



**METAL YÜKLENMİŞ MEZOGÖZENEKLİ SİLİKA SÜTUNLU KİL YENİ
NESİL KATALİZÖRLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Burcu YETER DİNÇER

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ŞUBAT 2019

Burcu YETER DİNÇER tarafından hazırlanan “METAL YÜKLENMİŞ MEZOGÖZENEKLİ SİLİKA SÜTUNLU KİL YENİ NESİL KATALİZÖRLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Fatma Suna BALCI

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN

Kimya Ana Bilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Fatma TOMUL

Kimya Ana Bilim Dalı, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. İrfan AR

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Niyazi Alper TAPAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 01/02/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

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

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

Burcu YETER DİNÇER

01/02/2019

METAL YÜKLENMİŞ MEZO GÖZENEKLİ SİLİKA SÜTUNLU KİL YENİ NESİL KATALİZÖRLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Burcu YETER DİNÇER

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Şubat 2019

ÖZET

Silika Sütunlu Kil (SSK) yapılar, şişme özelliği gösteren TOT (Tetraeder-Oktaeder-Tetraeder 2:1) yapıya sahip killerin katmanları arasına büyük organik şablonun yerleşmesi ve bu şablon etrafına silika duvarların oluşturulması prensibine dayanmaktadır. Kalsinasyon veya liç işlemi ile organik şablon uzaklaştırılarak mezo boyutlu galeriler oluşurken, termal kararlı yapının elde edilmesi için yürütülen kalsinasyon işlemi ile silika duvar içerisinde mikro gözenekler de oluşmaktadır. Yüksek yüzey alana sahip, ayarlanabilir katman aralıklı ve mekanik dayanımı gösteren yüksek silika-OH içeriği ile bazik yüzey özelliği zenginleştirilen mikro-mezo gözenekli SSK yapı elde edilmektedir. Standart Texas Montmorillonit STx-1 desteği kullanılarak organik miselin şekillenmesinin dışarıda gerçekleşmesi sonrası katmanlar arasına yerleştirildiği dışarıda sentez yönteminde, misel + silika şablonu ile kil etkileşiminin zayıf olduğu ve hedeflenen yapının elde edilemediği görülmüştür. Miselin kil katmanları arasında oluşumuna dayanan yerinde sentez yönteminde, Standart Wyoming SWy-2 kil minerali ve Hançılı yöresine ait beyaz bentonit kayacı kullanılmıştır. Bu sentezde sütunlama öncesi kil organik şablon ile modifiye edildikten sonra Si/modifiye kil molar oranı 20-150 arasında değiştirilerek destek SSK yapıların sentezi ve metal/Si molar oranı 0,03-0,15 arasında değişen demir ve titanyum içeren M-SSK katalizörlerin hidrotermal sentezi gerçekleştirilmiştir. X-ışını kırınım desenleri ile 1,31-3,83 nm bazal aralık değerlerine sahip nispeten poli kristal destek yapıların elde edildiği görülmüştür. Yüzey alan değeri 1874 m²/g ve sırasıyla 0,78 ve 0,31 cm³/g mikro ve mezo gözenek hacim değerlerine ulaşan destek yapıların çift mikro gözenek dağılımlı ve 3,81-3,84 nm mezo gözenek aralığında homojen dağılım sergilediği gözlenmiştir. SSK desteklerin FTIR spektumlarında silika bandında (Si-O gerilimi: 1000-1100 cm⁻¹) belirgin artış gözlenirken, silika miktarının artışıyla katmanların dışında amorf silika oluşumu X-ışını kırınım desenleri ve TEM görüntüleri ile tespit edilmiştir. UV spektumlarında 192-304 nm aralığında belirgin Si-O gerilim piklerinin şiddetinde artış ile silika yüklenmesi desteklenmiştir. Termogramlardan yapının sabitlenmesi için 550 °C sıcaklıkta kalsinasyon yeterli görülmüştür. XRD sonuçları metal yükleme ile bazal aralık değerlerinde artış gösterirken TEM ve ICP sonuçları da metal yükleme başarısını desteklemiştir. XPS çalışması ile TiO₂ ve Fe₂O₃ formlarında metal bileşiklerinin varlığı tespit edilmiştir. Özellikle demirin düşük yüklemelerinde artan bazal aralık değeri ile destek yapının özelliklerinin korunduğu görülmüştür. ICP ve XPS sonuçları demir ve titanyum yükleme başarılarının yüksek olduğunu göstermiştir. HBB desteğin kullanımı yüzey alan değerinde belirgin düşmeye yol açarken kilin kristal yapısı korunmuş, hedeflenen yapının oluşturulduğu XRD ve FTIR yöntemleri ile desteklenmiştir.

Bilim Kodu : 91209

Anahtar Kelimeler : Montmorillonit, silika sütunlu kil, demir ve titanyum, karakterizasyon, gözenekli malzeme

Sayfa Adedi : 155

Danışman : Prof. Dr. Fatma Suna BALCI

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL LOADED NEW GENERATION MESO POROUS SILICA PILLARED CATALYST

(M. Sc. Thesis)

Burcu YETER DİNÇER

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

February 2019

ABSTRACT

Silica Pillared Clay (SPC) structures are based on the principle of introducing large organic template between the layers of clay (Tetraeder-Oktaeder-Tetraeder 2:1) structure showing swelling property, and forming silica walls around this template. Meso sized galleries are formed by calcination or leaching, while micro pores are formed within the silica wall by calcination process to obtain a thermal stable structure. Micro-meso porous pillared clay structure, which is enriched by basic surface property with high silica-OH content, possessing high surface area, adjustable layer spacing and high mechanical strength is obtained. Using standard Texas Montmorillonit STx-1 support, it was observed that the formation of the targeted structure could not be achieved in ex-situ synthesis, by introducing the organic micelle which was formed outside due to the weak interaction between the micelle + silica template. In-situ synthesis method based on the formation of micelles between clay layers, the standard Wyoming SWy-2 and White bentonite rock supports from Hançılı Region were used. Support SPC structures were synthesized with Si/modified clay molar ratio changing between 20-150 while hydrothermal syntheses of iron and titanium containing M-SPC catalysts having metal/Si molar ratio between 0,03-0,15 were performed. Support structures of relatively polycrystalline with basal spacing values of 1.31-3.83 nm were obtained. It was observed that support structures reaching the surface area value of 1874 m² /g and micro and meso pore volume values of 0,78 and 0,31 cm³ /g, showing a bidisperse micropore distribution and homogeneous distribution in the meso pore range of 3,81 to 3,44 nm were obtained. While a significant increase in the FTIR spectra of silica pillared structures in the silica band (Si-O strength: 1000-1100 cm⁻¹) was seen, the formation of amorphous silica out of the clay layers was determined by TEM images by a increase of silica. Silica loading was supported with an increase in the intensity of the prominent Si-O strength peaks in the range of 192-304 nm in the UV spectra. According to the thermal analysis results, the calcination at 550 °C temperature was found to be sufficient to fix the structure. While XRD results showed an increase in basal spacing values with metal loading, TEM and ICP results supported the success of metal loading. The presence of metal compounds in TiO₂ and Fe₂O₃ forms was determined by XPS study. It was observed that the properties of the support structure were preserved with the increasing basal spacing value especially at low loads of iron. Results of ICP and XPS showed that iron and titanium loading successes were high. Use of HBB clay resulted in a significant reduction in surface area while the crystal structure of the clay was preserved.

Science Code : 91209

Key Words : Montmorillonite, silica pillared clay, iron and titanium, characterization, porous material

Page Number : 155

Supervisor : Prof. Dr. Fatma Suna BALCI

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince kıymetli bilgi ve fikirleri ile beni yönlendiren, her zaman ve her şekilde yardımını ve desteğini esirgemeyen, öğrencisi olduğum için onur duyduğum danışman hocam Prof. Dr. Fatma Suna BALCI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım. TÜBİTAK 1001 projesi ile birlikte çalışma fırsatı bulduğum, değerli katkılarıyla beni yönlendiren Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Kimya Bölümünden Prof. Dr. Fatma TOMUL ve Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümünden Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN'a teşekkürü borç bilirim.

XRD, XPS, TEM, TGA ve ICP-OES analizlerinin yapıldığı ODTÜ Merkez Laboratuvarına, karbon analizi için Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğünden Dr. Yurdaer BABUÇCUOĞLU'na, SEM analizleri için Sayın Atilla ALKAN'a, XRD analizi hakkında değerli bilgilerini paylaşarak beni yönlendiren ve yardımını esirgemeyen Fizik Bölümünden Doç. Dr. Mustafa Kemal ÖZTÜRK'e, değerli bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan ve beni her zaman destekleyen Hitit Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden Arş. Gör. Dr. Filiz AKTI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımnda yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Gülce AÇIL, Dilan TÜZÜN, Buse BOZAN ve Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden Arş. Gör. Mukaddes Candan KARAHEYVAZ'a, değerli dostlarım Emre KANTAŞ ve Kemal ŞANVER'e, beni her zaman motive eden, sevgisini ve ilgisini esirgemeyen kıymetli eşim Emre DİNÇER'e, hayatım boyunca maddi ve manevi destekleriyle arkamda duran, en değerlilerim annem Güleser YETER'e, babam Hüseyin YETER'e ve canım kardeşim Burak YETER'e tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 115M512 nolu projeyle maddi olarak destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. DESTEKLİ KATALİZÖRLER.....	5
2.1. Kil ve Kil Destekli Katalizörler	8
2.1.1. Destek yapı olarak killer	8
2.1.2. Sütunlu killer	11
2.2. Mezogözenekli Katalizör Destek Yapılar	13
2.3. Silika Sütunlu Killer	16
2.3.1. Sentez mekanizması.....	17
2.3.2. Sentez yöntemleri.....	18
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	21
3.1. Yerinde Sentez ve Karakterizasyon Çalışmaları	21
3.2. Dışarıda Sentez ve Karakterizasyon Çalışmaları	24
4. DENEYSEL YÖNTEM	29
4.1. Silika Sütunlu Kil Sentezi	29
4.1.1. Yerinde sentez çalışmaları	29
4.1.2. Dışarıda sentez çalışmaları	30
4.2. Karakterizasyon Çalışmaları	32

Sayfa

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	37
5.1. Deneysel Bulgular	38
5.1.1. Destek kil yapıların karakterizasyonu	38
5.1.2. Yerinde sentez çalışmaları ve karakterizasyonu.....	43
5.1.3. Dışarıda sentez çalışmaları ve karakterizasyonu	86
5.2. Tartışma.....	91
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	99
6.1. Sonuçlar.....	99
6.2. Öneriler	105
KAYNAKLAR	109
EKLER.....	121
EK-1.Killerin yapısal formül hesabı	122
EK-2. SSK ve M-SSK sentez miktarları.....	125
EK-3. X-Işını kırınım desenleri ve d_{hkl} değerlerinin tanımlanması	128
EK-4. Azot adsorpsiyon / desorpsiyon izotermi	134
EK-5. XPS yöntemi	145
EK-6. ATR ünitesi ile gerçekleştirilen FTIR analiz sonuçlarının değerlendirilmesi.....	146
ÖZGEÇMİŞ	154

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Yerinde sentez yöntemi ile sentezlenen SSK ve metal yüklemeli SSK numunelerinin kodları ve yürütülen karakterizasyon çalışmaları.....	33
Çizelge 4.2. Dışarıda sentez yöntemi ile yürütülen sentez numunelerinin kodları ve yapılan karakterizasyon çalışmaları	34
Çizelge 5.1. Kil minerallerinin fizikokimyasal özellikleri.....	39
Çizelge 5.2. Kil minerallerine ait yapısal formüller	40
Çizelge 5.3. Killere ait FTIR spektrum yorumları	41
Çizelge 5.4. SSK ve M-SSK'lerin azot adsorpsiyon verilerinden belirlenen yüzey özellikleri	49
Çizelge 5.5.SSK ve M-SSK numunelerine ait ICP-OES sonuçları	64
Çizelge 5.6. Metallerin elektronik konfigürasyonları ve orbitallere bağlanma enerjileri	67
Çizelge 5.7. Numunelerin % atomik değerleri ile karbonsuz ve oksijensiz hesaplama sonuçları.....	68
Çizelge 5.8. HBB kili ile sentezlenen SSK numunelerine ait bazal boşluk değerleri	78
Çizelge 5.9. HBB destek kili ile sentezlenen numunelerinin azot adsorpsiyon verilerinden belirlenen yüzey özellikleri	81
Çizelge 5.10. SSK-Ex numunesine ait azot adsorbsiyon / desorbsiyon verileri ile gözenek yapısı analizi	89

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Gözenek çaplarına göre gözenekli malzemelerin dağılımı.....	7
Şekil 2.2. İki ve üç tabakalı kil minerallerinin şematik gösterimi	9
Şekil 2.3. Montmorillonit kil mineralinin yapısı	11
Şekil 2.4. Sütunlu kil sentez mekanizması.....	12
Şekil 2.5. MCM-41 oluşum mekanizması	15
Şekil 2.6. (a) Gözenekli katı silikanın doğal asit siteleri (b) saf silika ve metal-silikaların yapısı.....	16
Şekil 2.7. (a) Yerinde yöntem ile mezogözenekli silika sütunlu kil oluşum mekanizması (b) Dışarıda yöntem ile mezogözenekli silika sütunlu kil oluşum mekanizması.....	20
Şekil 5.1. Kil minerallerine ait X-ışını kırınım desenleri.....	39
Şekil 5.2. Kil minerallerinin FTIR spektrumları.....	42
Şekil 5.3. SSK ve Metal-SSK numunelerine ait X ışını kırınım desenleri (A: anataz, B: brokit, R: rutil)	46
Şekil 5.4. SSK (a) Ti-SSK (b) Fe-SSK (c) numunelerine ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	48
Şekil 5.5. (A) SSK (B) Ti-SSK ve (C) Fe-SSK numunelerine ait BJH (desorpsiyon) -HK (adsorpsiyon) metotları ile belirlenen gözenek boyut dağılımları	53
Şekil 5.6. SSK ve Metal-SSK numunelerinin FTIR spektrumları	55
Şekil 5.7. (a) SSK ve Metal-SSK numunelerine ait FTIR spektrumları ve 1400-1700 cm^{-1} dalga sayısı aralığında piridin adsorpsiyonu / desorpsiyonu spektrumları, (b) Oda sıcaklığında piridin adsorpsiyonu, (c) 150 °C piridin desorpsiyonu.....	59
Şekil 5.8. SSK ve Metal-SSK numunelerinin Uv-Vis spektrumları.....	61
Şekil 5.9. Kalsine öncesi SSK ₅₀ , kalsine sonrası SSK ₅₀ ve kalsine öncesi SSK ₁₅₀ numunelerine ait TG, D(TG) grafikleri	62
Şekil 5.10. SSK ₅₀ , Ti _{0,07} -SSK ₅₀ ve Fe _{0,03} -SSK ₅₀ numunelerine ait XPS grafikleri.....	65
Şekil 5.11. Demir ve titanyum metallerine ait XPS grafikleri.....	66
Şekil 5.12. Ti _{0,07} -SSK ₁₅₀ (a) ve Ti _{0,07} -SSK ₅₀ (b) numunelerine ait EDS spektrumları...	76

Şekil	Sayfa
Şekil 5.13. HBB kili ile sentezlenen SSK numunelerine ait X-ışını kırınım desenleri ..	79
Şekil 5.14. HBB kili ile sentezlenen SSK numunelerine ait azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi.....	81
Şekil 5.15. HBB kili ile sentezlenen SSK numunelerine ait HK-metot ve BJH-metot ile belirlenen gözenek boyut dağılımı.....	82
Şekil 5.16. HBB kili ile sentezlenen SSK numunelerine ait FTIR spektrumları.....	83
Şekil 5.17. (A) SSK (HBB) ve Fe-SSK (HBB) numunelerine ait FTIR spektrumları ve 1400-1700 cm ⁻¹ dalga sayısı aralığında piridin adsorpsiyonu/ desorpsiyon spektrumları, (B) Oda sıcaklığında piridinadsorpsiyonu, (C) 150°C piridindesorpsiyonu	85
Şekil 5.18. Dışarıda sentez yöntemi ile sentezlenen numunelere ait X-ışını kırınım desenleri	87
Şekil 5.19. SSK-Ex numunesine ait A) izoterm B) HK-metot ve BJH-metot ile belirlenen gözenek boyut dağılımı (Reçete 1)	88
Şekil 5.20. Dışarıda sentez çalışmalarına ait FTIR spektrumları.....	90

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. (a) Çalışmada belirlenen SWy-2 kiline (b) Chipera ve Bish, 2001'in çalışmasına ait TEM görüntüsü	43
Resim 5.2. (a) SWy-2 kiline (b) SSK ₁₅₀ ve (c) Ti _{0,07} -SSK ₁₅₀ örneklerine ait SEM görüntüleri.....	69
Resim 5.3. SSK ₂₀ numunesine ait TEM görüntüleri.....	70
Resim 5.4. SSK ₅₀ numunesine ait TEM görüntüleri.....	71
Resim 5.5. SSK ₁₅₀ numunesine ait TEM görüntüleri.....	72
Resim 5.6. Ti _{0,07} -SSK ₁₅₀ Numunesine ait TEM Görüntüleri	73
Resim 5.7. Ti _{0,07} -SSK ₅₀ numunesine ait TEM görüntüleri	74
Resim 5.8. Fe _{0,03} -SSK ₅₀ numunesine ait TEM görüntüleri.....	75

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
d_{001}	Bazal boşluk değeri
D_{BJH}	BJH metodu ile ortalama mezogözenek çapı
D_{HK}	HK metodu ile ortalama mikrogözenek çapı
Fe	Demir
hkl	Miller indisi
P/P_0	Kısmi basınç
S_{μ}	t-metotla belirlenen mikrogözenek yüzey alanı
S_{BET}	BET yüzey alanı
S_{BJH}	BJH (adsorpiyon) metodu ile belirlenen yüzey alanı
$S_{dış}$	t-metotla belirlenen dış yüzey alanı
Si	Silisyum
Ti	Titanyum
V_{μ}	Mikrogözenek hacmi
V_{gaz}	Adsorplanan gaz hacmi
V_{mezo}	Mezogözenek hacmi
$V_{sıvı}$	Adsorplanan sıvı hacmi
V_t	Toplam gözenek hacmi

Kısaltmalar**Açıklamalar**

ATR	Azaltılmış Toplam Reflektans
BET	Brunauer, Emmett ve Teller teorisi
BJH	Barrett-Joyner-Halenda metodu
CTAB	Setil trimetil amonyum bromür
DRIFT	Diffüz Yansıtıcı Kızılötesi Fourier Dönüşümü
EDS	Elektron dağılım X-ışını spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi
HBB	Hançılı beyaz bentonit
HK	Horvath-Kawazoe metodu
ICP	İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma
KDK	Katyon değişim kapasitesi
MCM-41	Mobil Composition of Matter No.41
M-SSK	Metal yüklemeli silika sütunlu kil
MMT	Montmorillonit
OA	Oktilamin
Q⁺-MMT	Modifiye edilmiş montmorillonit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SK	Sütunlu Kil
SSK	Silika sütunlu kil
STx-1	Standart Texas Montmorillonit
SWy-2	Standart Wyoming Montmorillonit
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
TEOS	Trietil ortosilikat
TGA	Termogravimetrik analiz
TİP	Titanyum (IV) izopropoksit
Uv-Vis	UV-Görünür Bölge Spektroskopisi
XPS	X-Işını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-Işını kırınım desenleri
XRF	X-Işını floresans spektroskopisi

1. GİRİŞ

Katalizörler, hammadde ve enerji gereksinimlerini azalttıkları, yüksek seçicilik ve yüksek verimlilik sağladıkları için; %95 den fazla kimyasal, katalitik bir basamağa sahip olan prosesler sonucunda elde edilmektedir. Dönüşüm açısından yüksek aktivite gerekliliği aktif bileşen seçimini ve termal kararlılığı öne çıkarırken çoklu reaksiyon sistemlerinde seçiciliğin önemli olan ayarlanabilir gözenek dağılımı ve yüksek yüzey alanı gibi özellikler gerek destek gerekse son katalizör yapıda önemli olmaktadır. Reaksiyon ortamına bağlı olarak hidrotermal dayanıma gereksinim de duyulabilir.

Gözeneklerin silindirik, küresel ve yarık tipleri gibi çeşitli şekilleri ve morfolojisi vardır. Ayrıca altıgen şekli gibi daha karmaşık şekiller alan gözenekler de bulunmaktadır. Gözenekler düz veya kıvrımlı olabildiği gibi dönme ve bükülmelerle kıvrımlı yapılara da sahip olabilir. Gözenek miktarı ve boyutları uygulamalar için etkin yüzey alan sağlarken molekül boyutlarında da sınırlamalara yol açmaktadır. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği'ne (IUPAC) göre gözenek boyutunun tanımı mikro gözenekler için 2 nm çapının altında, mezo gözenekler için 2-50 nm arasında, mezo gözenekler için ise 50 nm üzerindedir (Lu ve Zhao, 2004: 1-13). Ayırma, membran ve katalizör uygulama alanlarında verim, gözenek özelliklerine bağlı olup yüksek yüzey alan istemekte, ağırlıklı olarak gözenek çapı önemli olmaktadır. Uygulama alanlarının belirlenmesinde gözenek özelliklerinin yanı sıra fiziko-kimyasal özellikleri de öne çıkmaktadır. Bu özellikler yapıda direkt olabildiği gibi zayıf özelliklerin zenginleştirilmesi için destekli malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Destekli katalizörlerin katalitik reaksiyonlar için gerekli olan yüksek yüzey alanına ve yüksek termostabiliteye sahip olmaları en önemli avantajlarındanır. Heterojen katalizörlerden olan destekli katalizörler için destek olarak, doğal (kil, zeolit vb.) olabildiği gibi yapay (MCM-41, SBA-15 vb.) gözenekli malzemeler de kullanılabilir.

Mikro gözenekli malzemeler; inorganik jeller, amorf silika, zeolitler ve destek killeri gibi kristal malzemeler, alüminofosfatlar gibi malzemeleri içermektedir. Bu malzemelerden zeolitler, yüksek iyon değişim kapasiteleri, yüksek yüzey alanları ve ayarlanabilir şekil özellikleri gibi avantajlarının yanı sıra en iyi katı asit katalizörler arasında yer almaktadır. Bu özellikleri iyon değişimi ile ayırma işlemlerinin yanı sıra yağ rafinesinde, petrokimya, kimyasalların sentezinde en çok kullanılan katalizörler arasında bulunmaktadır (Newman,

1987: 2-128). Sıvı asit katalizörlere yakın asit gücüne sahip olmaları nedeniyle silisyum-alüminyum yapıları ile kil mineralleri katalizör ve katalizör desteği olarak yaygın teknolojik kullanıma ve araştırma konularına sahiptir. Düşük gözenek boyutları (0,5-1,2 nm) ve düşük yüzey alanları, büyük moleküller ile reaksiyonlarda kullanılamaması gibi bu malzemelerin kullanımını sınırlamaktadır.

Kil doğası gereği modifikasyona uyumlu olduğundan katmanlarının arasına iyon değişimi ile hacimli sütun elemanların yerleştirilmesi ve kalsinasyon basamağıyla yapıya sabitlendirilmesi ile sütunlu kil (SK) olarak bilinen yapılar elde edilmektedir (Bergaya, 2006: 393-421; Gil, Korili, Trujillano ve Vicente, 2011). SK'ler düzenli gözenek yapısı (d_{001} : 1-3 nm), orta yükseklikte yüzey alanı ($\sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$), hidrotermal, mekanik ve kimyasal kararlılığı ile kil minerallerinin olumsuzluklarını ortadan kaldırmışlardır. Montmorilonit içeriği yüksek olan ülkemizde zengin rezervlere sahip bentonit kayalar ekonomik açıdan da SK sentezinin önemini ortaya çıkarmaktadır. Destek malzemeler sütun elemanının sentezinde kullanılan metal yüklemeleri ile yapıların katalitik etkinliği daha ileri düzeye taşınmaktadır. Fakat klasik yöntem ile elde edilen sütunlu killerin en büyük dezavantajı sınırlı gözenek boyutları ve sütun elemanını oluşturan aktif bileşenin hidrotermal sınırlamalarıdır. (Timofeeva ve diğerleri, 2005; Tomul, 2012a, 2012b; Zhou ve diğerleri, 2014). Zeolit, kil ve kilin modifikasyonu ile elde edilen yapıların sınırlandırdığı bu özelliklerden dolayı, büyük moleküllü uygulamalardamezo gözenekli yapılar gerekli olurken küçük moleküllerin kullanıldığı reaksiyon çalışmalarında yığın moleküller gözeneklerdeki katalitik aktif bölgelere kolaylıkla difüzlenebilmekte ve oluşan ürün gözeneklerden rahatlıkla dışarıya taşınabilmektedir.

M41S (Mobil Composition Matter) ailesinin silika duvarlı düzenli gözenekli yeni nesil malzemeler arasında önemli bir yeri vardır. Silika esaslı düzenli mezo gözenekli yapılar arasında MCM-41 (Mobil Composition of Matter No.41) yüksek yüzey alanı ($>700 \text{ m}^2/\text{g}$), amorf gözenek duvarı, düzenli mezo gözenek yapısına (d_{001} : 3-4 nm) sahip kimyasal inert destek yapıdır. (Biz ve Occelli, 1998; Kresge, Leonowicz, Roth, Vartuli ve Beck, 1992; Selvam, Bhatia ve Sonwane, 2001) Bu yapının oluşum mekanizması pozitif yüklü yüzey aktif maddenin negatif yüklü silikat türü arasındaki elektrostatik etkileşim temeline dayanır. Yüzey aktif maddenin su ile misel oluşturması ve silika kaynağının eklenmesiyle miselin etrafını kaplayan mikro gözenekli bir silika duvarın oluşması ve şablonun

uzaklaştırılması ile hekzagonal gözenek yapısı elde edilir. Fakat düşük yüzey asitliği ve yeterli katalitik etkin merkez içermemeleri gibi dezavantajları bulunmaktadır.

Hem silika bazlı mezogözenekli malzemelerin (MCM-41 vb.) hem de sütunlu killerin (SK) olumsuzluklarını ortadan kaldırabilen silika bazlı mezogözenekli yapılardan yeni nesil katalizör/katalizör desteği olarak Silika Sütunlu Kil (SSK) sentezi son zamanlarda ön plana çıkmaktadır. SSK yapıların sentezi, kil katmanları arasında bulunan değişebilir katyonların yerine organik şablonun yerleştirilmesi, su varlığında misel olarak şekillendirilmesi ve şablon etrafında silika duvar oluşturulması ile yürütülür. Boyut şekillendirici silika yapılar arası ve şablonun uzaklaştırılması ile silika duvar içerisinde oluşturulan galeriler ile mezo gözenekli yapı elde edilir. Silika duvar da mikro gözenekler içermektedir. Düzenli mezo gözenekliliğe sahip SSK malzemelerinin sentezi, düşük maliyeti, ayarlanabilir gözenek, aktiviteleri ve çevre dostu olmasındandolayı endüstriyel uygulamalar açısından umut vericidir. Kil destek yapının katalitik özellikleri yüksek miktarda silika yüklemesi ile kapanabileceği için SSK yapılarda da MCM-41 yapılar için uygulanan katalitik aktif bileşen yükleme/zenginleştirme basamaklarından faydalanılabilir. Kilden kaynaklanan asit sitelerinin yapıya taşınmasının yanı sıra metal ilaveleri ile de katalitik aktif merkezleri artırılabilir. Metal yüklemeli SSK yapılarla da silika sütun duvarlarının ihtiva ettiği mikro gözenekler sayesinde yapıya daha fazla metal alınabilmekte ve reaksiyon uygulamaları için daha yüksek etkin yüzey alanı, kimyasal ve termal kararlılığa sahip yapılar elde edilebilmektedir. Yüksek oranda mikrogözenekliliğe, yüksek yüzey alanına, güçlü asiditeye sahip olan bu mezogözenekli molekül yapısına farklı farklı metal iyonları ilave edilerek katalitik performans önemli ölçüde artırılırken destek yapı avantajı sentez avantajları ile aktif bileşene termal ve hidrotermal kararlılık kazandırılmaktadır. Bu nedenle büyük moleküllerin sentez ve dönüşümü reaksiyonlarında katalizör olarak kullanım avantajı içermektedir.

Demir ve titanyum, sütunlu killerde yapıya termal kararlılıkla birlikte istenilen gözenek boyutlarında yüksek yüzey alanlı malzeme elde edilmesine olanak sağlamaktadırlar. Aynı zamanda ekonomik katalitik aktif bileşen olmaları, güçlü asitlik ve yüksek oksidasyon/fotooksidasyon kapasitesi özellikleri ile katalitik süreçlerde (petrokimya endüstrisi, kimya endüstrisi ve çevre koruma alanları gibi) tercih edilen metaller arasında yer almaktadır (Hao ve diğerleri, 2015; Tsoncheva ve diğerleri, 2016; Turki ve diğerleri, 2015). Bu nedenle SSK ve demir ve titanyum yüklemeli SSK katalizörler organik kirletici

içeren atıksuların arıtılmasında kullanılabilecek katalizörler arasında yer almaktadır. Özellikle son zamanlarda ultrases ve/veya UV ışın destekli katalitik ıslak peroksit oksidasyon tekniklerine ilgi artmakta ve bu reaksiyonlarda kil destek yapıları titanyum ve demir içerikli katalizörlerin kullanımı dikkat çekmektedir (Belver, Bedia ve Rodriguez, 2015; Seftel ve diğerleri, 2015; Szczepanik, 2017).

Bu çalışmada yeni nesil mezogözenekli katalizörlerden, SSK ve M-SSK (Fe, Ti ve Fe-Ti) yapıları hidrotermal olarak sentezlenmiştir. İki farklı yöntem kullanılarak yürütülen sentez çalışmalarında, dışarıda sentez için STx-1, yerinde sentez için SWy-2 ve HBB killeri kullanılmıştır. Dışarıda sentez çalışmalarında sadece SSK yapıları, Silika/Kil (5, 20 ve 33), yüzey aktif madde/katyon değişim kapasitesi (1, 2 ve 4) ve şablonun yapıdan uzaklaştırılması (baz veya kalsinasyon) parametreleri değiştirilerek sentezlenmiştir. Yerinde sentez parametrelerinden ise silika kaynağı (Si/Q⁺-MMT) 20, 50 ve 150 molar oranlarında alınarak SSK yapıları sentezlenmiştir. SSK yapıları titanyum Ti+Si: 50 ve 150 olacak şekilde, Ti/Si: 0,03; 0,07 ve 0,15 molar oranlarında yüklenmiştir. Demir-SSK katalizör sentezleri ise Fe+Si: 50 ve 150, Fe/Si: 0,03 ve 0,07 oranlarında gerçekleştirilmiştir. Fe-Ti ikili SSK katalizörü ise Fe/Ti: 1,5 molar oranında sentezlenmiştir. Sentezlenen numunelerde kullanılan destek kil minerallerinin karakterizasyonuna öncelik verilerek fizikokimyasal özellikleri belirlenmiş ve molekül formülleri elde edilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda sentezlerde beklenen yapılar, XRD ve TEM (kristal ve gözenek yapısı), N₂ adsorpsiyonu (yüzey alan, gözenek hacim değerleri, yapıda var olan mikro ve mezogözeneklerin dağılımları, ortalama mikro ve mezogözenek boyutları), FTIR (yapısında yer alan bağları ve yüzey asit merkezleri), ICP-OES ve XRF (kimyasal yapıları), UV-Vis ve XPS (metal iyonlarının doğası ve yapıya bağlanma formları), TGA (malzemenin termal davranışı), SEM görüntüleri ve karbon analiz teknikleri ile değerlendirilmiştir.

2. DESTEKLİ KATALİZÖRLER

Katalizörlerin genel sınıflandırmalarından birisi de homojen, heterojenleştirilmiş homojen ve heterojen katalizörlerdir. Homojen katalizörler asit/baz ve geçiş metal bileşikleri olarak ayrılırken, heterojen katalizörler yığın ve destekli katalizörler olarak ayrılmaktadırlar. Gerek desteksiz, gerekse destekli heterojen katı katalizörlerin yüzey yapıları onların en önemli özellikleridir. Gözenekli yapılarından doğan ve reaksiyon hızını da etkileyen birçok direnç mevcuttur. İstenen özellikte katı bir katalizör elde etmek olanaksızdır. Herhangi bir katalitik aktiviteye sahip iyi bir katı katalizörün kimyasal bileşiminin aynı şekilde devam etmesi de mümkün olmayabilir. Katalitik bir reaksiyonun gerçekleşmesi için reaktant-ürün sistemi ve katalizörün arasında kimyasal etkileşim olması gerekmektedir. Ancak bu etkileşim ile katalizör yüzeyi dışında yapısında bir değişim olmamalıdır. Bundan dolayı katalizör, ürün ve reaktant arasında bir uygunluk olmak durumundadır (Gürel, 2001; Hagen, 2006: 223-239; Levenspiel, 1998: 376-379). Homojen katalizör, yüksek seçiciliklerine rağmen sıcaklık sınırlaması barındırırlar, yüksek basınç ile ortadan kaldırılan faz değişim problemleri ekonomik açıdan olumsuzluk yaratmaktadır. Heterojen katalizörlerde ise sadece yüzey atomları aktiftir bu nedenle reaksiyon katalizörün yüzeyinde yürür bu da heterojen katalizörlerin dezavantajlarından biridir. Heterojen katalizörlerin, ayrımlarının kolay olması ve yüksek sıcaklıklara dayanıklılık gibi avantajları bulunurken, yüzey alanlarının düşük, gözenek boyutlarının küçük olması, difüzyon sınırlamalarının bulunması ve yapıdaki aktif bileşenin tamamının etkin kullanılamaması gibi dezavantajları vardır.

Heterojen katalizörler destekli ve desteksiz olarak elde edilebilirler. Metal oksitler, metal ve metal alaşımları, karbür ve nitrürler, karbonlar, iyon değişimli reçine ve iyonomerler, molekül etkili katalizörler, metal-organik şablonlar ve metal tuzları desteksiz katalizörlere örnektir. Desteksiz katalizörler düşük katalitik aktif merkezine, düşük yüzey alanına, düşük gözenek hacmine ve yüksek üretim maliyetine sahiptirler. Destekli yapılarda difüzyon sınırlama problemi ortadan kaldırılırken sentez yöntemine bağlı olarak aktif bileşenlerin tamamının kullanılabilirliğini sınırlayabilir. Bu durum destekli katalizör yapılara ihtiyacı doğurmaktadır (Bertini, 2009: 50-87; Hagen, 2006: 223-239; Koç, 1997).

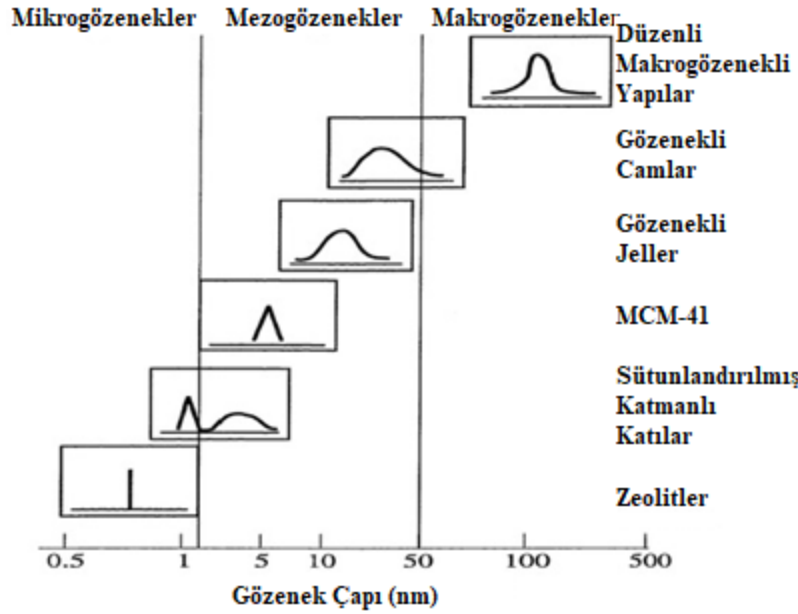
Destekli katalizörler, katalitik aktif maddelerin (metaller gibi) az miktarlarda genellikle inert gözeneklere sahip katı desteklerin yüzeyine uygulandığı heterojen katalizörlerdir. Destekli katalizörler, birçok endüstriyel işlemde önemli bir rol oynamaktadır. Destekli katalizörlerin en önemli gerekliliği adsorpsiyon ve katalitik reaksiyonlarda aktif bileşenin yerleştirilmesi için gerekli yüzey alanı sağlamaları, maliyetleri ve yenilenebilirlikleridir. Destek, yüksek yüzey alanı sağlamasında gözenek çapı, difüzyon sınırlamaları ve uygulama molekülüne göre önemli bir parametredir. Aynı zamanda aktif bileşenin dispersiyonunu (örneğin, oksitler üzerinde desteklenen metaller) stabilize etmektedir. Belirli bir aktif faz için desteğin yüzey kimyası tarafından belirlenen aktif faz-destek etkileşimleri, dispersiyon ve sonraki kimyasal durumundan sorumludur. Desteklerin çoğu zaman inert olduğu düşünülse de, bu genellikle geçerli değildir. Destekler, katalitik sürece aktif olarak müdahale edebilir. Destek ve aktif faz arasındaki aktif etkileşim için tipik örnekler, asidik bir taşıyıcının yüzeyi üzerinde desteklenen yüksek oranda dağınık metaller gibi iki fonksiyonlu katalizörlerdir. Yüksek oranda dağınık aktif fazı stabilize etmek için destekler tipik olarak yüksek yüzey alanlarına ve yüksek termostabiliteye sahip gözenekli yapılar olmalıdır. Endüstriyel işlemlerde uygulama için bunların yanısıra yeterli mekanik güce sahip olmalıdırlar (Deutschmann, Knözinzger, Kochloefl ve Turek, 2009: 25-43).

Heterojen katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan yöntemler, doğrudan (hidrotermal, sol-jel, emdirme) ve sentez sonrası modifikasyondur. Doğrudan hidrotermal sentez, katalizör aktif bileşeni sentez çözeltisine direkt eklenerek gerçekleştirilirken, üretilen katalizörler düzenli kristal yapıya, yüksek yüzey alanına ve yüksek gözenek hacmine sahiptir. Ayrıca, sentez süresinin uzun olması, yapıya ilave edilen metallerin aktif yüzeylerde tamamen bulunamaması, yerleşememesi ve ısıl süreç gerekliliği bu metodunun dezavantajlarıdır. Yüksek yüzey alanlı desteklerin tekli ve çoklu metal bileşiklerinin hazırlanmasında sıklıkla kullanılan bir yöntem ise sol-jel yöntemidir. Yöntemin ilk aşaması metal oksit oluşumunu sağlamak, ikinci aşaması ise metal ve destek yapıların çökmesini sağlamaktır. Çökme aşamasında jelleşme meydana gelir ve oluşan jelin süzülmesi, yıkaması, kurutması ve kalsinasyonu ile ürün elde edilir. Sol-jel yönteminde aktif merkez dağılımı düzgün olmasına rağmen metal yüklemeleri destek üzerine olduğundan metalin tamamı yüklense de bir kısmı destek içerisinde görülememektedir. Çözeltiden emdirme yönteminde metal bileşiklerinin yüzeye yerleşme başarısı yüksektir ancak iki aşamalı üretim (iki kez kalsinasyon yapılır), homojen olmayan aktif bileşen dağılımı, gözeneklerin

tıkanması/daralması ve yüzey alanının azalması gibi dezavantajlar söz konusudur. Süzme aşamasından dolayı metal kaybı ve atık problemi içermektedir (Carlo ve Pierluigi, 1997).

En sık kullanılan destekler, geçişli alüminazlar, α - Al_2O_3 , SiO_2 , MCM-41, TiO_2 (anataz) olmak üzere ikili oksitler, ZrO_2 (tetragonal), MgO vb. ve amorf SiO_2 - Al_2O_3 ve zeolitleri içeren üçlü oksitlerdir. İlave potansiyel katalizör destekleri alüminofosfatlar, mullit, kizelgur, boksit ve kalsiyum alüminattır. Çeşitli şekillerde (kömür, aktif karbon) karbonlar yüksek sıcaklıklarda beslemede oksijen gerekmedikçe destek olarak uygulanabilir.

