240892	7,5827	0,011677	0,00112	0,014924	4,732744281	13,75878
0,80229	129,6004	43,33709	10,02241	53,3595	37,91179	47,47522	0,917971	5,3857	0,008294	0,001263	0,010763	4,534302359	18,29308
0,74538	124,2147	32,48649	9,104438	41,59093	29,80637	38,64525	0,531123	2,9649	0,004566	0,000972	0,005936	3,072025697	21,36511
0,70333	121,2498	27,12625	8,573315	35,69957	24,76046	33,06845	0,530643	2,9972	0,004154	0,001134	0,005273	3,189116096	24,55422
0,65293	118,5526	22,39467	8,042672	30,43734	20,52358	28,32848	0,475544	2,3979	0,003693	0,001168	0,004701	3,319108112	27,87333
0,59941	116,1547	18,65248	7,567128	26,21961	17,10796	24,4535	0,44318	2,1107	0,00325	0,001235	0,004013	3,281797076	31,15513
0,54151	114,044	15,56344	7,123948	22,68739	14,64231	21,61977	0,292973	1,4778	0,002276	0,000913	0,002913	2,694802953	33,84993
0,4987	112,5662	13,72118	6,830974	20,55215	12,69727	19,3491	0,358294	6,6482	0,010238	0,001213	0,02038	21,06528436	54,91521
0,4414	105,918	11,67336	6,47268	18,14604	10,97644	17,31482	0,268612	1,2242	0,001885	0,001475	0,000996	1,150630424	56,06584
0,39507	104,6938	10,27953	6,204068	16,4836	9,632233	15,7002	0,272213	1,1901	0,001833	0,001526	0,000792	1,008845784	57,07469
0,34559	103,5037	8,98494	5,931856	14,9168									

$$\Sigma A = 57,0747 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\Sigma V_p = 0,1423 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$r_{\text{ort}} = 49,85 \text{ Å}$$

300⁰C de kalsine edilmiş B/M= 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil numunesinin BJH metod ile gözenek çapı dağılımı için örnek hesaplama aşağıda verilmiştir.

$$P/P_0 = 0,9889 \text{ (Kolon 1)}$$

$$V_{\text{des}} = 177,4025 \text{ cm}^3/\text{g} \text{ (Kolon 2)}$$

$$r_K = 4,146/(\log(P_0/P)) = 918,4794 \text{ Å} \text{ (Kolon 3)}$$

$$t = \left[\frac{13,99}{\log(P_0/P) + 0,034} \right]^{1/2} = \left[\frac{13,99}{\log(1/0,9889) + 0,034} \right]^{1/2} = 27,7359 \text{ Å} \text{ (Kolon 4)}$$

$$r_p = r_K + t = 918,4794 + 27,7359 = 946,2153 \text{ Å} \text{ (Kolon 5)}$$

$$\text{ort } r_K = 1.\text{satır ve } 2.\text{satır } r_K\text{'lerin ortalaması } (918,4794 + 206,7706)/2 = 562,625 \text{ Å} \text{ (Kolon 6)}$$

$$\text{ort } r_p = 1.\text{satır ve } 2.\text{satır } r_p\text{'lerin ortalaması } (946,2153 + 223,6432)/2 = 584,929 \text{ Å} \text{ (Kolon 7)}$$

$$\Delta t = 1.\text{satır ve } 2.\text{satır } t \text{ değerleri farkı } 27,7359 - 16,8726 = 10,8633 \text{ Å} \text{ (Kolon 8)}$$

$$\Delta V_{\text{gaz}} = 1.\text{satır ve } 2.\text{satır desorblanan } V_{\text{gaz}} \text{ değerleri farkı}$$

$$= 177,4025 - 164,3951 = 13,0074 \text{ cm}^3/\text{g} \text{ (Kolon 9)}$$

$$\Delta V_{\text{sıvı}} = \Delta V_{\text{gaz}} \times 1,54 \times 10^{-3}$$

$$= 13,0074 \times 1,54 \times 10^{-3} = 0,02003 \text{ cm}^3/\text{g} \text{ (Kolon 10)}$$

$$\Delta t \Sigma A \times 10^3 = 0 \text{ cm}^3/\text{g} \text{ (Kolon 11)}$$

$$V_p \times 10^3 = (\text{ort } r_p / (\text{ort } r_K + (\Delta t/2)))^2 (\Delta V_{\text{sıvı}} - \Delta t \Sigma A \times 10^3)$$

$$= (584,929 / (562,625 + (10,8633/2)))^2 (0,02003 - 0) = 0,02124 \text{ cm}^3/\text{g} \text{ (Kolon 12)}$$

$$A = (2 V_p \times 10^3 / \text{ort } r_p) \times 10^4$$

$$= 2(0,02124) \times 10^4 / 584,929 = 0,7263 \text{ m}^2/\text{g} \text{ (Kolon 13)}$$

$$1.\text{ satır } \Sigma A = 0,7263 \text{ m}^2/\text{g} \text{ (Kolon 14)}$$

$$(5.\text{satır } \Sigma A = 1.\text{den } 5.\text{ satıra kadar olan } A\text{'ların toplamı})$$

.....

$$\Sigma A = 57,0747 \text{ m}^2/\text{g} \text{ (Kolon 14'ün son satırı)}$$

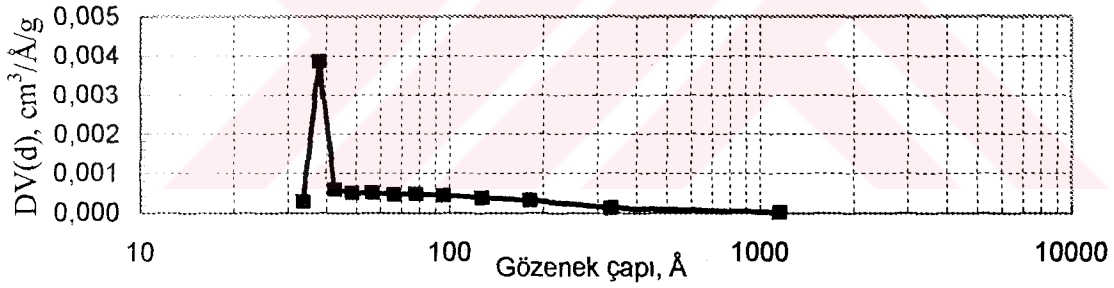
$$\Sigma V_p = 0,1423 \text{ cm}^3/\text{g} \text{ (Kolon 12'nin bütün satırlarının toplamı)}$$

$$r_{\text{ort}} = (2 \times \Sigma V_p \times 10^4) / \Sigma A = 49,85 \text{ Å}$$

Çizelge E.8.'de ve Şekil E.3'de B/M oranı 2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil örneği için BJH metodu ile belirlenmiş gözenek boyut dağılımı verilmiştir.

Çizelge E.8. Al-sütunlandırılmış kil B/M =2,0 için BJH metodu ile gözenek boyut dağılımı

Çap	Göz.Hac.	Göz.Yüz.a	DV(d)	DS(d)	DV(logd)	DS(logd)
Å	[cm ³ /g]	[m ² /g]	[cm ³ /Å/g]	[m ² /Å/g]	[cm ³ /g]	[m ² /g]
33,60	9,942E-01	1,183E+03	2,867E-01	3,413E+02	2,217E+01	2,639E+04
37,84	2,025E+01	2,154E+04	3,847E+00	4,067E+03	3,347E+02	3,538E+05
42,56	2,293E+01	2,406E+04	6,043E-01	5,679E+02	5,917E+01	5,561E+04
48,43	2,665E+01	2,713E+04	5,082E-01	4,197E+02	5,656E+01	4,672E+04
56,43	3,110E+01	3,028E+04	5,125E-01	3,633E+02	6,645E+01	4,711E+04
66,16	3,619E+01	3,336E+04	4,719E-01	2,853E+02	7,173E+01	4,337E+04
77,57	4,204E+01	3,638E+04	4,865E-01	2,509E+02	8,673E+01	4,472E+04
95,51	5,281E+01	4,089E+04	4,513E-01	1,890E+02	9,873E+01	4,135E+04
126,98	6,796E+01	4,566E+04	3,880E-01	1,222E+02	1,125E+02	3,545E+04
181,12	9,034E+01	5,060E+04	3,233E-01	7,140E+01	1,332E+02	2,941E+04
330,73	1,191E+02	5,408E+04	1,251E-01	1,513E+01	9,129E+01	1,104E+04
1160,59	1,404E+02	5,482E+04	1,489E-02	5,131E-01	3,411E+01	1,176E+03

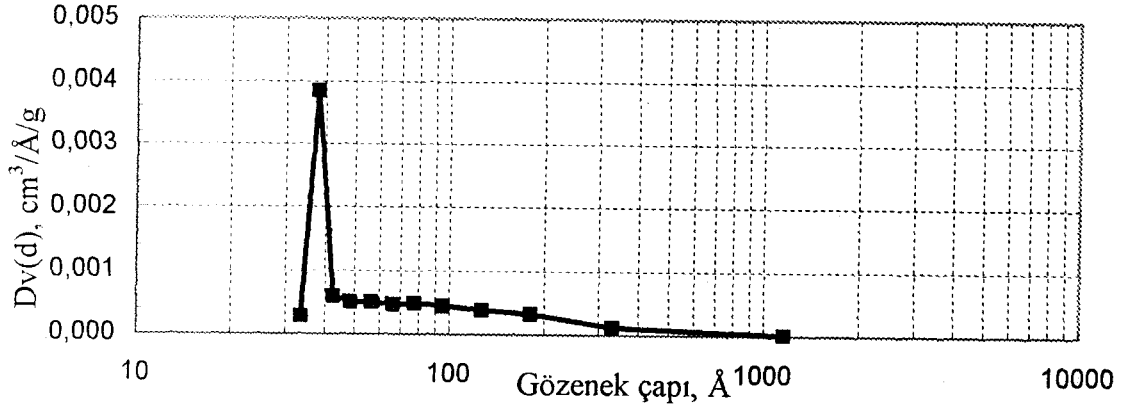


Şekil E.3. BJH metodu ile gözenek boyut dağılım grafiği

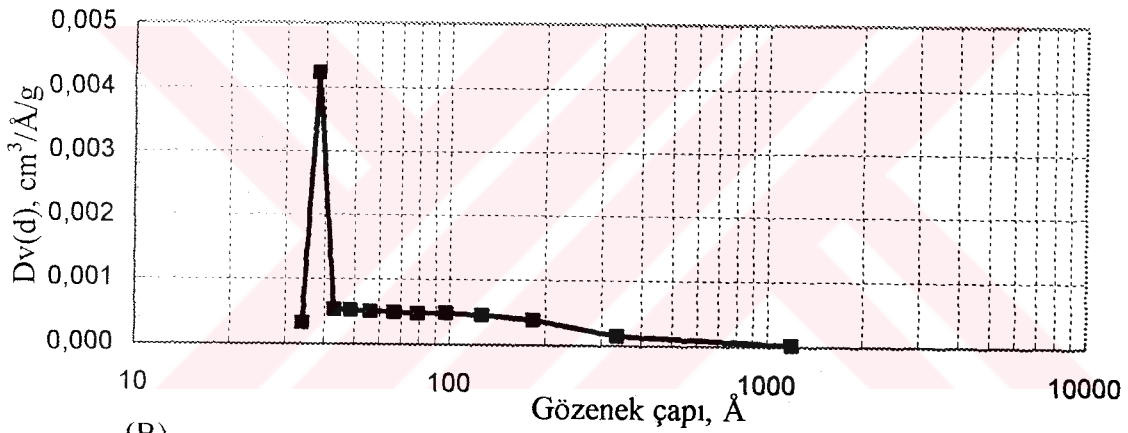
Al-sütunlandırılmış kil B/M =2,0 için

BJH metod ile ortalama gözenek çapı = 37,84 Å

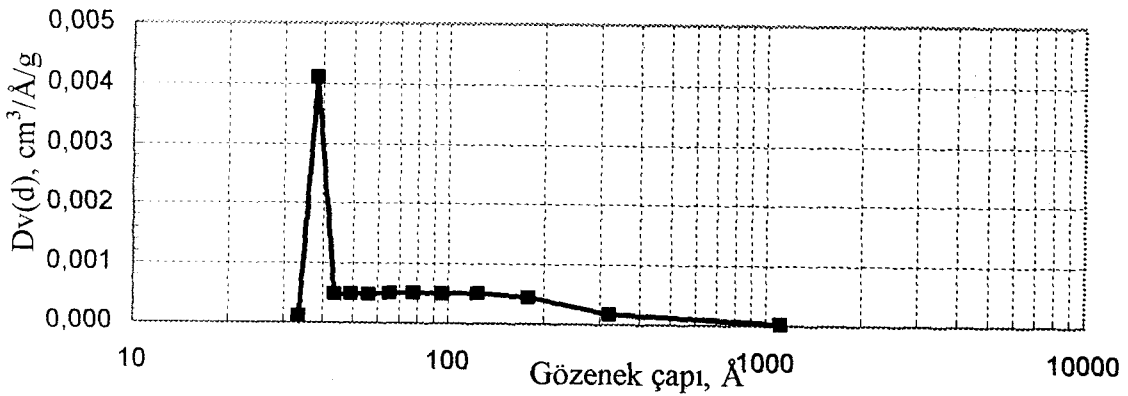
Şekil E.4-13'de BJH metodu ile belirlenmiş gözenek boyut dağılım grafikleri sütunlandırılmış kil örnekleri için verilmiştir.



(A)

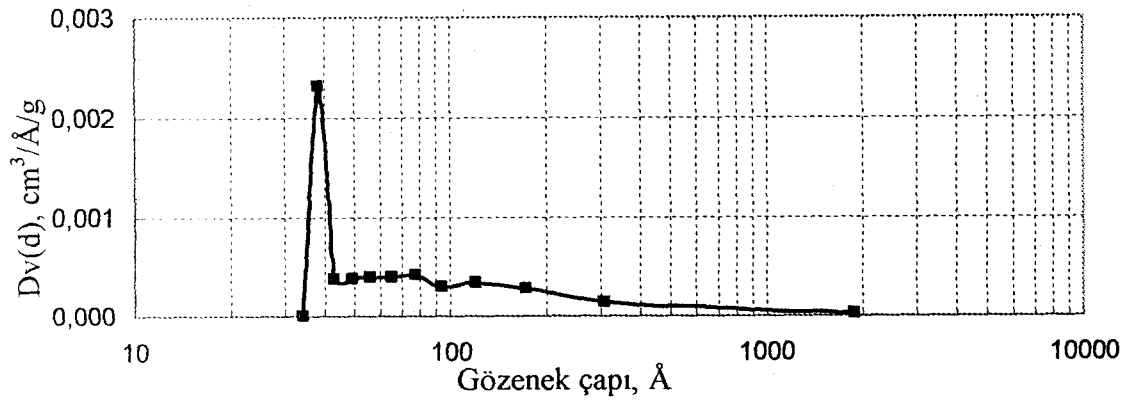
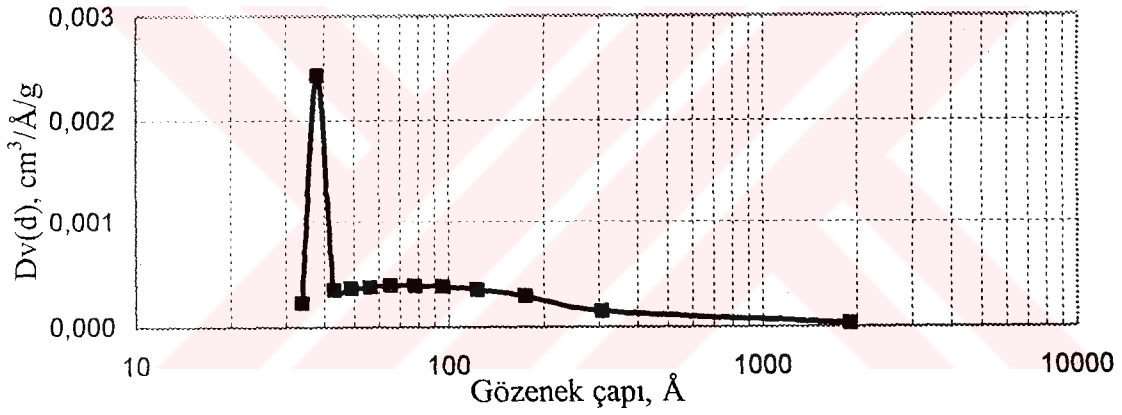
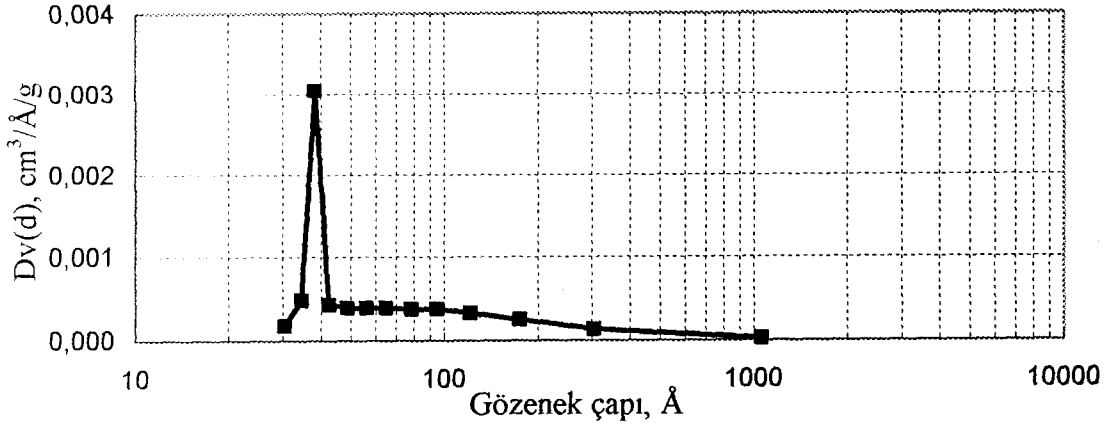