Destekli katalizörlerde yüksek yüzey alanının sağlanabilmesi desteğin gözenekliliğine bağlı değişiklik göstermektedir. Gözenekli malzemeler; gözenek çapına göre, gözeneklerinin düzenli veya düzensiz olmasına göre, hazırlanışına göre ya da kimyasal bileşimine göre sınıflandırılabilir. Farklı gözenek çaplarında gözenekli malzemelerin dağılımı Şekil 2.1’de verilmiştir (Lu ve Zhao, 2004: 1,13).



Şekil 2.1. Gözenek çaplarına göre gözenekli malzemelerin dağılımı (Zhao, Lu ve Millar, 1996)

Kil, zeolitler vb. doğal gözenekli malzemeler çapları 1nm’ye kadar olan, doğada kolayca bulunması, temininin ve kullanımının çok ekonomik olması avantajlarının yanı sıra safsızlık yüzdelerinin yüksek olması ve gözenek boyutlarının genellikle istenilen ölçülerde olmaması gibi dezavantajları da bulunan mikro gözeneklere sahip malzemelerdir. Gözenek boyutlarının küçük ve yüzey alan değerlerinin küçük olması gibi dezavantajları katalitik

çalışmalardaki difüzyon kısıtlamaları yarattığı için teknolojik uygulamalarla istenilen boyutta gözeneklere sahip yeni malzemelerin sentez çalışmaları öne çıkmaktadır. Yapay gözenekli malzemeler kullanım maliyeti yüksek olmasına rağmen istenilen karakteristik özelliklerde sentezlenebildiklerinden tercih edilebilmektedirler. Gözenek boyutları istenilen şekilde ayarlanabilir ve geniş bir uygulama alanına hitap etmektedir. Yapay olarak sentezlenen bu malzemelerden bazıları sütunlu killeri (SK), M41S ailesi ve SBA-n gibi silika kaynaklı mezo gözenekli yapılardır (Lu ve Zhao, 2004: 1-13; Bergaya, 2006: 393-421).

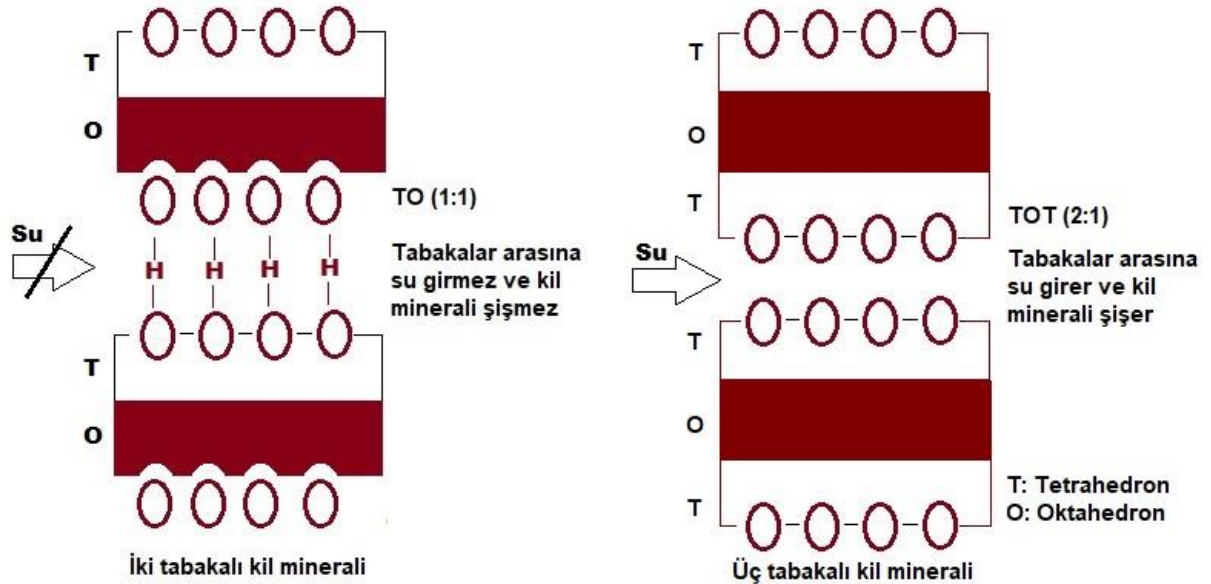
2.1. Kil ve Kil Destekli Katalizörler

Kil mineralleri, doğada rezervlerinin yüksek ve maliyetinin ucuz olmasından dolayı katalizör sentezinde destek yapı malzemesi olarak kullanılabilme özelliğine sahiptir. Yapısı itibarıyla asit katalizör (zeolitten sonra ikinci) olarak kullanım avantajı da içermektedir. Kil katalizörleri yüksek sıcaklıklara dayanabilen bir silika-alümina yapıya sahip olduklarından sentetik katalizörlere göre daha uzun ömürlüdürler. Heterojen katalizörlerde homojen olmayan gözenekli yapı, küçük gözenek açıklığı, düşük yüzey alan değeri killeri kullanım alanlarına sınırlamalar getirmektedir (Hagen, 2006: 223-239).

2.1.1. Destek yapı olarak killeri

Killer 0,02 mm den küçük tane boyutlarına sahip, su ile şişebilen, alümina ve silis içeren katmanlı yapıda malzemelerdir. Kil mineralleri alçak basınç ve düşük sıcaklıkta oluştukları için pulcuklar halindedir. Ayrıca yine düşük basınç ve düşük sıcaklığın bir sonucu olarak kristal yapıları küçüktür. Kimyasal analizler, killeri iyon değiştirme ve su tutma gücü yüksek, alüminyum ya da magnezyum silikat bileşikleri olduğunu kanıtlamaktadır. Minerallerin içerik ve kimyasal bileşimlerine göre killeri rengi kahverengi, pembe, beyaz, yeşil, gri, mavi ve sarı gibi çeşitli tonlarda olabilmektedir. Doğal yatağından gelen bir kil içerisinde montmorillonit, kaolinit, illit, atapuljit ve sepiolit gibi minerallerin yanında kuvars, feldispat, kalsit, dolomit, amfibol, jips, okristabolit, korendum ve alunit gibi kilin dışında mineralleri de barındırabilmektedir. Ayrıca, bazı killeri içeriğinde az miktarda organik bileşiklerde yer alabilmektedir.

Kil, tetrahedral (T) ve oktahedral (O) olmak üzere iki ana moleküler bölümden oluşmaktadır. Tetrahedral birim, bir silisyum atomu (merkezinde) ve dört oksijen atomuyla (Si atomu etrafında) oluşmuş düzgün bir dörtyüzlüdür. Silisyum, oksijen atomlarıyla yükünü eşit paylaşarak, kendisini çevreleyen atomların negatif yüklü olmalarını sağlamaktadır. Oluşan SiO_4^- anyonu, alkali ve toprak alkali iyonlarıyla etkileşimi mümkündür. Oktahedral birim ise bir alüminyum atomu (merkezinde) ve dört ya da altı oksijen atomuyla (Al atomu etrafında) oluşan düzgün sekizyüzlüdür. Alüminyum dört ya da altı oksijen iyonu ile bağ yapabilmektedir fakat silikat yapılarında altı bağ ile daha kararlı halde olduğu bilinmektedir. Killer tabakalarına, kristal şekillerine, iyon değişimine ve silikat yapılarına göre sınıflandırılmaktadır. Kristal yapıya sahip killer tabaka sayılarına göre iki katlı üniteye sahip olanlar (1:1, TO) ve üç katlı üniteye sahip olanlar (2:1, TOT) olarak sınıflandırılmaktadır. İki katlı üniteye sahip olan (1:1) killerin başında kaolinit gelmektedir. Bu yapılar oktahedral ve tetrahedral tabakaların arasında oksijen atomlarının paylaşılmasından oluşan alümina silikattır. Aralarındaki hidrojen köprüsü bağının kuvvetli olması sonucu 70-100 tabaka bir arada tutulabilmektedir ve birbirine çok yaklaşan TO tabakalarının (0,72 nm kalınlık) arasına su ve benzeri diğer moleküllerin girmesini zorlaştırmaktadır (Akıncı, 1968; Grim, 1968: 596; Velde, 1992: 60-89).

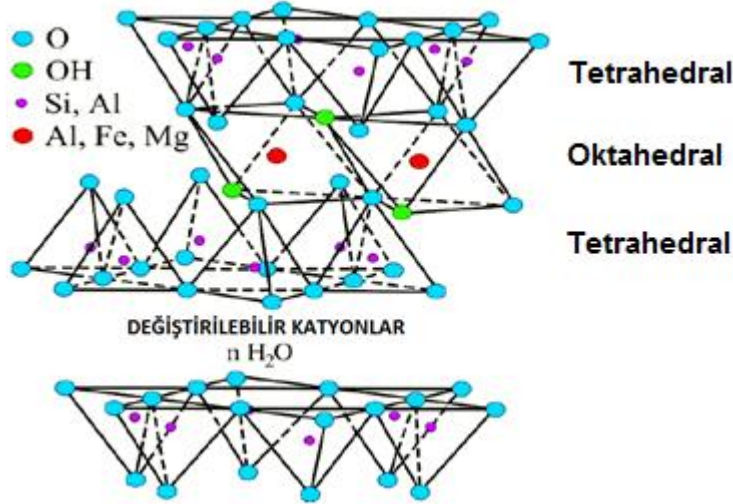


2:1 katlı üniteye sahip genişleyebilen yapıli simektit grubu (montmorillonit) killerin her bir tabakasinda iki silika katmanı arasında bir alümina katmanı bulunmaktadır (Şekil 2.2). Bu

katmanlı yapı tetrahedral silika ve oktahedral alümina yapılarının oksijenlerini paylaşması ile oluşur. Si-Al-Si şeklinde oluşmuş her bir katman birbirleriyle van der Waals, hidrojen bağı veya zayıf elektrostatik etkileşim ile bir arada bulunmaktadır. Bu sayede simektit grubu killer şişme özelliğine sahiptirler. Simektit tipi killer negatif tabaka yüklü bileşiklerdir. Elektronötralliyeti sağlamak için kilin katmanları arasında Ca^{+2} , K^+ , Na^+ gibi küçük değişebilir katyonlar bulunmaktadır (Newman, 1987: 2-128; Yadav, 2005). Suyun kristal yapı arasına girmesi ve sonrasında katyonların yer değiştirmesi ile gözenekler açılmakta veya daralmaktadır. Tabakalar arasındaki değişebilir katyon Na^+ olduğunda katmanlar arasında yaklaşık 0,25 nm kalınlığında bir su tabakası bulunur ve katmanlar arası uzaklık değeri 1,25 nm civarındadır. Değişebilir katyon Ca^{+2} olduğunda montmorillonit iki tabaka su tutar ve katmanlar arası uzaklık 1,45-1,55 nm aralığında bir değere sahiptir. Üniteler arasına suyun girmesi ile montmorillonitler şişer, su kili terk edince büzülür. Isı etkisi ile katmanlar arasındaki bulunan su uzaklaştırılınca mesafe 0,2-0,4 nm kadar düşmektedir (Bates, 1958: 37-47; Grim, 1968: 596; Newman, 1987: 2-128; Plummer, Rodlert, Grünbauer ve Månson, 2004; Velde, 1992: 60-89; Yang, 2003: 39-69).

Simektit grubunda yer alan Montmorillonit (MMT) $\text{Na}_{0,2}\text{Ca}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ampirik formülüne sahip bir mineraldir (Şekil 2.3). Kristal yapısı monoklinik, yumuşak, şekillenebilir, gözenekli bir kildir. İyonlaşma kapasitesi oldukça yüksektir (Güngör, 1981; Grim, 1968: 596). Montmorillonit, korozif olmamasıyla beraber ucuz olan katı asitlerin sınıfına girmektedir. Katalizör reaksiyonlarında ise yüksek verimlerle ve seçicilikle uygun şartlarda gerçekleştirilebilmektedir. Reaksiyon ortamından maddelerin geri kazanılması kolay olup katalizörün süzülmesi ve çözücünün uçurulması yeterli olmaktadır. Geri kazanılan kil aktifliğini kaybetmeden birkaç defa kullanılabilir (Jankovic ve Komadel, 2003). Killer; Bronsted, Lewis asitliğine ve Lewis bazlığına sahip maddelerdir. Lewis bazlığı, tabakadaki oksijenler üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftlerinden kaynaklanmaktadır. Lewis asitliği ise, kil tabakalarının yüzeyinde veya uç bölgelerinde bulunan Al^{+3} iyonlarından kaynaklanmaktadır. Bunun nedeni ise Al^{+3} iyonları, boş orbitallerinden kaynaklı elektron çifti alıcılarıdır ve içerisinde elektronegativitesi yüksek H^+ bulunduran Lewis asidi olarak görev yaparlar. Ayrıca tabakalar arasında varolan metal iyonları da Lewis asidi görevi yapmaktadır. Uygun şartlar altında tabakalar arasında su bulunduğundan tabakalardan kaynaklı Lewis asit ve bazlığı engellenir. Ancak tabakalar arasındaki suyun giderilmesi ve organik bir maddenin tabakalar arasına girmesi sonucu kilin Lewis asit ve bazlığı tekrar ortaya çıkar. Bronsted asitliği ise kilin iç tabakalarında bulunan metal iyonlarının hidrat suyunun metalin polarize etme etkisi ile ayrışmasıyla

ortaya çıkan protonlardan kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı killerin asitliği, tabakalar arasındaki su miktarından etkilenmektedir (Kolancılar, 2013).



Şekil 2.3. Montmorillonit Kil Mineralinin Yapısı (Grim, 1988)

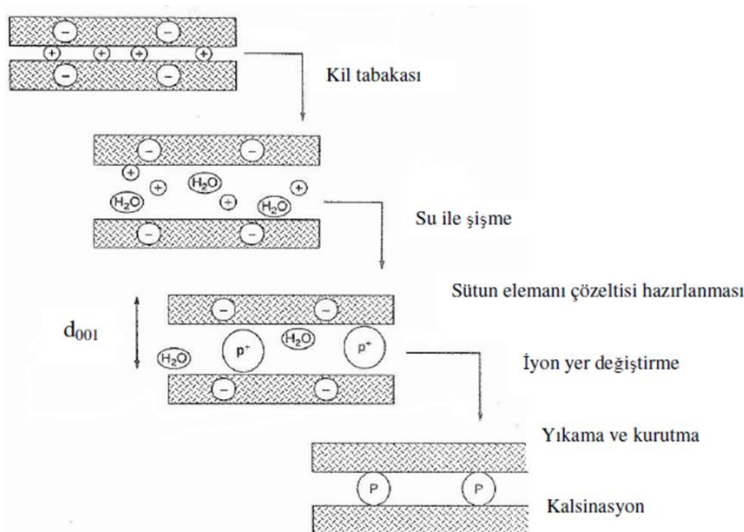
2.1.2 Sütunlu killer (SK)

Killerin yüksek kation değişim kapasitesi, şişme özelliği, ucuz olmaları, yüksek seçicilikleri, değiştirilebilir kation içermeleri ve farklı proseslerde doğrudan kullanılması gibi avantajlarının yanında bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bunlar kil minerallerinin sürekli gözenekliliğinin olmayışı, küçük gözenek boyutlarına sahip olması, heterojen gözenek dağılımı, yapı ve termal kararlılığının olmaması (düşük pH ve sıcaklıkta kararlı) ve katalitik özelliklerinin düşük olması şeklinde sıralanabilmektedir. Killerin yüzey asitliği, termal kararlılığı ve katalitik aktivitesi farklı modifikasyonlarla arttırılabilmektedir. Kilin aktivitesini arttırmak için 3 temel işlem kullanılmaktadır. Bunlar; asit ile aktifleştirme, iyon yükleme ve sütunlandırma işlemleridir.

Sürekli gözenekliliğin olmaması ve mikrogözenekli yapının uygulama sınırlamaları sütunlandırma ile ortadan kaldırılabilir. Sütunlandırma işlemi gözenekliliği iyileştirirken, seçilen sütun elemanına bağlı olarak hem katalitik aktiviteyi hem de gözenek boyutunu kontrol etmektedir (Bergaya, 2006: 393-421; Butruille ve Pinnavaia, 1992). Sütunlu killer, genişleyen kafes yapısına sahip kil mineralinin su ile şişirilmesi ve yapıda bulunan sodyum ve kalsiyum gibi tabakalar arasında bulunan değişebilir kationların, daha büyük hacimli sütun elemanı ile yer değiştirmesi sonucu elde edilen iki boyutlu

malzemelerdir (Bergaya, 2006: 393-421; Klopogge, 1998). Sütunlu kil sentezinde metal, sütun elemanları gözenekleri açarken aynı zamanda yapının asitliğini ve aktivitesini de arttırabilir. En fazla üzerinde çalışılan ve olumlu sonuçlar elde edilen sütun elemanları polioksi katyonlardır (Al, Ni, Zr, Fe, Cr, Mg, Si, Bi, Be, B, Nb, Ta, Mo, Ti ve Cu). Seçilen aktif bileşen, asitliğin arttırılmasına ve katalitik aktif merkezlerin yapıya kazandırılmasına yol açmaktadır. Yüzey asitliğini zenginleştirmek için metal yüklediği gibi kilin asidik özelliklerinin de yapıya kazandırıldığı yeni nesil destek yapıların sentezi ile birlikte kullanımı silika sütunlu kil sentez çalışmalarını ön plana çıkarmaktadır.

Geleneksel üretim adımları, kilin şişirilmesi sonrası hazırlanan sütun elemanı çözeltisi ile muamele edilmesi, süzme ve yıkama ile sütun çözeltisi fazlalıklarından arındırılması, kurutma ve kalsinasyon ile termal kararlı yapının elde edilmesidir (Şekil 2.4) (Bergaya, 2006: 393-421; Cool ve Vansant, 1998). Sütunlu killerin sentezi için kilin şişirilmesi işleminden sonra seçilen sütun elemanının yapıya ilavesi tabakalar arası bazal boşluğunu arttırırken kalsinasyon sonrasında yapıda daralma gözlenir (Başoğlu ve Balcı, 2010; Bergaya, 2006: 393-421; Gil ve diğerleri, 2011). Sütunlu killere orta yükseklikte yüzey alana sahip ($\sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$), düzenli yapılı (d_{001} : 1-4 nm), mikro gözeneklerin çoğunlukta olduğu, hidrotermal, mekanik ve kimyasal kararlılığa sahip yapılardır. Sütunlu killerde gözenek boyutlarının sadece sütun elemanına bağlılığı ve termal dayanımlarının sınırlı olması kullanımını kısıtlamaktadır (Timofeeva ve diğerleri, 2005; Tomul, 2012a; 2012b; Zhou ve diğerleri, 2014).



Şekil 2.4. Sütunlu Kil Sentez Mekanizması (Butruille ve Pinnavaia, 1992)

Kil minerallerinden özellikle 2:1 tabaka yapılı smektitlerin ara tabakalardaki değişebilen katyonların 6-18 karbon atomu içeren amonyum katyonları ile yer değiştirmesinden organokiller oluşturulabilmektedir. Kullanılan şablona göre kilin karbon atomlarına seçici olması ve organokillerde de bu tür karbon yapıları bünyesine alma özelliğinden dolayı gözeneklilik arttırılabilmektedir. Organokiller, tabakaları arasına giren organik katyonun büyüklüğüne ve şekline bağlı olarak farklı iki yapı göstermektedir. Karbon zincir uzunluğu on karbondan fazla olduğunda, katmanlar arası dışında ayrı tabakalar halinde kil yüzeyinde de yer aldığı görülmektedir. Bu nedenle X-ışını kırınım desenlerine göre 001 düzlem genişliği vermikulit mineralinde ise 2,8 nm değerine, montmorillonit kilinde ise 1,79 -2,29 nm değerlerine ulaştığı görülmektedir. Daha kısa zincir uzunluğuna sahip (<10 karbon) organik yapılarda ise katmanlar arasında boşlukların kaldığı görülmektedir. Bu durumda yüzeyde katyonların bulunmadığı alanlar suyu seven (hidrofilik), katyonlarla bağlanan kısımlar ise suyu sevmeyen (hidrofobik) özellikleri ile amfibiklik göstermektedir. Bu yapılarda ise bazal boşluk değerleri 1,38-1,52 nm aralığında değişiklik göstermektedir. Organokillerin en büyük dezavantajı ise termal kararsızlıkları dolayısıyla reaksiyon sıcaklığı sınırlamalarıdır (Önal, 1997).

2.2. Mezo Gözenekli Katalizör Destek Yapılar

Mezo gözenekli yapılar, gözenek çapının sağladığı avantaj ile mikro gözenekli yapıda kısıtlanan, moleküllerin katalitik aktif bölgelere kolaylıkla difüzyonunda ve gözeneklerden dışarıya taşınmasında etkindir. Mezogözenekli malzemelerin üretiminde şablon yapıların yerine kendiliğinden bir araya gelen moleküllerin kullanılmasına yönelik çalışmalar günümüzde ön plana çıkmıştır. Bu yapılardan MCM-41 ve SBA-15 ön plana çıkmış olup yüzey aktif maddelerin çözücü yardımıyla bir araya toplanmasıyla misel eldesi ve üzerine silika duvarının oluşturulması ile üretilmektedir. Yüzey aktif maddelerin uzaklaştırılmasıyla, kübik ve ya hegzagonal simetrik ve 2-5 nm aralığında gözenek boyutuna sahip malzemeler üretilir. Yüzey aktif maddenin karbon zincir uzunluğu arttırıldıkça 30 nm'ye kadar ulaşabilen gözenek boyutları sağlanmaktadır. Yüksek özgül, hidrofilik yüzey alanı (400-1000 m²/g), 500-600 °C aralığında yüksek stabilite ve ayarlanabilir yüzey reaktivite özelliklerine sahiptirler.

M41S Ailesi (MCM-41)

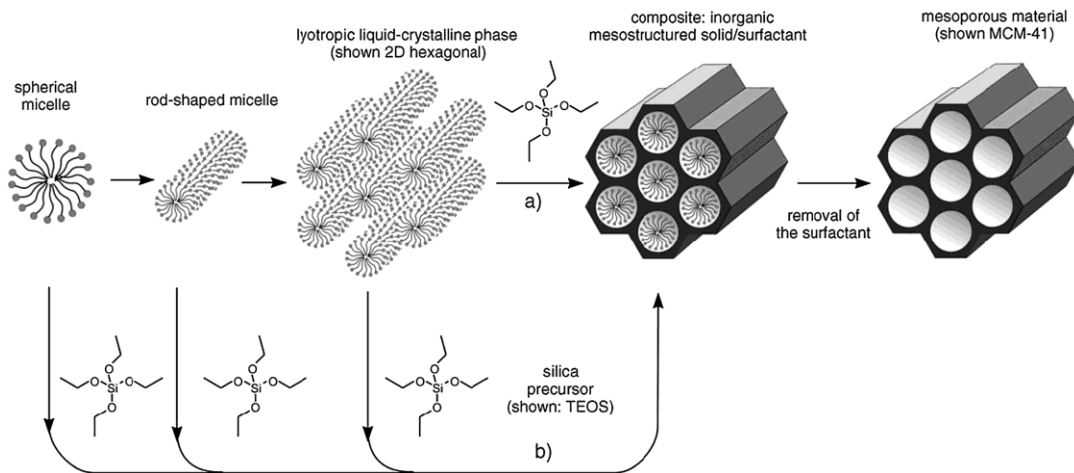
1992 yılında Mobil araştırma grubu tarafından düzenli olarak mezo gözenek düzenlemeleri yapılan yeni bir silikat/alüminosilikat moleküler elek sınıfı keşfedilmiştir. Bu yeni mezo yapıli moleküler elekler M41S ailesi olarak adlandırılmaktadır. Bu ailede, altıgen sıralı gözenekli yapıya sahip MCM-41, kübik sıralı gözenekli yapıya sahip MCM-48 ve kararsız katmanlı yapıya sahip MCM-50 olmak üzere üç farklı mezofaz tanımlanmıştır. M41S aile materyalleri benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Bu yapıların genellikle, 1000 m²/g üzerinde ve geniş bir yüzey alanları, 2-50 nm arasında değişen gözenek çapları vardır. Ayrıca bu malzemeleri yüzeyleri aktif merkezlere sahip olup bu özellikleri ile yüzeyleri kolayca değiştirilebilmektedir. Sentez mekanizmaları aynı olmakla birlikte oluşturulan yapıları yüzey aktif madde ile silika kaynağının oranına göre değişiklik göstermektedir (Beck ve diğerleri, 1992; Vartuli, Roth ve Degnan, 2008).

MCM-41 (Mobil Composition of Matter No.41), termal olarak değişken (MCM-50) ve elde edilmesi zor olan (MCM-48) diğer üyelere göre belirgin özellikleri ön plana çıkmaktadır. Bunlar; yüzey özelliklerinin kolaylıkla değiştirilebilmesi, kontrol edilebilir gözenek yapısına sahip olması, hidrofobikliği, asit özelliği, hidrotermal ve kimyasal kararlılığı, istenilen reaksiyona bağlı olarak katalitik özelliklerinin geliştirilebilmesidir (Selvam ve diğerleri, 2001). Mezo gözenekli yapının oluşumunu çok molekülü yüzey aktif maddelerin şablonun üzerine silika kondenzasyonu ile inorganik duvarın oluşturulması ile yürütülür. Yüzey aktif madde ile inorganik öncünün farklı şekillerde etkileşimleri göz önüne alındığında birkaç yöntem önerilmiştir. Organik şablonun kalsinasyon veya ekstraksiyon benzeri yöntemlerle uzaklaştırılması ile mezo gözenekler oluşurken silika duvar da yapıya mikro gözeneklilik sağlamaktadır.

Bu yapının oluşum mekanizması pozitif yüklü yüzey aktif maddenin negatif yüklü silikat türü arasındaki elektrostatik etkileşim temeline dayanır (Şekil 2.5). Yüzey aktif maddenin su ile misel oluşturması ve silika kaynağının eklenmesiyle miselin etrafını kaplayan mikro gözenekli bir silika duvarın oluşması ve şablonun uzaklaştırılması ile hegzagonal gözenek yapısı elde edilir (Selvam ve diğerleri, 2001). MCM-41 malzemelerinin gözenek çaplarını etkileyen yüzey aktif maddenin karbon zincir uzunluğudur. Karbon zincir uzunluğuna bağlı olarak gözenek çapları 1,5 nm ile 10 nm arasında kontrol edilebilmektedir (Yang, Liang, Gu ve Mao, 2003). Sulu ortamda yüzey aktif maddelerin davranışı, suyu sevmeyen

(hidrofilik) kısmının (suyu sevmeyen) çözeltiden ayrılma ve suyu seven (hidrofilik) kısmının çözeltiye doğru yönelme eğilimi ile tayin edilir. Bu çift yönlü eğilim şekillendirici miselin oluşumunu sağlamaktadır. Yüzey aktif maddenin zincir uzunluğu mezo gözenek boyutunu, silika kaynağı ile boyut şekillendiricinin duvar kalınlığını, dolayısıyla mikro gözenek boyutunu belirler. Sentezde baş grubu pozitif yüklenen katyonik yüzey aktif maddeler kullanılır. Katyonik yüzey aktif maddelerin çoğunluğu, katyonik yüklü azot atomundan kaynaklanmaktadır (setiltrimetilamonyum bromür, trimetildodesil amonyum klorür, oktadesiltrimetilamonyum bromür, laurilamin hidroklorür).

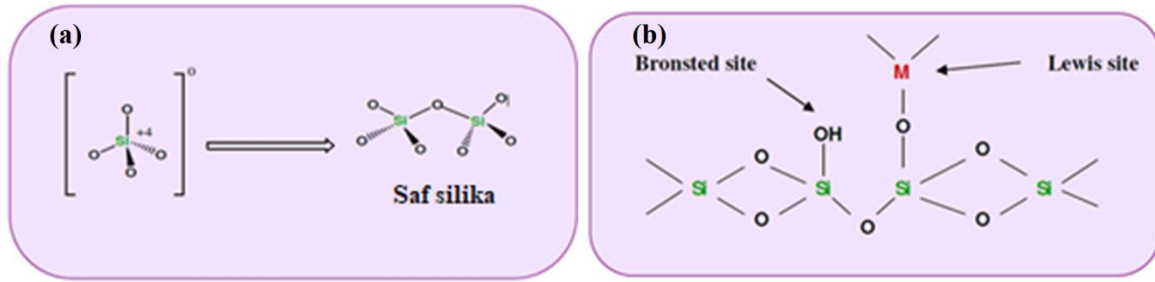
Sentez bileşenlerinden bir diğeri ise inorganik öncü silika kaynağı olarak genellikle tetra etil orto silikat (TEOS), tetrapropil ortosilikat (TPOS) ve tetra metil orto silikat (TMOS) tercih edilebilir. Silika kaynağının eklenmesiyle, Si-O-Si bağları ile polimerik türler oluşturmak üzere hidroliz ve yoğunlaşma olayları art arda gerçekleşir. Ayrıca silis kaynakları, yüzey aktif maddeler, yardımcı bileşikler veya çözücü, sıcaklık, yaşlanma süresi, reaktant mol oranı ve ortamın pH'ı gibi reaksiyon koşullarının değiştirilmesi yeni mezogözenekli sistemlerin üretimini sağlamaktadır. Bu değişiklikler ayrıca malzemelerin termal, hidrotermal ve mekanik stabilitelerini de etkilemektedir. Bu nedenle, MCM-41 sentezi için optimum koşulları elde etmek için, araştırmacılar modifiye MCM-41 sentezi üzerinde çalışmaktadırlar.



Şekil 2.5. MCM-41 oluşum mekanizması (Gibson, 2014)

MCM-41 katalizörlerin gözenekleri kristal yapılı olmasına rağmen amorf gözenek duvarlarına sahiptirler. Mezo düzenli yapıda gözenekler ihtiva ettiği için hem gözenek yapısı hem de gözenek duvarı kristal yapıda olan mikro gözenekli zeolitlere göre daha

geniş özelliklere sahiptirler. Aynı zamanda, yüksek sıcaklıklarda yapılarının karalılığını koruması, bu moleküler elek özelliği ile birlikte büyük karbon içerikli bileşiklerin seçimli katalitik indirgeme ve katalitik piroliz reaksiyonlarında başarıyla kullanılabilirler (Adam ve diğerleri, 2006). Yapısında bulunan saf silikanın doğal asit siteleri (Şekil 2.6 (b)) tek başına zayıf özellik göstermektedir. Şekil 2.6 (a)'de yer alan saf silikanın oksijen atomuna bir metalin bağlanması ile mezogözeneklilik, yüzey alanı, termal ve hidrotermal kararlılığı artırılabilir. Yüksek silisyum yükleme ile kilin asit katalizörlüğü zayıflayacağından metal yüklemek bu özelliğini de arttıracaktır. Bu nedenle büyük moleküllerin sentezi ve dönüşümü reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılabilir (Corma, 1997; Ghodke, Patel, ve Chudasama, 2015; Han ve diğerleri, 2001; Kwak, Herrera, Hu, Wang, ve Peden, 2006).



Şekil 2.6. (a) Saf silikanın bağlanması (b) Gözenekli katı silikanın doğal asit siteleri

Aktivitenin artırılması için yapısına metal, metal oksit, heteropoli asitler ve sülfonik asitler gibi kimyasal aktif maddelerin ilavesi gerekmektedir. MCM-41'in mezogözenekli molekül yapısına Al, Ni, Fe, Mn, Cu, V, Zr, Mo, Ti, Co ve Ce gibi metal iyonlarının ilavesiyle katalitik performansları artırılabilir (Chaudhari, Bal, Srinivas, Chandwadkar ve Sivasanker, 2001; Corma, Martinez ve Martinez-Soria, 1997; Kong ve diğerleri, 2004; Laha, Mukherjee, Sainkar ve Kumar, 2002; Lewandowska, Monteverdi, Bettahar ve Ziolk, 2002; Ocelli, Biz ve Auroux, 1999).

2.3 Silika Sütunlu Kil (SSK)

Silika sütunlu killer (SSK), hem bir şablon mekanizması üzerinde oluşturulmuş MCM-41 (Mobil Composition of Matter No:41) benzeri silika gözenekli yapıların hem de katalizör desteği olarak kullanılan sütunlu killerin üstün özelliklerinin yapıya kazandırıldığı yeni nesil gözenekli malzemeler ailesinde yer alan hetero yapı malzemelerdir. Silika Sütunlu

Kil (SSK) yapıların sentez yaklaşımı, yüzey aktif şablonun kilin katmanları arasında bulunan pozitif yüklü küçük katyonlar ile yer değiştirerek katmanlar arasına yerleştirilmesi ile gözenekliliğin ayarlanabilmesi sağlanmaktadır. Organik şablon etrafında silika duvarlar oluşturularak sütun ayırıcının elde edilmesiyle katmanlar arası galeriler ve şablonun uzaklaştırılması ile silika duvar içi gözenekleri oluşturulup mezo gözenekli yapı elde edilir. Kil yapıların asidik özellikleri, silika sütun eleman sağladığı ilave silanol grupları, silika duvar içinde oluşan mikro gözenekler sütunlu killere göre bu yapıların kullanım alanlarını çeşitlendirmektedir. SSK yapılar, yüksek yüzey alanları ($700-1200 \text{ m}^2/\text{g}$), ayarlanabilir katman aralıkları (d_{001} : 3-7 nm) ile elde edilen mezo gözenek boyut dağılımları (2-50 nm), iyi termal kararlılıkları ve mekanik dayanıklılıklarından dolayı dikkat çeken yüzey asitliğine sahip mikro-mezo gözenekli malzemeler arasında yer almaktadır. Bu yapıların katalitik aktivitelerinin geliştirilmesi ve belirtilen yapısal özelliklerinin artırılması metal ilavesi ile mümkündür. SSK yapıların sentezi ile atık sulardan organik kirleticilerin uzaklaştırılma reaksiyonlarında elverişli katalitik özelliklere ve hidrotermal kararlılığa sahip ekonomik katalizörler elde edilebilmektedir.

2.3.1. Sentez mekanizması

Silika Sütunlu Kil (SSK) yapıların sentezi, mezo gözenekli yeni malzemeler arasında yer alan MCM-41 türü yapıların sentezinde kullanılan organik miselinin kil katmanları arasına yerleştirilmesi prensibine dayanmakta olup sütun elemanının oluşumu MCM-41 mekanizması ile benzer şekilde yürümektedir (Bölüm 2.2; Şekil 2.5; Şekil 2.7). SSK yapılar, MCM-41 benzeri sütun elemanının katmanlar arasında oluşumu ile elde edilmektedir. MCM-41 yapısında etkili olan parametreler, SSK yapıların sentezinde de önem taşımaktadır. Dolayısıyla, sentez bileşenleri (organik yüzey aktif madde çeşidi, silika kaynağı), oranları (kil/yüzey aktif madde/silika/çözücü) ve kalsinasyon sıcaklığı ürün kalitesini etkileyen önemli parametrelerdir. Metal yüklemeli SSK sentezinde ise yukarıda belirtilen parametrelere ilave olarak metal/yüzey aktif madde, metal/Si oranları da önemlidir. Silika öncü kil-misel etkileşiminde, yüzey aktif maddenin zincir uzunluğu silika sütun ayırıcının galeri yüksekliğini belirlemektedir. Silika sütun elemanının oluşumu silika kondenzasyonunun hızına bağlıdır. Benzer mekanizma ile eğer galerideki su konsantrasyonu düşükse, katmanlar arası hidroliz olayı hızlı gerçekleşerek ekstra silika galerilerinin oluşumunu minimize etmektedir. Bu yüzden hidroliz tabakalardaki suyun uzaklaştırılmasıyla daha avantajlı hale gelmektedir. Fakat su tamamen uzaklaştırılırsa da

hidroliz gerçekleşmez ve silika duvarları oluşturulamaz. Bu yüzden su miktarı iyi ayarlanmalıdır (Bergaya, 2006: 393-421; Cool ve Vansant, 1998; Guo ve diğerleri, 2009; Mao, Li, Li, Liu ve Ma, 2009a; Schwanke ve Pergher, 2013). Silika kaynağının hidrolizini etkileyen diğer bir parametre ise baz kullanımıdır. Baz ilavesi ile beraber silika kaynağının hidrolizi hızlanır ve bu sayede silika kaynağının katmanlardan dışarı akması engellenir. Dolayısıyla yapıda ekstra galeri oluşumları da engellenmiş olur. Baz kullanımının yapıya bir diğer etkisi ise yüzey aktif maddenin kısmen uzaklaşması da sağlamasıdır (Mao ve diğerleri, 2011). Sentez başarısında yüzey aktif madde/silika oranı çok fazla olursa silika miktarı, silika duvarları oluşumu için yeterli olmayabilir ve kalsinasyon sırasında çökmeler gözlemlenebilir (Mao, Li, Zhu, Yao ve Kong, 2014). SSK yapıları metal ilaveleri, kilin yapısında yer alan Bronsted ve Lewis asit merkezlerini olumlu etkilemekte ve katalitik aktiviteleri arttırmaktadır.

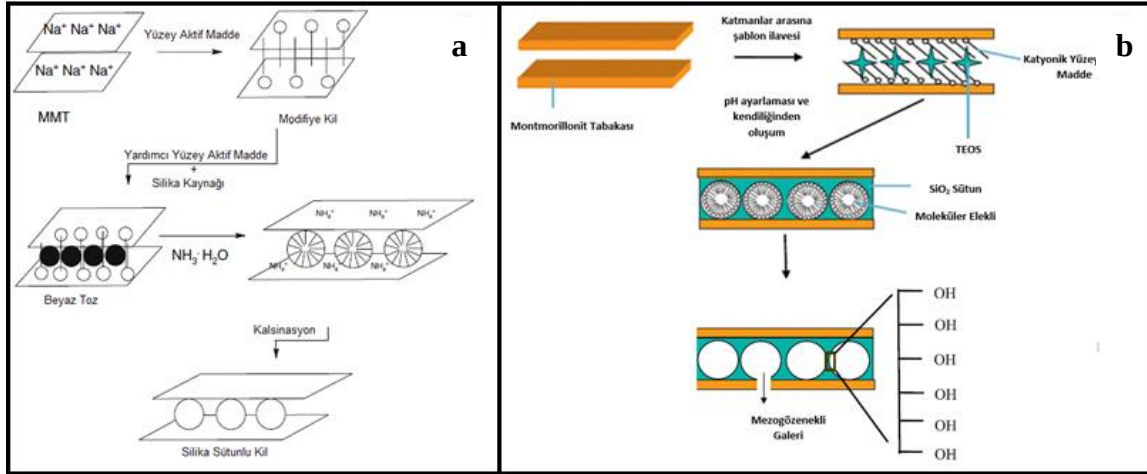
SSK sentezi miselin dışarıda oluşturulması sonrası katmanlar arasına yerleştirilmesi (ex-situ) ve misel ve sütun elemanının in-situ olarak katman arasında gerçekleştirilmesi ile yürütülmektedir.

2.3.2. Sentez yöntemleri

Literatür çalışmalarında organik şablon ve silika etkileşimine bağlı olarak “yerinde” (in-situ) ve “dışarıda” (ex-situ) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. İki yönteminde oluşum mekanizması pozitif yüklü yüzey aktif maddenin negatif yüklü silikat türü arasındaki elektrostatik etkileşimine ve kilin katmanları arasındaki yük dengesine dayanmaktadır. Kilin katmanları arasında yüzey aktif maddenin hidrofilik grupları su molekülleri ile etkileşerek bir misel oluşturmaktadır. Yapıya silika kaynağının ilavesi, miselin dış yüzeyini kaplayarak misel çubuklarını meydana getirir ve misel çubukların bir araya gelmesiyle (kümelemesiyle) hekzagonal yapı oluşturulur. Oluşturulan misel şablonu asit/baz ilavesi, ekstraksiyon ve ya kalsinasyon basamağı ile yapıdan uzaklaştırılır ve mezogözenekli yapı meydana gelir (Guo ve diğerleri, 2009; Mao ve diğerleri, 2009a). Sentez miselin dışarıda oluşturulduktan sonra kil katmanları arasına yerleştirilmesi veya miselin katmanlar arasında oluşturulması olarak iki temel yaklaşım ile yürütülebilir (Şekil 2.7).