(B)

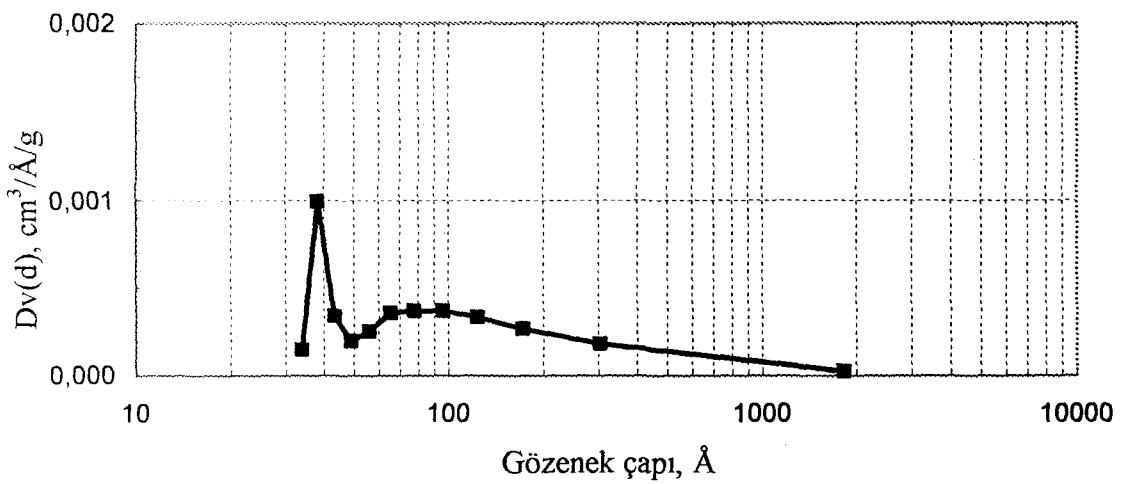
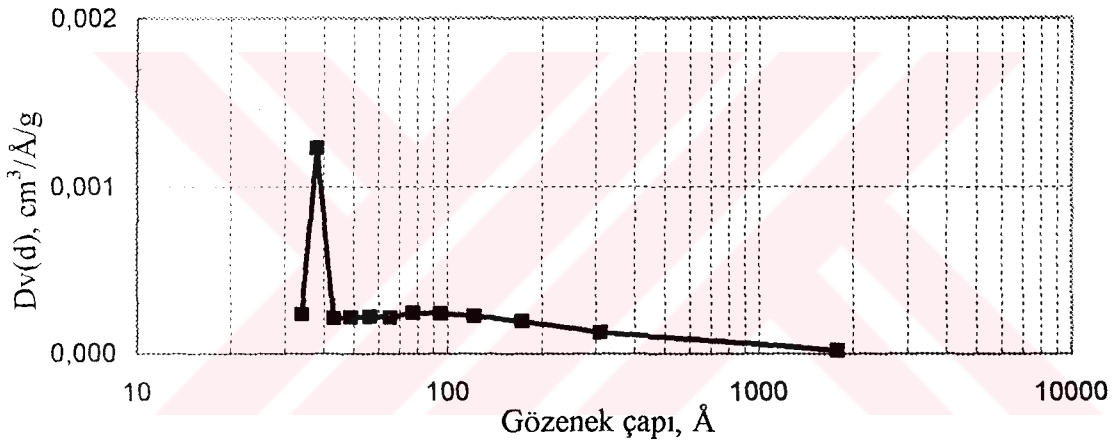
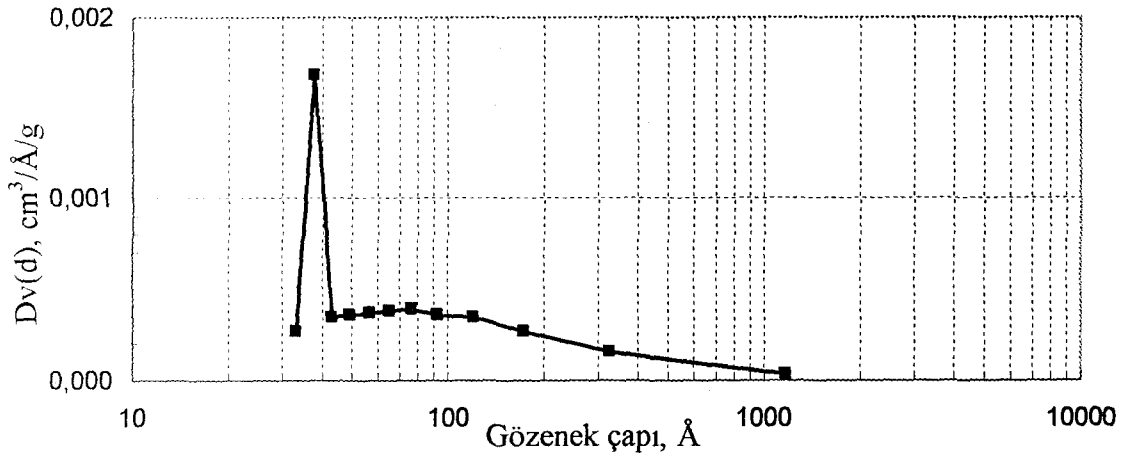


(C)

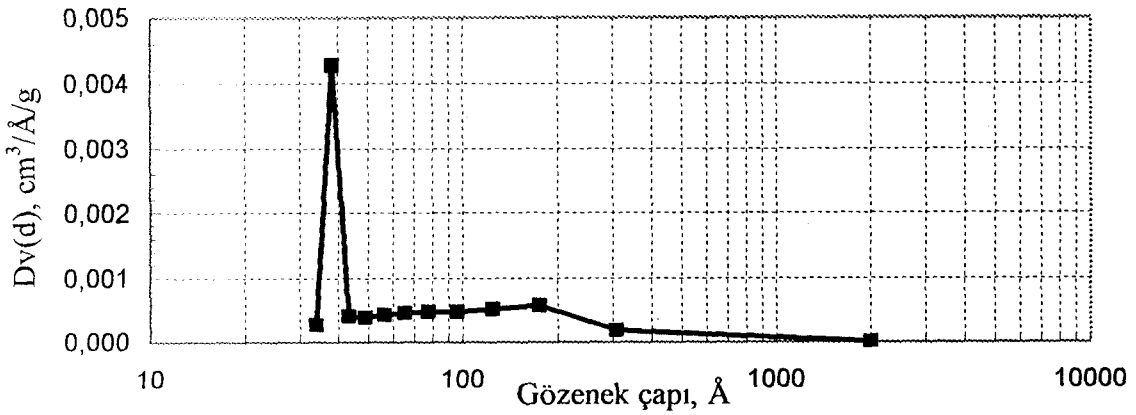
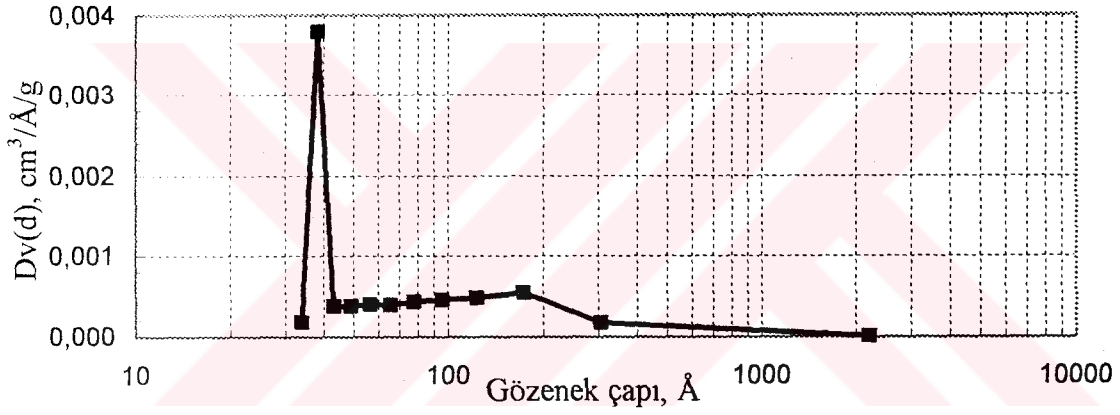
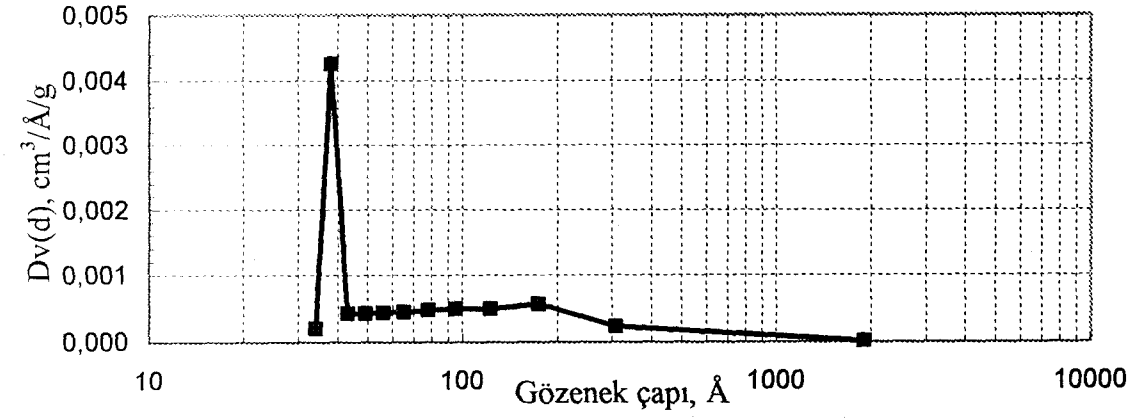
Şekil E.4. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen (A-300, B-500, C-700) Al-sütunlandırılmış kil katalizörünün (B/M = 2,0), Al-SK(B/M2) BJH metod ortalama gözenek çapı grafikleri



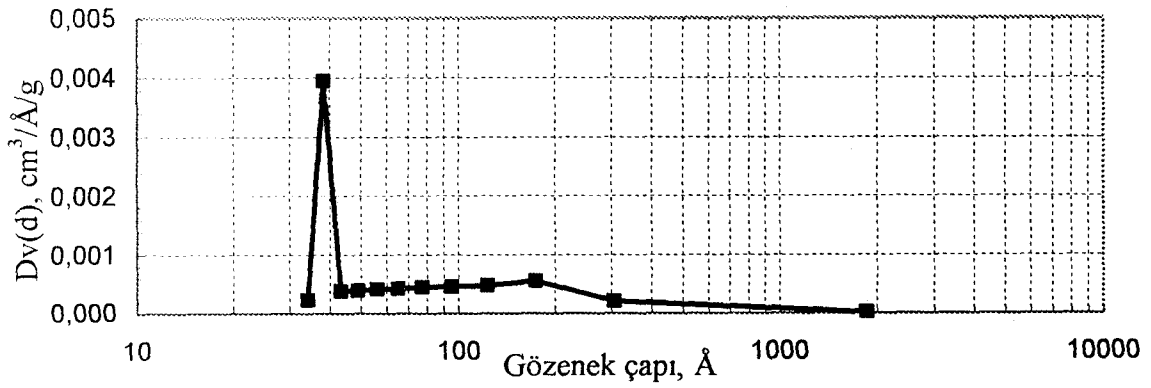
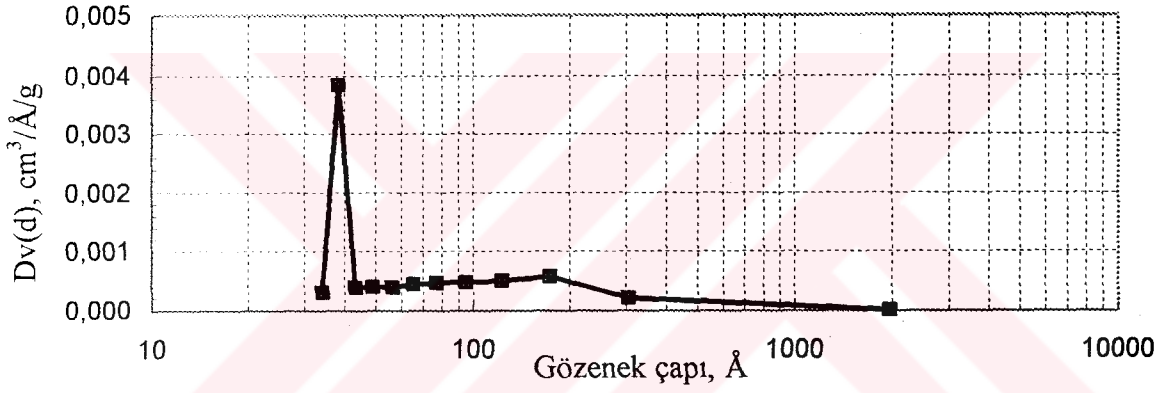
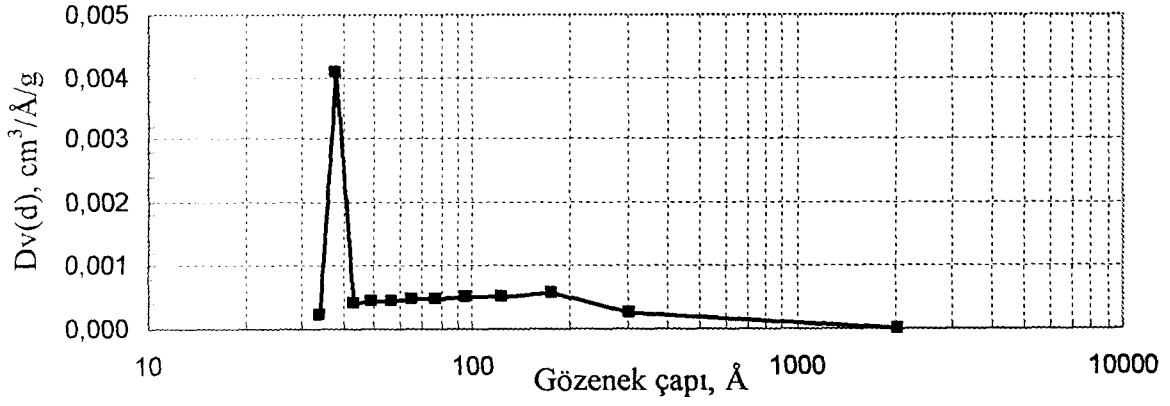
Şekil E.5. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen (A-300, B-500, C-700) Ag/Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M = 2,0), Ag-Al-SK(B/M2) BJH metod ortalama gözenek çapı grafikleri.