Yerinde yöntemle sentez (in-situ); kil tabakaları arasını açmak için suda şişirilmiş kil ile uzun karbon zincirli yüzey aktif madde işleme tabi tutularak iyon değişimi mekanizması ile yüzey aktif madde kil katmanları arasına yerleştirilerek modifiye edilmiş kil (Q^+ -MMT) elde edilir. Genellikle bu işlem için uzun zincirli alkil amonyum katyon türleri (setil trimetil amonyum bromür vb.) kullanılır. Daha sonra sırasıyla katyonların yer değiştirmesinde kullanılan yüzey aktif maddenin karbon zincir uzunluğu önemli bir parametre olduğundan, yönlenmesi ve istenilen hetero yapının oluşturulabilmesi için yüksüz amin grubundan desilamin, oktilamin vb. suda çözündürülür ve silika kaynağı modifiye edilmiş kil süspansiyonuna ilave edilir. Yardımcı yüzey aktif maddenin yönlendirmesi ile hetero yapıli misel oluşumu ve amonyak ilavesi ile de miselin çevresinde hegzagonal diziliimli silika duvarların oluşumu (silika kaynağının hidrolizi ile) gerçekleşir. Baz etkileşimi şablonun uzaklaştırılmasına da yol açabilir. Kalsinasyon ile kalan şablon uzaklaştırılırken termal kararlılıkta yapıya kazandırılır (Şekil 2.7(a)) (Guo ve diğerleri, 2009).

Dışarıda yöntemle sentez (ex-situ); alkol vb. içinde yüzey aktif madde çözündürüldükten sonra silika kaynağının ilave edilmesi ile hazırlanan homojen karışım iyon değişim mekanizması ile kil tabakaları arasına yerleştirilir. Kil tabakaları arasında ortamda var olan suyun etkisi ile misel şekillenmesi ve silika kaynağının polimerizasyonu ile misel çevresinde silika duvarların oluşumu gerçekleşir. Kalsinasyon veya asit/baz ilave işlemleri ile organik şablon yapıdan uzaklaştırılarak mikro ve mezogözenek kombinasyonuna sahip ürün elde edilir. Kalsiyumun su tutma kapasitesinin yüksek olması, dışarıda sentez çalışmalarında kalsiyum içerikli killerin tercih edilmesine yol açmaktadır. Diğer taraftan misel oluşum süreci sistemdeki kuvvetler ile bir denge içerisinde olup hidrokarbon zincirlerinin iç paketlenmesi ve baş gruplar arasındaki itme kuvvetiyle sudan hidrofobik (suyu sevmeyen) kısımların transferi gibi faktörlere bağlı olarak şekillenir (Şekil 2.7(b)) (Mao ve diğerleri, 2009a).



Şekil 2.7. (a) Yerde yöntemiyle mezogözenekli silika sütunlu kil oluşum mekanizması (Guo ve diğerleri, 2009) (b) Dışarıda yöntemiyle mezogözenekli silika sütunlu kil oluşum mekanizması (Mao ve diğerleri, 2009a)

SSK yapılarında kilden kaynaklanan Bronsted ve Lewis asitliği yapıya taşındığından, amorf MCM-41 şablonun katalitik özellikleri yok olsada yüksek silanol gruplarını içermesiyle, giderilen asitliğin tekrar yapıya kazandırılması için metal ilaveleri (M= Al, Fe, Zn, Sn, Ga, Ti, La vb.) yapılabilir. Metal modifiye edilmiş mezo-gözenekli silika yapılar, doğrudan sentez veya post-modifikasyon ile elde edilebilmektedir. Termal kararlılıklarının artış gösterdiği M-SSK yapılar elde edilerek kontrollü gözenekleri ile seçici fonksiyonel katalizörler, adsorbanlar, ayırma ajanları ve spesifik fonksiyonel moleküllerin kapsüllenmesi için gözenekli matrisler olarak potansiyel uygulamalara ilgiyi arttırmaktadırlar.

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Çok fazla bir geçmişe sahip olmayan SSK türü yeni yapıların sentezi ile ilgili çalışmalar literatürde sınırlı sayıdadır. Yapılmış olan çalışmalar dışarıda ve yerinde yöntemlerle gerçekleştirilmiş olup farklı molar oranlarda, farklı yüzey aktif maddeler kullanılarak sentezlenmiştir. SSK ve M-SSK çalışmalarına ait literatür çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

3.1. Yerinde Sentez ve Karakterizasyon Çalışmaları

Guo ve diğerleri (2009) tarafından yapılan çalışmada katyon değişim kapasitesi 80 meq/g olan Ca^+ -Montmorillonit kullanılmış ve kil sentez öncesi sedimentasyon yöntemi ile saflaştırılmış ve iki defa iyon değişimine tabi tutularak kil Na^+ formuna dönüştürülmüştür. Silika kaynağı olarak TEOS ve yüzey aktif madde olarak CTAB kullanılmıştır. 600 ml % 3'lük montmorillonitin üzerine Na_2CO_3 eklenerek bir gece 70°C 'de karıştırılmış ve çökelti dekantasyon ile ayrıldıktan sonra üzerine 6 g CTAB eklenmiştir. Oluşan çözelti oda sıcaklığında 8 saat karıştırıldıktan sonra distile su ile Br^- iyonları kalmayacak şekilde yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Sentezlenen montmorillonitte 2 g oktil amin eklenerek 20 dk karıştırılmış ve daha sonra TEOS eklenmiştir. Q^+ -MMT/oktilamin/TEOS molar oranları 1/20/150 şeklindedir. TEOS eklendikten sonra reaksiyonun gerçekleşmesi için oda sıcaklığında 8 saat karıştırılmış ve katı ürün hava ile kurutularak beyaz kil elde edilmiştir. 1 g kadar beyaz kil 50 ml 1 M amonyak üzerine eklenerek 24 saat karıştırılmıştır. Katı örnek 100°C 'de kurutulduktan sonra 550°C 'de kalsine edilmiştir. Termogravimetrik analiz sonucunda 158°C 'ye kadar absorbe edilen suyun uzaklaşması yaklaşık %2'lik kütle kaybı olduğu görülmüştür. $200\text{--}500^\circ\text{C}$ arasındaki kayıpların organik katyonların bozulmasından ve 500°C 'den sonraki kütle kayıpları ise yapıya modifiye kil hazırlanması sırasında Na_2CO_3 muamelesiyle giren CO_3^{2-} kalıntılarının bozulması olarak yorumlanmıştır. Ca-Mont (iyon değişimi), Q^+ -MMT (kil modifikasyonu), Q^+ -MMT-OCT (sütunlandırma çözeltisi) ve hetero yapılı sütunlu kil örnekleri için yürütülen XRD analizi ile d_{001} aralığı 1,5 nm'den CTAB ilavesi ile 2,1 nm'ye genişlediği ve yardımcı yüzey aktif maddenin (oktil amin) katılmasıyla 2,6 nm'ye kadar genişlediğini gözlemlemişlerdir. Kalsinasyon sonrası ise d_{001} aralığı 1,7 nm olarak belirlenmiştir.

Pradhan, Varadwaj ve Parida (2013) tarafından yapılan çalışmada geleneksel bir yöntem olan alümina mezo gözenekli yapıların CTAB ile sentezinden yola çıkarak, CTAB yüzey aktif maddesi ile mezo gözenekli alümina sütunlu kil (AMP) sentezleyerek yapıya emdirme yöntemi ile Fe yüklemişlerdir. Sentez yöntemi Guo ve diğerleri (2009) sentezine benzer olarak modifiye kil sentezi ve mezo gözenekli AMP sentezi olarak iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Na ile doyurulmuş 67 meq/100 g iyon değişim kapasitesine sahip kilin farklı süspansiyonunun doğrudan CTAB ile karıştırılmasıyla sentezlenmiştir. Mezo gözenekli AMP sentezinde kullanılan modifiye kil, oktil amin ve alümina kaynağı olan alüminyum izopropoksit molar oranları 1/20/150 olarak seçilmiştir. Demir(III) sülfat kullanılarak kütlece % 5, 10, 15 ve 20 Fe içeren çözeltiler ıslak emdirme yöntemi ile AMP yapıya yüklenmiştir. XRD sonuçları ile iyon değişimi ile bazal boşluk değeri 3,98 Å'dan 4,9 Å değerine arttığı gözlenmiştir. En yüksek yüzey alanı alümina sütunlu kilde elde edilmiştir (320 m²/g) Fe yüklemesinde Fe artışı ile yüzey alan değerinin düştüğü gözlenmiştir. En yüksek partikül boyutuna en yüksek (20 molar) Fe yüklenen numunelerde (54 nm) rastlanmıştır.

Chmielarz ve diğerleri (2009) tarafından yapılan çalışmada doğal montmorillonit kilini kullanarak saf silikanın yanında silika-titanyum sütunlu killer sentezlemişlerdir. Sütunlu yapıların termal dayanımına bağlı olarak kalsinasyon prosesi üzerinde detaylı çalışmalar yürüterek 600°C üzerinde termal dayanıma sahip yapıların oluşturulabildiğini göstermişlerdir. Tetraeder katmanda yer alan katyonları ayırarak silika-titanyum sütunlar oluşturulmuştur. Yüksek titanyum yüklemenin polimerik oksit türlerinin oluşmasında etkili olduğu belirlenmiştir. Titanyum içeren silika sütunlu kil materyallerin Bronsted asit sitelerini oluşturarak yüzey asitliğini belirgin derecede arttırdığı görülmüştür.

Mao ve diğerleri (2014) tarafından yapılan çalışmada titanyum yüklemeli silika sütunlu killeri, başlangıç konsantrasyonları ve farklı sıcaklıklar altında sulu çözeltilerden Cr(IV) iyonlarının giderimi için adsorbent olarak kullanmışlardır. Mezogözenekli silika sütunlu killer, galeri şablonu katyonik yüzey aktif madde kullanılarak tetra etil ortosilikatın amonyakla hidroliz edilmesiyle oluşturulmuştur ve gözenek duvarlarında nano boyutlu TiO₂ partükülleri yerleşmiştir. Yapıya yerleştirilen titanyum türleri galeri gözeneklerinin yüzeyinde Si-OH ile bağ yaptığı gözlenmiştir. Gözenekli yapı üzerinde farklı konsantrasyonlarda organik titanyum kaynağı kullanımının etkisi incelenmiştir. Termodinamik ve kinetik parametreler üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

Lyu, Mao, Zhu, Kong ve Kobayashi (2017) tarafından yapılan çalışmada vanadyum içeren silika sütunlu killere VO_x bileşeninin etkisi inceleyerek yeni bir yaklaşım ile çalışmışlardır. Kompleks oluşturuca reaktif olarak tartarik asit, ajan olarak ise hem dodesil dimetil benzil amonyum bromür hem de oktadesilamin kullanılmış, elde edilen vanadyum içeren silika sütunlu kil örneklerinin analiz sonuçlarına göre düzenli mezogözeneklerin oluştuğunu, spesifik yüzey alanı yüksek ve ortalama gözenek boyutlarının büyük olduğunu, ilave edilen vanadyumun yapıda tetrahedral korrdinasyonda silika şablonuna ve ara katmanlara %50-60 oranında yerleştirdiğini gözlemlemişlerdir. Yükleme oranının fazla olduğunda V₂O₅ kristallerinin gözlemlendiğini fakat çok yüksek yükleme yapıldığında SSK yapısında olumsuz etkiler gözlemlendiği ve beklenen sonuçların elde edilemediği belirlenmiştir.

Sanchis ve diğerleri (2018) tarafından yapılan çalışmada demir oksit destekli hetero yapıllı killeri toluen giderimi ve H₂S'in elemental kükürte seçici oksidasyonu için kullanılmıştır. Her iki reaksiyon için bu katalizörler ile literatürdeki diğer reaksiyonlara göre daha verimli sonuçlar elde edildiğini göstermiştir. Demir oksitin destek yüzeyindeki dağılımı ne kadar yüksek olursa aktivite o kadar yüksek olmaktadır. Geleneksel SSK yapısından ziyade farklı oranlarda Fe-SSK yapısının oluşumu hem daha yüksek katalitik aktiviteye hem de yüksek seçiciliğe sahip olduğu görülmüştür. Çok dağınık FeO_x türleri elemental kükürtle oldukça seçici olarak gösterilirken, daha agregalı FeO_x türleri, S'ye olan seçiciliği azaltan kükürt oksitlerin oluşumunu desteklemektedir. Fe-Si etkileşiminin değerlendirildiği analiz sonuçlarında beklenen sonuçların elde edildiği görülmüştür.

Garea ve diğerleri (2016) tarafından yapılan çalışmada yardımcı yüzey aktif madde türlerinin PCH yapısına etkisini incelenmiştir. DDA, B100 ve B200 aminlerini kullanarak farklı karbon zincir uzunluklarının yapıya etkisi değerlendirilmiştir. FTIR spektrumlarına göre silanol gruplarının aktif yüzeylerde yer aldığı fakat farklı yardımcı yüzey aktif madde kullanımının, TEOS polimerizasyonu üzerinde katalitik aktivite ve misel oluşumunun farklı olmasına neden olduğu, en iyi sonuçların ise B100 yardımcı yüzey aktif madde kullanımı ile gerçekleştiği belirlenmiştir. Molekül ağırlığının artması (en yüksek B200) yapının oluşumunu zorlaştırdığını göstermiştir.

3.2. Dışarıda Sentez ve Karakterizasyon Çalışmaları

Mao ve diğerleri (2009a) tarafından yapılan çalışmada farklı karbon zincir uzunluklarına sahip (DMAACl, CTAB, OTAB) yüzey aktif maddelerini kullanılarak yüzey aktif maddenin gözenek boyutu üzerindeki etkisini ve CGO (Coker Gas Oil)'nın katalitik ayrılmasında SSK yapıların katalitik özelliklerinin diğer mezo gözenekli malzemelere göre (MCM-41, Al-MCM-41) farklılığı incelenmiştir. % 3'lük kil süspansiyonu ile senteze başlayarak elde edilen karışıma amonyak ilavesiyle pH ayarlaması yapıp ardından kalsinasyon basamağı ile şablon uzaklaştırılmış ve silika duvarlı mezo gözenekli yapı elde edilmiştir. Sentezde kullanılan mol oranları sırasıyla kil, yüzey aktif madde, TEOS, alkol ve su için 1:2:10:1,1:255 olarak belirlenmiştir. X-ışını kırınım desenlerinde uzun karbon zincirine sahip yüzey aktif madde kullanılan örneklerde bazal alan ve galeri yüksekliğinin daha yüksek çıktığı görülürken azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin de gözenek boyutlarının karbon zincir uzunluğu arttıkça artış gösterdiği görülmüştür. En uzun karbon zincirine sahip yüzey aktif madde kullanılan örnekte (C_{18} DMAACl) BET yüzey alanı $576,8\text{ m}^2/\text{g}$ bulunurken bu değeri $573,1\text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip 16 karbonlu CTAB yüzey aktif maddesiyle sentezlenmiş numune izlemektedir. SEM görüntülerinde ise silika kaynağı olan TEOS'un hidrolizinden kaynaklanan amorf silikanın katmanların etrafında küçük parçacıklar halinde gözlendiği ve doğal montmorillonit ve silika sütunlu kil arasında tabakaların aralarının açılması dışında fark olmadığı yorumu yapılmıştır. Tüm SSK yapılar, MCM-41 ve Al-MCM-41'e kıyasla yüksek katalitik aktivite ve koklayıcı gaz yağı (CGO) ayrılma reaksiyonu için seçicilik sergilediği sonucuna varmışlardır.

Mao ve diğerleri (2009b) tarafından yapılan çalışmada sırasıyla kil, Ni^{+2} , C_{18} DMAACl, TEOS, etanol ve su mol oranları 1,0:X:2:20:1,1:255,3 ($X=0,37, 0,56, 0,74, 0,95$) kullanılarak, diğer çalışmalarındaki sentez yöntemiyle nikel yüklemeli mezo yapılı kil (Ni-SSK) sentezlenmiş ve bu katalizörün asfaltın termal kırınımı prosesindeki katalitik aktivitesi incelenmiştir. Bu katalizörün katalitik aktivitelerini karşılaştırmak için Ni-MCM-41, Ni-ZSM ve klasik iyon değişim metoduyla mezo gözenekli kile sentez sonrası Ni^{+2} emdirilerek sentezlenmiş Ni/SSK kullanılmıştır. XRD karakterizasyonunda d_{001} kırınımında metal yüklemesi arttıkça pik yoğunluklarında azalma, bazal alanda ve yüzey alanında düşme gözlemlenirken FT-IR analizinde metal miktarı arttıkça pik şiddetlerinde artma gözlemlenmiştir. Ayrıca FT-IR analizinde 667 cm^{-1} 'de metal yüklenen numunelerde Si-Ni-Si bandı görülmüştür. Klasik iyon değişimiyle sentezlenen numunede (Ni/SSK) diğer

örneklere göre metal oksitler yapıya daha iyi bağlanmıştır. Montmorillonitin yüzey alanı $9,7 \text{ m}^2/\text{g}$ iken elde edilen sonuçlardan en fazla yüzey alanı $0,37 \text{ mol Ni}$ yüklenen örnekte elde edilmiştir ($450,6 \text{ m}^2/\text{g}$). Nikel mol oranı arttıkça BET yüzey alan değerleri ve gözenek boyutlarının azaldığı gözlenmiştir. Katalitik dönüşüm olarak ise Ni-ZSM ve Ni/SSK, Ni-SSK'ye göre çok düşük başarı göstermiştir. Ni-MCM-41'de ise yüksek dönüşüm ve düşük seçicilik gözlemlenmiştir. Katalitik olarak en başarılı Ni-SSK olmuştur.

Mao ve diğerleri (2009c) tarafından yapılan çalışmadatek aşamalı (hidrotermal) ve emdirme yöntemleri ile nikel (Ni) ve kobalt (Co) yüklemeli melez yapılı kil sentezinde bir önceki çalışmalarıyla (Mao ve diğerleri, 2009b) aynı sentez yöntemi kullanılmıştır. Numuneler $500, 550, 600$ ve 650°C 'lerde kalsine edilmişlerdir. XRD analizinde emdirme yöntemiyle hazırlanan numunelerde NiO ve Co_3O_4 metal oksitleri gözlenirken emdirme yöntemli numunelerde metal fazları tespit edilmemiştir. Ancak metaller galeriye homojen dağılmıştır. Galeri yükseklik değerleri $3.44\text{--}3.54 \text{ nm}$ arasında belirlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı artışı ile BET yüzey alanının azaldığı gözlemlenmiştir. 500°C 'de yapıdaki organik bileşikler uzaklaşmamış, 600°C 'de ise katmanlı yapıda çökmeler olmuştur. FT-IR analizinde ise 803 cm^{-1} 'de metal yüklenmemiş numunelerde daha kuvvetli pik gözlemlenmiştir. Bu davranışı 803 cm^{-1} 'de bulunan Si-O-Si bandının Si-O-X (X=Ni, Co) bandı ile yer değiştirmesine bağlı olarak açıklamışlardır. Katalitik özelliklerin saptanması için $323\text{--}1173 \text{ K}$ aralığında TPR analizi yapılmıştır. Ni-SSK ve Co-SSK (sentez sırasında metal eklenerek hazırlanan örnekler) örneklerinde 800 K 'den önce indirgenme görülmemiştir. DR UV-vis analizinde ise Ni-SSK ve Co-SSK örneklerinde yapıya yerleştirilen metallerin tetrahedral konumlandığı görülmüştür.

Park, Jung, Seo ve Kwon (2009) tarafından yapılan çalışmada kilin tabakaları arasında, dodesilamin misel oluşturması ve TEOS'un hidrolizi sonucu $3,4 \text{ nm}$ 'ye ulaşan galeri yüksekliğine, $3,0 \text{ nm}$ gözenek dağılımına sahip ve $1029 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a ulaşan yüzey alanlı, düzenli mezogözenekli silika-sütunlu kenyaıt (SPK) ve magadit (SPM) katalizör desteği hazırlamışlardır. 700 ve 800°C arasında SPM yapısında çökmeler gözlenmesine rağmen, 800°C 'deki kalsinasyondan sonra bile SPK için şiddetli ve keskin d_{001} piki elde edilmiştir. SPM ve SPK numunelerinin TEM görüntülerine bakıldığında katmanlar arası bazal boşluk değerinin $2\text{--}3 \text{ nm}$ arasında olduğunu belirlemişlerdir.

Mao ve diğerleri (2010) düzenli mezo gözenekli yapılı titanyum içeren silika sütunlu kil sentezini, doğal montmorillonit ve CTAB yüzey aktif maddesi kullanarak çalışmışlardır. 2,7 nm'ye ulaşan gözenek boyutu elde etmişler ve yüzey aktif maddenin gözenek boyutu üzerine etkisinin yüksek olduğunu göstermişlerdir. Farklı Si/Ti oranlarında hidrotermal yöntemi ile titanyum yüklemeleri yapmışlardır. Titanyum, tetrahedral yapıda silika kaynağının misel etrafında oluşturduğu çerçeveye eklenmiştir. Titanyum miktarının artmasının gözenek hacmini azalttığı ve gözenek yapısının kalitesini düşürdüğü belirlenmiştir. Si/Ti oranı 20 ve üzerinde yapılan sentezlerde titanyumun esas olarak tetraeder yapıda bulunduğunu, susuz ter bütül hydraperoksit ile silkohekzenin en yüksek dönüşümünün bu oranlarda elde edildiği ve epoksit seçiciliğinin yüksek olduğu belirtilmiştir. Ancak Si/Ti oranı 5 ve 10 olarak sentezlenen numunelerin daha düşük dönüşüm sağladığı ve seçiciliklerinin düşük olduğu belirtilmiştir.

Mao ve diğerleri (2011) tarafından yapılan çalışmada alüminyum yüklemeli mezo gözenekli kil sentezinde kil, yüzey aktif madde, TEOS, etanol ve su oranları sırasıyla 1:2:30:1,2:250 olarak belirlenmiştir. Diğer çalışmalarından farklı olarak TEOS miktarını artırmışlar ve diğer çalışmalarına kıyasla en iyi sentez başarısını bu oranlarla elde etmişlerdir. Ayrıca amonyak çözeltisi ile pH 10'a ayarlanarak TEOS'un hidrolizi hızlandırılmıştır. Çalışmada alümina yüklenmesiyle beraber yüzey alanında ve gözenek hacminde düşüş görülmüştür. Alümina yüklenmeyen SSK numunesinin yüzey alanı ise 1156,8 m²/g bulunmuştur. XRD kil katmanlarındaki kristal yapının bozulmadığını göstermektedir. SEM görüntüleride tabakaların TEOS'un hidrolizinden etkilenmediğini doğrulamaktadır. Alümina yüklemeli ve yüklemesiz numunelerin her ikisinde de azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinden Tip I izotermi gözlemlenmiştir. P/P₀ değeri 0,2-0,4 aralığında adsorpsiyonda ani bir artış görülmüştür. Ayrıca alüminyum yüklemesiyle beraber asitliğin arttığı gözlemlenmiştir.

Literatürde SSK sentezine yönelik çok az sayıda çalışma yer almaktadır. Bu çalışmaların çoğunluğunda dışarıda (ex-situ) sentez yürütülmüştür. Yüzey aktif madde ve silika kaynağının etkileşiminin dışarıda gerçekleştirildiği ve kil süspansiyonuna ilave edilmesiyle oluşturulan misel şablonu ve üzerine silika duvarların oluşturulduğu çalışmalar farklı yüzey aktif maddeler ve farklı sentez parametreleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda uzun karbon zincirine sahip yüzey aktif madde kullanımının (C₁₈DMAACl, CTAB, C₁₂DMBACl, OTAB vb.) yapıya etkisi daha yüksek yüzey alanı (91,7-850 m²/g), mikro-

mezo gözeneklilik (1,5-4,4 nm), katmanlar arası mesafelerin belirgin artışı (1,54-5,62 nm), hidrotermal dayanımının yüksek olduğu yapılar olarak görülmektedir. Misel oluşumu ve silika-misel etkileşiminin kil katmanları arasında gerçekleştirildiği sadece 7 çalışma bulunmuştur ve kilin katmanları arasında yapının direkt oluşturulmasının, aynı zamanda yardımcı yüzey aktif maddenin kullanımının miselin şekillenmesinde daha etkili olduğu ve silika duvar oluşumunun daha kolay oluşturulduğu, elde edilen sonuçlara göre yüksek yüzey alanı, mezo gözeneklilik, hidrotermal, mekanik ve kimyasal kararlılığa sahip yapıların elde edildiği görülmüştür. Yerinde sentez çalışmalarında şablon yönlendirilmesi ve silika kondenzasyonunun kontrolü için amin gruplu şablonların kullanımında oktil amin öne çıkmıştır. Baz hidrotermal ortamında gerçekleştirilmiştir. Sütünlü kil çalışmalarında etkin iyon yer değişim aralığı kütleli % 1-3 civarında olup SSK ile ilgili literatür çalışmalarının da bu aralıkta gerçekleştirilmiştir. Yerinde sentez çalışmalarında Na^+ -montmorillonit kullanırken bu destek mineralin sınırlı şişme özelliğinden (düşük bazal aralık ve katmanlar arasında yalnızca bir tabaka su alınması) dolayı dışarda sentez çalışmalarında yüksek bazal aralıklı ve katmanlar arasında iki kat su alarak daha iyi şişme özelliği olan Ca^{+2} -montmorillonit yapılar kullanılmıştır. Metal kaynağı (Fe, Ti ve Fe-Ti) ilavesi ile daha yüksek katalitik aktiviteye sahip malzemeler oluşturulabilmektedir. Metallerin SSK yapısına ilavesi literatürde genellikle metallerin yapıya etkilerinden ziyade, mikro ve mezo gözenekli yapıya metal etkileşimi ile katalitik uygulamalarda değerlendirilmektedir. Bu amaçla demir ve titanyum gibi metallerin tek başına katalizör olarak kullanımından kaynaklanan sınırlı gözenek çapı ve küçük gözeneklerinin olması gibi dezavantajların giderilmesinde mezogözenekli malzemelere yüklemek avantaj sağlamaktadır.

4. DENEYSEL YÖNTEM

4.1. Silika Sütunlu Kil Sentezi

Dışarıda sentez (ex-situ) çalışmalarında kil kaynağı olarak Amerika'nın Gonzales şehri menşeli Texas montmorillonit Standart STx-1 kili kullanılırken, yerinde sentez (in-situ) çalışmalarında Amerika menşeli Wyoming türü Standart SWy-2 ve Hançılı (Çankırı) yöresine ait beyaz bentonit (HBB) kullanılmıştır. Sentez çalışmalarında ortak yüzey aktif madde olarak setil trimetil amonyum bromür (CTAB, Merck) ve silika kaynağı olarak tetra etil ortosilikat (TEOS, Merck $\geq$ %99,0) ve baz kaynağı olarak amonyak çözeltisi (Merck, $\geq$ %25,0) kullanılmıştır. Dışarıda sentez yönteminde silika ve yüzey aktif maddenin homojen karışımı için etanol (Merck, $\geq$ %99,9) kullanılırken, yerinde sentez çalışmalarında ise yüzey aktif maddenin misel şekillenmesi ve silika etkileşimi için yardımcı yüzey aktif madde olarak oktilamin (Merck, $\geq$ %99,9) kullanılmıştır. SSK sentezleri gibi hidrotermal yöntemle gerçekleştirilen M-SSK sentezlerinde ise titanyum kaynağı olarak titanyum (IV) izopropoksit (TİP, Sigma Aldrich $\geq$ %97,0) ve demir kaynağı olarak demir (III) klorür heksahidrat (Sigma Aldrich $\geq$ %99,9) kullanılmıştır. SWy-2 kili kullanılarak SSK ve M-SSK yapıların sentezi tamamlandıktan sonra sentez başarısı çalışmaları için Hançılı yöresine ait beyaz bentonit (HBB) ile devam edilmiştir. Sentezlenen örneklerde kullanılan killerin örnek yapısal formül hesaplamaları EK-1'de, kimyasalların madde miktarlarının hesaplamaları ise EK-2'de verilmiştir.

4.1.1. Yerinde sentez çalışmaları

Çalışmalarda Guo ve diğerlerinin (2009) SSK sentez reçetesi temel alınmıştır. Belirlenen madde miktarlarına göre hazırlanan reçetede, 1 gram kil 100 ml distile su (kütlesel %1'lik) ile süspanse edilerek bir gece oda sıcaklığında bırakılmıştır. Kil/CTAB: 1/1,16 molar oranında, CTAB kil süspansiyonuna ilave edilmiş ve 8 saat manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılmış ve ardından süzülerek içerisindeki brom iyonlarının giderilmesi için yıkama işlemi uygulanarak elde edilen modifiye kil (Q^+ -MMT) oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 100 °C etüvde 24 saat bekletilmiştir. Modifiye kilin molar oranı baz alınarak bütün sentezlerde oktilamin miktarı sabit (OA/Q^+ -MMT=20) tutulmuş, farklı silisyum/modifiye kil (TEOS/ Q^+ -MMT) molar oranlarında (20, 50 ve 150) (SSK₂₀; SSK₅₀

ve SSK₁₅₀) çalışmaları yürütülmüştür. Öncelikle oktilamin bir miktar distile suda homojen karıştırıldıktan sonra 1 gram Q⁺-MMT'e ilave edilmiş ve 15 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından damla damla TEOS ilave edilmiş ve 8 saat manyetik karıştırıcı da oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Süzülen ürün (beyaz toz) oda sıcaklığında kurutulduktan sonra amonyak çözeltisi ile 38 °C'de 24 saat üzeri kapalı tutularak karışmaya bırakılmıştır. Ürün süzülüp oda sıcaklığında kurutulduktan sonra elde edilen numune bir gece 100 °C'de etüvde bekletilmiş ve ardından 550 °C'de, 1 °C/dk ısıtma hızıyla 6 saat 60 cc/dk hava akışı altında tüp fırında kalsine edilerek SSK yapılar elde edilmiştir. Chmielarz ve diğerleri (2009) tarafından yürütülen titanyum yüklemeli SSK sentez reçetesinden faydalanılarak Ti-SSK sentezleri yürütülmüştür. Sentez reçetesi, Guo ve diğerleri (2009) kullandığı reçete ile uyum gösterirken metalin yapıya eklenmesi silika kaynağı ile eş zamanlı (yavaş yavaş) gerçekleştirilmiştir. Titanyum ve demir yüklemeli SSK sentezlerinde metal/silisyum molar oranları Ti/Si: 0,03; 0,07; 0,15 ve Fe/Si: 0,03; 0,07 kullanılmış, "Metal+silika" toplamı 50 ve 150 molar oranında sabit tutularak yürütülmüştür. İkili metal yüklemeli Fe-Ti katalizör sentezi için de Fe/Ti molar oranı 1,5 olan yapı da sentezlenmiştir. Sentezlenen numunelerin kodlamaları ve yürütülmüş olan karakterizasyon yöntemlerine Çizelge 4.1'de yer verilmiştir. SSK reçetesine göre Ti+Si ve Fe+Si toplam molar değerine göre kodlanırken metal yükleme miktarı ise Fe/Si ve Ti/Si olarak metal adının altında belirtilmektedir. (Örnek olarak TEOS/OA molar oranı 150/20 alınan numunenin reçetesine göre Fe+Si: 150, Fe/Si oranı 0,03 belirlenen numune için Fe_{0,03}-SSK₁₅₀ şeklinde kodlaması yapılmıştır.)

Yerinde sentez yöntemine SWy-2 kili başlanılan çalışmalara tekrarlanabilirliği için Hançılı yöresine ait beyaz bentonit kili ile devam edilmiştir. HBB kili kullanımıyla Silika/kil molar oranı 50 belirlenerek SSK₅₀ numunesi elde edilmiştir. M-SSK yapılarında sentezlendiği çalışmada titanyum için Ti+Si: 50 ve 150, Ti/Si: 0,03 ve 0,07 molar oranları ile demir için Fe+Si: 150 ve 50, Fe/Si: 0,03 ve 0,07 molar oranları ile yüklemeler gerçekleştirilmiştir.

4.1.2. Dışarıda sentez çalışmaları

Dışarıda sentez çalışmalarında Mao ve diğerleri (2009a) sentez reçetesi ile Guo ve diğerleri, (2009) sentez reçetelerinden faydalanılmıştır. İlk çalışmalarda Mao ve diğerleri (2009a) reçetesine göre misel oluşumunun dışarda gerçekleşmesini sağlamak için çözücü olarak su kullanılmıştır (Reçete 1). Fakat yüzey aktif maddeye suyun ilavesi ile dışarıda

oluşturulan miselin etrafına silika kaynağının da eklenmesiyle oluşan duvarın büyük bir yapı oluşturmamasından dolayı kilin katmanları arasına giremediği düşünülerek dışarıda sentez yönteminin reçetesi revize edilerek çalışmalara devam edilmiştir (Reçete 2). İkinci yöntemde Mao ve diğerlerinin (2009a) sentez reçetesinin kalsinasyon basamağına kadar bağlı kalınmış ve baz etkileşimi ardından kalsinasyon basamağı ile şablonun giderilmesi ve yapının sabitlenmesi için Guo ve diğerleri (2009) sentez reçetesinden devam edilmiştir.

Çalışmalarda kütlece %3 oranında hazırlanan ve bir gece bekletilen kil süspansiyonları kullanılmıştır. Reçete 1'e göre yüzey aktif madde olarak kullanılan CTAB bir miktar suda çözündürüldükten sonra üzerine sırasıyla etanol ve TEOS ilavesi yapılmıştır. Oluşturulan şablon ve silika kaynağı kil kaynağı olarak kullanılan Standart STx-1 süspansiyonuna ilave edildikten sonra karıştırılmaya devam edilmiş ve amonyak ilavesiyle pH 10 olarak ayarlanmıştır. Ardından ürün filtre edilip 90°C sıcaklıkta 2 gün etüvde kurutulup son aşamada 550°C'de, 2°C/dk ısıtma hızıyla 3 saat hava üflemeli fırında kalsine edilmiştir (SSK-Ex).

Belirlenen Reçete 2'ye göre ise 1 gr kuru kil baz alınarak katyon değişim kapasitesinin (KDK) 1 ve 2 katı kadar yüzey aktif madde kullanılırken (Çizelge 5.1) TEOS/kil oranı 20 olarak sabit tutulmuştur. Numune kodlamalarında yüzey aktif maddenin KDK'nin kaç katı kullanıldığına bağlı olarak SSK-Ex (1:1 ya da 2:1) şeklinde ayarlanmıştır. Bu parametrelerden farklı olarak TEOS miktarının arttırıldığı ve etanolün çözeltide daha fazla kullanıldığı TEOS/kil 33 molar oranla kilin KDK'nin 4 katı yüzey aktif madde ile SSK-Ex-eth. sentezi de gerçekleştirilmiştir.

Sentez çalışmalarında kullanılacak yüzey aktif madde miktarı, kullanılan KDK değerine göre 1, 2 ve 4 kat olarak seçilmiştir. Çözeltide iri misellerin oluşumuna yol açmamak için yüzey aktif madde susuz ortamda etanol içerisinde çözündürülerek silika ilavesini takiben hızla kil süspansiyonuna ilave edilmiş ve karıştırılmaya devam edilmiş, amonyak ilavesiyle pH 10 olarak ayarlanmıştır. Katı faz filtre ile ayrılıp oda şartlarında kurutulduktan sonra katmanlar arasında silika duvarlı sütun elemanların oluşumunu kolaylaştırmak için amonyak etkileşimi yapılmıştır (kodlamada–baz ile biten örneklerle uygulanmıştır). Süzme, oda şartlarında kurutma ve 90°C sıcaklıkta 2 gün etüvde kurutma işlemleri sonrası 550 °C'de, 1 °C/dk ısıtma hızıyla 6 saat 60 cc/dk hava akışı altında tüp fırında kalsine edilmiştir. Bir kısım örnek ise baz etkileşimi yapılmadan aynı şekilde kurutma ve

kalsinasyon işlemlerine tabi tutulmuştur (kodlamada –calc ile biten örneklere uygulanmıştır.). Sentezlenen numuneler ve uygulanan karakterizasyon yöntemleri Çizelge 4.2’de yer almaktadır.

4.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Destek yapı kil mineralleri ve sentezlenen SSK ve M-SSK yapıların çeşitli karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Kristal yapı, sütunlu yapı ve gözenek yapısı hakkında bilgi edinmek için XRD (X-Işını Kırınım Desenleri), HRTEM (Yüksek Çözünürlüklü Transmisyon Elektron Mikroskobu) ve azot adsorbsiyonu tekniklerinden faydalanılmıştır. XRD ve HRTEM görüntüleri katmanlı yapı oluşumunun yorumlanmasında kullanılmıştır. Yüzey alan, gözenek hacim değerleri, yapıda var olan mikro ve mezo gözeneklerin dağılımları ve ortalama gözenek boyutları azot adsorbsiyon/desorpsiyon izoterm verileri kullanılarak belirlenmiştir. Kalsinasyon basamağında malzemelerin termal davranışları TGA (Termogravimetrik) analizi yardımıyla yorumlanmıştır. Kil numunelerinin kimyasal bileşimi için XRF (X-Işını Floresans), malzemenin yığındaki kimyasal bileşimini ve sentez sırasında ilave edilen silika ve metal kaynağının yapıya ne kadar yüklendiğini belirlemek için ICP-OES (İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi), yüzey bileşimini belirlemek için ise SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)/HRTEM görüntülüne teknikleri ile birlikte çalışan EDS analiz tekniklerinden faydalanılmıştır. Metal kaynağının yüzeydeki miktarını ve oluşum şeklini belirlemek için XPS (X-Işını Foto Elektron Spektroskopisi) ve Dr-uV-Vis (UV-Görünür Bölge Spektroskopisi) analiz tekniğinden de faydalanılmıştır. Malzeme yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi ve metal yüklemenin fonksiyonel gruplar üzerinde meydana getirdiği değişimleri ve yüzey asit merkezleri FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi) spektrumları ile yorumlanmıştır. Dışarıda sentez ve yerinde sentez çalışmaları ile elde edilen SSK ve M-SSK yapılar için yürütülen karakterizasyon çalışma metotları sırasıyla Çizelge 4.1 ve 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Yerinde sentez yöntemi ile sentezlenen SSK ve metal yüklemeli SSK numunelerinin kodları ve yürütülen karakterizasyon çalışmaları

KODLAMA	Kil Minerali	Ti/Si Oranı *	Fe/Si Oranı **	Fe/Ti Oranı ***	Molar Oranlar [♦]	Karakterizasyon										
						XRD	N ₂ Ads/Dsp	FTIR	ICP-OES	SEM	TEM	TGA	KARBON	XPS	Dr-Uv-vis	
					Q ⁺ -MMT / TEOS											
SSK ₂₀	SWy-2				1/20	×	×	×			×				×	
SSK ₅₀	SWy-2				1/50	×	×	×	×		×	×		×	×	
SSK ₅₀	HBB				1/50	×	×	×								
SSK ₁₅₀	SWy-2				1//150	×	×	×		×	×	×	×		×	
					Q ⁺ -MMT/TEOS/Ti											
Ti _{0,03} -SSK ₁₅₀	SWy-2	0,03			1/145/5	×	×	×							×	
Ti _{0,07} -SSK ₁₅₀	SWy-2	0,07			1/140/10	×	×	×		×	×				×	
Ti _{0,15} -SSK ₁₅₀	SWy-2	0,15			1/130/20	×	×	×							×	
Ti _{0,07} -SSK ₅₀	SWy-2	0,07			1/46,67/3,33	×	×	×	×		×			×	×	
Ti _{0,07} -SSK ₁₅₀	HBB	0,07			1/140/10											
					Q ⁺ -MMT/TEOS/Fe											
Fe _{0,03} -SSK ₁₅₀	SWy-2		0,03		1/145/5	×		×							×	
Fe _{0,03} -SSK ₅₀	SWy-2		0,03		1/48,33/1,67	×	×	×	×		×			×	×	
Fe _{0,07} -SSK ₅₀	SWy-2		0,07		1/46,67/3,33	×	×									
Fe _{0,03} -SSK ₁₅₀	HBB		0,03		1/145/5	×										
Fe _{0,03} -SSK ₅₀	HBB		0,03		1/48,33/1,67	×		×								
Fe _{0,07} -SSK ₅₀	HBB		0,07		1/46,67/3,33		×									
					Q ⁺ -MMT/TEOS/Ti/Fe											
Fe/Ti _{1,5/1} -SSK ₅₀	SWy-2	0,07	0,11	1,5	1/46,67/3,33/5	×	×	×	×						×	

* : Titanyum yüklemeli numuneler için Ti/Si molar oranı baz alınarak kodlama yapılmıştır.