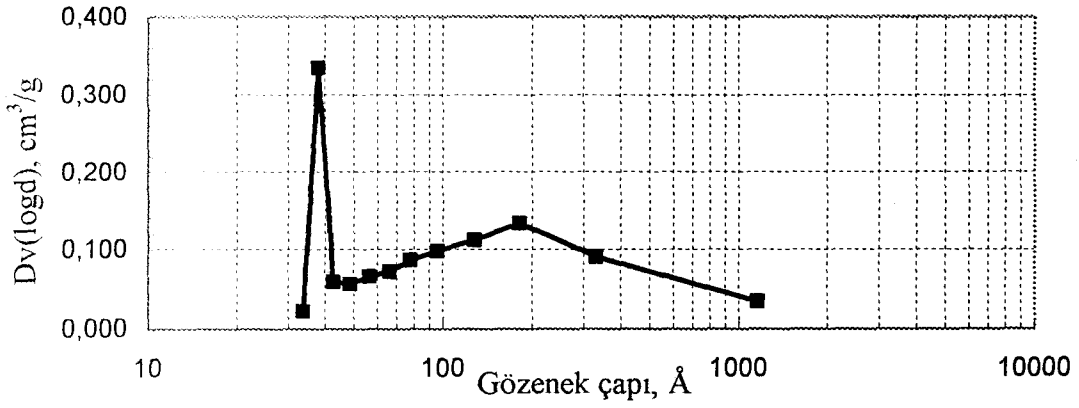
Şekil E.6. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen (A-300, B-500, C-700) Cu/Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M = 2,0), Cu-Al-SK(B/M2) BJH metod ortalama gözenek çapı grafikleri



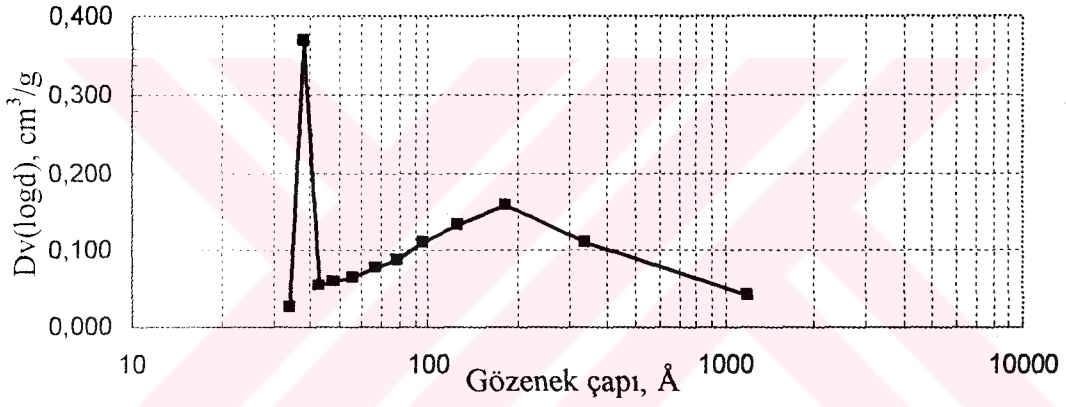
Şekil E.7. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen (A-300, B-500, C-700) Cu/Al-SK %5 sulu-sütunlandırılmış kil katalizörün, Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)SY BJH metod ortalama gözenek çapı grafikleri



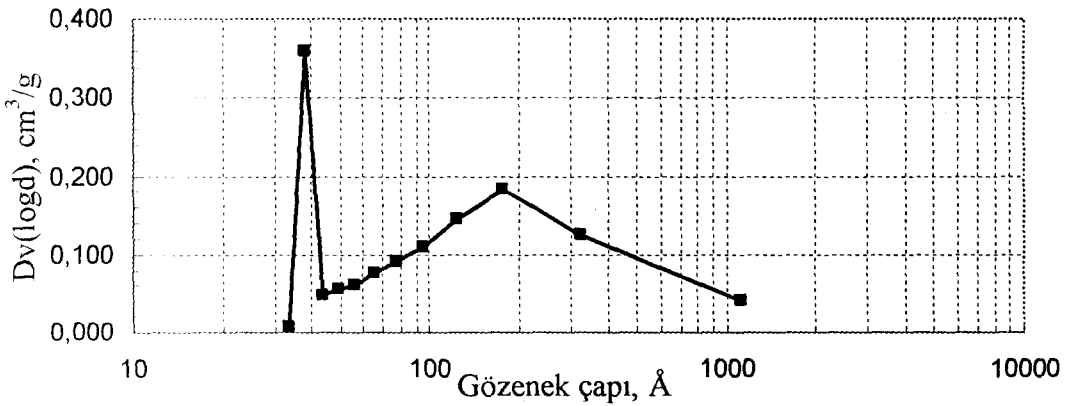
Şekil E.8. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen (A-300, B-500, C-700) Cu/Al-SK %5 kuru-sütunlandırılmış kil katalizörün, Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)KY BJH metod ortalama gözenek çapı grafikleri



(A)

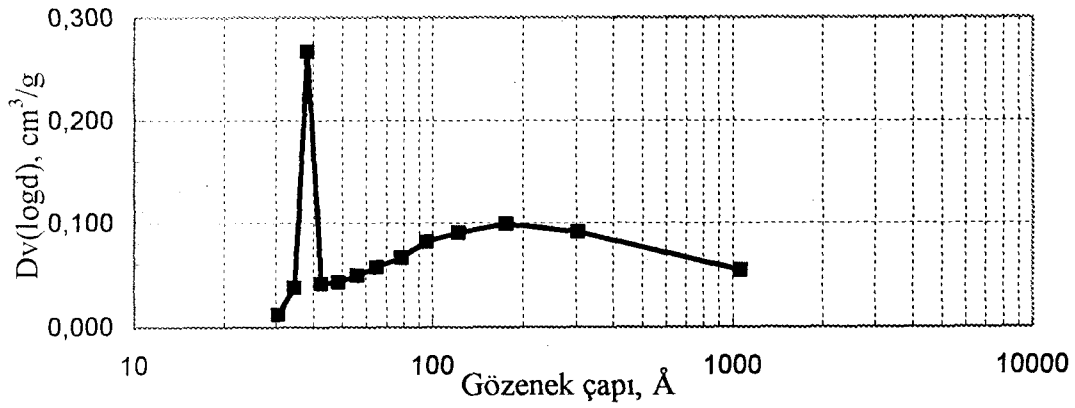


(B)

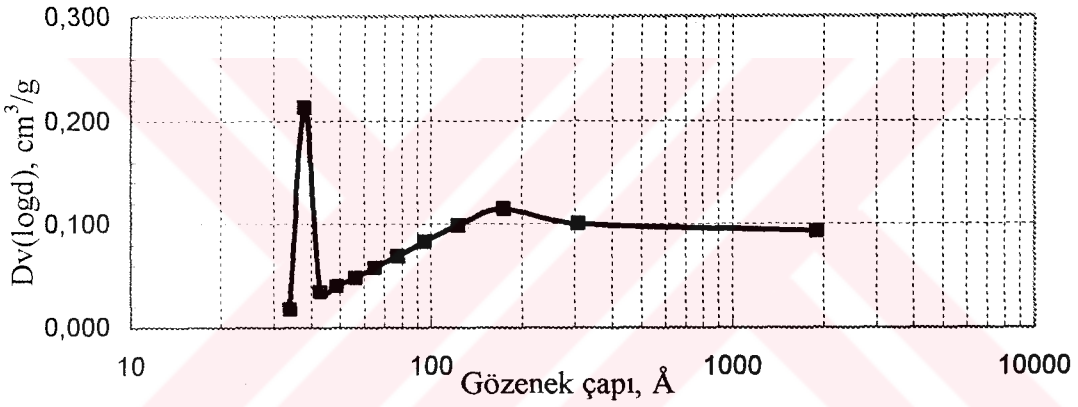


(C)

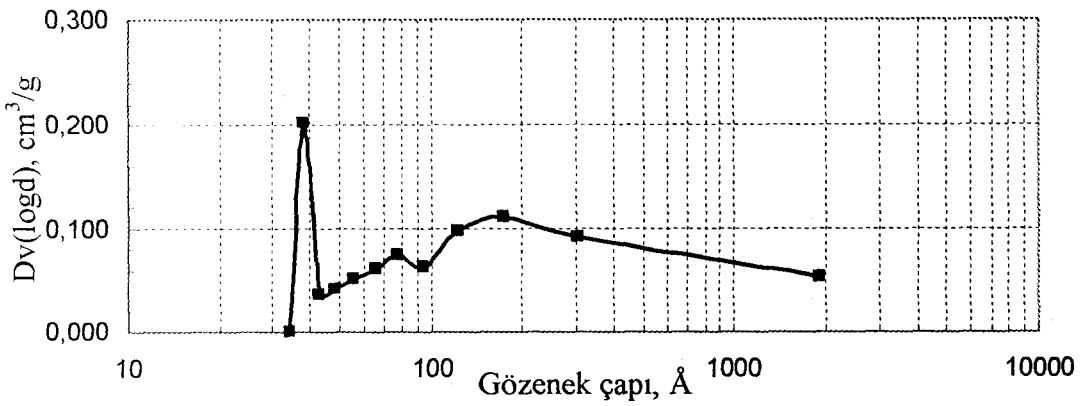
Şekil E.9. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen (A-300, B-500, C-700) Al-sütunlandırılmış kil katalizörün ($B/M = 2,0$), Al-SK($B/M2$) BJH metod ortalama gözenek çapı grafikleri



(A)

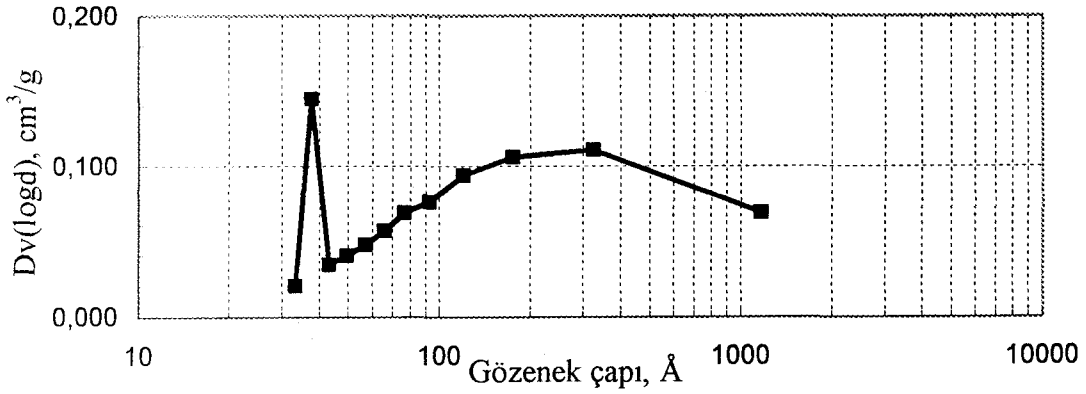


(B)

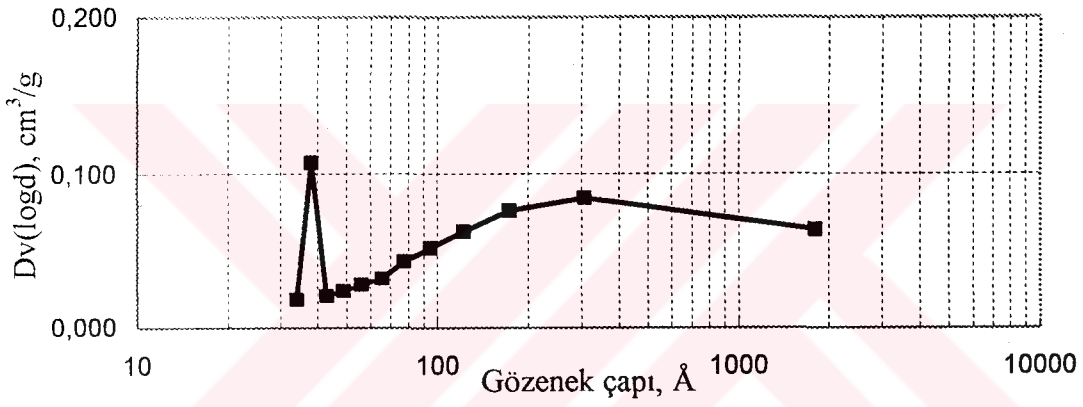


(C)

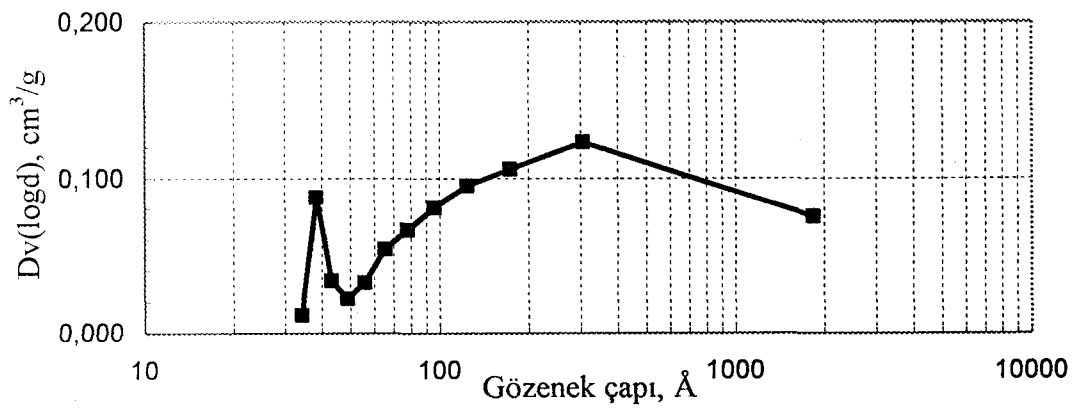
Şekil E.10. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen (A-300, B-500, C-700) Ag-Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M = 2,0) Ag-Al-SK(B/M2) BJH metod ortalama gözenek çapı grafikleri



(A)

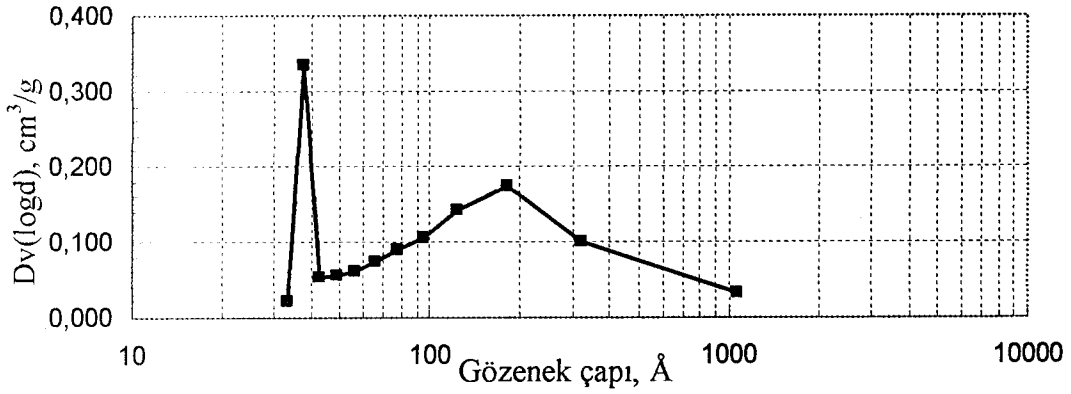


(B)

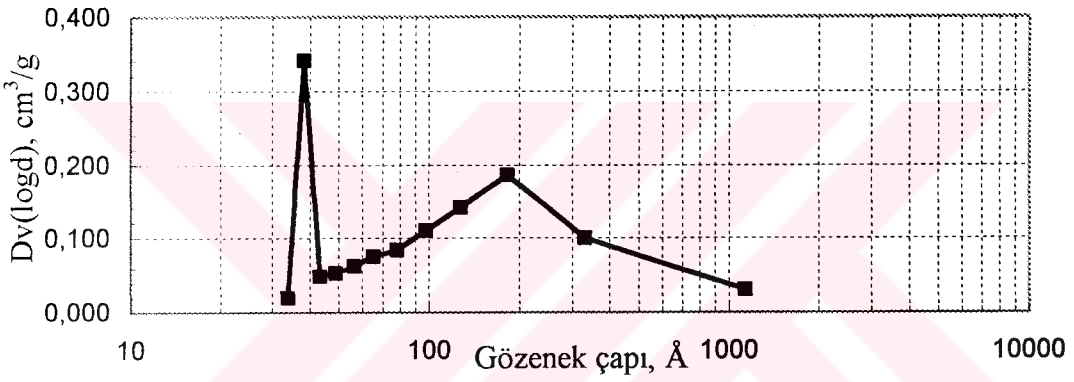


(C)