** : Demir yüklemeli numuneler için Fe/Si molar oranına göre kodlama yapılmıştır.

*** : Demir-titanyum yüklemeli numunede ise Fe/Ti molar oranı baz alınmıştır.

♦ : Q⁺-MMT / oktil amin = 1/20

Çizelge 4.2. Dışarıda sentez yöntemi ile yürütülen sentez numunelerinin kodları ve yapılan karakterizasyon çalışmaları

DIŞARIDA SENTEZLER	Reçete	Kil Minerali	TEOS/kil	CTAB/KDK	MOLAR ORAN Kil/CTAB/ TEOS/Çözücü	KARAKTERİZASYON		
						XRD	N ₂ Ads/Dsp	FTIR
SSK-Ex-su	1	STx-1	5	2	1/1/5/1,2	×	×	×
SSK-Ex-eth.	2	STx-1	33	4	1/2,02/33/189	×		×
SSK-Ex(1:1)-baz	2	STx-1	20	1	1/0,56/20/12,6			×
SSK-Ex(1:1)-calc	2	STx-1	20	1	1/0,56/20/12,6	×		×
SSK-Ex(2:1)-baz	2	STx-1	20	2	1/1,03/20/12,6			×
SSK-Ex(2:1)-calc	2	STx-1	20	2	1/1,03/20/12,6			×

XRD: X-ışını kırınım desenleri, 1°/dk tarama hızında dalga boyu 0,15418 nm olan “CuKα ışın kaynaklı Rigaku marka D/MAX 2200 cihazı kullanılarak 2Θ açısı 0,5° ile 70° arasında kırınım desenleri alınmıştır. 001 hkl düzlemindeki bazal boşluk değeri (d₀₀₁) Bragg yasası ile hesaplanarak (EK-3) katmanlar arası mesafe belirlenmiş ve aynı yaklaşım ile diğer hkl düzlemlerindeki değişimler incelenmiştir. Kırınım desenlerinden elementlerin yapıdaki formları hakkında bilgi edinilmiştir. Metal fazların boyutları Scherrer denklemi yardımıyla belirlenmiştir. Düşük açı bölgesinde (2Θ<5°) cihaz kaynaklı yansımaları için yürütülen boş ölçümlerde cihaz kaynaklı yansıma olmadığı tespit edilmiştir.

Azot adsorpsiyon/desorpsiyonu: Azot sorpsiyon analizi, QuantoChrome-Autosorb-1C cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Etüvde 100°C’de 1 gece öncesinden bekletilen numunelere analiz öncesi 10⁻⁶ basıncında ve 300 °C’de bekletilerek degaz işlemi yapılmıştır. Sıvı azot sıcaklığında 10⁻⁶<P/P₀<0,99 kısmı basınç aralığında analiz gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerle malzemelere ait izoterm grafikleri, yüzey alan hesaplamaları, gözenek hacim hesaplamaları, gözenek boyutu dağılımları gibi bilgiler elde edilmiştir. Yüzey alanı hesaplanmasında BET metodu (0,05<P/P₀<0,3 aralığında) kullanılmıştır. Toplam yüzey alanı, dış yüzey alanı, mikro gözenek yüzey alanı, mikro gözenek hacmi V-t metodu 0,35<P/P₀<0,96 aralığında kullanılarak bulunmuştur. V-t

eğrisinin ikinci lineer bölümünün eğimden dış yüzey alanı ve kayma noktasından mikro gözenek hacmi hesaplanmıştır. Gözenek-çap dağılımları mikro gözenekler için HK (Horváth-Kawazoe) metoduyla mezo gözenekler için BJH (Barrett-Joyner-Halenda)metodu ile elde edilmiştir ($P/P_0 > 0,35$). Kullanılan yöntemlere ait örnek hesaplamalar EK-4’de yer almaktadır.

RTEM: FEG elektron tabancalı, 80-200 kV aralığında hızlandırıcı voltaj altında çalışan JEOL marka JEM 2100F model Geçirimli Elektron Mikroskobu kullanılmıştır. Katmanlı yapı, silika yerleşimi hakkında bilgi edinilmiştir.

SEM: TESCAN marka VEGA3 modellenli termo iyonik tabancalı, 15 kV aralığında, tungsten filamentli, ikincil elektro görüntüsüne sahip cihaz ile analiz yapılmıştır. WD değerleri 2µm ve 500 nm’dir. Kil morfolojisi ve SSK örneklerinde değişimi incelenmiştir.

FTIR: Bruker Vertex 70/70v FT-IR Spektrofotometre Cihazında 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları aralığında saf örneklerin ATR (Attenuated Total Reflectance, Azaltılmış Toplam Reflektans) kullanımıyla ve 1g numune/100mg KBr olacak şekilde seyreltilen toz örneklerin DRIFT (Diffuse Reflectance İnfrared Fourier Transform) ile geçirgenlik pikleri izlenmiştir. Sentez sıcaklığında (550°C) kalsine edilen killer ve numuneler ölçüm öncesi neminin giderilmesi için 250°C’de 1 gece etüvde bekletilmiştir. Piridin adsorpsiyonu/desorbsiyonu sonrası alınan spektrumlar yardımıyla Bronsted ve Lewis asit merkezleri değerlendirilmiştir. Numuneler üzerine piridin damlatılıp 40°C’de 10 dk bekletilerek fazla piridin uzaklaştırıldıktan sonra oda sıcaklığında ve 150°C’de spektrumlar alınmıştır. DRIFT kullanımıyla elde edilen spektrumlar Bölüm 5.1.2’de, ATR ünitesi ile elde edilen spektrumlar ise EK-6’da yer almaktadır.

uV-Vis: Perkin Elmer marka Lambda 35 uV-Vis Spektrofotometresine monte edilmiş dağınık yansıma (Diffuse Reflectance) kullanılarak titanyum, demir ve silisyuma özgü karakteristik bantlara ait yük geçişleri 180-500 cm^{-1} dalga aralıklarında incelenmiştir. Örnekler 1gr numune/100gr KBr oranında karıştırılarak pellet halinde getirilmiş ve ölçümü yapılmıştır.

XRF: Rigaku ZSX Primus II marka X-Ray Flourescence Spektroskopisi ile X-ışınlarıyla bombardımana tabi tutulan numuneden elde edilen karakteristik X-ışınları analiz edilerek kil minerallerinin kimyasal analizi yapılmıştır.

ICP-OES: Perkin Elmer Optima 4300DV Endüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) yardımıyla numunelerin yığın kimyasal analizi yapılmıştır. Uygulanan mikrodalga çözeltiye alma işlemi; yaklaşık 0,015 gr numune tartılıp 3 mL HNO₃, 2 mL HCl, 3 mL HF eklenip mikrodalgaya konulmuştur. 15 mL %5 H₃BO₃ eklenerek söndürme işlemi yapılmıştır (B elementi hariç). B elementi için yaklaşık 0,020 gr tartılıp 8 mL HNO₃ eklenmiştir. Maksimum 220°C 55 Bar'da çalışılmıştır. Bor tayini için hazırlanan örnekler de-iyonize su ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. Diğer örnekler de-iyonize su ile 50 mL'ye tamamlanmıştır.

XPS: SPECS ESCAmodel PHI 5000 VersaProbe içeren, argon iyon tabancasına sahip X-Ray fotoelektron spektroskopi cihazı kullanılmıştır. Karbon bağlarının bulunduğu 284,5 eV bağlanma enerjisi referans olarak alınmıştır. ESCA tayfi elementin kimyasal çevresi ve yükseltgenme durumu hakkında bilgi vermekle beraber katalitik aktivite için geçerli olan oksidasyon halleri hakkında da bilgi edinilmiştir. Referans olarak alınan metallerin orbitallere bağlanma enerji verileri EK-5'te yer almaktadır.

Karbon Analizi: CSA-05 simultane karbon-kükürt cihazı ile 35-120 saniye arasında karbonun tespitinde en geçerli metot olan "yakma yöntemi" olup özel IR dedektörler ile numunelerin analizi gerçekleştirilmiştir. Şablonun yapıdan uzaklaştırma başarısı hakkında bilgi edinilmiştir.

TGA: Perkin Elmer Pyris 1 markalı termogravimetrik analiz cihazı sentezlenen numunede sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı ve/veya kazanımlarının belirlenmesinde kullanılmıştır. Ölçümler hava ortamında, 60 mL/dakika akış hızında ve alümina hücre ile yapılmıştır. 2 °C/dakika ısıtma hızı ile 650°C sıcaklığa kadar ölçüm alınmıştır.

5. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

Çalışma kapsamında yüksek yüzey alana sahip, ayarlanabilir katman aralıklı, iyi termal kararlılık ve mekanik dayanıklılık gösteren mikro-mezo gözenekli SSK ve M-SSK sentezleri gerçekleştirilmiştir. Silika Sütunlu Kil (SSK) yapıların sentez yaklaşımı, yüzey aktif şablonun yapıdaki küçük katyonlar ile yer değiştirerek katmanlar arasına yerleştirilmesi ile gözenekliliğin ayarlanabilmesine dayanmaktadır. Organik şablon etrafında silika duvarlar oluşturularak sütun ayırıcının elde edilmesiyle katmanlar arası galeriler ve şablonun uzaklaştırılması ile silika duvar içi gözenekleri oluşturulup mezogözenekli yapı elde edilir. Bu prensibe göre SSK yapıların oluşturulması için iki sentez yöntemi (yerinde ve dışarıda) ile çalışmalar yürütülmüştür. Dışarıda sentez yöntemi ile sadece SSK yapılar sentezlenirken, yerinde sentez yöntemi ile SSK yapıların yanında M-SSK yapılar (Fe, Ti ve Fe-Ti) sentezlenmiştir. Çalışmada destek yapı olarak dışarıda sentez için STx-1, yerinde sentez için SWy-2 ve HBB kil minerallerinden faydalanılmıştır.

Sentez çalışmalarına başlamadan önce kil minerallerinin yapısına ilave edilecek grupların etkisini inceleyebilmek ve yapı formüllerini belirleyebilmek için killerin karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. XRD ve XRF analizleri STx-1 kilinin Ca^{+2} iyonu içerikli, SWy-2 ve HBB killерinin ise Na^{+} iyonu içerikli olduklarını göstermiştir (Şekil 6; Çizelge 3). Sentezlenen numunelerin kristal ve gözenek yapısı hakkında bilgi edinmek için XRD ve TEM, malzemeye ait yüzey alan, gözenek hacim değerleri, yapıda var olan mikro ve mezogözeneklerin dağılımları, ortalama mikro ve mezogözenek boyutları N_2 adsorpsiyonu, metal iyonlarının doğası ve yapıya bağlanma formlarını belirlemek için UV ve XPS, malzemenin termal davranışı gözlemlemek için TGA, yapısında yer alan bağları belirleyebilmek için FTIR, yüzey asiditesinin değerlendirilmesi için piridin adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmaları, kimyasal yapısını belirlemek için ICP-OES ve SEM analiz yöntemlerinden faydalanılmıştır. Deneysel bulgular ve literatür uyumu Bölüm 5.1’de bulguların gerekçeleri ile değerlendirilmesi Bölüm 5.2’de (Tartışma) verilmiştir.

5.1. Deneysel Bulgular

Sentez yöntemine uygun kil minerali seçim ve SSK yapılarda destek kil mineralinin etkisinin belirlenmesi için kil minerallerinin karakterizasyonu ve SSK, M-SSK yapıların yapısal özellikleri incelenerek aşağıdaki bölümlerde bulguları verilmiştir.

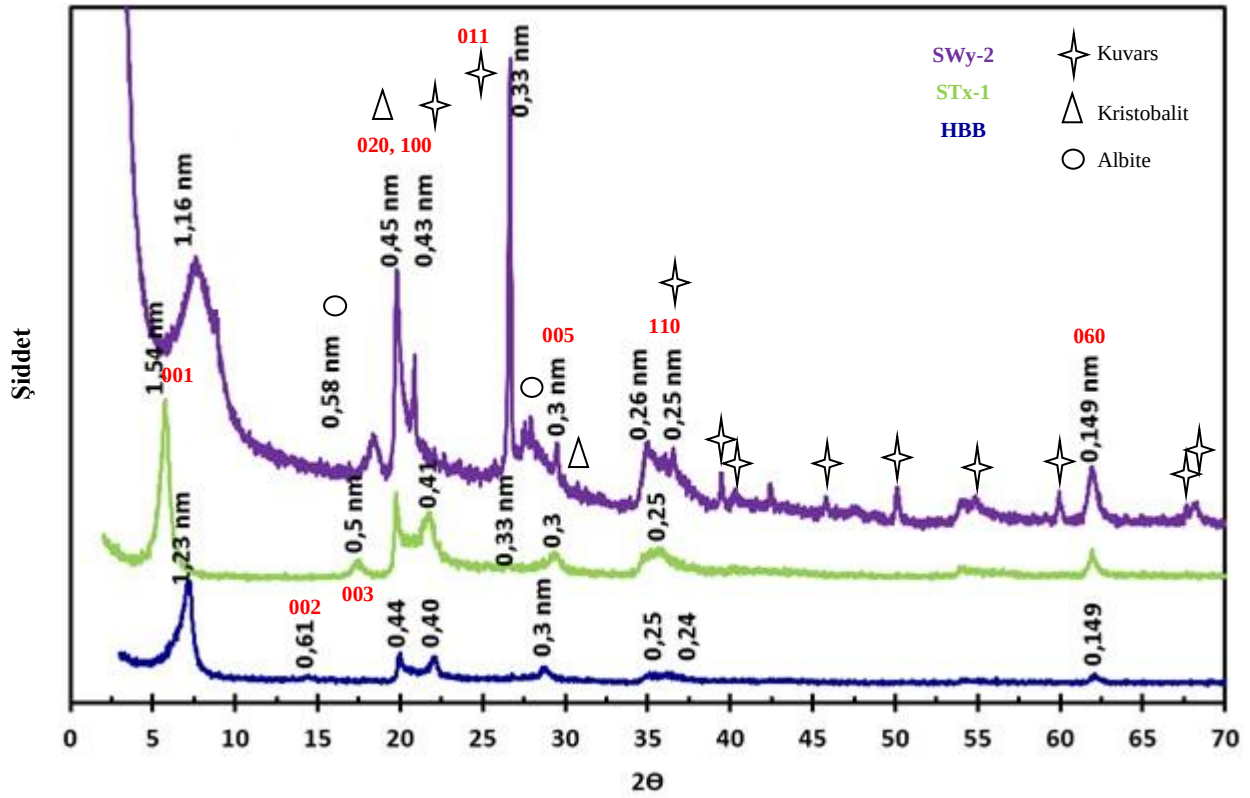
5.1.1. Destek kil yapılarının karakterizasyonu

Kil örneklerinin kristal yapısı ve bazal boşluk değerini belirlemek için XRD ve TEM, kimyasal ve minerolojik yapı analizinde XRF ve ICP-OES, yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için ATR ünitesi ile FTIR analiz tekniklerinden faydalanılmıştır.

Bragg kırınım koşulunu ($n\lambda=2d\sin\Theta$) sağlayan her 2Θ 'ya karşılık gelen (hkl) düzlemleri arasındaki d_{hkl} uzaklıkları ve yansıma şiddetleri kataloglardan tespit edilmektedir (EK-3). hkl düzlemlerinin gözleendiği Bragg açı değerleri kilin düzlemsel yönelmelerinde, değişebilen katyonların miktarında, katmanlar arası mesafelerin ve kilin yapısal formülünün belirlenmesinde kullanılır. 001 hkl düzlem piki bazal boşluk değeri ve kristal kalınlık ölçümünde kullanılırken, 060 hkl düzlem pik değeri ise yanal boyut ölçümünde kullanılmaktadır. 001 hkl düzleminin yansıması olan 003 hkl düzlemi, film kalınlığı ve bireysel kalınlık gibi görülmektedir.

X ışını kırınım desenlerinden kil minerallerinin bazal boşluk değerleri (d_{001}) 001 düzleminde SWy-2 kili için 1,16 nm, STx-1 kili için 1,54 nm ve Hançılı beyaz bentonit kili için 1,23 nm olarak belirlenmiştir (Şekil 5.1 ve Çizelge 5.1). Bazal aralık değerleri SWy-2 ve HBB kil minerallerinin Na^+ değişebilir katyonuna, STx-1 kilinin ise Ca^{+2} değişebilir katyonuna sahip olduklarını göstermiştir (Grim, 1968: 596). 003 düzlemine ait pikler SWy-2 ve HBB kil minerallerinde belirgin gözlenmemektedir. STx-1 kilinde ise 003 hkl düzlemi 001 düzleminin yansıması olarak net görülmüştür (Jonas ve Oliver, 1967).

Doğal kil mineralleri yapısında kristobalit (% 46,74 Si, % 53,26 O, 020 hkl), kuvars (% 46,7 Si, % 53,3 O, 100, 011, 110 hkl), feldispat (005 hkl) vb. safsızlıklar bulundurmaktadır. Kristobalit yapısal olarak kuvarsın daha yüksek sıcaklıktaki formu olduğundan daha kristal yapıdadır. Kırınım desenlerinden varlıkları belirgin olarak gözlenen bu safsızlıkları en şiddetli SWy-2 kili içermektedir. 2Θ : 40° sonrasındaki piklerde gözlenen kuvars, HBB ve STx-1 killeri belirsizleşmiştir. Gerek katman düzlemleri gerek safsızlık içerikleri, çalışma grubunda standart kil ve aynı rezervlerinden temin edilen bentonit kayaçlarının karakterizasyon sonuçları ile tutarlıdır (Tomul, 2000).



Şekil 5.1. Kil minerallerine ait X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 5.1. Kil minerallerinin fizikokimyasal özellikleri

Kil Örnekleri	Oksitler % Kütlege (X-Işını Floresans Spektrometresi ile)									SiO ₂ /Al ₂ O ₃	KDK, meq/100g	2θ	d ₀₀₁ , d ₀₀₂ , d ₀₀₃ , nm	S _{BET} , m ² /g
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO					
SWy-2	68,4	20,5	1,74	2,69	0,67	1,49	0,2	4,24	0,01	3,33	76	7,67 15,2 22,7	1,16 1,16 1,17	36,9
STx-1	76,1	16,9	0,06	3,79	0,11	1,75	0,44	0,84	-	4,52	84	5,74 13,0 17,3	1,54 1,35 1,54	89,8
HBB	71,5	19,1	1,97	3,42	0,28	0,71	0,26	2,81	-	3,75	66	7,34 14,8 22,7	1,21 1,21 1,17	56,8

KDK, meq/100g kil: Katyon değişim kapasitesi (Tomul, 2000; İnternet: The Clay Minerals Society, 17.12.2018)

d₀₀₁, nm: Bazal boşluk değerleri

S_{BET}, m²/g: Yüzey alanı değerleri (Tomul, 2000)

Kil minerallerinin XRF yöntemi ile belirlenen kimyasal analizleri, bütün kil örneklerinin silisyum içeriklerinin yüksek, ancak Hançılı yöresi kil örneklerinin silisyum içeriğinin standart SWy-2 kil örneği ile benzer (Çizelge 5), STx-1 kil örneğinin silisyum içeriğinden

ise daha düşük olduğunu göstermektedir. X-ışını kırınım desenlerinde gözlenen kristobalit ($2\Theta=20^\circ$) ve kuvars ($2\Theta=26,6^\circ$) safsızlıklarının varlığı da silisyum fazlalığını doğrulamaktadır (Çizelge 5.1). Killerin X-ışını kırınım verileri ile yapısında yer alan safsızlıklar EK-3'te verilmiştir.

Standart kil örneklerinin KDK değerlerinin Hançılı yöresi bentonit örneğinden daha yüksek olduğu görülmektedir (Çizelge 5.1). Yüksek kation değişim kapasite (KDK) değerleri, örneklerin SSK sentezi için uygun miktarda değişebilir kation içerdiğini ve yapıya fazla miktarda büyük kationik yapıların alınabileceğini göstermektedir (Tomul, 2000).

Metal oksitlerin kütlece yüzde değerleri ve X-ışını kırınım desenlerinden belirlenen safsızlıklardan yararlanılarak kil minerallerine ait yapısal formül hesaplaması yapılmıştır (Weaver ve Pollard, 1973). Belirlenen yapı formülleri ve molekül ağırlıkları, The Clay Minerals Society tarafından verilen yapı formülleri ile birlikte Çizelge 5.2'te verilmiştir (İnternet: The Clay Minerals Society, 2018). Killerin yapısal formül hesaplamaları EK-1'de yer almaktadır.

Çizelge 5.2. Kil minerallerine ait yapısal formüller

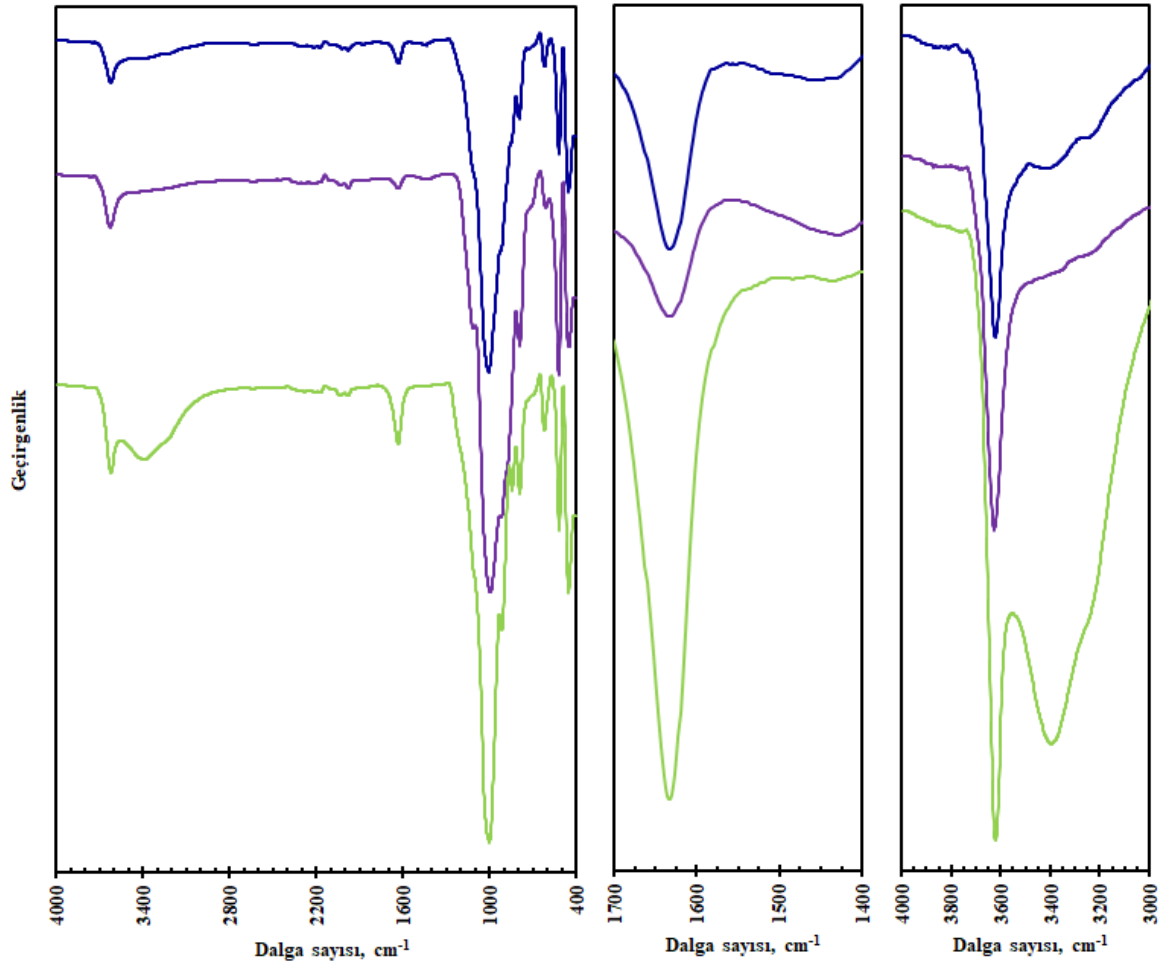
Killer	The Clay Minerals Society	Hesaplanan	MA (g/mol)
STx-1	$(Ca_{0,27}Na_{0,04}K_{0,1})(Al_{2,42}Fe_{0,1}Mg_{0,72}Ti_{0,04})(Si_8)O_{20}(OH)_4$	$(Ca_{0,28}Na_{0,04}K_{0,1})(Al_{2,42}Fe_{0,1}Mg_{0,72}Ti_{0,04})(Si_8)O_{20}(OH)_4$	738
SWy-2	$(Ca_{0,12}Na_{0,32}K_{0,05})(Al_{3,01}Fe_{0,4}Mn_{0,01}Mg_{0,54}Ti_{0,02})(Si_{7,98}Al_{0,02})O_{20}(OH)_4$	$(Ca_{0,22}Na_{0,48}K_{0,18})(Al_{2,94}Fe_{0,46}Mn_{0,001}Mg_{0,56}Ti_{0,02})(Si_{7,52}Al_{0,48})O_{20}(OH)_4$	753
HBB	-	$(Ca_{0,09}Na_{0,44}K_{0,06})(Al_{1,62}Fe_{0,24}Mg_{0,59}Ti_{0,02})(Si_7Al_1)O_{20}(OH)_4$	746

Kil örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 5.2'de, FTIR spektrumlarında gözlenen pikler ile ilgili bilgiler Çizelge 5.3'te verilmiştir. $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenen

Si-O geriliminden kaynaklanan pikin konumu ve şiddetinin tüm örneklerde hemen hemen birbirine yakın olduğu görülmektedir. Si-O gerilim bandının dar olması kristalliğinin daha fazla olduğunu göstermektedir. Kilin oktahedral tabakasındaki yapısal -OH gerilim (3000-4000 cm^{-1}) ve adsorbe edilmiş moleküler suyun OH deformasyonuna (bükülme) (1637 cm^{-1}) ait pikler STx-1 kilinin spektrumunda yüksek şiddette görülmüştür. Bu davranış STx-1 standart kilin kalsiyum içeriğinin fazla olmasına bağlı olarak tabakalar arasında daha fazla su almasından kaynaklanmaktadır (Çizelge 5.1, 5.2). Killerin kimyasal analiz sonuçlarına (Çizelge 5.1) ve X-ışını kırınım desenlerinden (Şekil 5.1) belirlenen safsızlıkları (kristobalit, kuvars, feldispat, mika grubu) FTIR ile uyumlu bulunmuştur (Nissam, 2014).

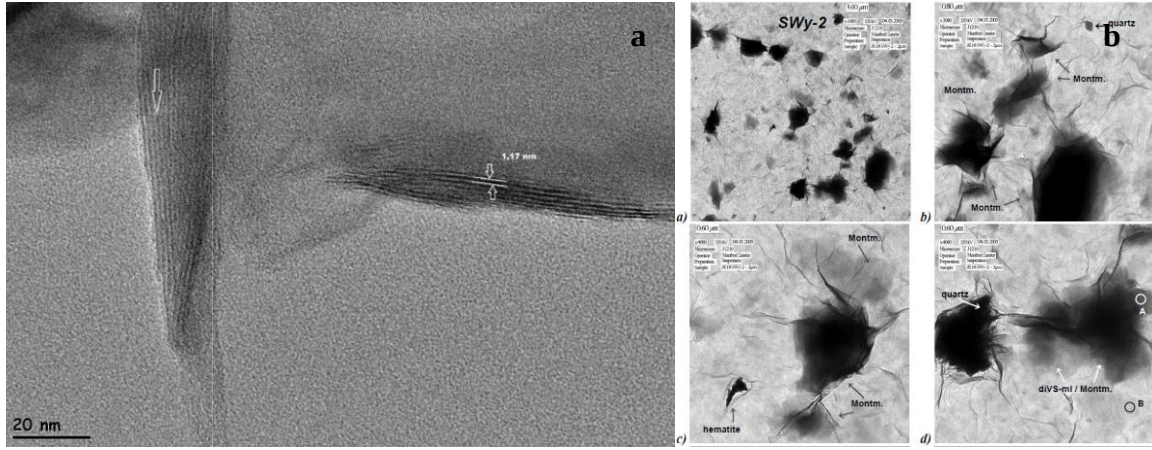
Çizelge 5.3. Killere ait FTIR spektrum yorumları

Gözlenen Pikler	Dalga sayısı (cm^{-1})		
	STx-1	SWy-2	HBB
Si-O-Si deformasyonu	455	447	482
Al-O-Si deformasyonu	518	489	515
Al-O ve Si-O çiftinin düzlem dışı pikleri, kristobalitin Si-O piki	624		621
Al-O ve Si-O çiftinin düzlem dışı pikleri		613	
Kristobalitin Si-O gerilimi	792		792
AlMgOH deformasyonu	842	856	
AlAlOH deformasyonu	910		921
Si-O gerilimi	1006	1003	1002
AlFeOH deformasyonu		883	
Boylamsal Si-O gerilimi		1114	1016
Suyun -OH deformasyonu	1637	1637	1631
Suyun -OH gerilimi	3393	3393	
Hidroksil grupların yapısal -OH gerilimi	3618	3626	3618



Şekil 5.2. Kil Minerallerinin FTIR Spektrumları

SWy-2 kilinin TEM görüntüsünde (Resim 5.1(a)) yaklaşık 1-2 nm boyutlarında ince parçacıklar belirgindir. Koyu renkli çizgiler katmanları, açık renkli olanlar ise katmanlar arası mesafeyi göstermektedir. SWy-2 kiline ait XRD spektrumuna (Şekil 5.1) göre belirlenen bazal boşluk değeri ile TEM görüntüsünden elde edilen değer tutarlılık göstermektedir. Chipera ve Bish çalışmalarında SWy-2 kiline ait TEM örneğinde montmorillonit parçacıklarını ve safsızlıkları göstermektedirler (Resim 5.1(b)). TEM görüntüsünü yorumlarken SWy-2 içerisinde ince parçacıkların görüldüğünü, yaklaşık 1-2 μm boyutlarında parçacıkların yer aldığını, kalınlığın parçacık kenarlarındaki kıvrımlardan belirgin olduğunu ve kilin karışık tabakalı parçacıkların bu örnekte yer aldığını söylemektedir (Chipera ve Bish, 2001).



Resim 5.1. (a) Çalışmada belirlenen SWy-2 kiline (b) Chipera ve Bish, (2001)'in çalışmasına ait TEM görüntüsü

SWy-2 kilinin yapısındaki karbon içeriğinin belirlenmesi için karbon analizi yapılmış olup, %0,17 karbon içerdiği belirlenmiştir.

5.1.2. Yerinde sentez çalışmaları ve karakterizasyonu

Yerinde sentez çalışmaları SWy-2 standart kil minerali ve HBB kayacı kullanılarak yürütülmüş olup SWy-2 kili ile sentezlenen numuneler için azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, XRD, FTIR, ICP, TEM, SEM, Dr-Uv-Vis, XPS, TGA, karbon analizi yöntemlerinden, HBB kili ile sentezlenen numuneler için de FTIR ve XRD analiz yöntemlerinden faydalanılmıştır. SSK sentezlerinde 1 mol kil üzerinden kullanılan materyallerin miktarları belirlenmiştir (EK-2). Yüzey aktif madde ve yardımcı yüzey aktif madde miktarları sentezlerde sabit tutulmuştur (Molar oranlar ; CTAB/KDK (SWy-2, HBB) = 2/1 ve OA/ Q⁺-MMT = 20/1). Sentezlerde TEOS/Q⁺-MMT 20, 50 ve 150 olarak belirlenmiştir. Metal SSK yapılarında metal/silika mol oranı, Ti/Si için 0,03; 0,07; 0,15 ve Fe/Si için 0,03 ve 0,07 seçilmiştir. Aynı zamanda yerinde sentez yönteminde silika sütun yapıların kil içerisinde oluşumunun ve metal yükleme başarısının sağlıklı belirlenmesi için çalışmalarda kullanılan SWy-2 kili için ilave (TEM, karbon analizi, ICP-OES) karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür.

a) SWy-2 kili sentezlenen numunelerin karakterizasyonu

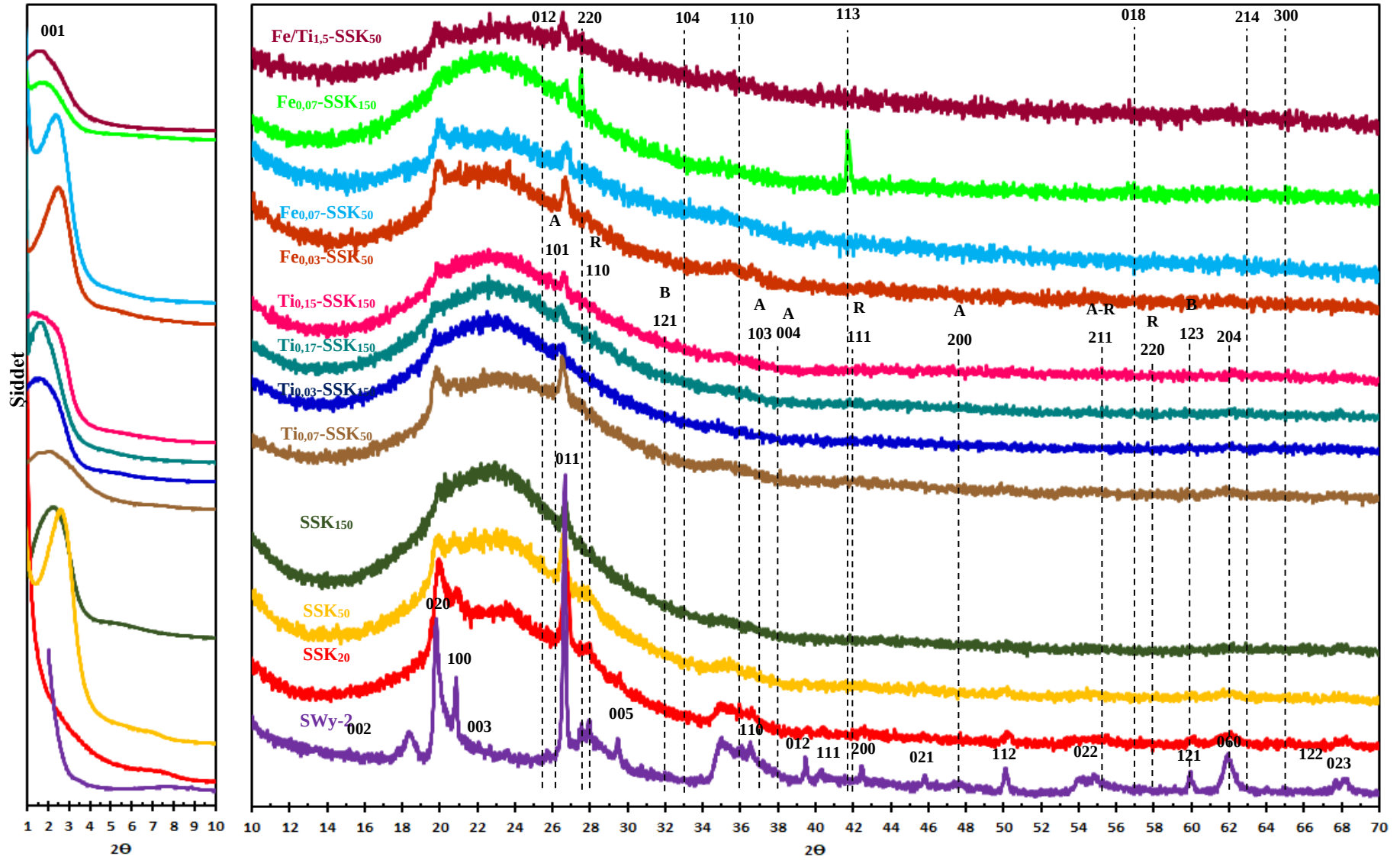
X-Işını kırınım desenleri (XRD)

Sentezlenen SSK ve M-SSK yapıların X-ışını kırınım desenleri destek kil minerali ile birlikte Şekil 5.3'te verilirken belirlenen kristal yapısal özellikleri diğer yapısal özelliklerle birlikte Çizelge 5.4'te özetlenmiştir. SSK₂₀ yapısında 001 düzlemi kilde gözlenilene göre daha düşük yansıma ile yaklaşık aynı Bragg açısı değerinde görülmüştür. SSK₁₅₀ ve SSK₅₀ numunelerinde ise 001 yansıması çok küçük değerlere kayarken düzenli kristal yapının nispeten polikristal yapıya dönüştüğü görülmüştür. Bu iki örnekte d_{001} değerinin beklenildiği gibi arttığı (sırasıyla, 3,34 ve 3,83 nm) görülmüştür. Eklenen silisyum miktarı oranı arttıkça kristal yapı deformasyonu nispeten az olurken ilave artış ile pik şiddetinde biraz düşmeye paralel polikristalitedavranışında artış meydana gelmiştir. Mao ve diğerleri (2009a), silika sütunlu kil çalışmalarında numunelerin X-ışını kırınım desenlerinden belirgin pik deformasyonu ile 3,7 nm katmanlar arası mesafesi elde edilmiştir. Çalışmada sentezlenen numunelerin bazal boşluk değerlerinde literatürle benzerlik gözlenirken örneklerde kristal yapı deformasyonu nispeten daha az oluşmuştur. 001 düzlem yansıması tüm örneklerde çok yüksek şiddet ile gözlemlendiğinden 002 ve 003 düzlemlerine ait yansımalarını sınırlandırmıştır. Literatürde MCM-41'in amorf silika duvarının 15-35° arasında açı bölgesinde gözlemlendiği raporlanmıştır (Karge ve Weitkamp, 1998: 97-118; Öye, Sjöblom ve Stöcker, 2001; Solmaz, Balcı ve Doğu, 2011; Taguchi ve Schüth, 2005; Zhao ve diğerleri, 1998). Silika ilavesi ve miktarının artışı ile 15-30° aralığında belirgin değişim meydana geldiği ve MCM-41 yapıdaki amorf yansıma ile uyumlu davranış sergilediği görülmüştür. Başlangıç kilinin bu bölgede 020 ve 011 hkl düzlemlerinin (2θ : 19,68 ve 26,63) belirgin yansımaları bulunurken, SSK yapıdaki amorf silikanın varlığı ile bu iki yansıma arasında yukarıya doğru artış meydana gelerek bu düzlemlere ait kristal yapı gözlenmesi sınırlanmıştır. SSK₁₅₀ örneğinde 011 pikine göre nispeten düşük olan 020 piki tamamen gözlenemez hale gelirken 011 düzlemi çok küçük bir yansıma ile amorf silika içerisinde halen gözlenmiştir. Silika bölgesinde belirgin olan 100 hkl düzlemi, aynı zamanda kuvars mineralinden kaynaklanan safsızlığa da karşı gelebilmektedir (Şekil 5.1). Bu düzlemine ait yansıma amorf silika pik şiddetindeki artışından dolayı SSK₂₀ örneğinde düşük şiddette olsa bile halen gözlenirken ilave silika artışı ile gözlenemez olmuştur. Kilin yapısında bulunan belirgin olan 110, 012, 200, 021, 112, 121, 060 hkl düzlemleri (2θ değerleri sırasıyla 36,51; 39,47; 35; 45,83; 50,12; 59,91;

61,95), SSK örneklerinde de aynı Bragg açısı değerinde yer almakla beraber şiddetlerinde belirgin azalma meydana gelmiş, silika miktarındaki artış ile neredeyse yok olmuştur. Benzer reçetenin kullanıldığı Mao ve diğerleri (2009a) çalışmasında da şiddet düşüşü ile birlikte bu hkl düzlemlerinin korunduğu yapıyı elde etmişlerdir.