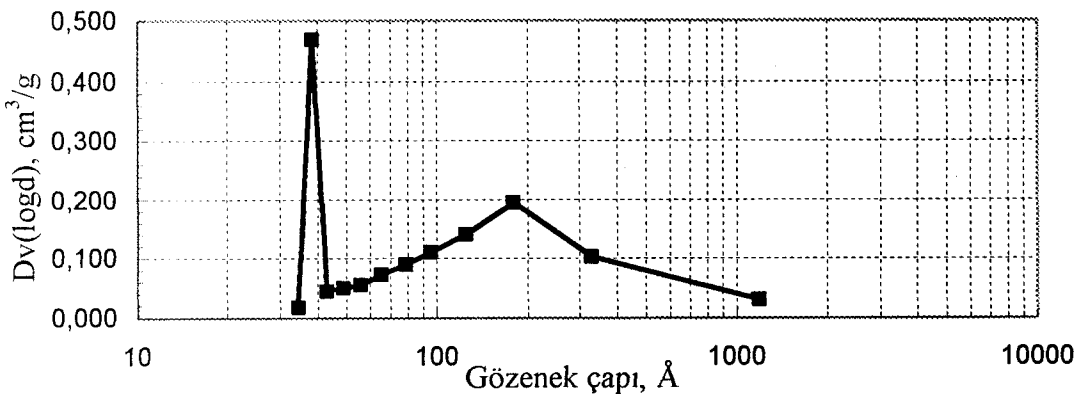
Şekil E.11. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen (A-300, B-500, C-700) Cu-Al-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M = 2,0) Cu-Al-SK(B/M2) BJH metod ortalama gözenek çapı grafikleri



(A)

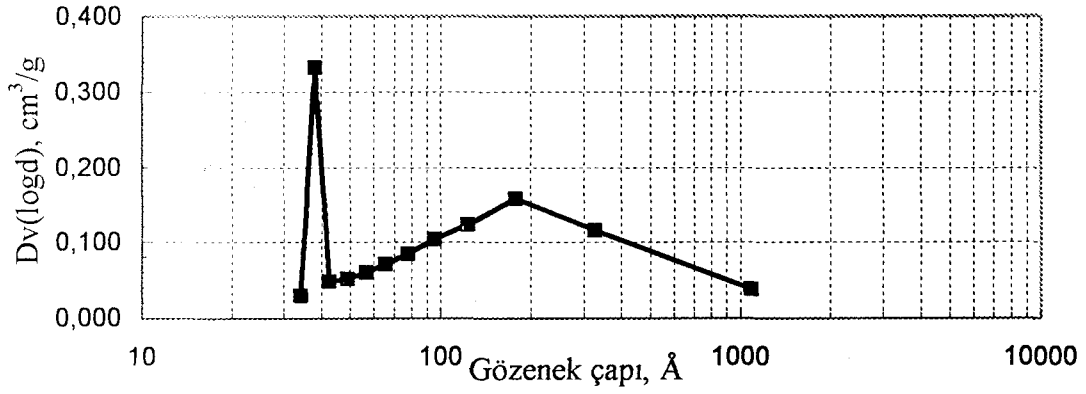


(B)

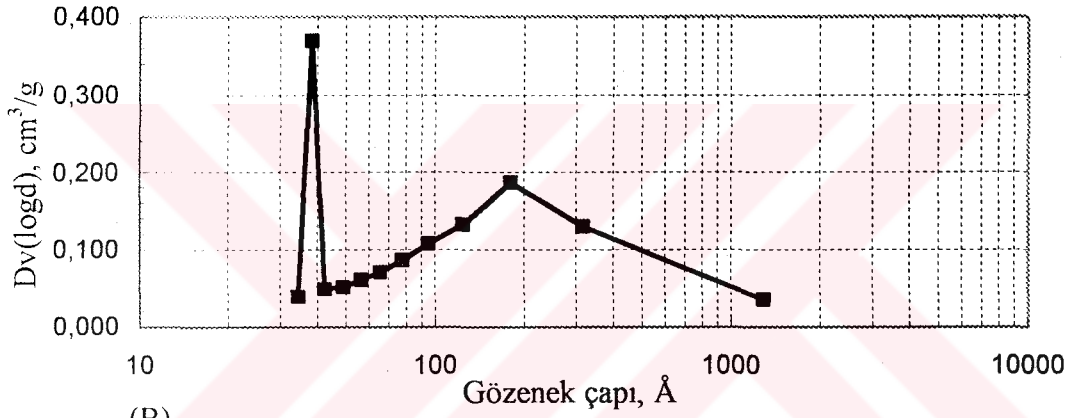


(C)

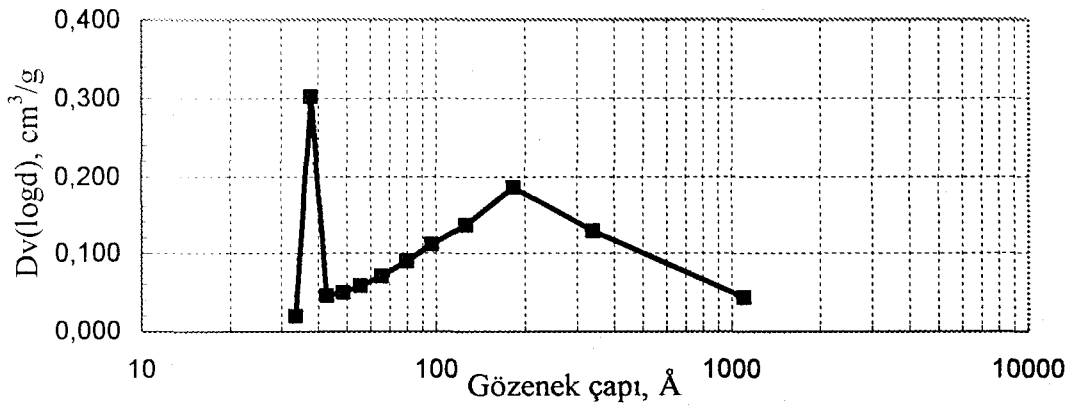
Şekil E.12. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen (A-300, B-500, C-700) Cu/Al-SK %10 sulu-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M = 2,0), Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)SY BJH metod ortalama gözenek çapı grafikleri



(A)



(B)



(C)

Şekil E.13. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen (A-300, B-500, C-700) Cu/Al-SK %10 kuru-sütunlandırılmış kil katalizörün (B/M=2,0), Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)KY BJH metod ortalama gözenek çapı grafikleri

c) Mikrogözenek boyut dağılımı, HK yöntemi

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

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = K \frac{N_s A_s + N_A A_A}{\sigma^4 (\ell - d)} \times \left[\frac{\sigma^4}{3 \left(\ell - \frac{d}{2} \right)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9 \left(\ell - \frac{d}{2} \right)^9} - \frac{\sigma^4}{3 \left(\frac{d}{2} \right)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9 \left(\frac{d}{2} \right)^9} \right] \quad [E3.27]$$

K = Avagadro sayısı

N_s = adsorbentin birim alanına düşen atom sayısı

$$A_s = \frac{6mc^2 \alpha_s \alpha_A}{\frac{\alpha_s}{x_s} + \frac{\alpha_A}{x_A}} \quad [E3.28]$$

A_s ve A_A Kirkwood-Muller denklemleri ile verilmiş dağılım sabitleridir (40).

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

N_A = adsorbanın birim alanına düşen molekül sayısı

m = elektron kütlesi

c = ışık hızı

α_s = adsorbentin polarizitesi

α_A = adsorbanın polarizitesi

x_s = adsorbentin manyetik etkilenebilirliği

x_A = adsorbanın manyetik etkilenebilirliği

$$A_A = \frac{3mc^2 \alpha_A x_A}{2} \quad [E3.29]$$

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

$$d = d_s + d_A \quad [E3.30]$$

d_s = adsorbent molekülün çapı

d_A = adsorban molekülünün çapı

ℓ = adsorbent sütunları arasındaki mesafe

$$\sigma = 0.858d/2 \quad [E3.31]$$

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

Çizelge E.9. 300°C de kalsine edilen Al-sütunlandırılmış kil B/M=2,0 için HK Metod ile gözenek boyut dağılımı

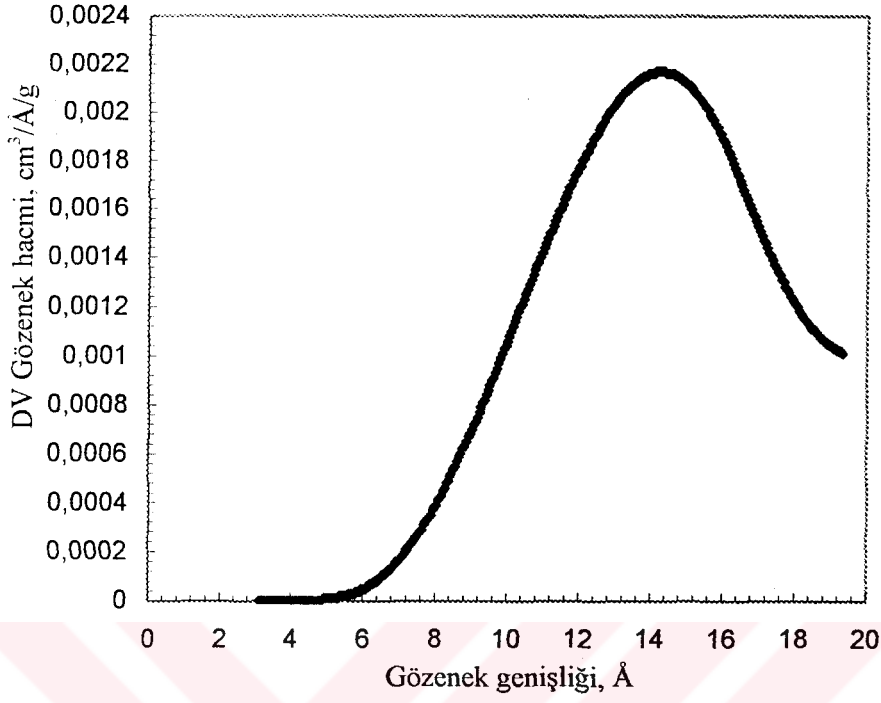
Gözenek genişliği [Å]	Dv(w) [cm ³ / Å/g]	Gözenek genişliği [Å]	Dv(w) [cm ³ / Å/g]	Gözenek genişliği [Å]	Dv(w) [cm ³ / Å/g]
3.125	0	8.575	0.00055	14.025	0.00216
3.175	0	8.625	0.00057	14.075	0.00216
3.225	0	8.675	0.00059	14.125	0.00217
3.275	0	8.725	0.0006	14.175	0.00217
3.325	0	8.775	0.00062	14.225	0.00217
3.375	0	8.825	0.00063	14.275	0.00217
3.425	0	8.875	0.00065	14.325	0.00217
3.475	0	8.925	0.00067	14.375	0.00217
3.525	0	8.975	0.00068	14.425	0.00216
3.575	0	9.025	0.0007	14.475	0.00216
3.625	0	9.075	0.00072	14.525	0.00216
3.675	0	9.125	0.00073	14.575	0.00216
3.725	0	9.175	0.00075	14.625	0.00216
3.775	0	9.225	0.00077	14.675	0.00215
3.825	0	9.275	0.00079	14.725	0.00215
3.875	0	9.325	0.00081	14.775	0.00214
3.925	0	9.375	0.00082	14.825	0.00214
3.975	0	9.425	0.00084	14.875	0.00213
4.025	0	9.475	0.00086	14.925	0.00213
4.075	0	9.525	0.00088	14.975	0.00212
4.125	0	9.575	0.0009	15.025	0.00211
4.175	0	9.625	0.00091	15.075	0.00211
4.225	0	9.675	0.00093	15.125	0.0021
4.275	0	9.725	0.00095	15.175	0.00209

Çizelge E.9. devam

4.325	0	9.775	0.00097	15.225	0.00208
4.375	0	9.825	0.00099	15.275	0.00207
4.425	0	9.875	0.00101	15.325	0.00206
4.475	0	9.925	0.00103	15.375	0.00205
4.525	0	9.975	0.00104	15.425	0.00204
4.575	0	10.025	0.00106	15.475	0.00203
4.625	0	10.075	0.00108	15.525	0.00202
4.675	0	10.125	0.0011	15.575	0.00201
4.725	0	10.175	0.00112	15.625	0.00199
4.775	0	10.225	0.00114	15.675	0.00198
4.825	0	10.275	0.00116	15.725	0.00197
4.875	0	10.325	0.00118	15.775	0.00195
4.925	0.00001	10.375	0.0012	15.825	0.00194
4.975	0.00001	10.425	0.00121	15.875	0.00192
5.025	0.00001	10.475	0.00123	15.925	0.00191
5.075	0.00001	10.525	0.00125	15.975	0.00189
5.125	0.00001	10.575	0.00127	16.025	0.00188
5.175	0.00001	10.625	0.00129	16.075	0.00186
5.225	0.00001	10.675	0.00131	16.125	0.00184
5.275	0.00001	10.725	0.00133	16.175	0.00183
5.325	0.00001	10.775	0.00135	16.225	0.00181
5.375	0.00002	10.825	0.00137	16.275	0.00179
5.425	0.00002	10.875	0.00138	16.325	0.00177
5.475	0.00002	10.925	0.0014	16.375	0.00175
5.525	0.00002	10.975	0.00142	16.425	0.00174
5.575	0.00002	11.025	0.00144	16.475	0.00172
5.625	0.00003	11.075	0.00146	16.525	0.0017
5.675	0.00003	11.125	0.00148	16.575	0.00168
5.725	0.00003	11.175	0.0015	16.625	0.00166
5.775	0.00003	11.225	0.00151	16.675	0.00164
5.825	0.00004	11.275	0.00153	16.725	0.00162
5.875	0.00004	11.325	0.00155	16.775	0.0016
5.925	0.00004	11.375	0.00157	16.825	0.00158
5.975	0.00005	11.425	0.00159	16.875	0.00157
6.025	0.00005	11.475	0.0016	16.925	0.00155
6.075	0.00005	11.525	0.00162	16.975	0.00153
6.125	0.00006	11.575	0.00164	17.025	0.00151
6.175	0.00006	11.625	0.00165	17.075	0.00149
6.225	0.00007	11.675	0.00167	17.125	0.00147
6.275	0.00007	11.725	0.00169	17.175	0.00146
6.325	0.00008	11.775	0.0017	17.225	0.00144
6.375	0.00008	11.825	0.00172	17.275	0.00142
6.425	0.00009	11.875	0.00174	17.325	0.00141
6.475	0.00009	11.925	0.00175	17.375	0.00139
6.525	0.0001	11.975	0.00177	17.425	0.00137
6.575	0.00011	12.025	0.00178	17.475	0.00136

Çizelge E.9. devam

6.625	0.00011	12.075	0.0018	17.525	0.00134
6.675	0.00012	12.125	0.00181	17.575	0.00133
6.725	0.00013	12.175	0.00183	17.625	0.00131
6.775	0.00013	12.225	0.00184	17.675	0.0013
6.825	0.00014	12.275	0.00186	17.725	0.00128
6.875	0.00015	12.325	0.00187	17.775	0.00127
6.925	0.00016	12.375	0.00189	17.825	0.00126
6.975	0.00016	12.425	0.0019	17.875	0.00124
7.025	0.00017	12.475	0.00191	17.925	0.00123
7.075	0.00018	12.525	0.00193	17.975	0.00122
7.125	0.00019	12.575	0.00194	18.025	0.00121
7.175	0.0002	12.625	0.00195	18.075	0.0012
7.225	0.00021	12.675	0.00196	18.125	0.00118
7.275	0.00022	12.725	0.00198	18.175	0.00117
7.325	0.00023	12.775	0.00199	18.225	0.00116
7.375	0.00024	12.825	0.002	18.275	0.00115
7.425	0.00025	12.875	0.00201	18.325	0.00114
7.475	0.00026	12.925	0.00202	18.375	0.00113
7.525	0.00027	12.975	0.00203	18.425	0.00112
7.575	0.00028	13.025	0.00204	18.475	0.00111
7.625	0.00029	13.075	0.00205	18.525	0.00111
7.675	0.00031	13.125	0.00206	18.575	0.0011
7.725	0.00032	13.175	0.00207	18.625	0.00109
7.775	0.00033	13.225	0.00208	18.675	0.00108
7.825	0.00034	13.275	0.00209	18.725	0.00107
7.875	0.00035	13.325	0.00209	18.775	0.00107
7.925	0.00037	13.375	0.0021	18.825	0.00106
7.975	0.00038	13.425	0.00211	18.875	0.00105
8.025	0.00039	13.475	0.00211	18.925	0.00105
8.075	0.00041	13.525	0.00212	18.975	0.00104
8.125	0.00042	13.575	0.00213	19.025	0.00104
8.175	0.00043	13.625	0.00213	19.075	0.00103
8.225	0.00045	13.675	0.00214	19.125	0.00103
8.275	0.00046	13.725	0.00214	19.175	0.00102
8.325	0.00048	13.775	0.00215	19.225	0.00102
8.375	0.00049	13.825	0.00215	19.275	0.00102
8.425	0.00051	13.875	0.00215	19.325	0.00101
8.475	0.00052	13.925	0.00216		
8.525	0.00054	13.975	0.00216		



Şekil E. 14. HK metod ile gözenek dağılım grafiği

300⁰C de kalsine edilen Al-sütunlandırılmış kil B/M=2,0 için

HK Metod ile ortalama mikrogözenek çapı =14,3 Å

t-Metod ile mikrogözenek hacim hesaplamaları

Çalışmada kullanılan kil numunelerinin ve ürünlerin toplam yüzey alanları ve mikrogözenek hacimleri, “Quantachrome Autosorp 1 C” cihazı yardımıyla elde edilen azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermelerinden hesaplanmıştır. Azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermelerinin oluşturulmasında, ölçüm için azot ve helyum gazları kullanılmıştır. Azot tutulan gaz, helyum ise inert bir gaz olarak tutulan gazı taşıyıcı özellik gösterir.