SSK₁₅₀ numunesinin reçetesine göre farklı Ti yüklemelerinde sentezlenen Ti-SSK'lerin SSK örneklerinde silika miktarının 001 düzlem yansımasında meydana getirdiği değişim ile benzer polikristal yapı davranışı sergilemiştir. Ti+Si molar toplamı 150 olan numunelerde, Ti/Si oranı 0,03'den 0,07'ye artışı bazal boşluk değerinde 0,24 nm civarında azalma yaratırken ilave artış bu değerde belirgin artışına (Ti/Si = 0,15 için $d_{001} = 6,89$ nm) yol açmıştır. Ti/Si molar oranı 0,07 olan numunelerde silika miktarının artışı ile destek SSK yapıdaki davranış ile benzer olarak bazal boşluk değerinde artış gözlenmiştir. Titanyum ilavesi ile silika bölgesindeki pik şiddetinde yayvanlaşma ve düşüş sergilenirken, titanyum miktarındaki artış ile bu azalma daha belirginleşmiştir. Diğer hkl düzlem davranışları destek SSK yapı ile uyumlu olarak şiddetlerinde azalma sergilemiştir.

Titanyumun anataz fazı 500 °C nin altında belirgin iken 500-600 °C aralığında anatazdan rutile geçiş yapmakta, 600 °C ve sonrasında rutil faza dönüşmektedir. Titanyum fazlarına ait yansımaların büyük bir kısmı kil minerilin yansımaları ile aynı açıda yer almaktadır (Wetchakun, Incessungvorn, Wetchakun ve Phanichphant, 2012). Bu çalışmada kalsinasyon sıcaklığı 550 °C olup her iki fazın varlığı da düşük pik şiddetleri ile Ti-SSK katalizörlerde tespit edilmiştir. Titanyum miktarının artışı anataz ve rutil fazlarının ait pik şiddetlerinde belirgin değişimler yaratmamıştır. Rutil fazına ait en belirgin 110 hkl düzlemine ait pik (2θ : 28°), anataz fazın en belirgin pik şiddeti 101 hkl düzlemine (2θ : 25,6°) göre daha belirgin görülmektedir. Titanyum fazlarına ait olan diğer yansılarda (2θ : 32°, 37°, 37,9°, 41,9°, 47,8°, 55,3°, 58°, 60°, 63°; hkl: 121, 103, 004, 111, 200, 211, 220, 123, 204) belirgin artışlar gözlenmemiştir (EK-3).



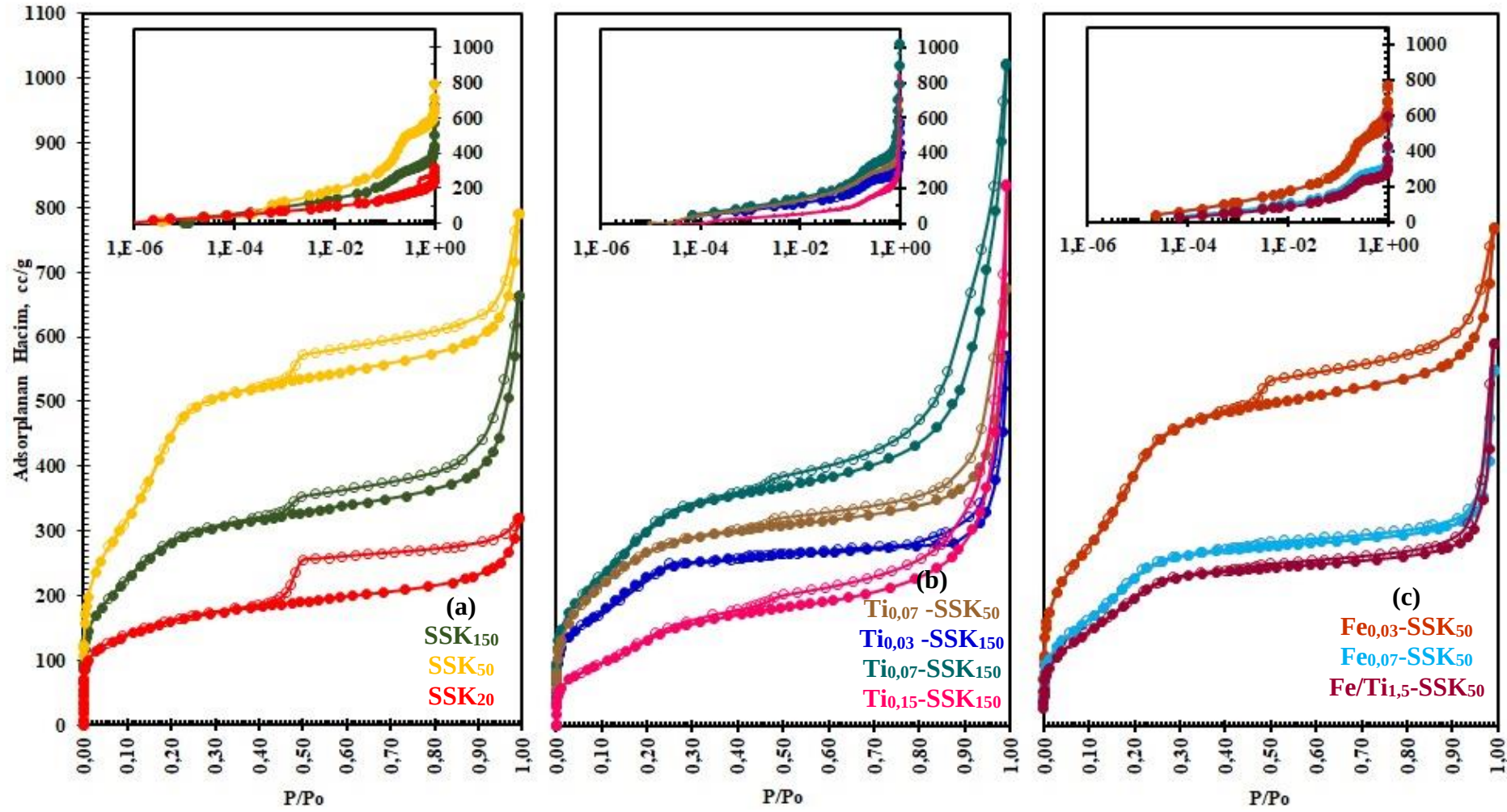
Şekil 5.3. SSK ve M-SSK numunelerine ait X ışını kırınım desenleri (A: anataz, B: brokit, R: rutil)

Yang, Liang, Gu ve Mao (2013), demir yüklemeli SSK çalışmalarında 3,3 nm olan SSK bazal boşluk değerinin demir ilavesi ile 3,62 nm değerlerine yükseldiğini görmüşlerdir. Kullanılan silika miktarı ve yöntem farklı olmasına rağmen bu çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Fe-SSK örneklerinde bazal boşluk değeri destek yapıya göre artış göstermiştir ($\text{Fe}_{0,03}\text{-SSK}_{150}$ için 4,55 nm iken $\text{Fe}_{0,03}\text{-SSK}_{50}$ için 3,51 nm). Si/kil oranı 50 olan örneklerde demir/silika oranındaki artış bu değerde azalmaya yol açmıştır. Silika miktarı fazla olan desteğe (SSK_{150}) demir yüklemesi yapıldığında silika bölgesinde SSK ve Ti-SSK göre daha amorf yapının belirginleştiğini gösteren pik şiddetinde önemli artışa yol açmıştır ve 020, 011 hkl düzlemlerinde de bu amorf yapı etkisi ile pik şiddetlerinde belirgin dalgalanma meydana gelmiştir.

Fe_2O_3 bileşiğinin en belirgin pik şiddetlerinden olan 012 hkl düzlemindeki (2θ : $24,2^\circ$) pikin silisyum miktarı az olan $\text{Fe}_{0,07}\text{-SSK}_{50}$ numunesinde belirgin şekilde görüldüğü, 220 (2θ : $27,8^\circ$) ve 113 (2θ : 42°) hkl düzlemlerinin ise en yüksek silika içerikli $\text{Fe}_{0,03}\text{-SSK}_{150}$ numunesinde belirgin olduğu görülmektedir (Farahmandjou ve Soflaee, 2014). Demir-SSK numunelerinin demire ait diğer hkl düzlemlerinde (018 (57°), 104 (33°), 214 ($63,9^\circ$), 300 (65°)) ise azda olsa pik şiddetlerinde artışlar gözlenmiştir. Scherrer Eşitliği ile $\text{Fe}_{0,03}\text{-SSK}_{150}$ için demir kristallerin büyüklüğü (220 ve 113 düzlem yansımalarından) 38,2 ve 67,4 nm aralığında değiştiği belirlenmiştir. Demir ve titanyumun beraber yüklemesi Bragg açısının 10 dan büyük tüm değerlerinde titanyum yüklemeli numune (rutil faz) ile aynı davranışı sergilerken ($\sim 5\text{nm}$), demir pikleri de saf demire göre nispeten düşük de olsa 214 ve 300 hkl düzlemlerinde artış gözlenmiştir.

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Sentezlenen SSK ve M-SSK yapıların azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi destek kil minerali ile birlikte Şekil 5.4'de verilirken izoterm verilerinden elde edilen yapısal özellikleri Çizelge 5.4'te özetlenmiştir. SSK'ya ait literatürde, yüzey alan değerleri genellikle BET denklemi ile belirlenirken gözenek hacminin belirlenme yöntemi raporlanmamaktadır. Bu çalışmada elde edilen izotermiye göre yüzey alan, gözenek hacim değerleri farklı model yaklaşımları ile belirlenmiş ve farklı yaklaşımların birbiri ile tutarlılığı incelenmiştir.



Şekil 5.4. SSK (a), Ti-SSK (b) ve Fe-SSK (c) numunelerine ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Çizelge 5.4. SSK ve M-SSK'lerin azot adsorpsiyon verilerinden belirlenen yüzey özellikleri

Numuneler	d ₀₀₁ , nm	Yüzey alanı (m ² /g)					Gözenek Hacmi (cc/g)			Ortalama Gözenek Boyutu (nm)	
		S _{BET(1)}	S _{BET(2)}	S _{dış(3)}	S _{μ(4)}	S _{BJH(5)}	V _{t(6)}	V _{mez o(7)}	V _{μ(8)}	D _{BJH(9)}	D _{HK(10)}
SSK ₂₀	1,31	531	554	90	517	79,5	0,5	0,14	0,27	3,84	0,42
SSK ₅₀	3,34	1549	1874	152	1415	130,6	1,22	0,25	0,78	3,83	0,43
SSK ₁₅₀	3,83	933	990	140	791	131,8	1,03	0,31	0,47	3,81	0,43
Ti _{0,03} -SSK ₁₅₀	4,20	723	773	66	665	62,4	0,88	0,20	0,39	3,84	0,42
Ti _{0,07} -SSK ₁₅₀	5,25	988	1061	263	553	200,9	1,58	0,70	0,53	3,65	0,43
Ti _{0,15} -SSK ₁₅₀	5,01	481	554	183	247	145,2	1,29	0,45	0,25	3,64	0,43
Ti _{0,07} -SSK ₅₀	6,89	892	969	134	696	101,3	1,04	0,28	0,45	3,74	0,43
Fe _{0,03} -SSK ₅₀	3,61	1415	1646	155	1242	136,7	1,19	0,26	0,72	3,83	0,43
Fe _{0,07} -SSK ₅₀	3,00	804	929	76	668	65,1	0,85	0,15	0,40	3,73	0,43
Fe/Ti _{1,5} -SSK ₅₀	5,00	705,8	773	75	688	61,09	0,91	0,19	0,35	3,72	0,42

- (1) Tek nokta BET yöntemi ile belirlenen yüzey alanı ($P/P_0=0,30$)
- (2) BET yöntemi ile belirlenen yüzey alanı ($0,05 < P/P_0 < 0,30$)
- (3) t-metot ile hesaplanan dış yüzey alanı, ($0,35 < P/P_0 < 0,96$)
- (4) t-metotla hesaplanan mikrogözenek yüzey alanı, ($0,35 < P/P_0 < 0,96$)
- (5) BJH (adsorpsiyon) metodu ile belirlenen yüzey alanı ($0,35 < P/P_0$)
- (6) Azot adsorbsiyon/desorpsiyon izoterminde $P/P_0=0,99$ 'daki sıvı hacmi
- (7) Toplam mezogözenek hacmi= V_{mezo} (Azot adsorbsiyon/desorpsiyon izoterminde $P/P_0=0,96$ 'daki sıvı hacmi (mikro gözenekleri de içeren))- V_{mikro} (8)
- (8) Azot adsorbsiyon/desorpsiyon izoterminde $P/P_0=0,30$ 'daki sıvı hacmi
- (9) BJH(desorpsiyon) metodu ile belirlenen ortalama mezogözenek çapı
- (10) HK-metot ile belirlenen ortalama mikrogözenek çapı

SSK örneklerin izotermelerinin IUPAC Tip 4 sınıfı mikro-mezo gözenekli yapıyı temsil ettiği görülmektedir. Mezo gözenek bölgesine karşılık gelen relatif basınç aralığında meydana gelen histerisis şekilleri ise de-Boer histerisis sınıflandırmasına göre tip B sınıfına benzemektedir ve bu tip histerisis yapıda paralel tabakalar arasındaki boşluğu göstermektedir. $P/P_0 < 0,02$ değerlerindeki sub mikro bölgesinde SSK₂₀ örneğinde yaklaşık 105 cc/g olarak gözlenen adsorblanan gaz hacmi SSK₅₀ örneğinde (~215 cc/g değerine)

artarken silika miktarındaki ilave artış ile azalmıştır (~ 155 cc/g değerine). P/P_0 değerinin 0,30 olduğu değerlerde silika oranının 20 den 50 ye yükseltilmesi ile bu artış yaklaşık 2 katına çıkmıştır. Bu davranış $0,02 < P/P_0 < 0,3$ aralığında mikro gözenek yapıda da gözlenmiş, en fazla iyileşmenin ise sub mikro bölgesindeki artışla benzer oranda (~ 2 kat artış) SSK₅₀ örneğinde olduğu görülmüştür. Mezo gözenek bölgesinde ($0,3 < P/P_0 < 0,96$) adsorblanan gaz hacmi, $P/P_0=0,3$ gözenek hacmine göre silika miktarının artışı ile önce azalmış sonra artış göstermiştir (SSK₂₀ örneğinde $\sim 1,5$ kat, SSK₅₀ örneğinde $\sim 1,3$ kat ve SSK₁₅₀ örneğinde ise $\sim 1,7$ kat artış). Relatif basıncın 0,45 değeri civarında başlayan histerisis aralığının SSK₂₀'de geniş olduğu, silika miktarının artışı ile daraldığı ve silika artışı ile $P/P_0 > 0,96$ bölgesinde makro gözenek davranışının belirginleştiği gözlenmiştir.

Guo ve diğerleri (2009) reçetesinden faydalanan çalışmada ise SSK numunelerinde 318-589 m²/g aralığında BET yüzey alanları elde etmişlerdir. İzoterm davranışından beklenildiği gibi yüzey alan sıralaması mikro gözenek gaz hacmi davranışı ile aynı bulunmuştur (SSK₂₀, SSK₁₅₀ ve SSK₅₀ için sırasıyla 554 m²/g, 990 m²/g ve 1874 m²/g). t-metotla hesaplanan mikrogözenek yüzey alanı ile BET yüzey alan değerleri (ortalama 1,25 kat daha fazla) birbirine benzerlik göstermiştir (Çizelge 5.4). Bu yapıların BJH yüzey alan (mezogözenek yüzey alan değeri) silika artışı ile BET yüzey alan değerinde gözlenen artış ve azalmayı göstermiştir. t metottan bulunan dış yüzey alan değerleri (BJH değerlerinden ortalama 1,13 kat fazla) birebir benzerlik göstermiştir. Mikrogözenek hacimleri değerlendirildiğinde SSK numunelerinden %mikrogözenek hacmi en yüksek SSK₅₀ numunesinde (%63,9) belirlenirken, %mezogözenek hacmi ise en yüksek SSK₁₅₀ (%30,4) numunesinde elde edilmiştir.

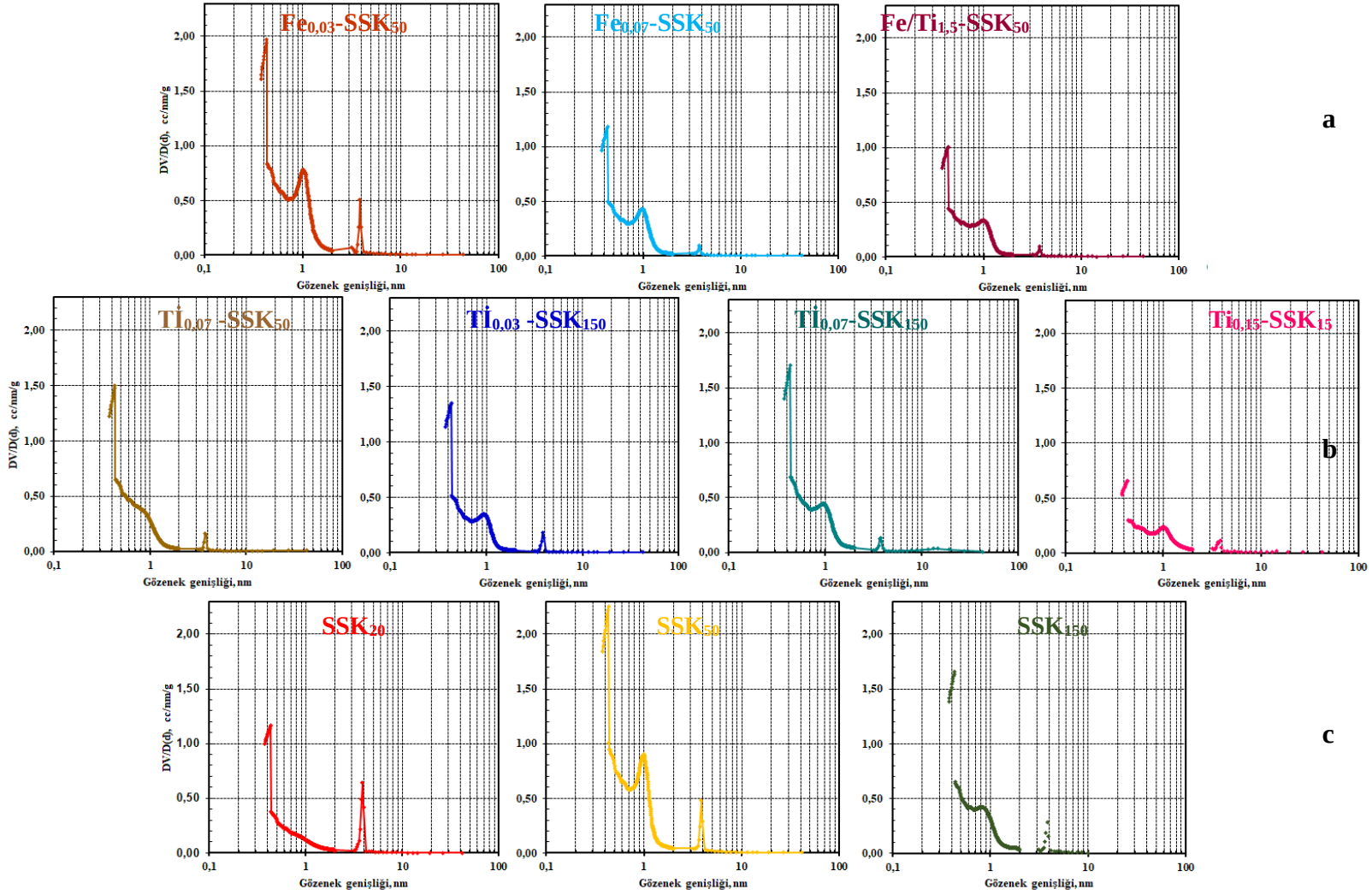
Ti-SSK katalizörlerde sub mikro bölgesinde düşük silika içerikli (Ti+Si:50) Ti/Si:0,07 katalizöründe destek yapıya (SSK₅₀) göre $\sim 33\%$ 'e kadar azalma meydana gelirken, $0,02 < P/P_0 < 0,3$ aralığında mikro gözenek yapıda bu azalma daha da belirginleşmiştir. Ti+Si:150 silika oranı için yürütülen sentez çalışmalarında titanyum miktarının artışı (destek yapıdaki silika miktarının yaptığı artış ile benzer davranarak) submikro bölgesindeki adsorplanan gaz hacminde önce artışa sonra azalmaya yol açmıştır (Ti/Si:0,03 için ~ 125 cc/g; Ti/Si:0,07 için ~ 160 cc/g ve Ti/Si:0,15 için ~ 65 cc/g). Mikrogözenek bölgesinde ise submikro bölgesindeki adsorplanan gaz hacmine göre örneklerde ~ 2 kat artış görülmüştür. Mezo gözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacmi değerleri hem silika hem de titanyum miktarındaki artıştan belirgin etilenmemiştir. 1000 cc/g değerlerine kadar

ulaşan toplam adsorblanan gaz hacmi mikro gözenek bölgesindeki artıştan kaynaklanmıştır. SSK₁₅₀ numunesine titanyum yükleme ile yüzey alan değerlerinde Ti/Si: 0,03 ve 0,15 molar oranlarında (sırasıyla 773 ve 554 m²/g) düşüş gösterirken, Ti/Si:0,07 molar oranında desteğe göre ~%7 artış görülmüştür. Fakat titanyum yükleme oranı aynı olup silika miktarı düşük olan numunede daha yakın yüzey alanı değerinin elde edildiği görülmüştür. BET yüzey alanları V-t grafiği çiziminden bulunan yüzey alanı değerlerinin ortalama 1,8 kat daha yüksek, t-plot dış yüzey alanı BJH yüzey alanı değerlerinden yaklaşık 1,3 kat daha yüksek belirlenirken silika ve titanyum miktarlarının artışında bu değerler aynı davranışı sergilemiştir (Çizelge 5.4). Mao ve diğerleri (2010) Ti-SSK çalışmalarında 292,7-622,5 m²/g aralığında BET yüzey alanı elde ederken toplam adsorplanan gaz hacim değerleri en fazla 600 cc/g değerlerinde seyretmiştir. Çalışmada literatürden daha yüksek değerlerin elde edildiği görülmüştür. Ti-SSK numunelerinde Ti+Si 150 olarak sabit tutulup Ti/Si molar oranı arttırıldığında % mikrogözenek hacim değerlerinde düşüş (%44,3'ten 19,4'e) gözlenirken, Ti+Si 50 olan numunesinde ise aynı titanyum yüklemesinde %1 düşüş görülmüştür. % Mezogözenek hacim değeri ise en yüksek Ti_{0,07}-SSK₁₅₀ numunesinde (% 44,3) belirlenmiştir. Bu değerler titanyum yüklemesine göre artış azalış sergilemiş olup aynı oranda titanyum yüklendiğinde silika miktarının azalmasının değeri neredeyse yarı yarıya düşürdüğü görülmüştür.

Düşük oranda demir yüklemesi destek yapıda gözlenen izoterm davranışında belirgin bir değişime yol açmazken miktarındaki artış mikro ve mezo gönenek bölgesinde adsorplanan hacim değerlerinde belirgin azalma (özellikle mikrogözenek bölgesinde ~%40 azalma) yaratmıştır. Mezo gözenek bölgesinde adsorblanan gaz hacmi demir miktarının artışı ile yarı yarıya düşerken histerisis açıklığının da daraldığı görülmüştür. Fe/Si molar oranı arttıkça yüzey alanı değeri düşmüş olup en yüksek yüzey alanı Fe_{0,03}-SSK₅₀ numunesinde (1646 m²/g) ve SSK₅₀ numunesine yakın elde edilmiştir. BJH yüzey alanı değerleri ile V-t grafiğinden elde edilen değerler (dış yüzey alanı 1,13 kat daha yüksek) ile t-metotla hesaplanan mikrogözenek yüzey alanı, BET alanları (yaklaşık 1,36 kat daha yüksek) ile tutarlılık göstermiştir. % Mikrogözenek (%60,5-47,1) ve mezogözenek (%21,8-17,6) hacim değerlerine bakıldığında ise demir yüklemesinin artışı ile azalma olmuştur. Yang ve diğerleri (2013), Fe-SSK çalışmalarında 795-856 m²/g BET yüzey alanı elde ederken mikro ve mezo gözenek çap değerlerindeki 0,36-0,39 cc/g olarak birbirine yakın elde etmişlerdir. Literatüre göre daha yüksek yüzey alanının ve mikrogözenek hacminin elde edildiği görülmüştür.

Fe-Ti yüklemeli katalizörün izotermi, daha düşük adsorblanan gaz hacimleri ile, Ti yüklemeli katalizöre benzeyen davranış sergilemiştir. Sub mikro bölgesinde yaklaşık 98 cc/g adsorblanan gaz hacmi $Ti_{0,07}$ -SSK₅₀ örneğine göre ~%32 azalma göstermiştir. Mezo gözenek bölgesinde adsorblanan gaz hacmi ise titanyum ve demir yüklemeli numunelerine göre daha da düşük görülmüştür. İzoterm davranışından da beklenildiği gibi aynı oranda titanyum ya da sadece demir yüklemenen numunelere göre daha düşük yüzey alanı elde edilmiştir. Dış yüzey alanı ve BJH yüzey alanı değerleri benzer ve düşük gözlenirken, BET (773 m²/g) ile mikro gözenek yüzey alanı kıyaslanan titanyum ve demir yüklemeli SSK numuneleriyle benzerlik göstermiştir. %Mikrogözenek hacim değeri (%38,5) ise Ti-SSK numunesine daha yakın görülmüş olup %mezogözenek hacmi (%20,9) olarak ise Fe-SSK numunelerine daha yakın sonuçlar elde edilmiştir. %Mezogözenek hacmi aynı oranda titanyum yüklenen numuneye göre ~%50 daha azdır.

BJH (desorpsiyon)-metodu ile $0,35 < P/P_0 < 0,96$ kısmi basınç bölgesindeki desorbsiyon verisinden (mezogözenek bölgesi), HK metodu ile $10^{-6} < P/P_0 < 0,30$ kısmi basınç bölgesindeki adsorbsiyon verisinden (mikrogözenek bölgesi) faydalanılarak sentezlenen örneklerle ait gözenek dağılımları Şekil 5.5'te verilmiştir. Numunelerde BJH mezo gözenek bölgesinde (ise 2 nm'den büyük) dar dağılımlı tek pik gözlenirken mikro gözenek bölgesinde (2nm'den küçük) genellikle çift dağılım sergilenmiştir. Numunelere ait ortalama mikrogözenek boyutu 2 nm'den küçük bölgede var olan ilk pikin en yüksek noktasına karşılık gelen gözenek genişliği ile ortalama mezogözenek boyutu ise 2 nm'den büyük bölgedeki pikin en yüksek noktasına karşılık gelen gözenek genişliği ile belirtilmektedir (Çizelge 5.4).



Şekil 5.5. (a) Fe-SSK, (b) Ti-SSK ve (c) SSK numunelerine ait BJH (desorpsiyon) – HK (adsorpsiyon) metotları ile belirlenen gözenek boyut dağılımları

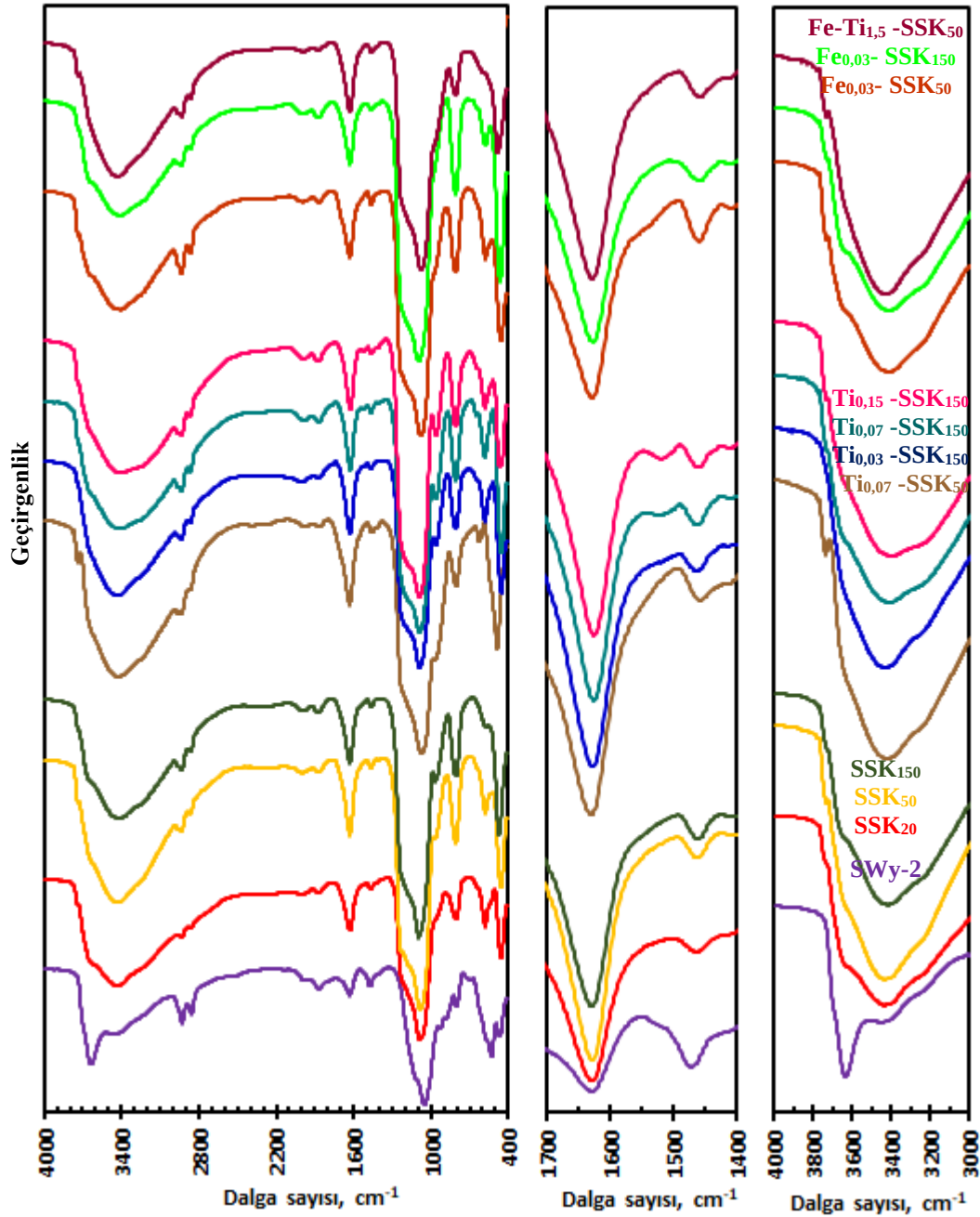
SSK ve M-SSK numunelerinde $\sim 0,43$ nm olarak yaklaşık aynı olmasına rağmen adsorplanan gaz hacim değerlerine karşılık gelen eğrinin altındaki alan değerleri değişiklik göstermektedir. SSK₂₀ destek yapıda yaklaşık 0,43 nm'ye karşılık gelen tek bir gözenek boyut dağılımı gözlenirken, silika artışı ile mikro gözenek bölgesinde iki farklı gözenek çapında ($\sim 0,43$; 1 nm) hacim dağılımları belirgin pik şiddetleri ile gözlenmiştir. İlave silika artışı 1,0 nm civarındaki ikinci pikte belirgin olmak kaydıyla her iki pik şiddetinde azalmaya yol açmıştır. Titanyum yüklemesinde yüksek silika oranında ikili mikro gözenek dağılımını korurken, pik şiddetlerinde biraz azalma gözlenmiştir. Demir yüklemeli katalizörlerde ise ikili mikro gözenek dağılımı destek yapıdaki gibi korunurken, demir miktarının artışı pik şiddetinde yarı değerine kadar düşüşe neden olmuştur. Demir-titanyum ikilisinin kullanımı mikrogözenek dağılımında demir yüklemelilere daha yakın sonuçlar verdiği görülmüştür.

BJH desorpsiyon verilerine göre mezogözenek çapları SSK numunelerinde 3,81-3,84 nm aralığında, silika miktarının artışıyla pik şiddeti belirgin azalma göstermiştir. Titanyum yüklemeli SSK numunelerinde bu değerler 3,64-3,84 nm aralığında değişkenlik göstermektedir. Yüklenen metal miktarının artması ile mezogözenek çap değerlerinde azalma ve pik şiddetlerinde destek yapıya göre özellikle düşük silika miktarında belirgin düşüş meydana gelmiştir. Aynı titanyum yüklemesinde (Ti/Si: 0,07) ise silisyum miktarının azalması ile daha yüksek mezogözenek çap değerlerinin elde edildiği görülmüştür. Mao ve diğerleri (2010) çalışmasında 2,5-2,61 nm aralığında mezo gözenek boyutları elde edilirken bu çalışmada literatürden daha yüksek mezogözenek boyutlarının elde edildiği görülmüştür. Demir yüklemeli SSK numunelerinde titanyumdaki aynı etki gözlenmiş, artan Fe miktarıyla mezogözenek çap değerlerinin biraz düştüğü (3,83 nm'den 3,73 nm'ye) görülmüştür. Yang ve diğerleri (2013) Fe-SSK çalışmasında, 2-2,4 nm aralığında BJH gözenek çapı elde etmişlerdir ve yine literatürden daha yüksek gözenek boyutlarının elde edildiği görülmüştür. Fe-Ti yüklemeli katalizörde ise %mezogözenek hacim değeriyle tutarlı olarak Fe-SSK numunelerine daha yakın mezogözenek çap değeri elde edilmiştir.

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Silika sütunlu kil numunelerinin yapısında bulunan bağların ve ilave edilen silisyumun bağ şiddetlerine etkisinin incelenmesi için $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları aralığında verdikleri

geçirgenlik pikleri (Şekil 5.6) ve piridin adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmaları ile Bronsted ve Lewis asit merkezleri (Şekil 5.7) FTIR analizi ile izlenmiştir.



Şekil 5.6. SSK ve M-SSK numunelerinin FTIR spektrumları

FTIR spektrumunda $1000-1100\text{ cm}^{-1}$, $1620-1640\text{ cm}^{-1}$ ve $1330-1370\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları sırasıyla Si-O gerilimi, OH bükülme titreşimi ve OH gerilme titreşimini tanımlamaktadır (Gadsen, 1975:29-215; Erdik, 2015: 530). Si-O gerilimi orijinal kil mineralinde 1050 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiş olup kil silika yüklemesi bu pik şiddetinde belirgin artışa yol

açmıştır. Silika miktarının artışı (SSK₅₀) pik şiddetinde ilave artış yaparken, miktarın daha da yükseltilmesi (SSK₁₅₀) biraz düşük meydana gelmiştir. Si-O gerilim piki Fe-O pikiyle aynı dalga sayısı aralığında olup yüksek silika içeren numunede en yüksek pik şiddeti gözlenmiştir (Bineesh, Kim, Cho ve Park, 2010, Kooli, Liu, Hbaieb ve Al-Faze, 2016). 900-1000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında üçgen peroksi titanil grubu (O-Ti-O) yer almakta olup Si-O gerilimi ile destek yapıya göre titanyum yüklemesi arttıkça pik şiddetinde artış gözlenmiştir (Comparelli ve diğerleri, 2005; Jere ve Patel, 1962) . Fe-Ti katalizöründe ise sadece demir yüklenen numunelere göre daha az şiddet göstermektedir.

400-470 cm⁻¹ dalga sayısı aralığındaki tetrahedral ve amorf silikayı temsil eden Si-O-Si bandları yer almaktadır. 455 cm⁻¹ dalga sayısındaki Si-O-Si deformasyonunu gösteren pikin şiddeti silika miktarındaki artış ile orantılı olarak artmıştır. Fe-SSK numunelerinde de aynı şekilde artış görülmüştür. 448-506 cm⁻¹ dalga sayılarında Ti-O bükülme ve gerilim pikleri yer almakta olup bu bölgede Ti_{0,07}-SSK₁₅₀ numunesinde en yüksek pik şiddeti görülmüştür (Busani ve Devine, 2005; Jere ve Patel, 1962). Fe-Ti katalizöründe pik şiddeti ise titanyum yüklemeli numuneye benzer şiddettedir. 530-580 cm⁻¹ dalga sayısı aralığındaki Al-O-Si deformasyonu destek SSK yapılarında (520 cm⁻¹) yok denecek kadar azalma göstermiştir. 576 cm⁻¹ dalga sayısında yer alan Fe-O bağının varlığından dolayı bu pik şiddeti destek SSK örneklerine göre artış göstermiştir (Saikia ve Parthasarathy, 2010). Ti-SSK numunelerinde ise Ti/Si oranının artışıyla pik şiddetinde değişim gözlenmemiştir. Fe-Ti katalizöründe bu pikin neredeyse kaybolduğu görülmüştür. 600-700 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında Si-O-Ti geriliminde de titanyum miktarının artışı ile pik şiddetinde artış gözlenmiştir. Kilin kristobalitten kaynaklanan safslılığını da temsil eden 796 cm⁻¹ dalga sayısındaki Si-O gerilimi silika ilavesi ve miktarındaki artış ile piki daha belirgin hale getirmiştir. Yapıda ortak olarak yer alan 800-810 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında amorf yapıya ait Si-O gerilim (kuvars) bandı da ilave edilen silika kaynağının miktarındaki artışa bağlı olarak şiddetinde artış göstermektedir. Ti-SSK katalizörlerinde ise Ti/Si oranının artışı ile pik şiddeti artmaktadır. Aynı dalga sayısında yer alan Si-O-Fe gerilimi sadece demir yüklenen numunelerde daha belirgin hale gelirken hem demir hem de titanyum yüklenen numunede pik şiddetinde düşüş görülmüştür. Demir ve titanyumun birlikte yüklenmesi ile kil mineraline göre nispeten artış gözlenirse de pik şiddeti çok düşüktür (Bukka ve Miller, 1992).

Adsorbe edilmiş moleküler suyun O-H bükülme titreşimine karşılık gelen 1637 cm^{-1} dalga sayısında pik yapıya silika ilavesi ile belirgin bir şekilde artarak silika artışı ile de 1050 cm^{-1} de gözlenen davranışla uyum sergilemiştir. Titanyum ve demir yüklemeli ve miktarının artışına bağlı olarak pik şiddetlerinde az da olsa değişim gözlenmiş olup özellikle Ti-OH geriliminin de etkisi ile destek SSK yapıya göre Ti-SSK örneklerinde azda olsa artış görülmüştür (Brownson ve diğerleri, 2005; Gao, Masuda, Seo, Ohta, Koumoto, 2004; Jere ve Patel, 1962; Kolen'ko ve diğerleri, 2005; Nithiyantham, Ramadoss, Kundu, 2014).

SWy-2 kil mineralinde $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları arasında adsorbe edilmiş suyun varlığından kaynaklanan geniş bant gözlenmektedir. H bağlı OH bandından kaynaklanan (Simetrik OH gerilimi) 3417 cm^{-1} deki omuz silika ilavesi belirgin bir şekilde aşağıya doğru çekilmiştir. Silika artışı diğer Si-bantlarındaki gözlenen davranışına yol açmıştır. En yüksek pik şiddeti titanyum yüklemeli SSK numunesinde gözlenirken ($\text{Ti}_{0,07}\text{-SSK}_{50}$), Ti+Si miktarı arttığında pik şiddetinin azaldığı ve piklerin daha da yayvanlaştığı görülmüştür. 3800 cm^{-1} dalga sayısında Ti-OH geriliminden kaynaklı pik şiddeti titanyum yüklemeli numunelerde ufakta olsa görülmüş olup Ti+Si:50 olan numunede çok belirgin artış göstermiştir (Brownson ve diğerleri, 2005; Kolen'ko ve diğerleri, 2005; Zhang ve diğerleri, 2002). Demir yüklemesinde bu pik şiddetleri sabit kalırken, Fe-Ti katalizörünün titanyum yüklemeli numunelere daha yakın sonuç verdiği belirlenmiştir. $3500\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında yüzeyde bulunan silanol grupları (Si-OH) arasındaki etkileşimden kaynaklanan yapısal OH gerilim titreşimi bulunmaktadır (Korucu, 2017; Silverstein, Bassler, Morrill, 1981: 72-127). Kil mineralinde 3635 cm^{-1} dalga sayısında belirgin gözlenen bu pik şiddeti silika ilavesi ile aynı kalmasına rağmen, 3417 cm^{-1} deki omuzun belirginleşmesi ile net görünürlüğü nispeten kaybolmaktadır. Silika miktarındaki artışı Si-O bandlarındakine göre ters davranış sergilenmesine, pik şiddetinde önce azalma ve tekrar aynı şiddete ulaşmasına yol açmıştır. Kilin yapısında 3320 cm^{-1} dalga sayısında çok belirgin olmayan N-H gerilme davranışı SSK yapılarda nerdeyse gözlenemez olmuştur (Erdik, 2015: 530; Saha ve diğerleri, 2016; Silverstein ve diğerleri, 1981: 72-127).

1890 ve 1550 cm^{-1} C-O gerilimini ortamdaki karbondioksitten kaynaklandığı gibi şablondan kaynaklanan oksidatif karbon türlerini de temsil edebilir (Silverstein ve diğerleri, 1981: 72-127). SSK ve M-SSK örneklerinde çok belirgin bir değişim olmamıştır. $1350\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki C-H bükülme titreşimi kil spektrumunda iki dalga

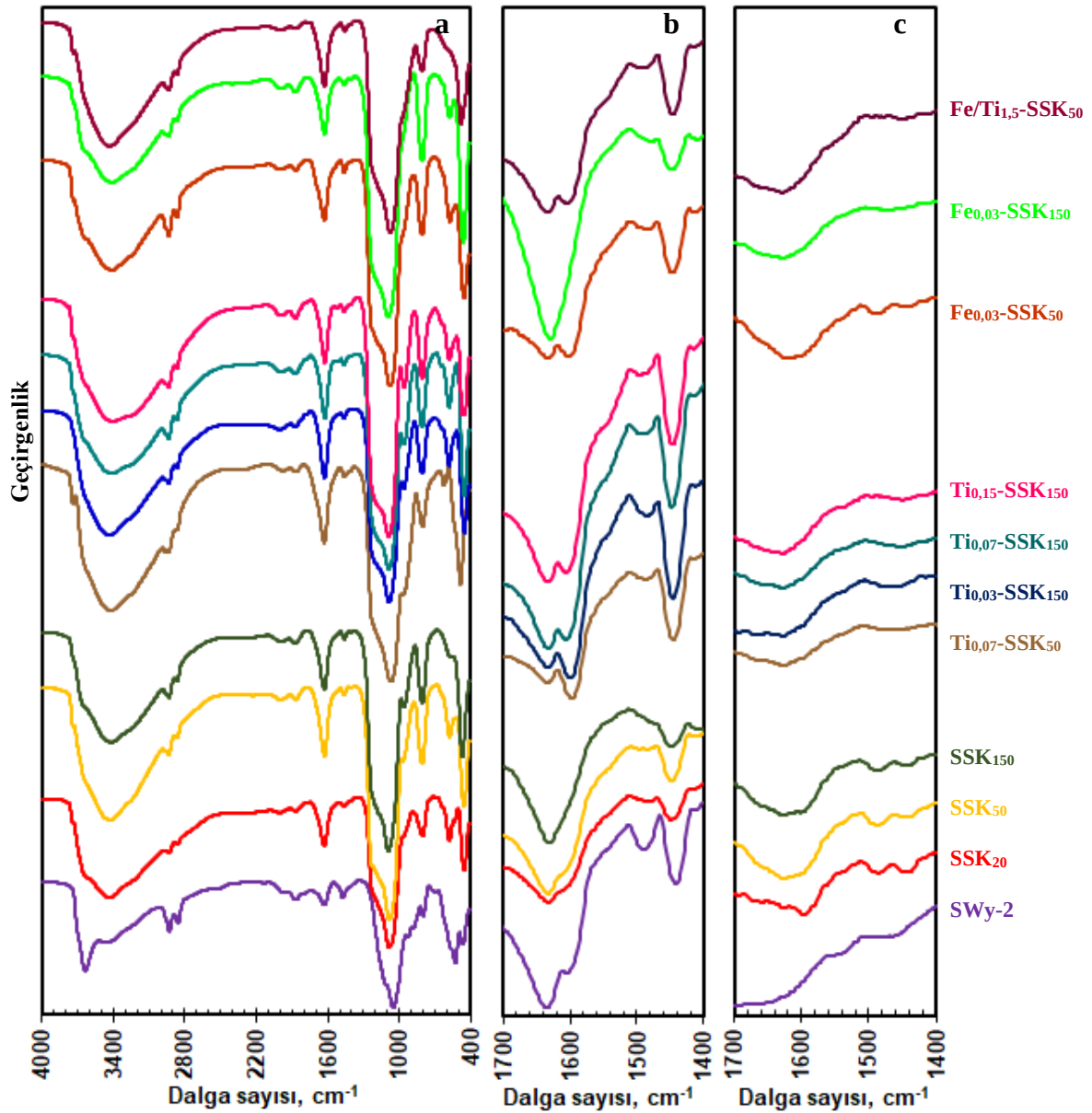
sayısında (1400 ve 1460 cm^{-1}) görülmüştür. C-H titreşimleri SSK numunelerinde silika artışıyla artarken, titanyum ve demir yüklemeli numunelerde silika artışından bağımsız olarak $\text{Ti}_{0,07}\text{-SSK}_{50}$ ve $\text{Fe}_{0,03}\text{-SSK}_{50}$ örneklerinde daha belirgin pik şiddeti gözlenmiştir (Silverstein ve diğerleri, 1981: 72-127). $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında çok küçük titreşim ile gözlenen $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ bantları (asimetrik ve simetrik) silika artışıyla SSK'lerde daha belirgin hale gelirken, titanyum artışı ile de artış göstermiş fakat demir yüklemeli katalizörlerde bu etki gözlenmemiş ve $\text{Fe}_{0,03}\text{-SSK}_{50}$ numunesinde en yüksek pik şiddeti görülmüştür (Mano, Koniarove ve Reis, 2003).

Piridin adsorpsiyon/desorpsiyon spektrumları

Sentezlenen örneklerin yüzey asitliğini değerlendirebilmek için piridin adsorpsiyonu ile 150°C sıcaklığında desorpsiyonu sonrası $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki FTIR spektrumları DRIFT hücresi kullanılarak yürütülmüştür (Şekil 5.7). Bronsted asiditesi sütunlar boyunca protonların salınımı ile ilişkilendirilebilir. Buna karşılık Lewis asiditesi metal oksit sütunları ile ilişkilidir. Piridin 8a, 8b, 19a ve 19b olarak titreşim modları bulunmaktadır, a Lewis asit merkezli piridini, b ise Bronsted asit merkezli piridini ifade etmektedir, Mode 8 düzlem dışı halka burulmasını ifade ederken 19 mod düzlem içi halka nefes olarak tanımlanmaktadır. Titreşim modlarından 8a ve 19b azotlu çift elektronlar aracılığıyla molekül içi etkileşimlerin doğası gereği en hassas titreşimlerdir. Bu iki mod, sırasıyla $1440\text{-}1447\text{ cm}^{-1}$ ve $1580\text{-}1612\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında gözlenir. H-bağlı piridin $1540\text{-}1575\text{ cm}^{-1}$, piridin bağları $1640\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ ve koordinasyon bileşikler ise $1440\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ ve $1580\text{-}1624\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında pik verirler (Akçay, 2004; Kooli ve diğerleri, 2001; Vicente, Suárez Barrios, López Gonzâlez, Bañares Muñoz, 1996). Literatürde 1595 cm^{-1} - 1640 cm^{-1} Bronsted, 1444 cm^{-1} de Lewis asit ve 1491 cm^{-1} de hem Lewis hem de Lewis ve Bronsted asitlerinden kaynaklanan piridin pikleri görüldüğü belirtilmektedir (Balcı ve Tecimer, 2015; Eren, Cubuk, Ciftci, Eren ve Çağlar, 2010; Kooli ve diğerleri, 2016).

Oda sıcaklığında piridin sorpsiyonu sonrası SSK yapısında tüm asit pikleri SWy-2 destek kil mineraline göre genellikle belirgin azalma sergilemiştir. Metal yüklemesiyle metal oksit yapıların oluşumu ile Lewis asitliğinde (1444 cm^{-1}) SWy-2 kiline göre belirgin artış görülmektedir. Ti-SSK katalizörlerinin piridin sorpsiyonu ile her iki asit piklerinin belirgin gözlenmesi beklenmektedir (Akçay, 2004; Kooli ve diğerleri, 2001). 1444 cm^{-1} Lewis

asitliği yüksek pik şiddeti ile $Ti_{0,03}$ -SSK₁₅₀ numunesinde gözlenmiştir. Demir yüklemeli katalizörde yükleme miktarı artışı ile azalma görölürken kil mineraline göre çok düşük görölürmektedir. Fe-Ti katalizörü ise titanyum yüklemeli numunelere daha yakın sonuç vermiştir. 1491 cm^{-1} de Bronsted+Lewis asitliğinin yanında Lewis asit bölgesinini de temsil eden piklerde, SWy-2 kiline göre SSK yapılar da silika miktarının artışı ile pik neredeyse kaybolurken, demir ve titanyum yüklemesinde de belirgin azalma meydana gelmiştir.



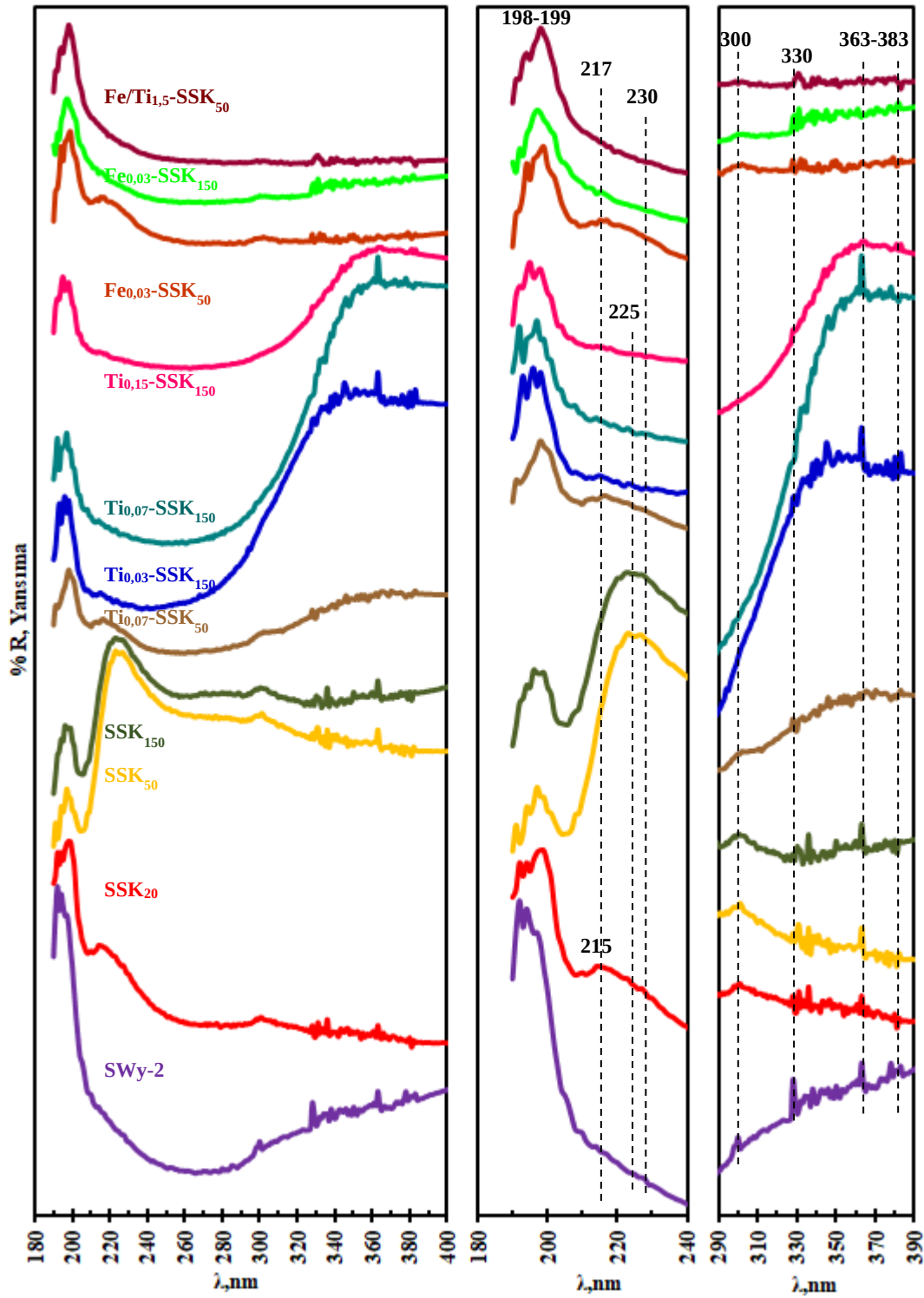
şekil 5.7. (a) SSK ve M-SSK numunelerine ait FTIR spektrumları ve $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında piridin adsorpsiyonu/desorpsiyonu spektrumları, (b) Oda sıcaklığında piridin adsorpsiyonu, (c) 150°C piridin desorpsiyonu

Bronsted asit sitelerine ait 1595 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen piklerin, oda sıcaklığında silika miktarının artışı ile SSK numunelerinde kil mineraline göre neredeyse kaybolduğu görülürken, titanyum yüklemesi ve miktarındaki artış ile biraz belirginleşmektedir. Demir yüklemeli numunelerde silika artışının SSK numunelerinde yaptığı etkiyi yarattığı görülmüştür. Fe-Ti katalizörüne ait pik Ti-SSK numuneleri ile benzerlik göstermiştir. 1631 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen diğer Bronsted asit piki oda sıcaklığında kil mineraline göre azalma gösterirken, nispeten düşük de olsa silika miktarı arttıkça pik şiddetinde artışa neden olmuştur. En yüksek pik şiddetini $\text{Fe}_{0,03}\text{-SSK}_{150}$ numunesinde gösterirken, Ti-SSK numunelerinde kile göre şiddetinin yarısı kadar azaldığı görülmüştür.

150°C desorpsiyon sonrası Lewis (1444 cm^{-1}) pikinde destek kil minerali, Ti-SSK ve Fe-SSK katalizörlerinde çok belirgin kaybolma gözlenirken SSK yapılarda çok az da olsa korunmaktadır. 150°C 'deki desorpsiyon spektrumunda Lewis+Bronsted (1491 cm^{-1}) piki kil mineraline göre SSK örneklerinde belirgin görünürken, titanyum yüklemede kaybolduğu görülmüştür. SSK gibi aynı etkinin demir yüklemesi az numunede olduğu ve silika artışı ile kaybolduğu görülmüştür. Bronsted asit merkezine ait 1595 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin numunelerde kaybolduğu görüşmüş, 1630 cm^{-1} 'de gözlenen ikinci pikin ise şiddetinin azaldığı fakat yapıda korunduğu görülmüştür (Zhang ve diğerleri, 2004).

UV-görünür bölge spektroskopisi

SSK, demir ve titanyum yüklemeli SSK katalizörlerin dalga boylarına (λ, nm) karşılık %R (Yansıma) spektrumları Şekil 5.8'de yer almaktadır. Montmorillonitler karakteristik olarak 241-243 nm aralığında bir yük transfer geçişi (Karickhoff ve Bailey, 1973) ve aynı zamanda kil mineralinin oktahedral katmanlarındaki yapısal demirin (Fe^{+3} , O^{-2} , OH ya da OH_2) yük transfer bantlarını da (Sposito, Prost ve Gaultier, 1983) tanımlamaktadır. SWy-2 kilinde ve SSK numunelerinde bu aralıkta pik gözlenmemiştir. Yine destek kilde gözlenmeyen ama SSK numunelerinde 217-225 nm aralığındaki belirgin pik silikadan kaynaklanmakta ve hem kil yapıda hem SSK desteklerde 198-199 nm aralığında da ikinci bir geçiş göstermektedir (Chen, Jhaked ve Banin, 1979; Karickhoff ve Bailey, 1973). Bu ilk geçişte en yüksek şiddet SSK_{50} numunesinde gözlenmiştir (225 nm), titanyum yüklemeli numunelerde ise Ti/Si oranı arttıkça pik şiddetinde (217 nm) düşüş gözlenmiştir.



Şekil 5.8. SSK ve M-SSK numunelerinin Uv-Vis spektrumları

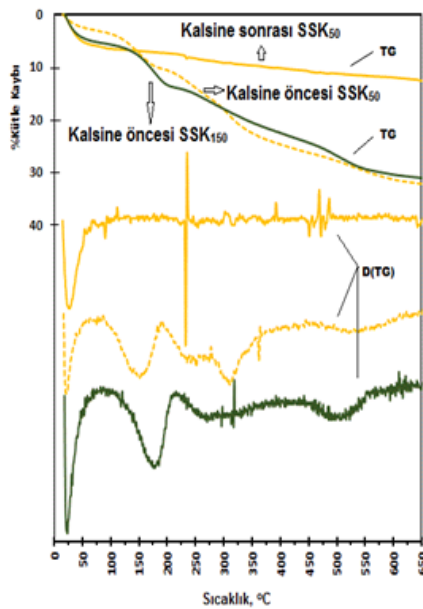
Titanyum yüklemeli numunelerde ise anataz kümelenmesinin 315 nm’de karakteristik piki spektrumda görülmemektedir fakat 215 nm’de bulunan bantlar tetrahedral koordinasyonda (TiO_4 ; $\text{O}_3\text{Ti-OH}$) Ti^{+4} iyonlarıyla ilgili anataz kümelerin ve izole Ti^{+4} iyonlarının silisyum çevresine yerleştiğini göstermektedir (Adamski ve diğerleri, 2011). En yüksek pik şiddeti

ise $Ti_{0,03}$ -SSK₅₀ numunesinde gözlenmiştir. Silika miktarı arttıkça pik gözlenmemiştir. 230 nm civarlarındaki düşük şiddetteki piklerin varlığı ise oktahedral koordinasyona ilave Ti^{+4} kation çerçevesini ifade etmektedir. 310-420 nm aralığında da anataz kümelenmesinin oluşumunu desteklemektedir. Ti/Si molar oranı 0,03 ve 0,07 olduğunda Ti+Si: 150 iken pikler belirgin gözlenmiştir.

Demir yüklemeli numunelerde 217 nm’de $\delta FeOOH$, geri bağlanması ($O \sim Fe^{+3}$) 217 ve 330 nm de gözlenmektedir (Strens ve Wood, 1979). Demir yüklemeli numunelerde silika miktarının artışı ile 217 nm pik şiddeti düşmüştür. Silika bandı yanında oktahedral ve tetrahedral kationların kristal alandaki magnetitin geri bağlanma piki 300 nm’de yer almakta olup SWy-2 mineralindeki belirgin pik şiddeti hem SSK hem de Fe-SSK numunelerinde artış göstermiştir.

Termogravimetrik Analiz (TGA)

Sentez mekanizmasının yorumlanabilmesi, kalsinasyon basamağında numunelerin termal davranışını analiz etmek için TGA yöntemine başvurulmuştur. Analiz ile kalsinasyon basamağında ve kalsinasyon sonrasında numunenin termal davranışını belirlemek için SSK₅₀ ve SSK₁₅₀ numuneleri için gerçekleştirilmiş ve Şekil 5.9’da gösterilmiştir.



Şekil 5.9. Kalsine öncesi SSK₅₀, kalsine sonrası SSK₅₀ ve kalsine öncesi SSK₁₅₀ numunelerine ait TG, D(TG) grafikleri

Sıcaklık artışı ile yapıdan sırasıyla, nem, şablon kaynaklı karbon, yapıdaki bağlı nem, OH gruplarının uzaklaşması yer almaktadır. Termogramlarda 100°C sıcaklığa kadar yapıdaki nemin uzaklaşması kalsine edilmiş SSK₅₀ örneğinde yaklaşık %4-5 kütle kaybı ile D(TG) eğrisinde 75°C’de minimum verirken, SSK₁₅₀ ve SSK₅₀ kalsine edilmemiş örneklerinde aynı kütle kaybını görülmüştür. Kalsine edilmiş örnekte maksimum %12 kütle kaybı ve D(TG) eğrisinde göze çarpan değişim vermezken kalsine öncesi numunelerinde 650°C’ ye kadar %31-32 kütle kaybı görülmüştür. Kalsine edilmemiş örneklerin 220-225 °C sıcaklığa kadar meydana gelen kütle kaybının büyük bir kısmı karbon şablonun uzaklaştırılmasıyla oluşmaktadır (Cuppoletti, 2011: 225-238; Guo ve diğerleri, 2009). Her iki silika miktarında da benzer kütle kaybı (%14) meydana gelmiştir. Bağlı su ve hidroksil gruplarının uzaklaşması 225 °C den sonra her iki örnekte yaklaşık % 17 kütle kaybı yaratmıştır. Literatür ile uyum gösteren bu termal davranıştan, SSK sentezinde kalsinasyon sıcaklığı 550°C olarak belirlenmiştir (Chmielarz ve diğerleri, 2009; Cuppoletti, 2011: 225-238; Vicente, Bañares-Muñoz, Gandía, Gil, 2005). Kalsine edilmiş örnekte 100 °C sıcaklıktan sonra kütle kaybında ki belirgin düşüş bu sıcaklıkta kalsinasyonun yeterli olduğunu desteklemektedir.

İndüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)

Kil ve SSK numunelerinin kimyasal bileşenlerinin miktarı belirlemek için kimyasal analiz yöntemlerinden ICP-OES ile çalışmalar yürütülmüştür. Kile ve numunelere ait elementlerin % atomik değerleri ve ilave edilen silisyuma bağlı olarak beklenen ve ICP-OES sonucuna göre değişen Si/Al oranları Çizelge 5.5’de gösterilmektedir. Kil kaynağının yapısında bulunan silisyum miktarına ek olarak yapıya ilave edilen silisyum kaynağının, analizi yapılan numunelerdeki silisyum miktarını arttırdığı görülmektedir. Si/Q⁺-MMT molar oranı 50 olarak belirlenerek sentezlenen SSK₅₀ numunesinde beklenen Si/Al oranı 28,76 iken ICP-OES sonucuna göre 25,82 olarak belirlenmiştir. Yapıya ilave edilen silisyumun %90 başarı ile yapıya yerleştiği görülmektedir.

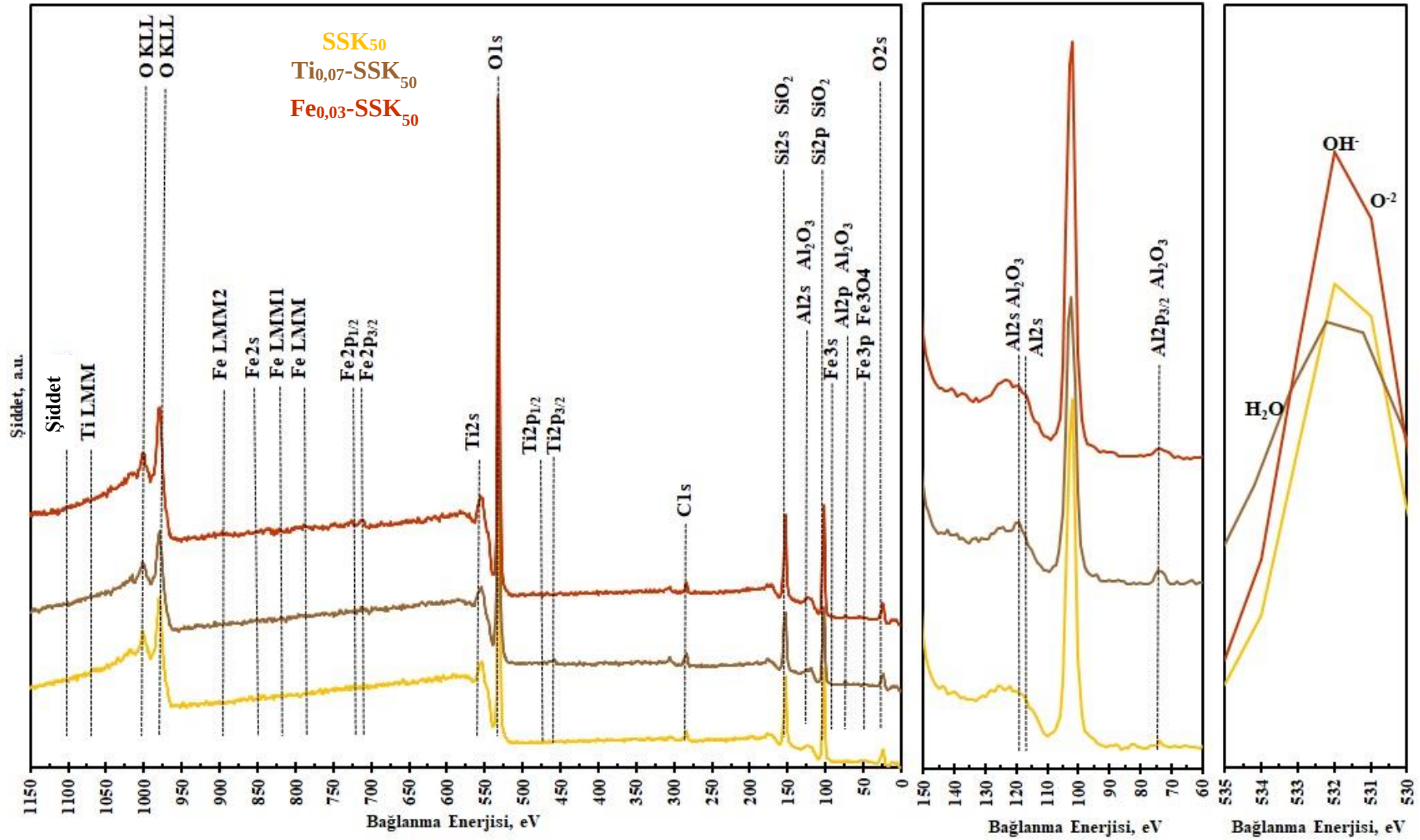
SSK₅₀ numunesinin reçetesine göre Fe+Si ve Ti+Si 50 olarak sabit tutularak metaller yüklendiğinde, titanyum tamamen yüklenirken demir yükleme başarısı düşük seviyede kalmıştır. Fe/Si oranına göre ilave edilen demirin yapıya az yüklendiği görülmüştür. İki metalin (Fe ve Ti) beraber ilave edildiği SSK numunesinde de yükleme oranına göre daha düşük sonuç elde edilmiştir (Tsoncheva ve diğerleri, 2016).

Çizelge 5.5. SSK ve M-SSK numunelerine ait ICP-OES sonuçları

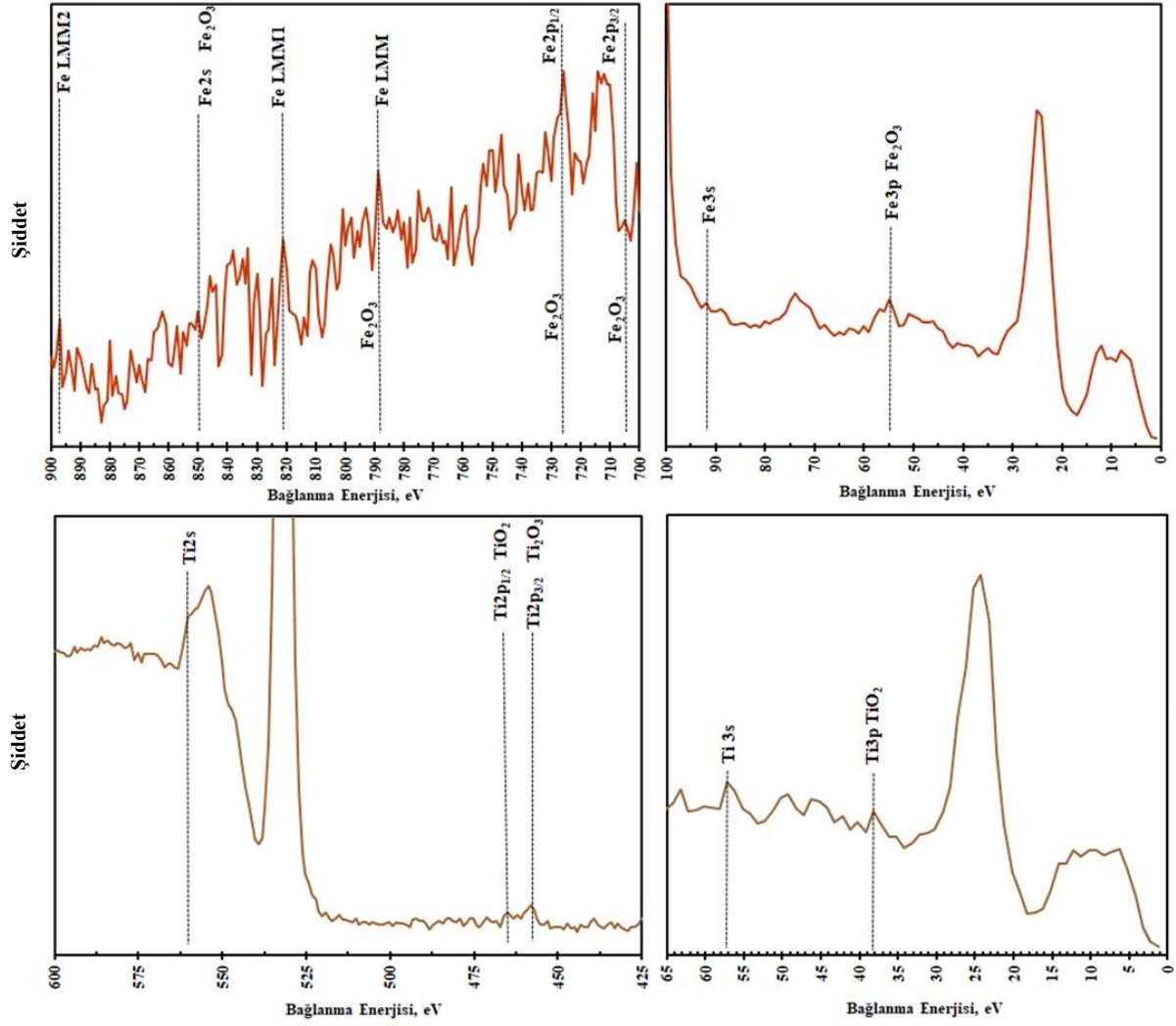
Numune Kodu	SWy-2	SSK ₅₀	Ti _{0,07} -SSK ₅₀	Fe _{0,03} -SSK ₅₀	Fe/Ti _{1,5} -SSK ₅₀
%Si	26	39	37	35,8	30,1
%Al	8,9	1,51	1,56	1,28	1,16
%Fe	2,55	0,34	0,39	2,98	7,39
%Mg	1,43	0,16	0,20	0,16	0,14
%Ca	0,98	0,08	0,02	-	-
%Na	1,04	0,04	0,03	0,06	0,04
%K	0,4	0,04	0,06	0	0
%Ti	0,08	-	4,96	0,01	4,64
Si/Al	2,92	25,83	23,72	27,97	25,95
Teorik Si/Al oranı		28,76	27,08	27,98	27,09
Ti/Si	0,003		0,13		0,15
Teorik Ti/Si oranı			0,11		0,11
Fe/Si	0,1			0,08	0,25
Teorik Fe/Si oranı				0,31	0,93
Fe/Ti	31,88				0,52
Teorik Fe/Ti					1,5

X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

SSK ve M-SSK numunelerinin kimyasal analizi için X-ışını foto elektron spektroskopisinden faydalanılmıştır. XPS analiz grafikleri Şekil 5.10 ve Şekil 5.11’de, elementlerin elektronik konfigürasyonları ve orbitallere bağlanma enerjileri Çizelge 5.6’da ve % atomik değerleri ile oksijensiz ve karbonsuz hesaplama sonuçları Çizelge 5.7’de yer almaktadır. Metallerin orbitallere bağlanma enerjilerinin referans değerleri EK-5’te yer almaktadır.



Şekil 5.10. SSK₅₀, Ti_{0,07}-SSK₅₀ ve Fe_{0,03}-SSK₅₀ numunelerine ait XPS grafikleri



Şekil 5.11. Demir ve titanyum metallerine ait XPS grafikleri

XPS spektrumu ile SSK numunesinde ana karakteristik pikler C, O ve Si iken titanyum yüklemeli numunede Ti ve Al, demir yüklemeli numunede Fe elementleri de kendini göstermektedir. SSK ve M-SSK numunelerinde oksijen, silisyum, alüminyum, demir ve titanyum farklı bağlanma enerjileri ile yapıda bulunabilmektedirler. Alüminyum 2s orbitali ile Al_2O_3 formunda ve Al 2p orbitalinde bulunurken, oksijen ise (1s) ve (2s) orbitalleri ile yapıda bulunmaktadır. Silisyum 2s ve 2p orbitalinde SiO_2 formunda yapıda bulunmaktadır. Titanyum ve demirin yapıda en fazla bulundukları formlar ise Şekil 5.11'deki grafiklerde tekrar verilmektedir. Ti-SSK numunesinde titanyumun yapıda TiO_2 formunda yer aldığı ve rutil faza ait karakteristik $Ti2p_{1/2}$ ve $Ti2p_{3/2}$ orbitallerine bağlanma enerjileri grafiklerde gözlenmiştir. Demir elementi ise SSK yapısında çoğunlukla Fe_2O_3 (Fe^{+3}) formunda yer almaktadır (Tian, Yu, Li and Li, 2011). Demir ve titanyum yüklemeli SSK numunelerinin

orbitallere bağlanma enerjileri literatür ile benzerlik göstermiştir (Biesinger, Lau, Gerson ve Smart, 2010; Korotin ve diğerleri, 2012).

Çizelge 5.6. Metallerin elektronik konfigürasyonları ve orbitallere bağlanma enerjileri (Grosvenor, Kobe ve Biesinger, 2004; İnternet: NIST: 2017)

Element	Elektronik Konfigürasyon	Bağlanma Enerjisi (eV)	Orbital
Ti	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$	560,2	2s
		464,2	$2p_{1/2}$
		458,2	$2p_{3/2}$
		57,2	3s
		38,2	3p
		1066,2	LMM
		1097,2	LMM1
Fe	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$	850,8	2s
		726,9	$2p_{1/2}$
		712,9	$2p_{3/2}$
		92,9	3s
		55	3p
		789,9	LMM
		821,9	LMM1
		897,9	LMM2
Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	73	2p
		118	2s
Si	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	102	2p
		154	2s
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	531	1s
		25	2s
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	283	1s

Çizelge 5.7. Numunelerin % atomik değerleri ile karbonsuz ve oksijensiz hesaplama sonuçları

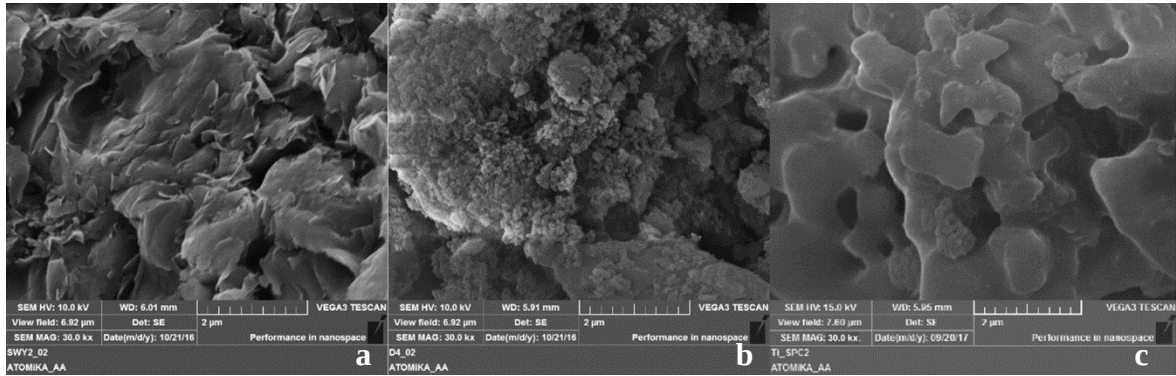
% Atomik Değerler					
SSK ₅₀		Ti _{0,07} -SSK ₅₀		Fe _{0,03} -SSK ₅₀	
O1s	67,9	O1s	66,70	O1s	68,8
Si2p	27,3	Si2p	24,87	Si2p	26,7
C1s	4,7	C1s	6,32	C1s	3,9
		Al2p	1,60	Fe2p _{3/2}	0,6
		Ti2p	0,50		
Si/Al		Si/Al	Ti/Si	Si/Al	Fe/Si
-		15,5	0,020	-	0,022
Oksijensiz Ve Karbonsuz % Atomik Değerler					
Si2p	100	Si2p	92,19	Si2p	97,80
		Al2p	5,95	Fe2p _{3/2}	2,20
		Ti2p	1,86		

% Atomik değerlere göre SSK yapısının O, C ve Si pikleri ana pikler olarak belirlenmiş ve yapısında %100'e yakın SiO₂ oluşumu gözlenmiştir. Kilin yapısında temel olan alüminyuma ait piklerin çok düşük enerji seviyesinde kalmasından dolayı elementel bileşime yansımamıştır. XPS ile yüzey analizi yapılırken yüzeyden 6 nm aşağıdan sinyal alınmaktadır. Kilin bir katmanının ise 1 nm civarında olduğu bilinmektedir (Ding ve diğerleri, 2001). Dolayısıyla sentezlenen numunelerde yüzeyde bulunan Al ve Si metallerinin yanında ilave edilen ve katmanlar arasına girmeyen Si, Ti ve Fe metalleri de yer almaktadır. Aynı durum demir yüklemeli numune için de görülmüştür. Bu durum metallerin gözeneklere yerleştiğini desteklemektedir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SWy-2 kili, SSK₁₅₀ ve Ti_{0,07}-SSK₁₅₀ örneklerinin şekli ve yüzey yapısı hakkında bilgi edinmek için 2 µm ölçeğinde SEM görüntüleri alınmış ve Resim 5.2'de verilmiştir. SWy-2 kilinde dalgalı esnek katmanlar (pulcuklar) belirgin şekilde görülmektedir. Kil partiküllerinin boyutlarının homojenlik göstermediği bir kısmının büyük halde diğer kısmının ise küçük parçacıklar halinde olduğu görülmektedir (Resim 5.2(a)). Silika sütunlu kil numunesinde sentez işleminden dolayı topaklanma gerçekleşerek partiküller arası boşlukların kapandığı gözlenmiştir. Sütunlandırma ile (SSK₁₅₀) kilin şekil ve yüzey

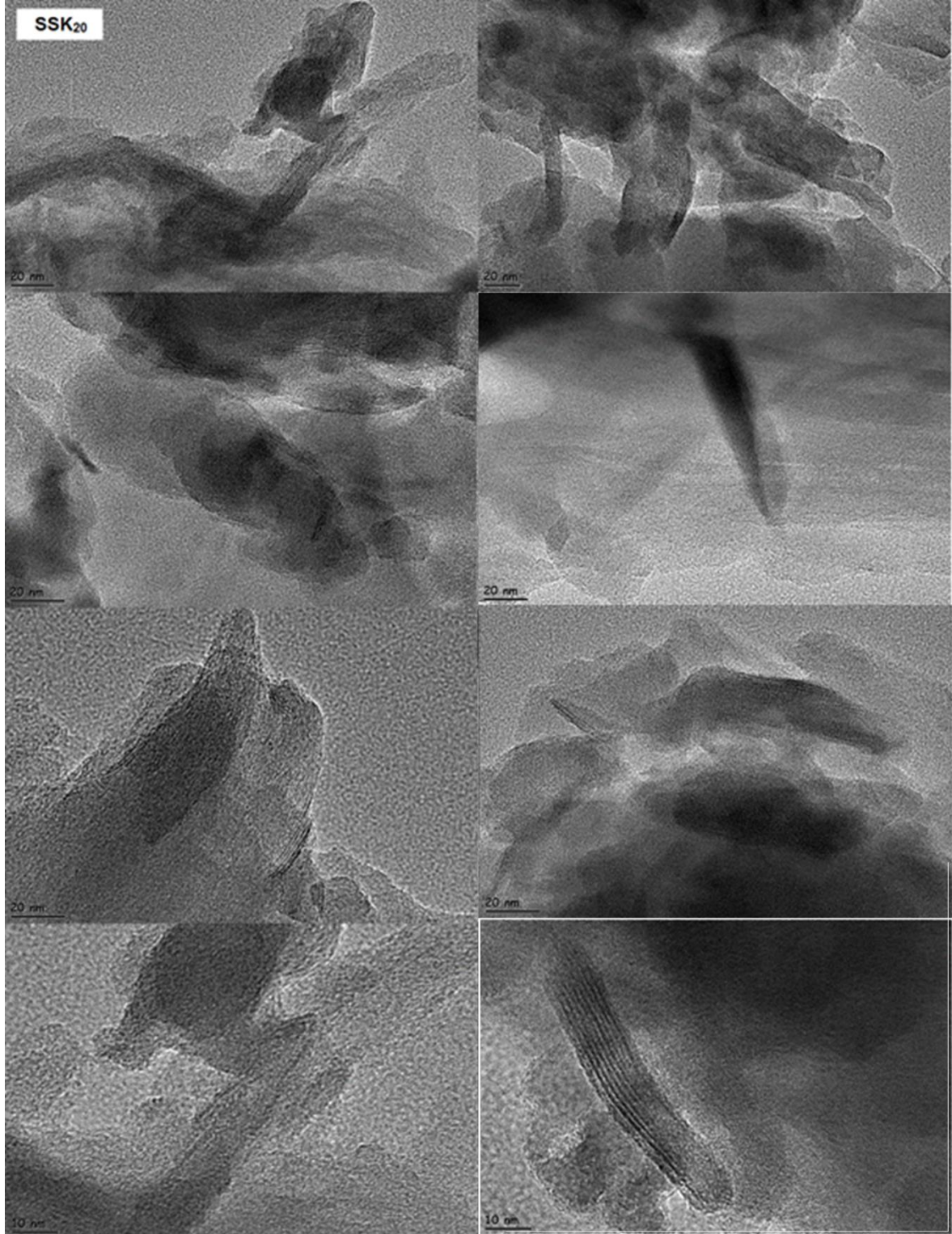
yapısında da belirgin değişimler olduğu amorf silika yapı gözlenmektedir (Resim 5.2(b)). İlave edilmiş olan silisyum miktarının çok fazla olmasından dolayı kilin yüzeyini silikanın kapladığı görülmektedir. Yapıya titanyum yüklendiğinde ($Ti_{0,07}$ -SSK₁₅₀) yüzey yapısının değiştiği gözlenmiştir. Kil partiküllerinde daha çok birbirine yapışmasına rağmen yapraksı yapısını koruduğu görülürken parçacıklar (katmanlar) arası açıklık 0,6-2,2 nm aralığında ölçülmüştür. Yüzeyde yer alan metal oksit formlar SEM görüntülerinde (Resim 5.2(c)) parlamalar sonucunda beyaz görüntü oluşturmaktadır ve bu yapılar titanyumun yapıda olduğunu göstermektedir (Mao ve diğerleri, 2011).