Tutulan azot hacmini, gözeneklerde bulunan sıvı azot hacmine dönüştürmek için,

$$V_{sıvı} = \text{gözenek hacmi} = nV_m = ((P_a V_{ads})/RT) * V_m \quad [E3.6]$$

P_a = ortam basıncı

V_m = sıvı adsorbatın molar hacmi; azot için $34,7 \text{ cm}^3$

R = gaz sabiti; $82.1 \text{ ml atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

T = ortam sıcaklığı, K

$V_{sıvı}$ numunenin bütün yüzey alanı içindeki gözeneklerin içindeki hacimdir. Gözenek şeklini belirleyebilmek için, adsorbsiyon ve desorbsiyon izotermelerinin oluşturduğu histeresis diagramı incelemek gerekmektedir.

Adsorbsiyon düz bir yüzeyde olursa, adsorblanmış tabakanın kalınlığı kısmi basıncın fonksiyonudur. Statik ortalama kalınlık aşağıdaki de Boer eşitliği kullanılarak hesaplanabilir (14).

$$t (\text{\AA}) = \left[\frac{13,99}{\log(P_0 / P) + 0,034} \right]^{1/2} \quad [E3.11]$$

Gözenek şekli statik film kalınlığını etkileyeceği için, silindirik ya da bıçak sırtı şeklindeki gözeneklerle, düz yüzeye sahip gözeneklerin kalınlıkları aynı olmaz. Silindirik gözenekler içeren katı, düz yüzeye sahip gözenekli katıya göre daha fazla adsorblanan gaz tutabilir. $t_{silindirik} > t_{düz}$. (51)

Bıçak sırtı şeklindeki gözenekler için, adsorbsiyon basınç arttıkça gözenegin iki yüzeyi üzerinde gerçekleşir. Basınç belli bir değere yaklaştıkça, iki karşılıklı duvarın adsorblanan tabakaları birbiriyle karşılaşır. Bu şekildeki gözenekli katıların kalınlıkları düz yüzeye sahip gözenekli katılarınkinden daha az olur, $t_{\text{bıçak sırtı}} < t_{\text{düz}}$.

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

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

$$V/V_m = t/\sigma \text{ ya da } V_m = \sigma (V/t) \quad [E3.32]$$

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

$$A = V_m a_m N_A \quad [E3.33]$$

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

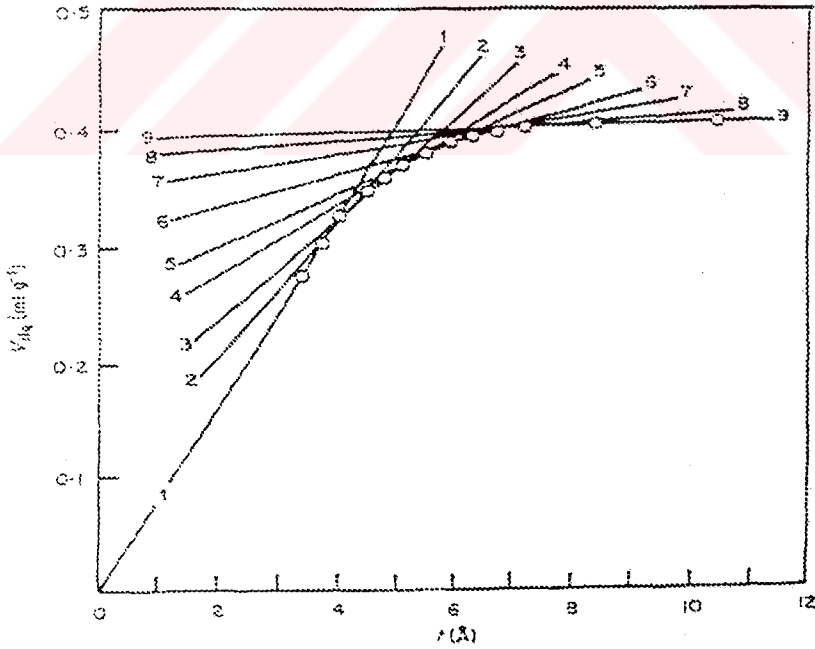
Adsorblanan gaz olarak azot kullanıldığında, $\sigma = 0.354$ nm, $a_m = 0.162$ nm²/molekül.

t-grafiginin kullanımıyla ilgili işlem şu şekilde verilmiştir (52).

1. Adsorblanan miktara karşılık indirgenmiş basıncın denge verisi kullanılarak statik kalınlık oluşturulur. Statik kalınlık Wheeler, de Boer, Halsey denklemleri kullanılarak hesaplanmış, çizilen V-t grafiginden mikrogözenek hacim hesaplamaları için de Boer denkleminin (azot adsorbsiyon izotermine şekil olarak benzediği için) uygun olduğuna karar verilmiştir. Metin içindeki t değerleri de Boer denklemini kullanılarak hesaplanmıştır.

$$t (\text{\AA}) = [13,99/((\log P_0/P)+0,034)]^{1/2} \quad (58)$$

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



Şekil E.15. Şekil V-t eğrisi (52)

300⁰C de kalsine edilen B/M=2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil numunesinin sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon verisi ve De Boer, Halsey ve Wheeler denklemleri ile hesaplanmış t kalınlıkları aşağıdaki Çizelge E.10'da verilmiştir.

Çizelge E.10. 300⁰C de kalsine edilen B/M=2,0 olan Al-sütunlandırılmış kil numunesinin sıvı azot sıcaklığında azot adsorbsiyon verisi

	Adsorblanan hacim	De Boer kalınlık, t	Halsey kalınlık, t	Wheeler kalınlık, t
P/P ₀	[cm ³ /g] STP	Å	Å	Å
0,99	177,402	19,06	27,74	210,90
0,94	142,635	15,16	15,30	35,43
0,89	128,865	12,86	12,39	18,81
0,85	122,334	11,57	11,09	13,49
0,80	117,697	10,39	10,02	9,95
0,74	114,734	9,21	9,03	7,28
0,71	113,191	8,75	8,65	6,40
0,65	110,972	7,99	8,04	5,14
0,60	109,603	7,39	7,57	4,28
0,55	108,327	6,90	7,19	3,67
0,50	107,091	6,45	6,83	3,15
0,45	105,874	6,06	6,52	2,75
0,40	104,659	5,66	6,20	2,36

$$P/P_0 = 0,99$$

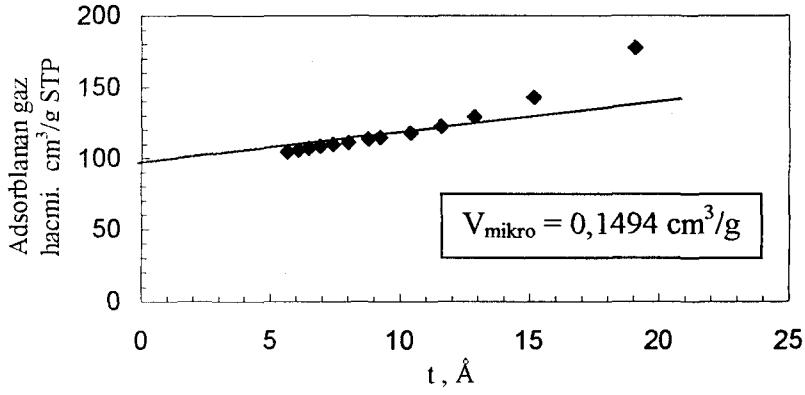
$$\text{Adsorblanan hacim} = 177,402 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\text{De Boer kalınlık, } t = \left[\frac{13,99}{\log(P_0 / P) + 0,034} \right]^{1/2} = 19,06 \text{ Å}$$

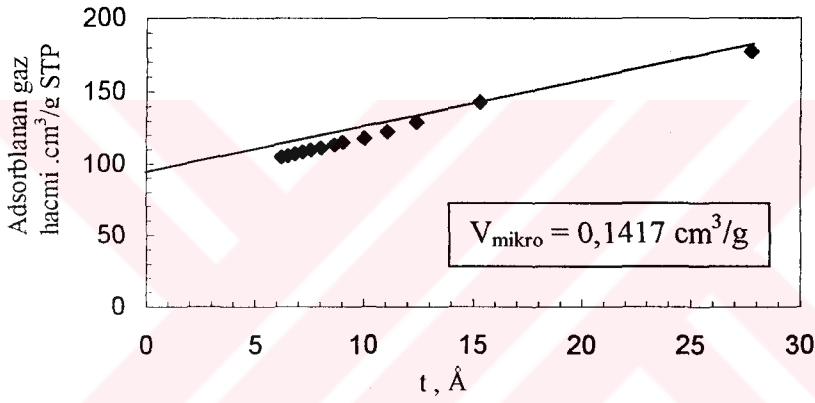
$$\text{Halsey kalınlık, } t = 3,54 \times \left[\frac{5}{2,303 \log(P_0 / P)} \right]^{1/3} = 27,74 \text{ Å}$$

$$\text{Wheeler kalınlık, } t = 0,952 \times \left[\frac{1}{\log(P_0 / P)} \right] = 210,9 \text{ Å}$$

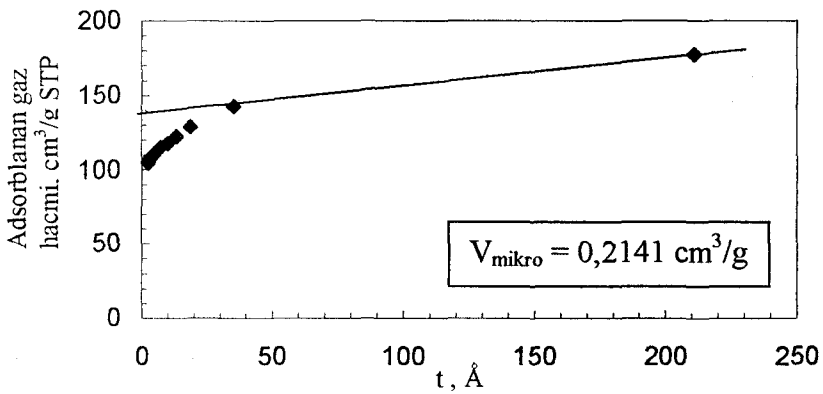
Şekil E.16'da farklı denklemlerle hesaplanmış t kalınlıkları ile V-t grafikleri oluşturulmuş ve doğrusal bölgenin eğiminden 300⁰C de kalsine edilmiş B/M oranı 2,0 olan Al-SK örneği için mikrogözenek hacimler elde edilmiştir.



(A)



(B)



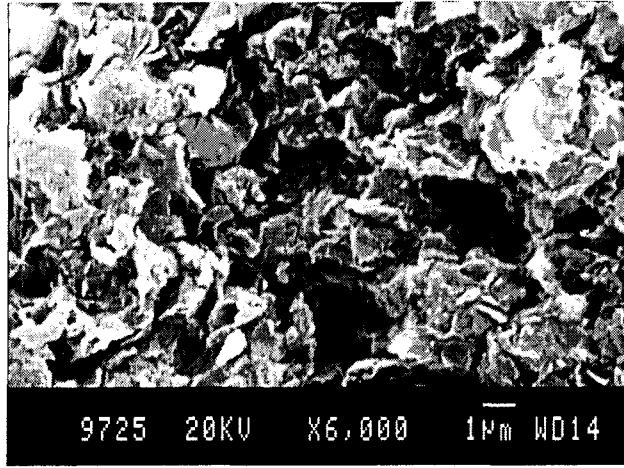
(C)

Şekil E.16. A) de Boer B) Halsey C) Wheeler denklemi ile elde edilen t kalınlığına göre V - t grafiği

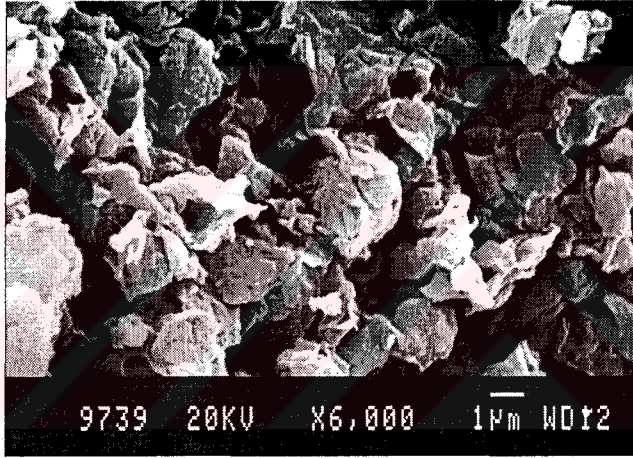
EK-4**TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM)**

Taramalı elektron mikroskobu yüksek enerjili elektronların odaklanmış ışını kullanarak numune yüzeyi boyunca tarama yapar. Numune ile ışının etkileşimi sonucunda numunenin etrafında ve yüzeyinde çok fazla miktarda sinyaller oluşur. Bu etkileşimler ikincil elektron olarak adlandırılan düşük enerjili elektronları da kapsamaktadır. İkincil elektronların düşük enerjileri, onların SEM tarafından kolayca tutulmasını sağlar ve pozitif yüklü detektör sistemi tarafından çekilerek alınırlar. Elektronun sinyali, katot ışın tüpü üzerinde elektronik sinyal olarak dönüştürülür. Işının taraması ile katod ışın tüpünün (CRT) taraması, senkronize olarak çalışır. Bu şekilde numune üzerindeki noktalarla, CRT üzerindeki noktalar arasında bire-bir ilişki ortaya çıkar. Yüzeyden emilen elektronlar, numune tarafından kısmen bloke edilir ve bu şekildeki yüzeyin görüntüsü, detektöre bakan yüzeyinkinden daha karanlık olarak görünür.

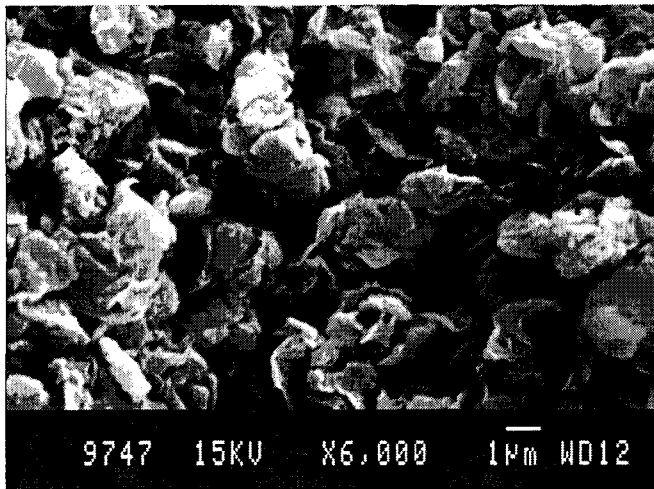
Taramalı elektron mikroskobunun keşfinden bu güne kadar, resolution 7nm ye kadar yükselebilmiş, çok düşük ve yüksek büyütmelerde, derinliği fazla olan görüntüler elde etmek mümkün olabilmektedir (59). Şekil E.17-26'da sütunlandırılmış kil örneklerinin 6000 ve 2000 büyütmelerdeki elektron mikroskobu fotoğrafları verilmiştir.