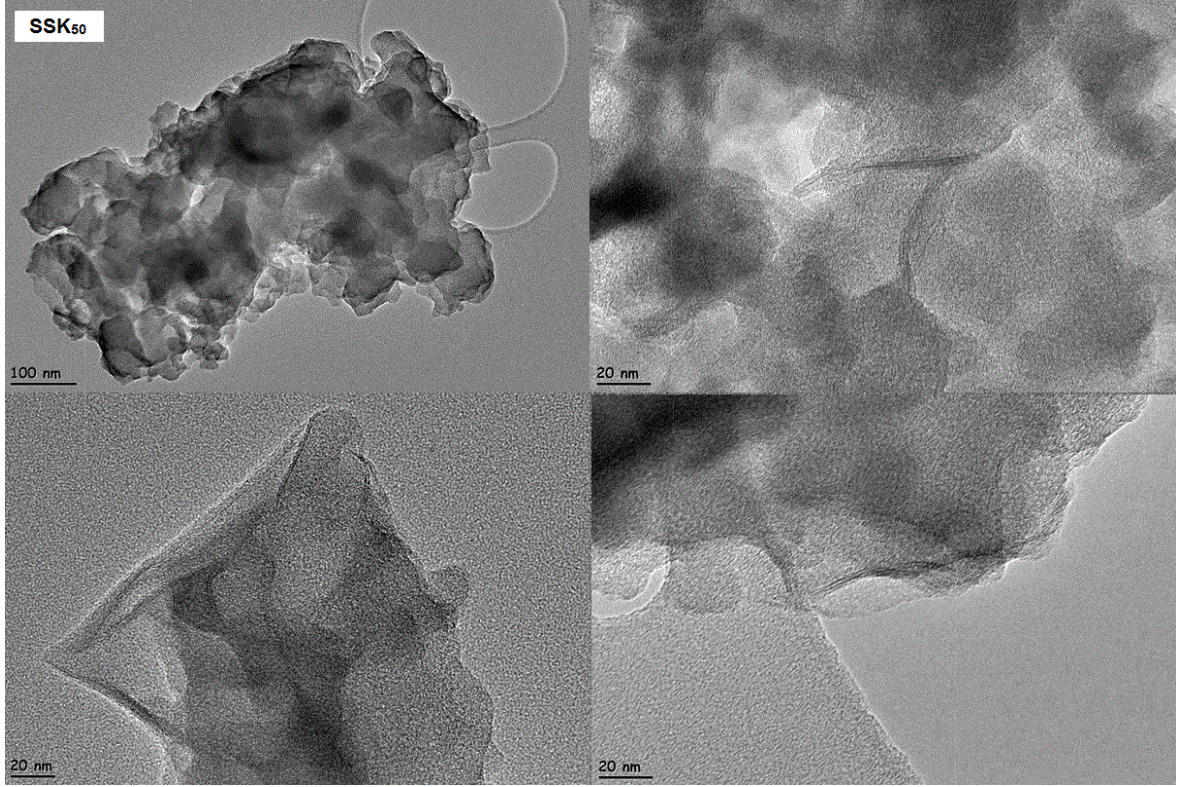
Resim 5.2. (a) SWy-2 kiline (b) SSK₁₅₀ ve (c) $Ti_{0,07}$ -SSK₁₅₀ örneklerine ait SEM görüntüleri

Yüksek Çözünürlüklü Transmisyon Elektron Mikroskobu (HRTEM)

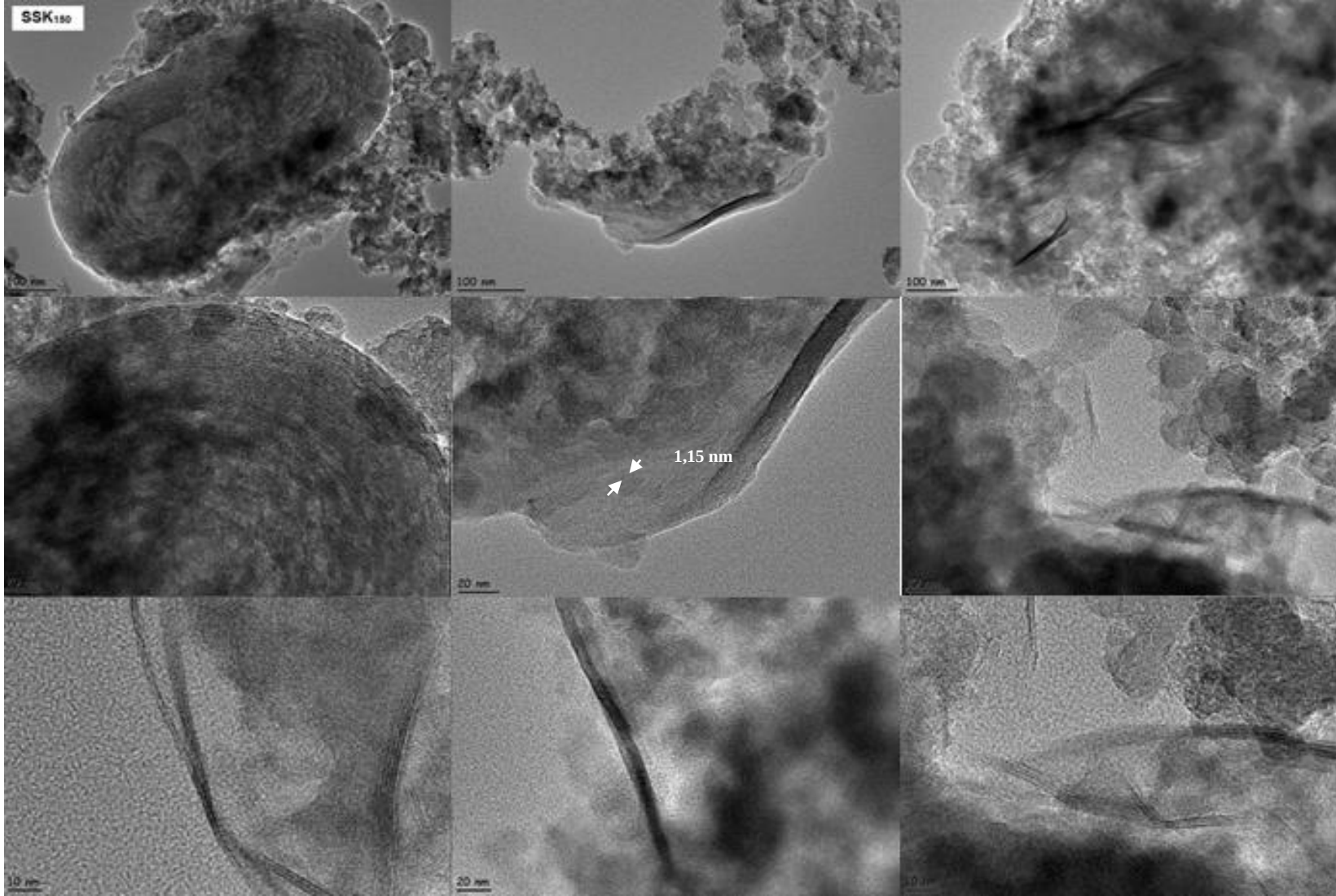
SSK örneklerinin katmanlar arası mesafelerini incelemek için X-ışını kırınım desenlerinin yanında TEM görüntülerinden de faydalanılmıştır. SSK₂₀ (Resim 5.3), SSK₅₀ (Resim 5.4), SSK₁₅₀ (Resim 5.5), $Ti_{0,07}$ -SSK₁₅₀ (Resim 5.6), $Ti_{0,07}$ -SSK₅₀ (Resim 5.7) ve $Fe_{0,03}$ -SSK₅₀ (Resim 5.8) numunelerinin farklı büyütmelerde TEM görüntüleri incelenmiştir. Titanyum yüklemeli numuneler için EDS analizinden faydalanılarak bileşim analizleri yapılmıştır. Görüntülerde, katmanlar katı koyu çizgiler olarak algılanabilir ve gözenekler katmanlar arasında daha açık kontrast görünür. Yapıdaki silikalar görüntülerde açık renkte ve öbekleşmiş olarak görülmektedir (Cool ve Vansant, 1998). Metaller de genellikle açık tonlarda ve dağılmış şekilde görüntü vermektedir (Mao ve diğerleri, 2019c, 2014).



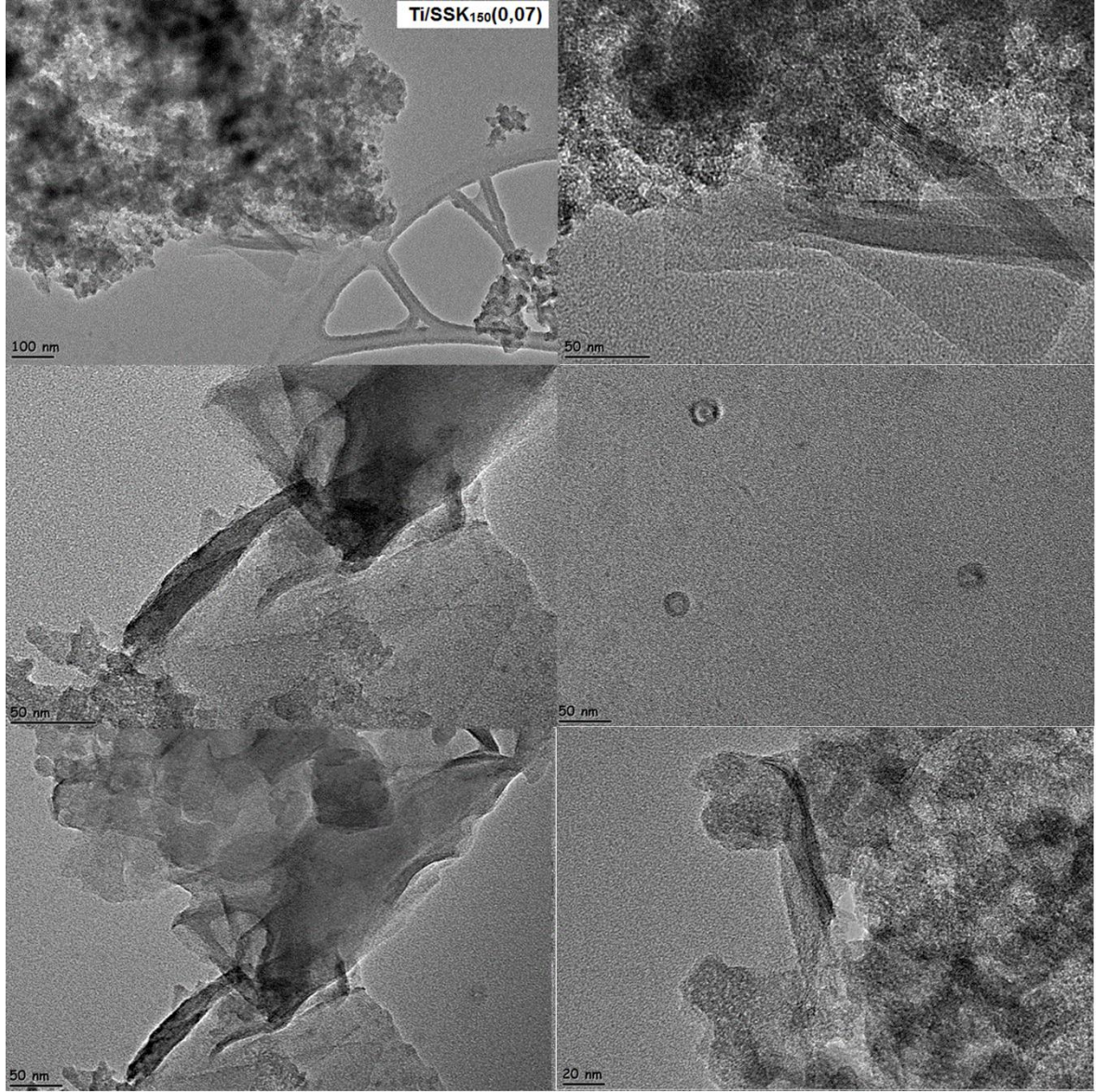
Resim 5.3. SSK₂₀ numunesine ait TEM görüntüleri



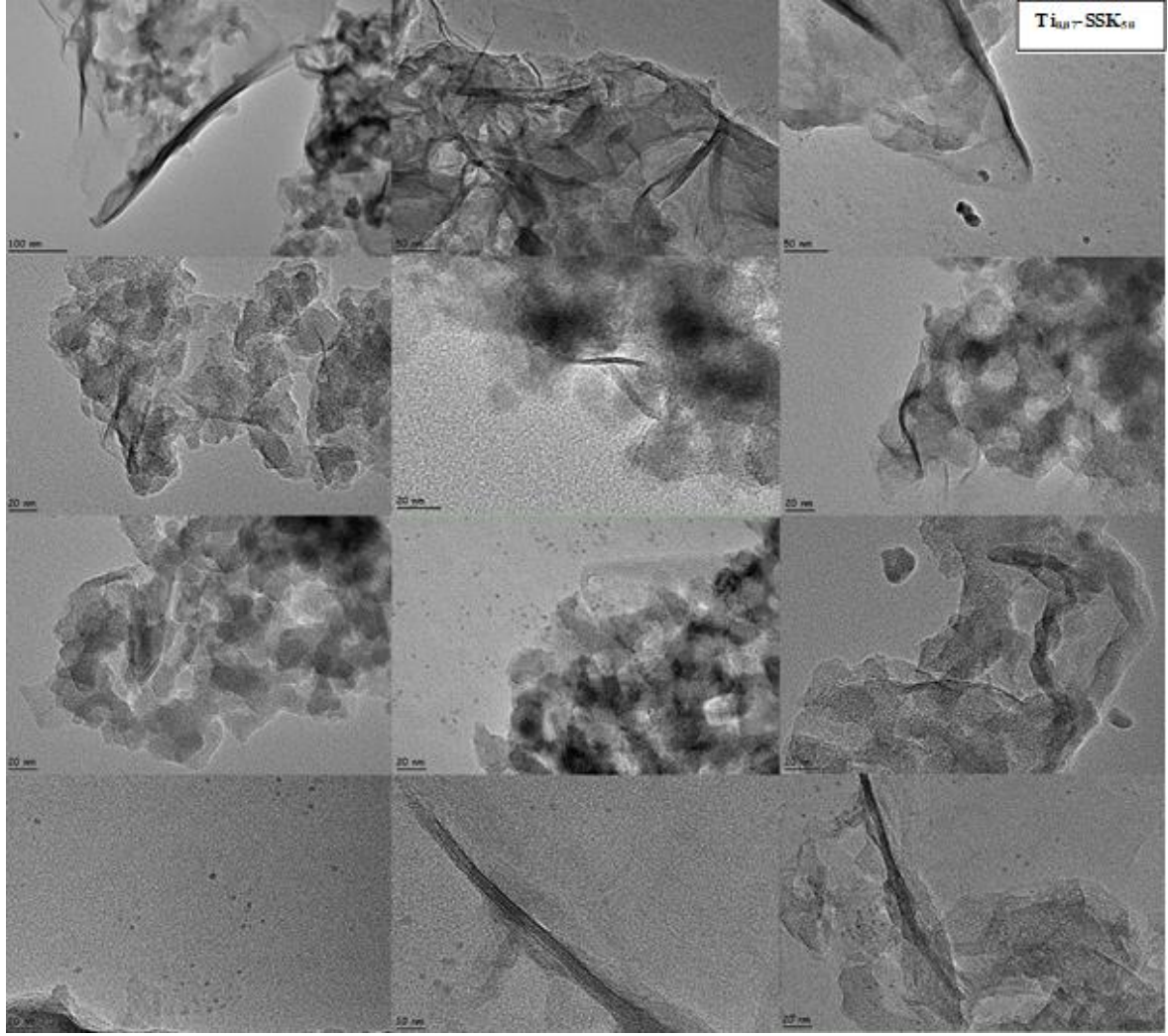
Resim 5.4. SSK₅₀ numunesine ait TEM görüntüleri



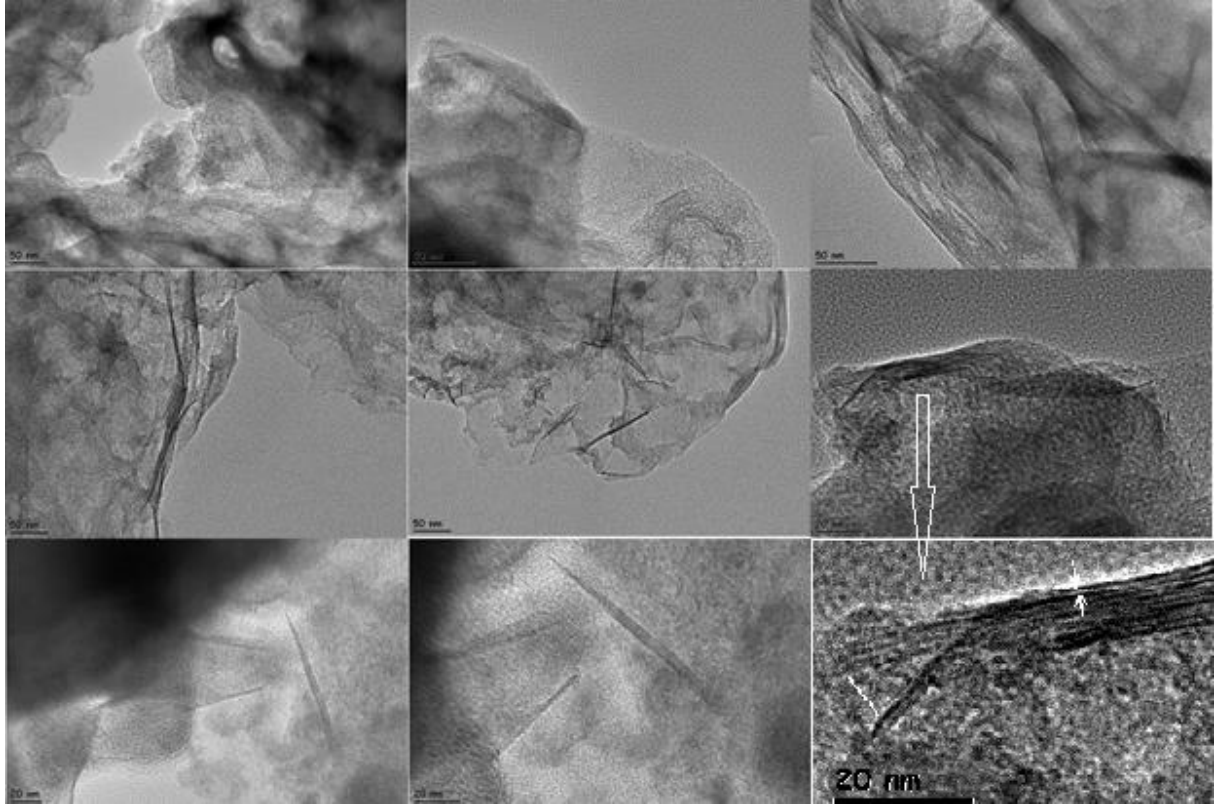
Resim 5.5. SSK₁₅₀ numunesine ait TEM görüntüleri



Resim 5.6. $\text{Ti}_{0,07}\text{-SSK}_{150}$ Numunesine ait TEM Görüntüleri



Resim 5.7. $\text{Ti}_{0.07}\text{-SSK}_{50}$ numunesine ait TEM görüntüleri



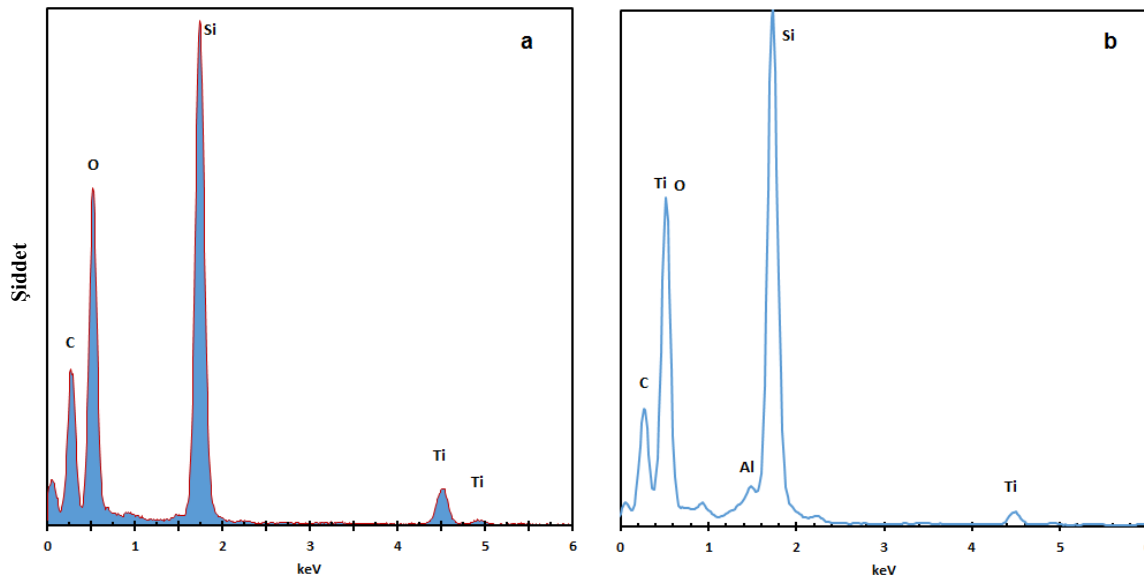
Resim 5.8. Fe_{0,03}-SSK₅₀ numunesine ait TEM görüntüleri

Stokiyometrik oranda sentezlenen SSK₂₀ numunesinde kil katmanlarının üst üste gelmesi koyu renkli parçacıklar olarak görülmektedir. Silika miktarının az olmasından dolayı kil katmanları daha net görülmektedir. Amorf yapı oluşumu gözlenirken kil katmanlarının ortalama gözenek açıklığı 1,15 nm civarındadır. Silika miktarı artırılmış olan (SSK₅₀) numunesinde ise amorf silika yapının gözlenmesine ile birlikte kilin silikaya karşı ters etki göstererek katlanmaya başladığı görülmektedir. Silika miktarı en fazla olan SSK numunesinde (SSK₁₅₀) ise kil katmanları daha fazla kıvrılma göstermiş ve bu nedenle katmanlar farklı yönlenmeler yaparak ve kil demetleri birbirinden ayrılarak amorf silika oluşumu görülmüştür (Madejova, 2003). Kilin her katmanının açılma göstermediği de TEM görüntülerinden görülmektedir.

M-SSK yapılarının sentezinden sonra TEOS etkileşimi ve metallerin modifikasyonundan sonra tek düze katmanlı yapının korunduğu görülmektedir. Titanyum yüklemeli SSK numunelerinden yapısında daha fazla silika bulunduran (Ti_{0,07}-SSK₁₅₀) numunenin TEM görüntülerinde silikanın kili kapattığı ve silikaların üzerinde küçük boyutlarda titanyumların yerleştiği görülmüştür. Titanyumlar yapıda iki farklı morfolojide mevcuttur. Hem silikaya yapışmış olarak gözlenirken (katmanlı yapıda) hem de serbest olarak (izole

parçacıklar) yapıda yer almaktadır. Hem SSK hem de Ti-SSK numunelerinin TEM görüntülerinde kil katmanlarının ayrı ayrı dağılmış olduğu görülmektedir. Yapıda serbest olarak (izole) bulunan titanyum parçacıklarının ortalama partikül boyutları ise 25 nm civarındadır. Fe-SSK yapılar TEM görüntüsünde demir oksit, yaprakların yüzeyinde homojen bir şekilde dağılmış ve daha az sayıda daha büyük parçacıkların bir araya toplandığı mezogözenekli kil galerisi şeklindedir (Mao, Zhu, Liu, Yao ve Kobayashi, 2016). SSK yapısının katmanları belirgin şekilde görülürken kilin her katmanının açılmadığı da görülmüştür. Titanyum metalinden farklı olarak demir metalinin silika ile etkileşiminin daha iyi olduğu görülmüş ve silikanın yapıyı kapatmamasından dolayı da demir hem silika yüzeyinde hem katmanlar arasında kendini göstermiştir.

Titanyum yüklemeli numunelerin TEM görüntülerinin yanında EDS spektrumlarına göre (Şekil 5.12) titanyumun silika miktarı az olan numunede (b) daha fazla etkileşim gösterdiği ve yüzdece daha yüksek miktarda olduğu gözlenmiştir. Ti/Si molar oranları aynı olduğundan silika miktarının artışıyla titanyumun piklerinin üzerinin kapandığı görülmüştür.



Şekil 5.12. $Ti_{0.07}$ -SSK₁₅₀ (a) ve $Ti_{0.07}$ -SSK₅₀ (b) numunelerine ait EDS spektrumları

Karbon Analizi

Karbon analizi, kalsinasyon sırasında organik şablonun yapıdan uzaklaşıp uzaklaşmadığını belirlemek amacıyla SSK₁₅₀ numunesi için yapılmıştır. SWy-2 kilinin karbon analiz

sonucuna göre %0,17 karbon SSK₁₅₀ numunesinde çok küçük bir artış (% 0,40) göstermiştir.

b) Doğal kil minerali ile sentez başarısı çalışmaları

Yerinde sentez yöntemine sodyum formunda SWy-2 kili başlanılan çalışmalara tekrarlanabilirliği için sodyum montmorillonit içerikli Hançılı yöresine ait beyaz bentonit kili (HBB) ile devam edilmiştir. Tekrarlanabilirlik çalışmalarında silisyum/kil molar oranı 50 belirlenerek SSK örneği, Ti+Si: 150 ve Ti/Si: 0,07 örneği ve Fe+Si: 150 ve 50, Fe/Si: 0,03 molar oranları ile M-SSK yapılar sentezlenmiştir.

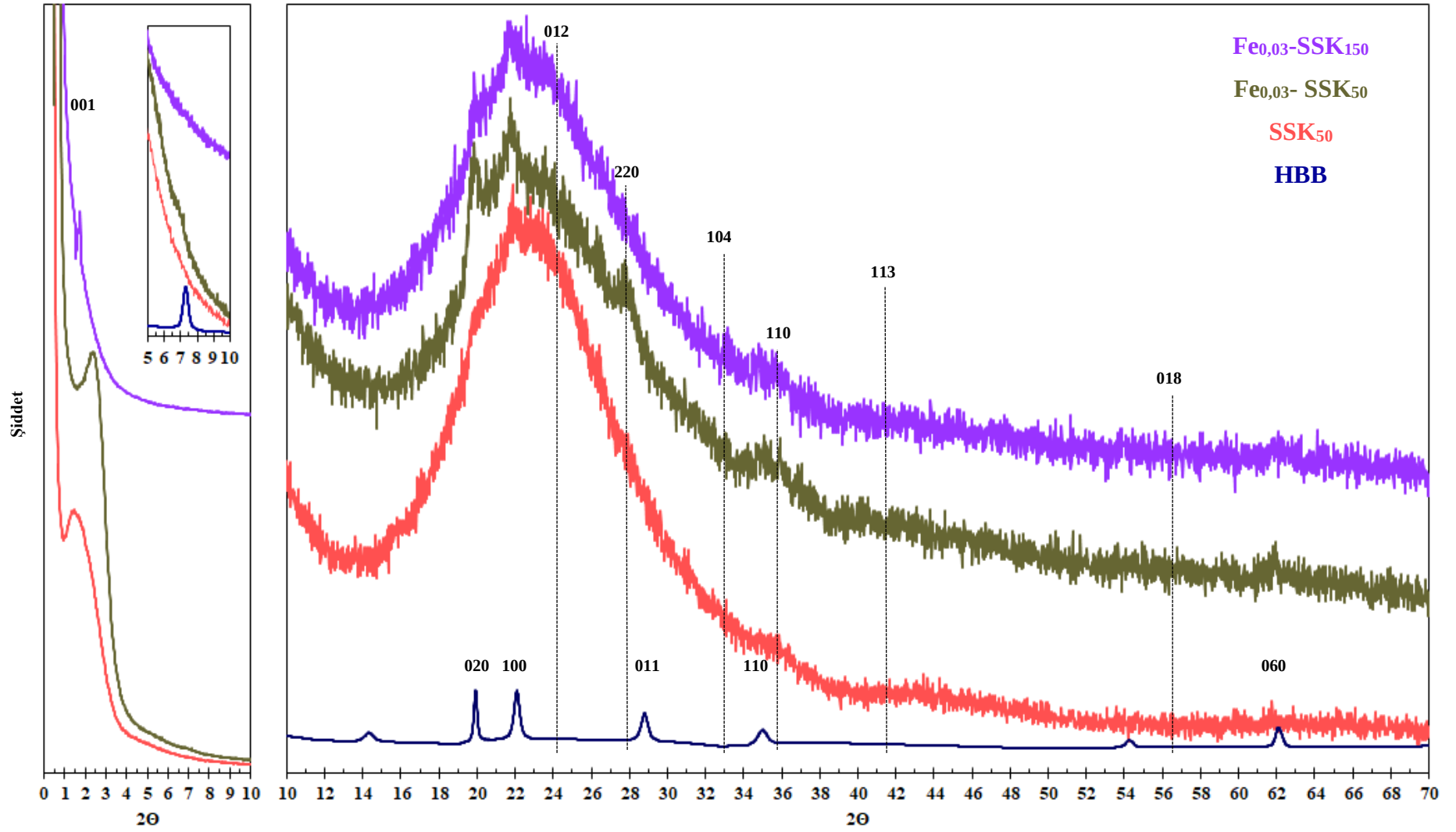
X-Işını kırınım desenleri

HBB destek kili ile sentezlenen SSK₅₀, Fe_{0,03}-SSK₅₀ ve Fe_{0,03}-SSK₁₅₀ numunelerinin X-ışını kırınım desenleri (Şekil 5.13) SSK numunelerinde SWy-2 kili ile sentezlenen numunelerdeki gibi kristal yapının nispeten az da olsa polikristal yapıya dönüştüğü, katmanları arası mesafenin beklenildiği gibi artış gösterdiği görülmüştür. HBB kilinde 1,24 nm olarak belirlenen bazal boşluk değeri SSK₅₀ numunesinde 5,58 nm değeri ile SWy-2 kili ile sentezlenen numuneden biraz daha yüksek olduğu görülmüştür. Artan silisyum miktarının kilin kristalitesini azalttığı görülürken pik şiddetinde artış görülmüştür. 001 düzlem yansıması tüm örneklerde çok yüksek şiddet ile gözlenirken kil mineralinde de görülmediği gibi 002 ve 003 düzlemlerine ait yansımalar gözlenmemiştir. Silika bölgesinde (2 θ :20-25°; 020 ve 011 hkl) standart kil mineraline göre yüksek şiddette silika yüklenmesi belirgin gözlenirken, demir bu bölgedeki pikin şiddetini azaltmış ve silika miktarına bağlı olarak şiddette yeniden artış görülmüştür (Şekil 5.3 ve 5.13, Çizelge 5.8). Silika miktarının en yüksek olduğu numunelerde 020 ve 011 hkl düzlemleri belirsizleşirken, silikanın az kullanıldığı demir yüklemeli katalizörde amorf silika içerisinde halen gözlenmektedir. Kuvars mineralinden kaynaklanan 100 hkl düzleminde gözlenen safsızlığın, SWy-2 kilinin aksine HBB kilinde amorf silika içerisinde halen varlığını koruduğu gözlenmiştir. HBB kilinde SWy-2 kil mineraline göre Fe-SSK numunelerinde daha yüksek bazal boşluk değerlerine ulaşılmıştır. Demir yüklemesi yapılan SSK numunelerinde bazal boşluk değerindeki artışla elde edilen sonuçların literatür ile tutarlı olduğu görülmektedir (Yang ve diğerleri, 2013). Fe₂O₃ bileşiğinin en belirgin pik şiddetlerinden olan 012 hkl düzlemindeki (2 θ : 24,2°) pik, silisyum miktarı fazla olan

Fe_{0,03}-SSK₁₅₀ numunesinde belirgin şekilde görülürken 104 (33°), 110 (2 Θ : 35,8°), 113 (2 Θ : 42°) ve 220 (2 Θ : 27,8°) hkl düzlemlerinin ise Fe-Si bağları ile şiddetinde artış görülmüştür. Demir metalinin varlığı HBB kil mineraline göre SWy-2 kili ile sentezlenen SSK₅₀ numunesinde daha belirgin pik şiddetleri (220 ve 113 hkl) göstermiştir.

Çizelge 5.8. HBB kili ile sentezlenen SSK numunelerine ait bazal boşluk değerleri

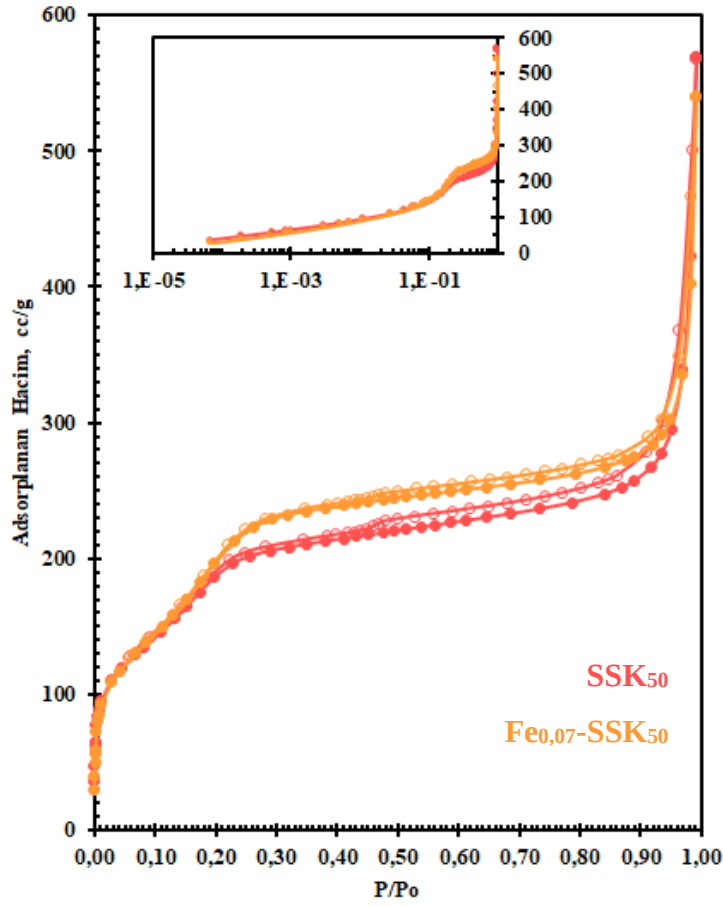
Numuneler	HBB	SSK ₅₀	Fe _{0,03} -SSK ₁₅₀	Fe _{0,03} -SSK ₅₀
2 Θ	7,12	1,54	1,76	2,24
d ₀₀₁ , nm	1,24	5,58	5,01	3,94



Şekil 5.13. HBB kili ile sentezlenen SSK numunelerine ait X-ışını kırınım desenleri

N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermeleri

HBB kili ile sentezlenmiş iki numuneye ait izotermelerin IUPAC Tip 4 sınıfı mikro-mezo gözenekli yapıyı temsil ettiği görülmektedir (Şekil 5.14). $P/P_0 < 0,02$ değerlerindeki sub mikro bölgesinde SSK₅₀ örneğinde SWy-2 kilinin adsorplanan gaz hacmi değerinin yarısı gözlenmiştir (~100 cc/g). Fe_{0,07}-SSK₅₀ örneğinde adsorplanan gaz hacmi yaklaşık 100 cc/g olarak, SWy-2 kili ile sentezlenen Fe-SSK örneğine göre ~%10 daha az belirlenmiştir (Şekil 5.4 ve 5.14). $0,02 < P/P_0 < 0,3$ aralığında mikro gözenek yapıda her iki örnekte de iyileşmeye olduğu, en fazla iyileşmenin ise sub mikro bölgesindeki artışla benzer oranda demir yüklemeli numunede olduğu görülmüştür. Demir yükleme mezo gözenek bölgesinde ($0,35 < P/P_0 < 0,96$) belirgin değişime yol açmamıştır. Histerisis aralığının ise metal ilavesi ile daraldığı görülmüştür. İzoterm davranışından görüldüğü gibi en fazla yüzey alanı Fe_{0,07}-SSK₅₀ (791 m²/g) numunesinde elde edilmiştir. SWy-2 kili ile sentezlenen SSK örneğinin BET yüzey alanı değeri ise HBB kili ile sentezlenen örneğe göre 2 kat daha fazla bulunmuştur. BJH yüzey alan değeri (mezogözenek yüzey alan değeri) ve t metottan bulunan dış yüzey alan sonuçları da kıyaslanmış ve nerdeyse aynı sonuçların elde edildiği görülmüştür. t-metotla hesaplanan mikrogözenek yüzey alanı ile BET yüzey alan değerleri (ortalama 1,8 kat daha fazla) birbirine benzerlik göstermiştir. SSK numunelerinde SWy-2 ve HBB kili için sırasıyla %mikrogözenek hacim değerleri 63,9 ve %36 olarak belirlenirken %mezogözenek hacmi %20,5 ve 23 olarak belirlenmiştir. Demir yüklemeli SSK numunesinde ise HBB kili ile %mezogözenek hacmi daha yüksek bulunmuştur (Çizelge 5.4 ve 5.9).