(A)

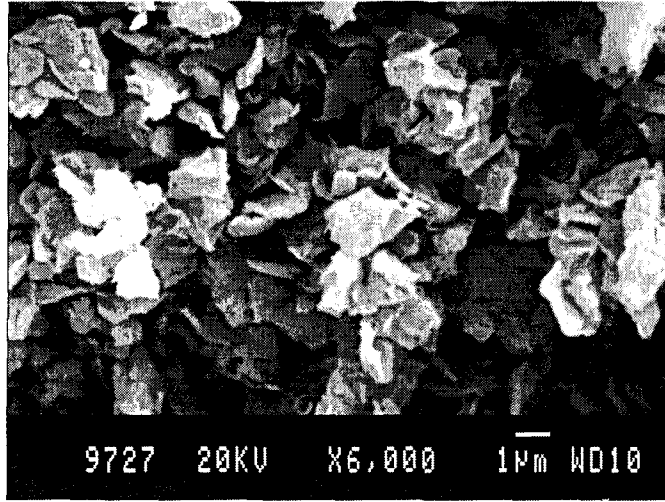


(B)

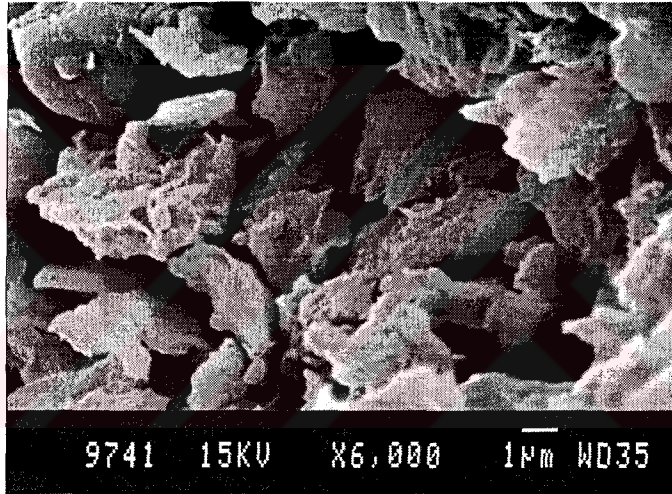


(C)

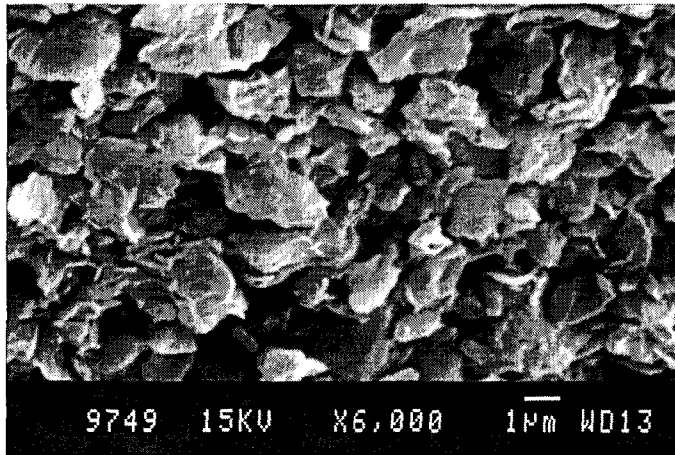
Şekil E.17. Al-sütunlandırılmış kil örneklerinin (B/M=2,5), Al-SK(B/M2,5) SEM fotoğrafları A) 300 B) 500 C) 700°C de kalsine edilmiş



(A)

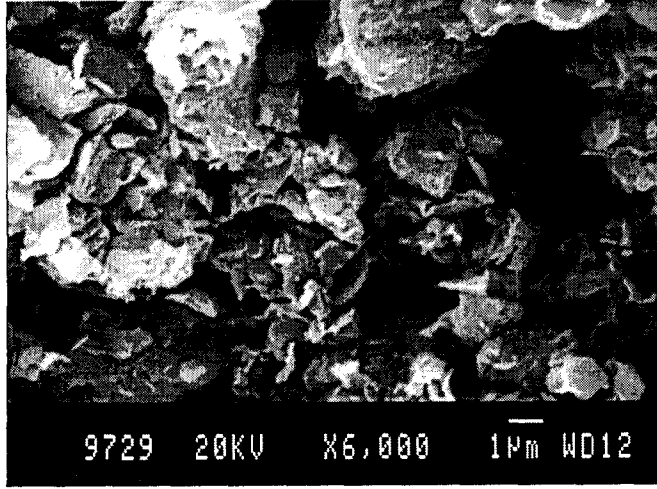


(B)

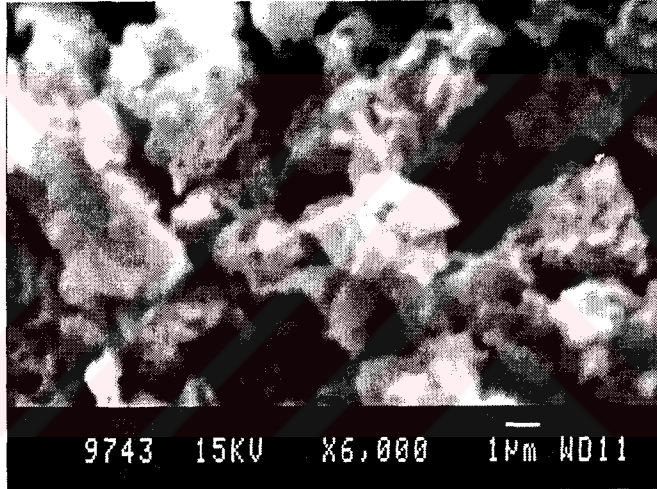


(C)

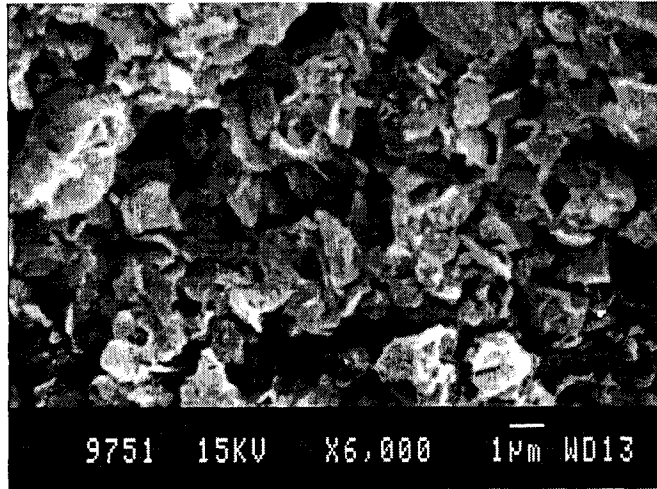
Şekil E.18. Ag-Al-sütunlandırılmış kil örneklerinin (B/M=2,5), Ag-Al-SK(B/M2,5) SEM Fotoğrafları A)300 B) 500 C) 700⁰C de kalsine edilmiş



(A)

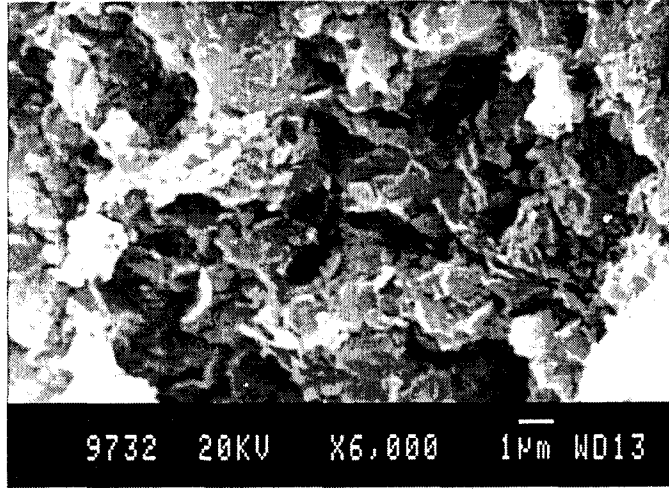


(B)

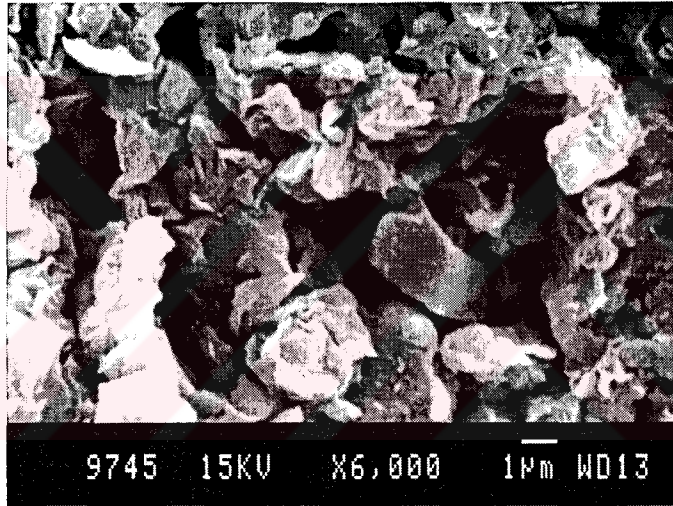


(C)

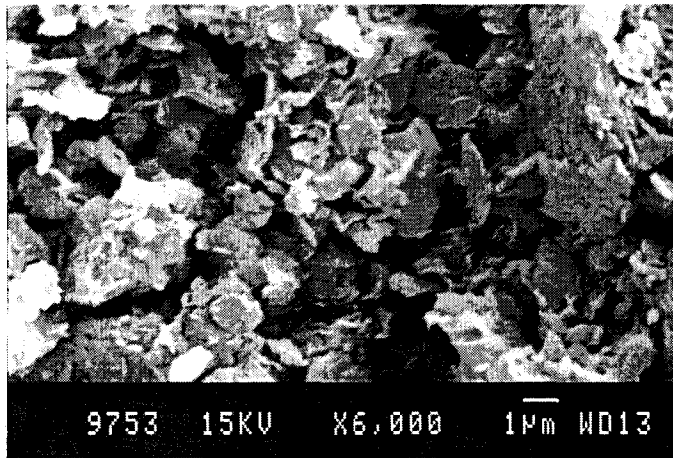
Şekil E.19. Cu-Al-sütunlandırılmış kil örneklerinin (B/M=2,5), Cu-Al-SK(B/M2,5) SEM fotoğrafları A)300 B) 500 C) 700°C de kalsine edilmiş



(A)

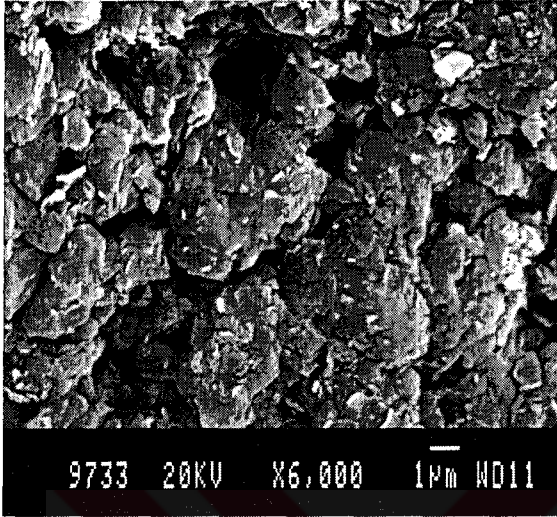
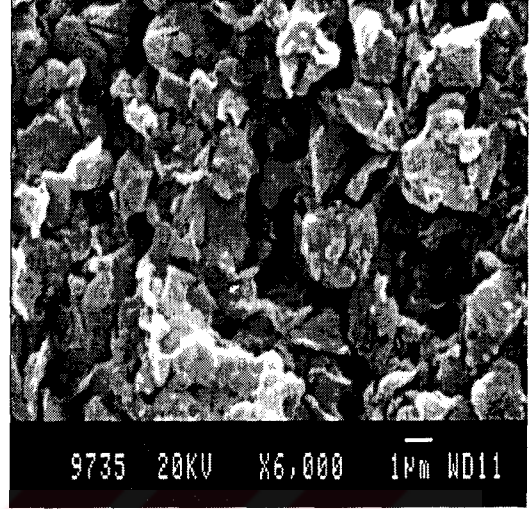
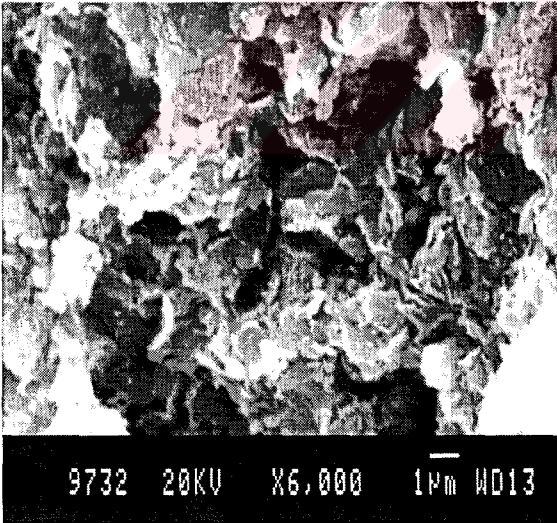
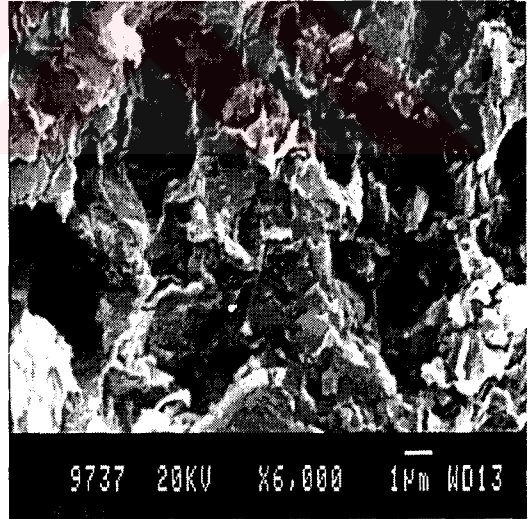


(B)

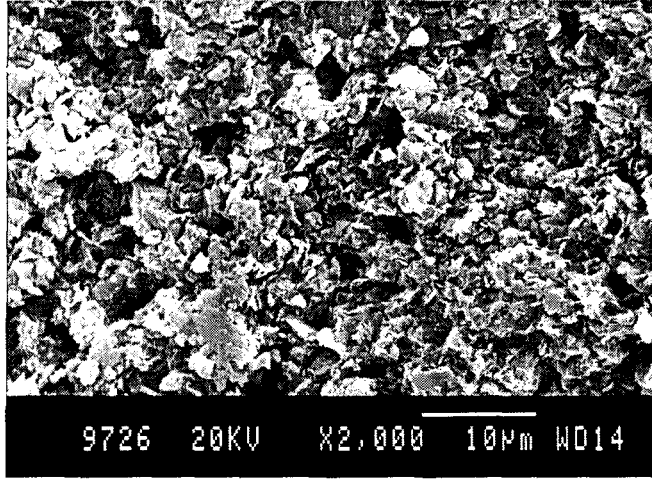


(C)

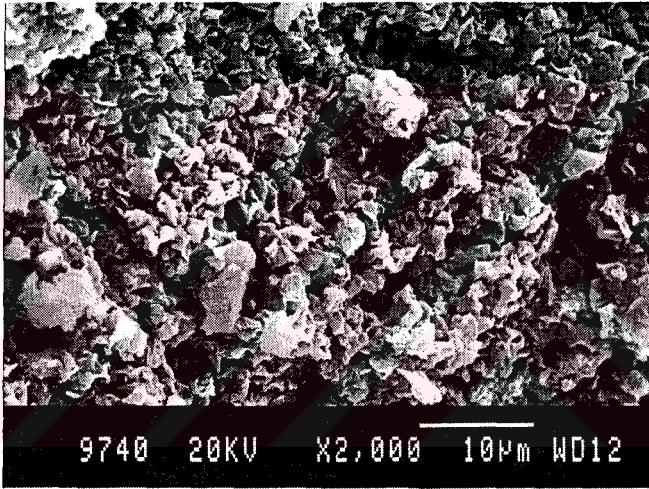
Şekil E.20. Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örneklerinin, Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)KY SEM fotoğrafları A)300 B) 500 C) 700°C de kalsine edilmiş

A) Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)SYB) Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)SYC) Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)KYD) Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)KY

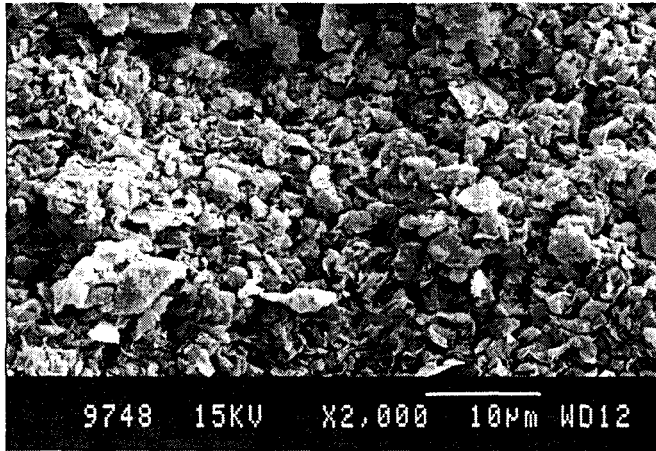
Şekil E.21. 300⁰C de kalsine edilen Cu/Al-karışık sütunlandırılmış kil örneklerinin SEM Fotoğrafları



(A)

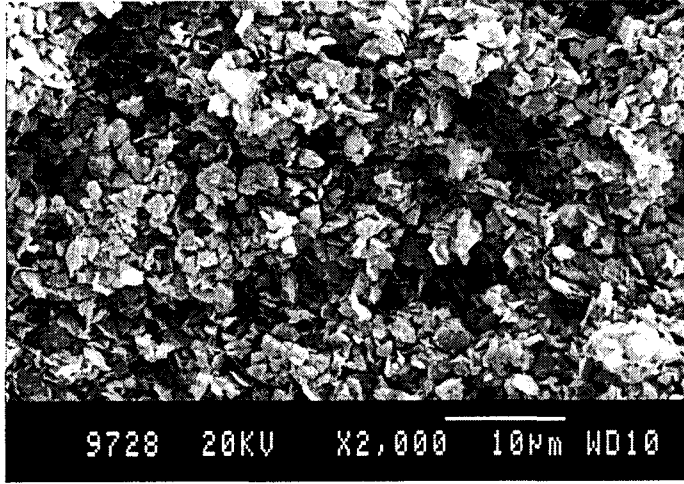


(B)

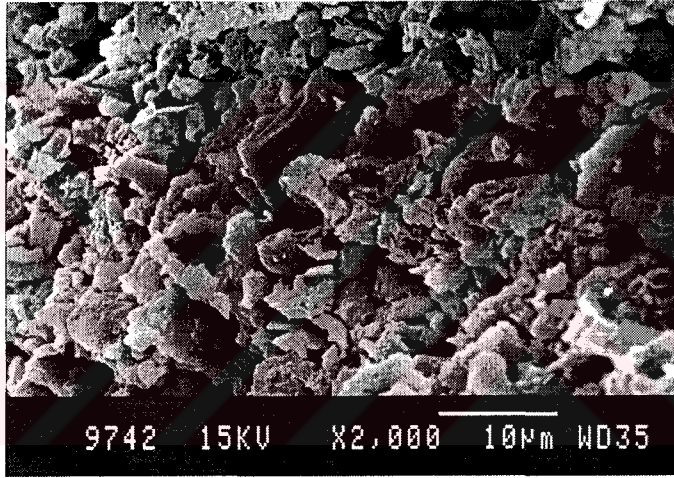


(C)

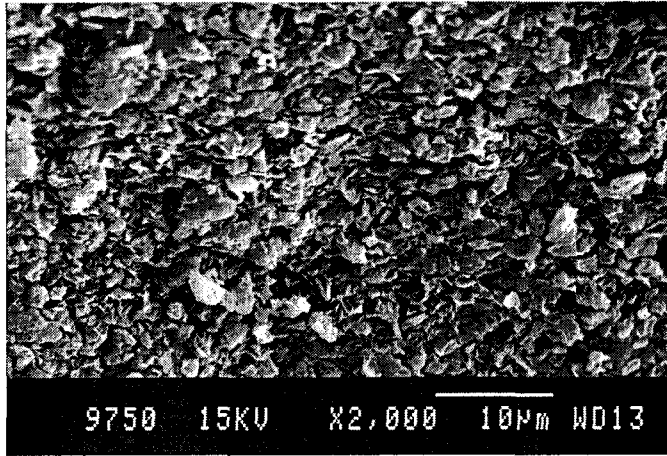
Şekil E.22. Al-sütunlandırılmış kil örneklerinin (B/M=2,5), Al-SK(B/M2,5) SEM fotoğrafları A)300 B) 500 C) 700°C de kalsine edilmiş



(A)

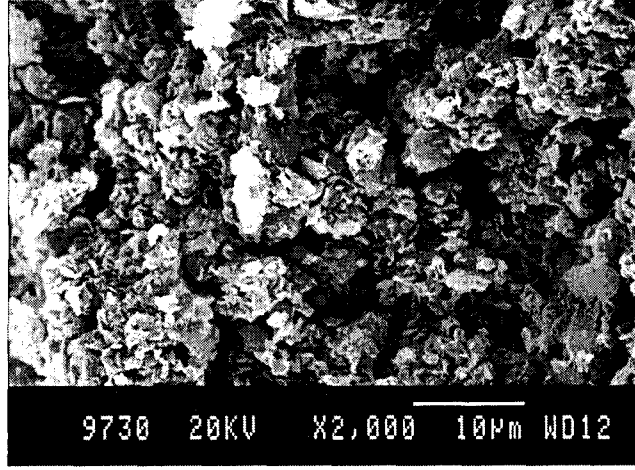


(B)

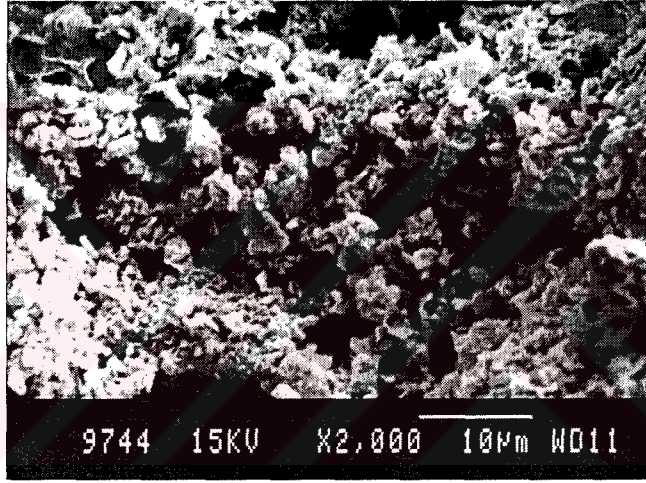


(C)

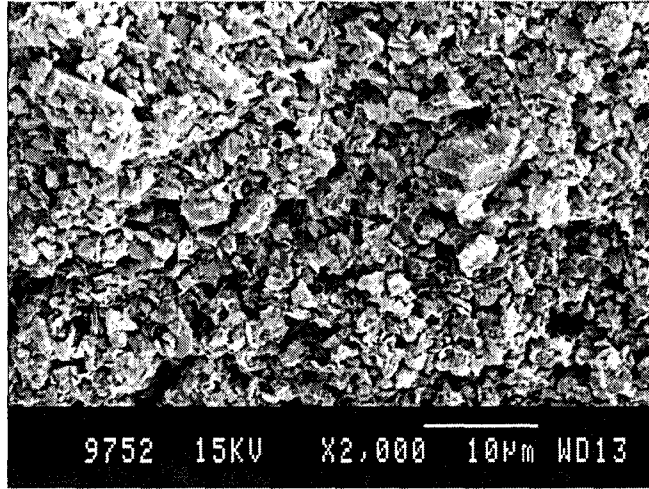
Şekil E.23. Ag-Al-sütunlandırılmış kil örneklerinin (B/M=2,5), Ag-Al-SK(B/M2,5) SEM fotoğrafları A)300 B) 500 C) 700°C de kalsine edilmiş



(A)

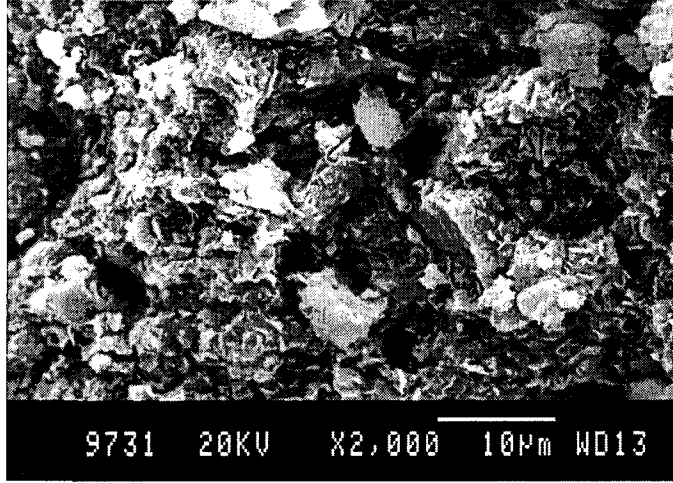


(B)

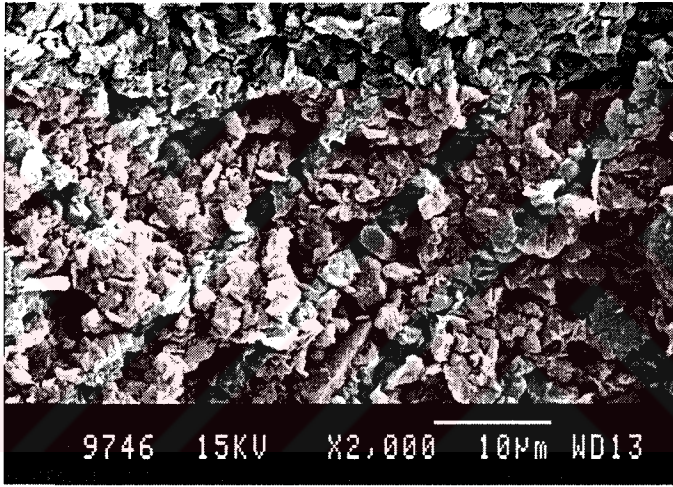


(C)

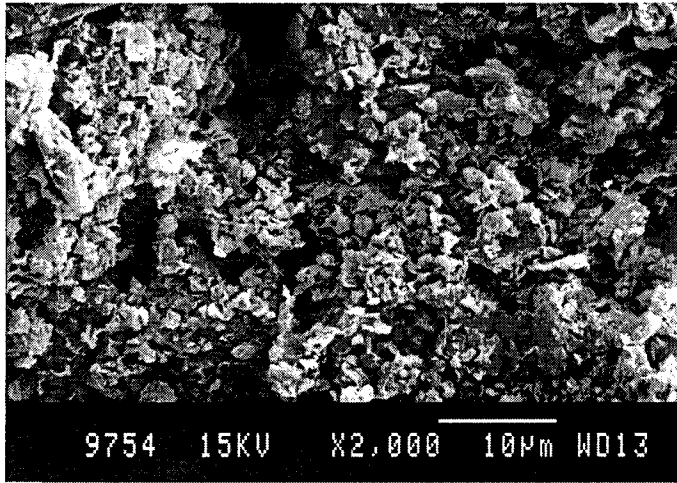
Şekil E.24. Cu-Al-sütunlandırılmış kil örneklerinin (B/M=2,5), Cu-Al-SK(B/M2,5) SEM fotoğrafları A)300 B) 500 C) 700°C de kalsine edilmiş



(A)

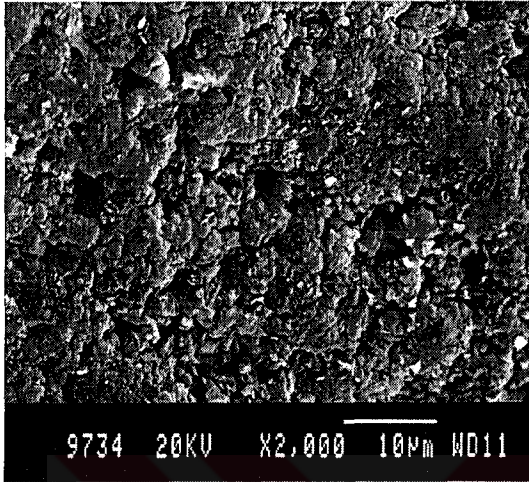
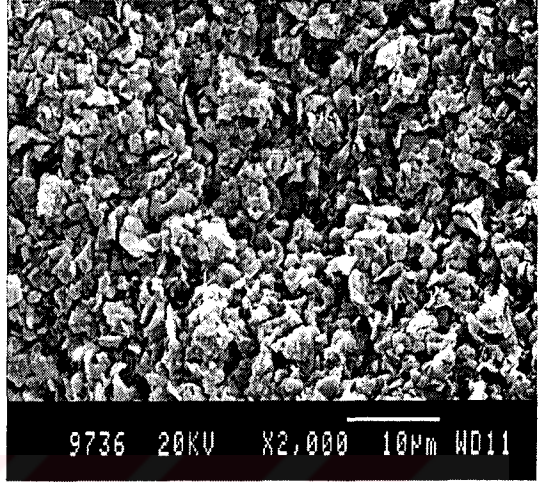
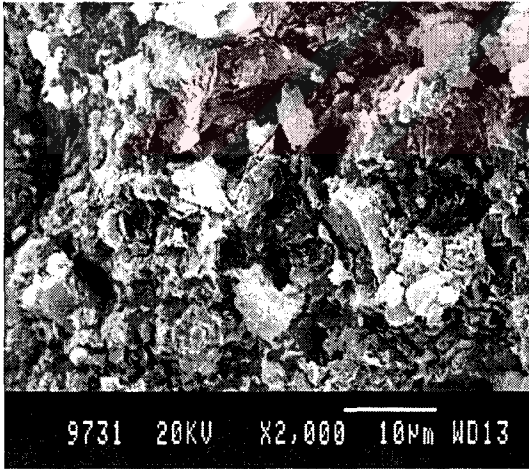
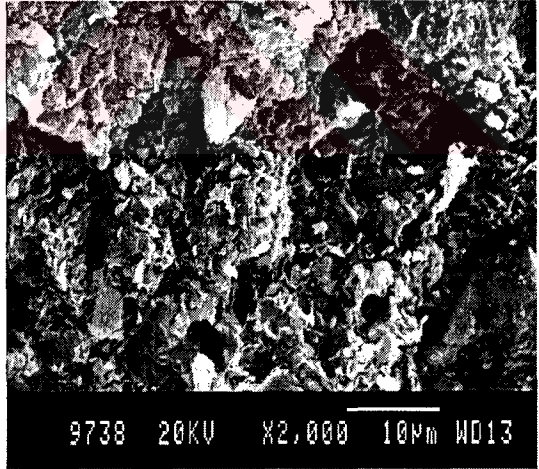


(B)



(C)

Şekil E.25. Cu/Al-sütunlandırılmış kil örneklerinin, Cu/Al-SK(B/M₂)(AY10)SY SEM fotoğrafları A)300 B) 500 C) 700⁰C de kalsine edilmiş

A) Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)SYB) Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)SYC) Cu/Al-SK(B/M2)(AY10)KYD) Cu/Al-SK(B/M2)(AY5)KY

Şekil E.26. 300⁰C de kalsine edilen Cu/Al-sütunlandırılmış kil örneklerinin SEM fotoğrafları

EK-5

SICAKLIK PROGRAMLI İNDİRGEME
(Temperature Programmed Reduction, TPR) DENEYLERİ

Katalizörler, gazlarla olan etkileşimleriyle karakterize edilirler. Düşük sıcaklıklarda, reaktif olmayan gazlar (azot, argon, karbondioksit, kripton gibi) yüzeye fiziksel adsorbsiyonla tutunurlar. Reaktif gazlar (karbonmonoksit, hidrojen gibi), numune tarafından çok daha kuvvetli olarak tutularak adsorbe edilirler. Bu şekildeki kimyasal adsorbsiyon kemisorpsiyon olarak da adlandırılır, katının yüzey atomları ve gaz molekülleri arasındaki kimyasal bağ oluşumuna dayanır. Gaz moleküllerinin parçalanması da (atomlarına ayrışma gibi) kemisorpsiyondur. Kemisorpsiyon çalışmaları, katalizörün aktif yüzey alan değerini elde etmek için kullanılabilir (toplam BET yüzey alanından farklı olarak, aktif+aktif olmayan). Kemisorpsiyon ile toz numunenin yüzeyi üzerindeki aktif merkezlerin sayısını belirlemek, adsorblanmış gaz miktarının basitçe ölçümüyle mümkündür. Kemisorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmeden önce, numune indirgeyici gaz akışı altında (hidrojen gibi) ısıtılarak aktif hale getirilmelidir. Bu şekilde, metal yüzeyi, analiz gazıyla reaksiyon için hazır hale getirilmiş olur.

Sıcaklık Programlı İndirgeme ya da Reaksiyon (TPR), indirgenme miktarının sıcaklığın fonksiyonu olarak monitörde gözlemlendiği basit bir deneydir. Metal oksitin indirgenme hızı, sıcaklığın fonksiyonudur. Maksimum indirgenme hızının gözlemlendiği sıcaklık, metal oksitin, metal ve destek malzemeyle olan etkileşiminin getirdiği bir özelliktir. Dedektör, sıcaklık doğrusal olarak arttırıldığında, karakteristik indirgenme profilini kaydedebilir. İndirgeme gazı örneğin hidrojen, sabit ısıtma hızında (B), numune üzerine gönderildiğinde, Chembet 3000 cihazının katarometre sinyal integrasyonu, harcanan hidrojen miktarını verir. Piki maksimum sıcaklığı (T), artan ısıtma hızıyla artış gösterir. $\ln(B/T^2)$ ye karşılık $1/T$ nin grafiği, eğimi $-E_a/R$ olan doğruyu verir. Burada R, gaz sabiti, E_a , indirgenme prosesi için aktivasyon

enerjisidir.

Kemisorpsiyon çalışması süresince önceden adsorblanan gazlar, sıcaklığın yeterince yüksek değerlere çıkmasıyla, katalizörün yüzeyindeki gaz moleküllerini ya da atomları tutan kimyasal bağların kopması sonucu desorblanabilirler. Bu şekilde olan deney Sıcaklık Programlı Desorbsiyon (TPD) olarak adlandırılır. Numune, sabit sıcaklıkta (normalde çevre sıcaklığına yakın değerlerde) herhangi bir reaktif gazla doyurulur. Daha önce adsorblanan maddelerin desorblanabilmesi için, doğrusal artan ısıtma hızı ve inert gaz akışı sisteme verilir. $\ln (B/T^2)$ ye karşılık $1/T$ grafiği ya da $\ln (Nd)$ ile (Nd , maksimum desorblama hızı yada pik yüksekliği) $1/T$ grafiği, eğimi $-E_d/R$ olan doğruyu verir. Burada E_d , desorbsiyon prosesi ya da bağ direnci ile ilgili aktivasyon enerjisidir. Örneğin NH_3 ün desorbsiyonu ile, yüzeydeki asit bölgeleri ile ilgili bilgi almak mümkün olabilir.

EK-6

SABİT SICAKLIK AMONYAK ADSORBSİYON İZOTERMLERİ

Üretilen katalizörlerin amonyak adsorbsiyon grafiklerini elde edebilmek için “Quantachrome Autosorp 1C” cihazı kullanılmıştır. Kimyasal olarak adsorblanan gazın tek tabakasının oluşması için (V_m) gerekli adsorblanan gaz miktarı cihaz tarafından ölçülmektedir. Kimyasal olarak adsorblanacak amonyak gazı analiz süresince sabit sıcaklıkta cihaz tarafından numuneye gönderilip, dengedeki basınç değerlerine karşılık adsorblanan hacimlerin oluşturduğu izotermeler elde edilmiştir. Elde edilen ilk izoterm, hem kimyasal adsorbsiyon hem de fiziksel adsorbsiyonun sonucu olarak toplam adsorbsiyonu gösteren izoterm olmuştur. Bu işlem sonucu sistem vakumlandığında sadece fiziksel olarak adsorblanan gaz ortamdan uzaklaşır. Kimyasal olarak adsorblanan gaz kuvvetli olarak yüzeye tutunduğu için sadece adsorbsiyon sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklara numune çıkarıldığında vakum altında yüzeyden atılır. Vakumdan sonra adsorblanan gaz yeniden sisteme gönderildiğinde sadece fiziksel adsorbsiyon gerçekleşir. Oluşan ikinci izoterm toplam adsorbsiyon izoterminin altına düşer. Uygun adsorbsiyon sıcaklığı seçildiğinde fiziksel adsorbsiyon eğrisinin oluşturduğu izoterm toplam adsorbsiyon eğrisinin oluşturduğu eğrinin adsorblanan hacim değerlerine göre çok düşüktür. Bu durumda toplam adsorbsiyonla ve fiziksel adsorbsiyonla adsorblanan hacimler arasındaki fark ölçülebilir. Farkdan elde edilen eğri, dengedeki basınç değerlerine karşılık kimyasal olarak adsorblanan gaz miktarını gösteren izotermin oluşturduğu eğriyi göstermektedir.

Tek tabaka kimyasal olarak adsorblanan gaz hacmi (V_m) eldesi:

Cihaz $P=0$ değerine extrapolasyon yöntemi ile V_m değerini vermektedir. Toplam adsorbsiyon izoterminin basınç değerlerinin yeterince yüksek olduğu (adsorblanan noktaların oluşturduğu düşük eğimli) bölgesinden alınan 3 ya da daha fazla nokta ile

tek tabaka kimyasal olarak adsorblanan gaz hacmi (V_m) bulunur. Toplam adsorbsiyon eğrisinin düşük eğimli bölgesinde yüzey kimyasal olarak adsorblanan gaz ile doyurulmuştur. Basınç değerindeki artış sadece ilave fiziksel adsorbsiyonun gerçekleşmesini sağlar. Toplam adsorbsiyon izoterminden fiziksel adsorbsiyonun etkileşiminin çıkarılmasının bir yolu, P basınç değeri 0 olduğunda fiziksel olarak adsorplanan gaz miktarının 0 olduğunu düşünerek, toplam adsorbsiyon izoterminin yüksek basınç bölgesinde seçilen noktalardan doğru geçirilerek, bu doğrunun 0 basınç değerine ekstrapolasyonu ile V_m elde edilmiştir. Doğrunun y eksenini kestiği yer V_m 'i verir.

Kimyasal olarak adsorblanan amonyak molekül sayısı (N_m)

$N_m = 44,61 V_m$ (1 gram numune için kimyasal olarak adsorblanan hidrojen mikromolü olarak ifade edilmiştir. $N_m [\equiv] \mu\text{mol/g}$ ve $V_m [\equiv] \text{cm}^3 (\text{STP})/\text{g}$ olarak alınmıştır.)

Aktif yüzey alanı

Aktif bölgelerin oluşturduğu eşdeğer alandır. Aktif yüzey alanının belirlenebilmesi için;

- i) adsorblanan gaz moleküllerinin sayısı, N_m
- ii) kimyasal olarak adsorblanan gaz molekülünün kapladığı yüzey atomlarının sayısı, bu oran adsorbsiyon stokiometrisi olarak bilinir, S.
- iii) Her bir aktif yüzey atomunun kapladığı yüzey kesit alanı, A_m .

$$\text{Aktif yüzey alanı} = (N_m S A_m) / 166$$

(Aktif yüzey alanı $[\equiv] \text{m}^2/\text{g}$ numune)

EK-7

GAZ KROMATOĞRAFİN ÇALIŞMA PRENSİBİ

Gaz kromatografisi, uçucu karışımların ayrılması ve analizi için büyük bir kolaylık ile uygulanabilen basit bir tekniktir (60). Gaz kromatografisi için az miktarda numune yeterlidir.

Gaz kromatografisinde “hareketli faz” veya “taşıyıcı faz” olarak adlandırılan hareketli gaz akımı içine az miktarda numune enjekte edilir. Numune gaz akımı ile katı tanecikler ile doldurulmuş tüpten ibaret olan bir kolondan geçirilir. Katı taneciklere “durgun faz” denir. Eğer numunedeki bileşiklerin kolonda tutunması birbirinden farklı ise numunedeki her bileşen birbirinden ayrılabilir. Kolonda daha çok tutunan bileşen kolondan daha geç çıkar. Her bir bileşen numunedeki derişimine bağılı olarak dedektörde bir sinyal oluşturur. Kolonda alıkonma süresine karşı sinyallerin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen grafiğe “kromatogram” denir. Kromatografide her bileşenin kolondan geçmesi kolon dolgu maddesinin aktivitesine, sıcaklığına ve taşıyıcı gaz akış hızına bağılı olarak belirli bir sürece olur, bu süreye “alıkonma süresi” denir. Başlıca iki tür gaz kromatografisi vardır. Bunlar “gaz-sıvı dağılma kromatografisi” ve “gaz-katı adsorbsiyon kromatografisi” dir. Gaz-katı adsorbsiyon metodunda kolon, aktif karbon, silika jel veya alüminyum oksit gibi adsorban ile doldurulmuştur. Gaz-sıvı dağılma kromatografisinde kolon silikon yağı gibi uçucu olmayan bir sıvı emdirilmiş katı destek maddesinden ibarettir.

Dedektör gaz kromatografisinin önemli parçalarından biridir. En yaygın kullanılan iki dedektör, “alev iyonizasyon dedektörü” ve “termal iletkenlik dedektörü” dür.

Alev iyonizasyon dedektöründe (FID) kolondan çıkan bileşenler hidrojen/oksijen alevinde iyonlaştırılır. Meydana gelen iyonlar alevin direncini düşürür. Düşürülmüş direnç elektrik devresi yardımı ile akım olarak okunur. Böylece kolondan madde

çıktıkça akıma karşı gelen bir pik kaydedilir. Alev iyonizasyonu dedektörün hassasiyeti çok iyi olup, geniş bir aralıkta lineer sinyal verir. FID'in en büyük dezavantajı numune için bozucu olmasıdır. Çünkü numune yanmaktadır.

Termal iletkenlik dedektörü (TCD) taşıyıcı gaz ve numune arasındaki termal iletkenlik farkına dayanır. Bir organik maddenin termal iletkenliği, taşıyıcı gaz olarak kullanılan He ve N₂'den farklıdır. Gaz içinde, bir numune bileşeni geldiğinde sistemin termal iletkenliğini ölçebilecek derecede değişir. Gaz akımının termal iletkenliğindeki değişiklik, gaz akımı içinde ısıtılmış bir telin sıcaklığını ve dolayısıyla direncini değiştirir. Dirençteki bu değişiklik Wheatstone köprüsü ile akım olarak ölçülür.

Gaz kromatografisinde başka dedektörler de kullanılır. Fakat bunlar daha az yaygındır. Özellikle halojenler gibi elektronegatif fonksiyonel grupların tayininde “elektron yakalamalı dedektörler” kullanılmaktadır.

Kromatografideki her pikin altındaki alan, o bileşenin orijinal numunedeki derişimi ile orantılıdır. Eğer pikler yeteri kadar keskin ise ve akış hızı dikkatlice kontrol edilmiş ise pik yüksekliği de derişim ile orantılıdır. Kantitatif analiz için bir seri standart madde için derişimin fonksiyonu olarak pik yüksekliği veya pik alanları grafiğe geçirilerek bir kalibrasyon grafiği hazırlanır. Sonra bilinmeyen pik yüksekliği veya alanı ölçülerek kalibrasyon grafiğinden bilinmeyen derişimi tayin edilir.

1. Gaz akışı

- Güç anahtarı “off” pozisyonunda
- Helyum “on” pozisyonuna getirilir.
- Gaz kaçaqları kontrol edilir.

- d) Her bir kolondaki akış hızı 60 ml/min olacak şekilde ayarlanır. İki kolondaki akış hızının aynı olduğundan emin olunur.

2. Elektriksel

- a) Dedektör güç anahtarı “off” pozisyonunda
- b) Akım kontrolü tamamen saat yönünün tersine çevrilir.
- c) Güç anahtarı “on” pozisyonuna çevrilir.
- d) Injection port sıcaklık kontrolü tasarlanan set edilmiş sıcaklığa (10-15⁰C kolon fırın sıcaklığından fazla olacak şekilde) ayarlanır.
- e) Kolon sıcaklık kontrolü çalışılacak sıcaklığa ayarlanır.
- f) Dedektör sıcaklık kontrolü çalışılacak sıcaklığa çevrilir. (10-15⁰C kolon fırın sıcaklığından yüksek olacak şekilde)

(Dedektör, kolon fırın sıcaklığından 10-15⁰C daha fazla sıcaklığa set edilmelidir, TCD'nin yoğunlaşmasını ve buharlaşmasını engellemek için)

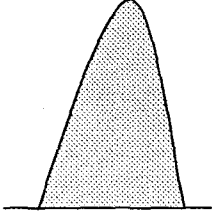
- g) GC'ın set edilen sıcaklıklara gelmesi beklenir.
- h) GC ikaz ettikten sonra, selection anahtarı Bridge akımına çevrilir.
- i) Akım kontrolü (current control) 225 mA' e çevrilir.
- j) Rekorder “on” pozisyonuna getirilir.
- k) Rekorder sıfır çizgisine ayarlanır.
- l) Polarity switch üst skalaya sürüklemek için set edilir.

3. Kapatma

- a) Dedektör akışı”off” pozisyonuna çevrilir.
- b) Aletlerin 5 dakika soğuması sağlanır.
- c) Bütün elektriksel güçler “off” pozisyonuna çevrilir.
- d) Kolon fırın kapağı açılır.

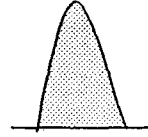
- e) Aletlerin 20 dakikadan fazla soğuması sağlanır.
 f) He akışı “off” pozisyonuna getirilir.

Katalitik aktivite deneylerinde CO dönüşümü hesaplamaları



Besleme piki : %2 CO konsantrasyonu

Alan : A mm²



Ürün piki : % x CO konsantrasyonu

Alan : B mm²

Orantılama yöntemi ile,

$$\text{Ürün konsantrasyonu} = [\text{CO}]_f = 0,02 \cdot (B/A)$$

$$\text{CO dönüşümü \%} = (([\text{CO}]_0 - [\text{CO}]_f) / [\text{CO}]_0) \cdot 100$$

$[\text{CO}]_0$ = CO besleme konsantrasyonu

$[\text{CO}]_f$ = CO ürün konsantrasyonu

ÖZGEÇMİŞ

Funda TURGUT BAŞOĞLU, 1972 yılında Ankara'da doğdu. İlkokulu Sivas'ın Divriği ilçesinde, orta ve lise öğrenimini Ankara'da tamamladıktan sonra 1988 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümüne girdi ve 1993 yılında mezun oldu. 1995 yılında Milli Eğitim Bakanlığı bursu ile Kansas State Üniversitesi (A.B.D.) Kimya Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisans Eğitimine başladı. 1997 de mezun oldu. Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde doktora programına 1998 yılında başladı. Halen Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.

Tezler :

Yüksek Lisans Tezi, "Chemical Vapor Deposition" Yöntemiyle Silikon Karbür Üretimi ve Karakterizasyon Çalışmaları, Kansas State Üniversitesi, Kansas, A.B.D., (1997)

Bilimsel Toplantı ve kongreler:

~ 11. Ulusal Kil Sempozyumu, 3-6.09.2003, İZMİR

~ EMCC-Eastern Mediterranean Chem.Eng.Conf., 20-24.05.2001, ANKARA

Yayınlar:

Turgut, F., Balcı, S , Catalytic Active Sites Determination of Al-SK and Cu-impregnated Al-SK by TPD/TPR Study, 11th International Conference on Surface and Colloid Science, Brazil, 2003.

Turgut, F., Balcı, S , Al-Tabakalı Kil ve Cu Emzirilmiş Al-Tabakalı Killerin FTIR Yardımı ile Karakterizasyonu, 11.Ulusal Kil Sempozyumu, İzmir, 2003.

Turgut, F., Balcı, S., Güldür, Ç., Surface Properties of the Ag/Al- and Cu/Al -pillared layered clay catalyst, EMCC-Eastern Mediterranean Chem.Eng.Conf. p.CC6.4, Ankara, TÜRKİYE, 2001.

Projeler :

Tabakalı Killerin Katalitik Özelliklerinin Geliştirilmesi ve Katalitik Kullanım Alanlarının Araştırılması, TÜBİTAK Makine, Kimyasal Teknolojiler, Malzeme ve İmalat Sistemleri Araştırma Grubu, Proje Kod No: MİSAG 172, 2001-2004.