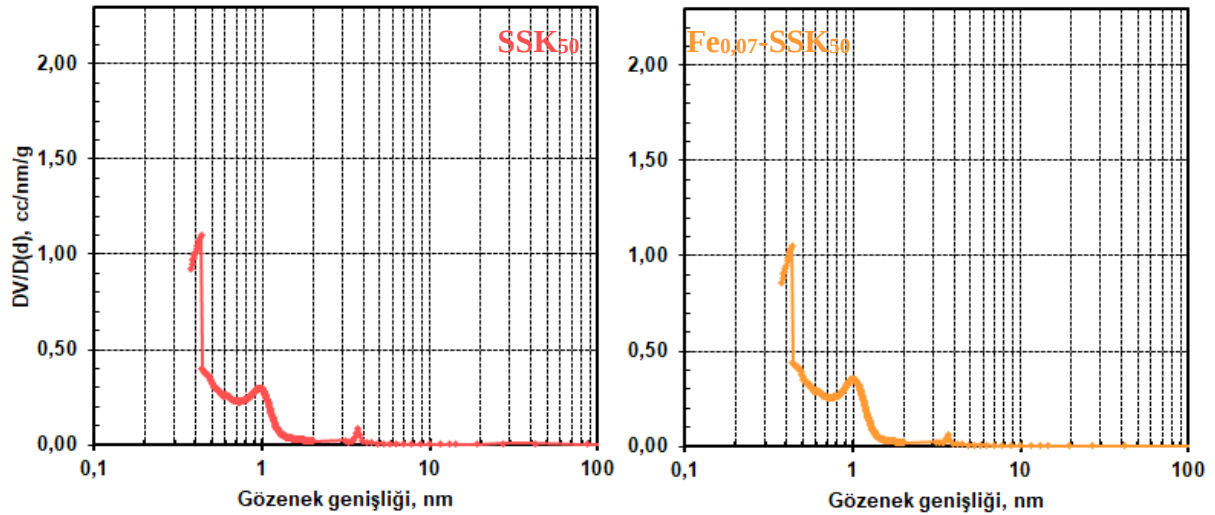
Şekil 5.14. HBB kili ile sentezlenen SSK numunelerine ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri

Ortalama BJH mezo gözenek boyutu SWy-2 kili ile sentezlenen SSK numunesinde daha yüksek elde edilirken demir yüklemeli numuneler benzer sonuçlar vermiştir. İkili mikro gözenek dağılımı (yaklaşık 0,43; 1 nm) yine gözlenmiş olup (Şekil 5.5 ve 5.15) SWy-2 kili ile çok benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 5.9. HBB destek kili ile sentezlenen numunelerinin azot adsorpsiyon verilerinden belirlenen yüzey özellikleri

Numuneler	Yüzey alanı (m ² /g)					Gözenek Hacmi (cc/g)			Ortalama Gözenek Boyutu (nm)	
	S _{BET(1)}	S _{BET(2)}	S _{dış,(3)}	S _{μ,(4)}	S _{BJH(5)}	V _{t(6)}	V _{mezo(7)}	V _{μ(8)}	D _{BJH(9)}	D _{HK(10)}
SSK ₅₀	637	718	84,2	630,3	81,2	0,88	0,20	0,32	3,72	0,43
Fe _{0,07} -SSK ₅₀	707	791	71,5	648	65,8	0,84	0,16	0,36	3,72	0,43

- (1) Tek nokta BET yöntemi ile belirlenen yüzey alanı ($P/P_0=0,30$)
- (2) BET yöntemi ile belirlenen yüzey alanı ($0,05 < P/P_0 < 0,30$)
- (3) t-metot ile hesaplanan dış yüzey alanı, ($0,35 < P/P_0 < 0,96$)
- (4) t-metotla hesaplanan mikrogözenek yüzey alanı, ($0,35 < P/P_0 < 0,96$)
- (5) BJH (adsorpsiyon) metodu ile belirlenen yüzey alanı ($0,35 < P/P_0$)
- (6) Azot adsorbsiyon/desorpsiyon izoterminde $P/P_0=0,99$ 'daki sıvı hacmi
- (7) Toplam mezogözenek hacmi= V_{mezo} (Azot adsorbsiyon/desorpsiyon izoterminde $P/P_0=0,96$ 'daki sıvı hacmi (mikro gözenekleri de içeren))- V_{mikro} (8)
- (8) Azot adsorbsiyon/desorpsiyon izoterminde $P/P_0=0,30$ 'daki sıvı hacmi
- (9) BJH(desorpsiyon) metodu ile belirlenen ortalama mezogözenek çapı
- (10) HK-metot ile belirlenen ortalama mikrogözenek çapı



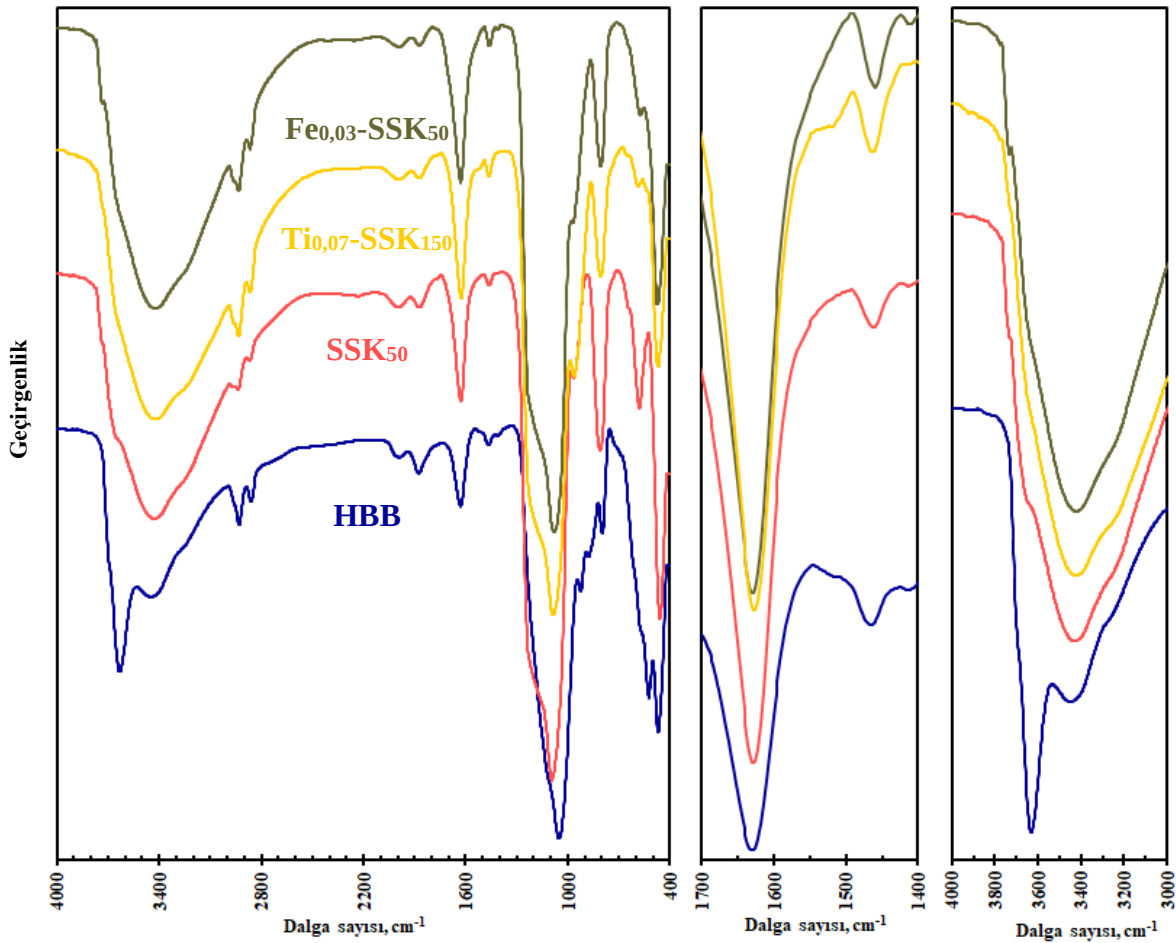
Şekil 5.15. HBB kili ile sentezlenen SSK numunelerine ait HK-metot ve BJH-metot ile belirlenen gözenek boyut dağılımı

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

HBB destek kil minerali ile sentezlenen SSK₅₀, Ti_{0,07}-SSK₁₅₀ ve Fe_{0,03}-SSK₅₀ numunelerinin DRIFT ünitesi ile FTIR spektrumları incelenmiştir (Şekil 5.6 ve 5.16). Elde

edilen spektrumlara göre Si-O gerilimi HBB kilinde 1050 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiş olup en yüksek pik şiddeti SSK₅₀ örneğinde gözlenirken, Ti-O ve Fe-O piklerinin de aynı dalga sayısı aralığında olmasına rağmen metal yüklemesiyle pik şiddeti artmamıştır.

Si-O-Si deformasyonuna ait $400\text{-}470\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında en şiddetli pik SSK₅₀ numunesinde gözlenmiş olup demir ve titanyum yüklemeli katalizörlerde de kile göre belirgin artış mevcuttur. $530\text{-}580\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki Al-O-Si deformasyonu destek SSK yapısında (520 cm^{-1}) en şiddetli görülmüş olup Fe ve Ti yüklemesi ile belirgin azalma göstermiştir. Yapıda ortak olarak yer alan $800\text{-}810\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında amorf yapıya ait Si-O gerilim bandı SSK numunesinde şiddetini arttırırken demir ve titanyum yüklemeli numunelerde SSK yapısına göre azalma göstermiştir. Aynı dalga sayısında yer alan Si-O-Fe gerilimi silisyumun bağ kuvvetini azalttığından SSK numunesine göre daha düşük pik şiddeti vermiştir.



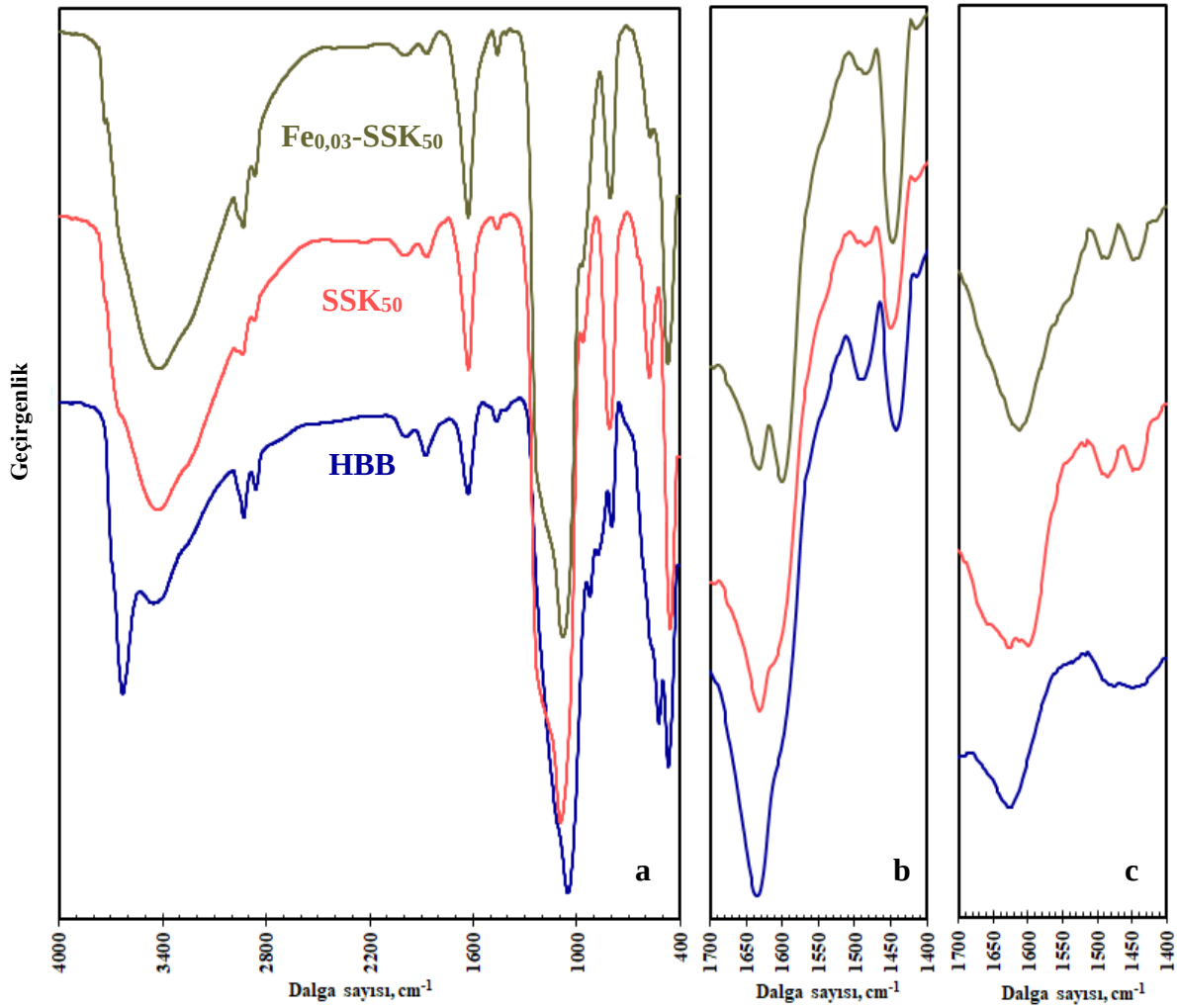
Şekil 5.16. HBB kili ile sentezlenen SSK numunelerine ait FTIR spektrumları

Adsorbe edilmiş moleküler suyun O-H bükülme titreşimi 1637 cm^{-1} dalga sayısında numunelerde çok belirgin artarken, en şiddetli pik ise demir yüklemeli katalizörde gözlenmiştir. SWy-2 kil minerali ile sentezlenen numunelere göre de daha belirgin pikler görülmektedir. $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında da adsorbe edilmiş suyun varlığından kaynaklanan geniş bant (O-H gerilme) kil minerali ile SSK₅₀ numunesinde benzer şiddette görülmektedir. H bağlı OH bandından kaynaklanan (Simetrik OH gerilimi) 3417 cm^{-1} 'deki omuz, kil mineraline göre silika ilavesi ile belirgin bir şekilde aşağıya doğru çekilmiştir. Demir ve titanyum yüklemeli SSK katalizörleri de SSK numunesine göre daha şiddetli pik vermiştir. 1890 ve 1950 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen C-O gerilimi, ortamdaki karbondioksitten kaynaklandığı gibi şablondan kaynaklanan oksidatif karbon türlerini de temsil etmektedir. Kil yapısında da varlığını gösteren bu pikler numunelerde de aynı şiddette korunmuştur. $1350\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki C-H bükülme titreşimi kil mineralinde ikili pik gösterirken, demir ve titanyum yüklemesinde de tek pik olarak ve hemen hemen aynı şiddette görülmüştür. $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında çok küçük titreşim ile gözlenen -CH_2 ve -CH_3 bantları (asimetrik ve simetrik) yapıya silika ilavesi ile şiddetinde azalma gösterirken, titanyum ve demir yüklemeli SSK'lerde kil minerali ile benzer şiddette görülmektedir.

Piridin Adsorpsiyon/Desorpsiyon Spektrumları

HBB kili ile sentezlenen SSK₅₀ ve Fe_{0,03}-SSK₅₀ örneklerin yüzey asitliğini belirlemek için piridin adsorpsiyonu ile 150°C sıcaklıkta desorpsiyonu sonrası $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki FTIR spektrumları Şekil 5.7 ve 5.17'de verilmektedir. Sentezlenen diğer örneklerde olduğu gibi Bronsted asit bölgeleri tarafından protonlanmış piridin pikleri $1595\text{ cm}^{-1}\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$, Lewis asit bölgelerine koordine olan piridin pikleri $1440\text{-}1444\text{ cm}^{-1}$, Lewis ve Bronsted asitliklerinin pikleri $1480\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında görülmektedir (Akçay, 2004; Balcı ve Tecimer, 2015; Eren ve diğerleri, 2010; Kooli ve diğerleri, 2016).

Oda sıcaklığında piridin sorpsiyonu sonrası SSK yapısında tüm asit pikleri SWy-2 destek kil mineraline göre genellikle belirgin azalma sergilemiştir fakat demir yüklemesinin kil mineraline göre asitliği arttırdığı görülmüştür. 1491 cm^{-1} de Bronsted+Lewis asitliğinin yanında Lewis asit bölgesinin de temsil eden piklerde, HBB kiline göre SSK yapılarında belirgin pik şiddetlerinde azalma gözlenmiştir.



Şekil 5.17. (a) SSK (HBB) ve Fe-SSK (HBB) numunelerine ait FTIR spektrumları ve 1400-1700 cm^{-1} dalga sayısı aralığında piridin adsorpsiyonu/desorpsiyonu spektrumları, (b) Oda sıcaklığında piridin adsorpsiyonu, (c) 150°C piridin desorpsiyonu

150°C desorpsiyon sonrası Lewis (1444 cm^{-1}) pikinde destek kil mineralinde neredeyse yok olurken, SSK ve Fe-SSK numunesinde belirgin azalma gözlenmiştir. Lewis+Bronsted (1491 cm^{-1}) piki kil mineralinde yine gözlenmezken, numunelerde az da olsa pik görülmüştür. 1595 cm^{-1} dalga sayısındaki Bronsted asit piki kilde ve SSK yapıda yok olurken, Fe-SSK’de pik aşağı çekerek azda olsa belirginleşmiştir. 1630 cm^{-1} ’de gözlenen ikinci pikin ise diğer bronsted asit piki ile aynı etkiyi göstermiştir.

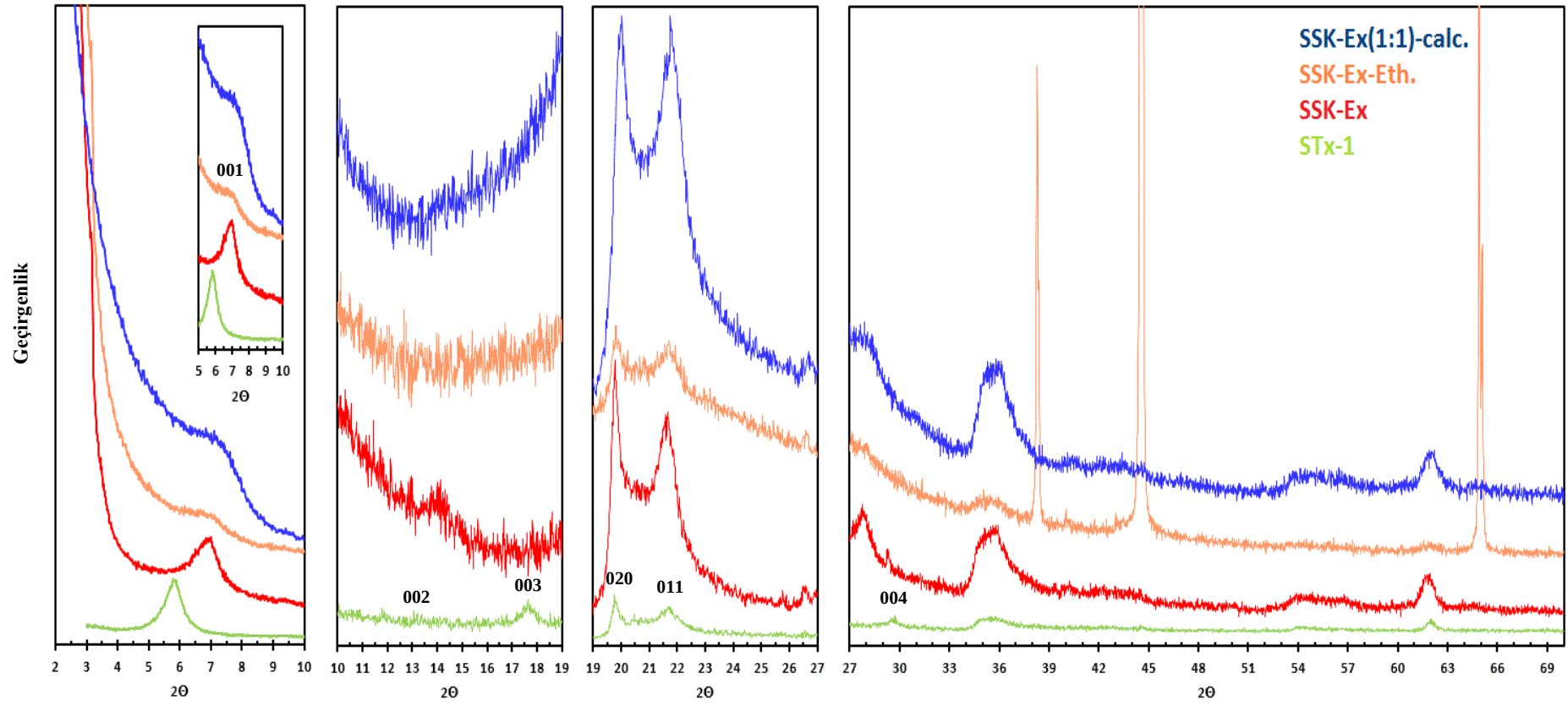
5.1.3. Dışarıda sentez çalışmaları ve karakterizasyonu

Mao ve diğerleri (2009a)'nin sentez reçetesi (Reçete 1; TEOS+etanol+CTAB karışımının kil süspansiyonuna sonradan ilavesi) ve Guo ve diğerleri (2009), sentez reçetesinden (Reçete 2; kil süspansiyonuna şablon ilavesi ve baz etkileşimi) faydalanılarak sentezler gerçekleştirilmiştir (Sentez yöntemi Bknz. Bölüm 4.1.2; Kodlama Bknz. Çizelge 4.2). Reçete 1 uygulanarak elde edilen ürünün (SSK-Ex) karakterizasyon çalışmalarında XRD, azot adsorpsiyon/desorpsiyon ve FTIR analizlerinden faydalanılmıştır.

X- Işını kırınım desenleri

Dışarıda sentez yöntemi ile sentezlenen SSK-Ex, SSK-Ex-Eth., SSK-Ex(1:1)-calc, numunelerinin STx-1 kili ile birlikte X-ışını kırınım desenleri Şekil 5.18'de yer almaktadır. STx-1 kilin katmanları arasındaki mesafe numunelerde azalma göstermiş, d_{001} düzleminin sağa kaydığı ve katmanlar arasının açılmadığı görülmüştür. Kilin kristal yapısı SSK-Ex numunesinde korunurken diğer numunelerde katman yönelmelerinin farklılaşmasına bağlı poli kristal yapıya dönüşüm gözlenmektedir. Kilin 002 ve 003 hkl düzlemlerinin numunelerde kaymadığı görülürken kilin yapısının en fazla değişim gösterdiği SSK-Ex-eth. numunesidir. Silika miktarının fazla olduğu ve etanolün fazla kullanılarak yüzey aktif madde+silikanın homojen dağıtıldığı numunede, silikanın daha fazla etkileşmesine bağlı 38, 44° ve 65° açılarında belirgin pikler gözlenmiştir. Silika bölgesinin pik şiddetleri ilave edilen silika ile artış göstermiş fakat silika bölgesinde değişim gözlenmemiştir (hkl 020 ve 011).

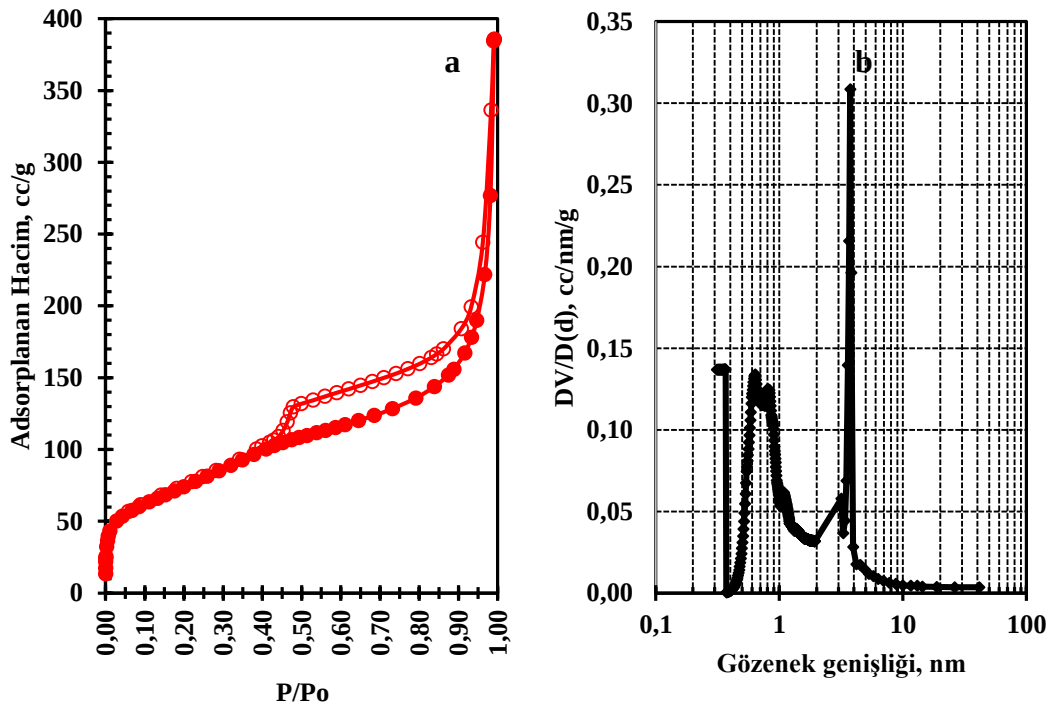
Hem azot adsorpsiyon hemde XRD verilerinden hedeflenen yüksek yüzey alanlı katmanların belirgin açıldığı yapının sentezlenemediği sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.18. Dışarıda sentez yöntemi ile sentezlenen numunelere ait X-ışını kırınım desenleri

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Reçete 1 ile sentezlenen SSK-Ex numunesinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm verileri Şekil 5.19'da ve belirlenen değerleri Çizelge 5.10'da verilmektedir. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi mikro-mezo gözenekli yapının elde edildiği görülmemiştir. Yerinde sentez çalışmalarıda elde edilen adsorblanan gaz hacimlerinin yaklaşık yarıya düştüğü görülerek çok nokta yüzey alanı değeri $265 \text{ m}^2/\text{g}$ bulunmuştur (Şekil 5.19(a)). Destek kile göre yüzey alanı ve gözenek hacim değerleri artışı kilden bağımsız silika kondenzasyonunun oluşturduğu yapıdan kaynaklanmış olabilir. BJH-metot kullanılarak belirlenen ortalama mezogözenek çap değeri $3,75 \text{ nm}$ olarak bulunurken, HK-metot ile ortalama mikrogözenek boyutu $0,61 \text{ nm}$ olarak bulunmuştur (Şekil 5.19(b)).



Şekil 5.19. SSK-Ex numunesine ait a) izoterm b) HK-metot ve BJH-metot ile belirlenen gözenek boyut dağılımı (Reçete 1)

Çizelge 5.10. SSK-Ex numunesine ait azot adsorbsiyon/desorbsiyon verileri ile gözenek yapısı analizi

Örnek kodu	Yüzey alan değerleri (m ² /g)				Gözenek Hacim değerleri (cm ³ /g)			Ortalama gözenek çap değerleri (nm)	
	S _{BET(1)}	S _{BET(2)}	S _{dış,(3)}	S _{μ,(4)}	V _{t(5)}	V _{mezo(6)}	V _{μ(7)}	D _{BJH(8)}	D _{HK(9)}
SSK-Ex	263	265	162	104	0,60	0,25	0,09	3,75	0,69

- (1) Tek nokta BET yöntemi ile belirlenen yüzey alanı ($P/P_0=0,30$)
 (2) BET yöntemi ile belirlenen yüzey alanı ($0,05 < P/P_0 < 0,30$)
 (3) t-metot ile hesaplanan dış yüzey alanı, ($0,35 < P/P_0 < 0,96$)
 (4) t-metotla hesaplanan mikrogözenek yüzey alanı, ($0,35 < P/P_0 < 0,96$)
 (5) Azot adsorbsiyon/desorpsiyon izoterminde $P/P_0=0,99$ 'daki sıvı hacmi
 (6) Toplam mezogözenek hacmi= V_{mezo} (Azot adsorbsiyon/desorpsiyon izoterminde $P/P_0=0,96$ 'daki sıvı hacmi (mikro gözenekleri de içeren))- $V_{mikro(7)}$
 (7) Azot adsorbsiyon/desorpsiyon izoterminde $P/P_0=0,30$ 'daki sıvı hacmi
 (8) BJH(desorpsiyon) metodu ile belirlenen ortalama mezogözenek çapı
 (9) HK-metot ile belirlenen ortalama mikrogözenek çapı

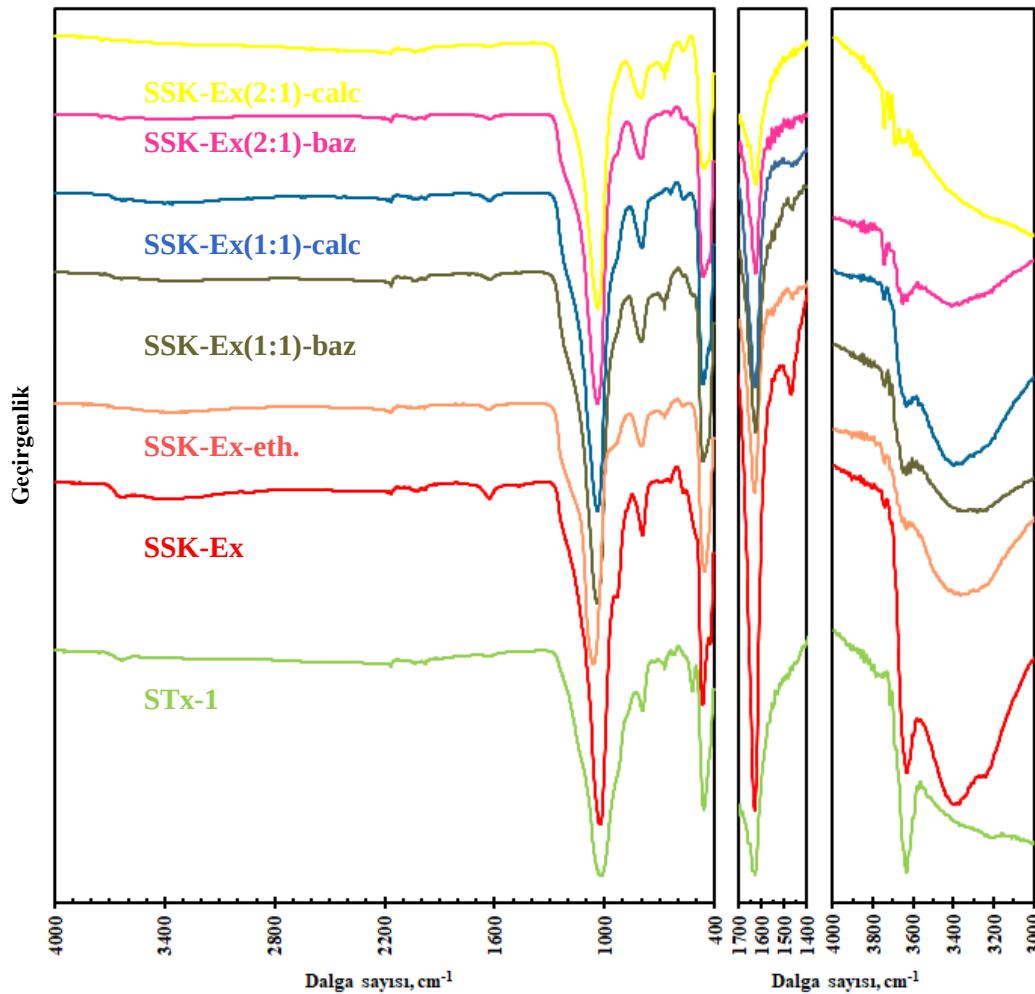
Dışarıda sentez çalışmasında (SSK-Ex) kilin katmanları arasında istenilen açılma ve dolayısıyla yüksek yüzey alan elde edilememiştir.

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

Dışarıda sentez yöntemi ile sentezlenen numunelere ait FTIR spektrumları Şekil 5.20'de yer almaktadır. STx-1 kiline göre $450-470\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında Si-O-Si gerilimi en fazla SSK-Ex numunesinde görülmüştür. Kilin katyon değişim kapasitesi kadar yüzey aktif madde kullanılarak sentezlenen numunelerin bu bağ uzunluğu diğerlerine göre daha fazladır. 520 cm^{-1} dalga sayısında Al-O-Si deformasyon piki her numune de belirsizleşirken, SSK-Ex(2:1)-calc ve SSK-Ex(1:1)-calc numunelerinde belirgindir. $600-700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında Al-O ve Si-O çiftinin düzlem dışı pikleri SSK-Ex(2:1)-calc ve SSK-Ex(1:1)-baz numunelerinde kendini göstermektedir. Al-O-Si bandında SSK-Ex(2:1)-calc numunesinin yapısında Al-Si yük dengesine bağlı olarak artış görülmektedir. Kilin yapısındaki kristobalitten kaynaklı Si-O gerilimi kile oranla her numune de artış göstermiştir. $900-950\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ise AlAlOH deformasyonunu ifade eden pik her numune de kendini göstermemekte, SSK-Ex, SSK-Ex-eth, ve SSK-Ex(2:1)-baz numunelerinde belirginleşmektedir. Si-O gerilim pikine bakıldığında SSK-Ex

numunesinde daha fazla şiddet gözlenirken kilin kation değişim değişim kapasitesinin 2 katı kadar yüzey aktif madde ilave edilen numunelerin pik boyu kısalmıştır. Kullanılan yüzey aktif maddenin artışı piklerin şiddetini düşürmektedir (Saha ve diğerleri, 2016). Suyun –OH deformasyonu 1637 cm^{-1} dalga sayısında her numune de pik vermektedir. Silanol gruplarının gerilme titreşimi ise her numune de yayvan bir pik vermektedir. 3630 cm^{-1} dalga sayısında H bağlı OH bandı belirgin bir omuz göstermekte ve adsorbe edilmiş suyun varlığından kaynaklanmaktadır.

Dışarıda sentez çalışmalarının FTIR spektrumlarına genel olarak bakıldığında ilave edilen silika kaynağının miktarı her numunede aynı olmasına rağmen kullanılan yüzey aktif madde ve etanol miktarlarının farklı olması, baz ile muamele ve direkt kalsinasyon aşamalarının da yapıda uzaklaşması beklenen safsızlıklarda değişiklik göstermesinden kaynaklı bağlarda ve şiddetlerinde farklılıklar gözlenmiştir.



Şekil 5.20. Dışarıda sentez çalışmalarına ait FTIR spektrumları

5.2. Tartışma

Çalışmalara öncelikli olarak kil minerallerinin analizinden başlanılarak, oluşturulan SSK yapıların kil katmanları ve yapı özellikleri üzerine etkisi değerlendirilmiştir. Killerin katyon yer değişim kapasitelerinden yola çıkılıp iyon değişim yöntemi ile katmanlar arası mesafeleri artırılarak silika duvarlı misel şablonun katmanlar arasında oluşumu hedeflenmiştir. Şablon olarak setiltrimetil amonyum bromür kullanılmıştır. Sentezler misel şablonunun katmanlar arasında oluşturulması (yerinde sentez) ve dışarıda oluşturulması (dışarıda sentez) yöntemleri ile yürütülmüştür. İlk sentez yönteminde SWy-2 ve HBB killeri ve ikinci yöntemde STx-1 kili kullanılmıştır. Yapıya demir ve titanyum yüklemeleri yerinde sentez yöntemi ile farklı oranlarda tek aşamalı yürütülmüştür. Destek SSK ve M-SSK katalizörler 550°C’de kalsine edilmiştir.

Yerinde sentez çalışmalarında kil yüzey aktif madde ile modifiye (Q^+ -MMT) edildikten sonra sentezler yürütülmüş, yüzey aktif madde ve yardımcı yüzey aktif madde (oktilamin-OA) sabit tutulmuş ve Si/OA molar oranı, stokiometrik oranda, 2,5 ve 7,5 katlarında yapıya ilavesi değerlendirilmiştir. Literatür çalışmalarında (Guo ve diğerleri, 2009; Mao ve diğerleri, 2009a) bu oran 7,5 olarak alınmıştır. Kalsinasyon sıcaklığının belirlenebilmesi için 2,5 ve 7,5 kat silika yüklemesine ait örneklerin termogramları alınmış, iki örnekte de benzer kütle kaybı görülerek sentez için aynı su miktarının kullanılmasından kaynaklandığı yorumu getirilmiştir. Kalsine edilmiş örnekte (SSK₅₀) 100°C sıcaklıktan sonra kütle kaybındaki belirgin değişim gözlenmesi bu 550°C sıcaklıkta kalsinasyon ile kararlı yapının elde edildiğini göstermektedir, dolayısıyla kalsinasyon sıcaklığı için bu değer seçilmiştir. Kalsine sonrası SSK₅₀ numunesinin termogram davranışı (Şekil 5.9) ile SSK₁₅₀ örneğinde yapıda kütle kaybı (%0,23 değeri) şablonun seçilen kalsinasyon sıcaklığında tamamen uzaklaştığı şeklinde yorumlanabilir.

Stokiometrik oranda (Si/ Q^+ -MMT: 20/1; OA/Si: 20/20) sentezlenen örnekte kilin katmanlı yapısının artan Si/ Q^+ -MMT oranlarına göre daha iyi korunduğu TEM ve XRD ile tespit edilirken, yüzey alan ve gözenek hacim değerleri diğer SSK yapılara göre nispeten düşük bulunmuştur. Stokiometrik oranda FTIR spektrumu ve XRD desenlerinde silika duvar oluşumunun zayıf gözlenmesi ile yapıya silikanın düşük oranda girdiğinin tespit edilmesi, silika duvarın sağladığı yüzey alan değerinin daha düşük gözlenmesi ile tutarlılık göstermektedir. Si/ Q^+ -MMT oranı 50 olan örnekte gözenek yapısındaki belirgin iyileşme

ICP sonuçlarında kil için 2,92 olan Si/Al oranının yaklaşık 10 kat artışı ile % 90 silisyum yükleme başarısından kaynaklanmaktadır. XPS analizi sonucu silisyumun literatür ile uyumlu olarak SiO₂ formunda bulunduğu görülmüştür (Şekil 5.10 ve 5.11; Grosvenor ve diğerleri, 2004). Silisyumun yapıdaki varlığı aynı zamanda FTIR spektrumlarında Si-O bantlarındaki şiddetin artışı ile desteklenmektedir. Gözenekliliğin büyük bir bölümü de bu yapıdan kaynaklanmaktadır. XRD spektrumlarında silika bölgesinde (2 θ : 15-30°) belirgin artış silika yükleme başarısını desteklerken, zengin silika varlığı TEM görüntülerinde (Resim 5.4) bağımsız faz oluşumu ile kendini göstermiştir. TEM görüntüleri (Resim 5.3 – 5.5) sütun ayırıcıların kil katmanları arasından daha çok kili öbekler şeklinde ayırarak yerleştiğini ve ara boşluklarda serbest silika (amorf) oluşumunu göstermektedir. Yapıda silika artışının etkisi XRD, FTIR, kimyasal analiz ile desteklenmesine rağmen muhtemelen amorf silika oluşumu ile en iyi gözenek özellikleri SSK₅₀ örneğinde elde edilmiştir. Bu amorf silika oluşumu XRD grafiklerinde düşük açılı bölgede polikristal yapı sergilenmesi, kilin katmanlarının paralel düzlemlerinin bozularak katmanların farklı yönelme eğilimi göstermesi ile ilişkilendirilmektedir. Yüzey aktif madde moleküllerinin kil katmanları arasında değişebilen katyonlarla yer değiştirmesiyle kil yüzeyi hidrofilikten hidrofobikliğe değişmektedir (Madejova, 2003). Bu durumda miselin şekillenmesi ve silika ile etkileşiminde ters etki göstermektedir (Rahman ve Padavettan, 2012). Ters etkileşimin nedeni yüzey aktif maddenin polar baş grupları su içeren mikroçukurlar oluşturmak için kendilerini organize ettiklerinden ters misel oluşturması ile yüzey aktif maddenin fazla silikadan kaçma eğilimi göstermesidir. Silikanın kil öbekleri arasına yerleşimi ters misel etkisi ile silika-misel etkileşiminin zayıf olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. TEM görüntülerinde de net gözlenen bu durum kil katmanlarının her birinin açılmasını da önlemiş fakat SSK yapısının mekanik dayanımının bozulacağından ve her katman arasına oluşturulan bu kadar büyük bir yapı yerleşemeyeceğinden dolayı sonuçlar beklenilene karşılamıştır.

Silika miktarındaki ilave artış aynı zamanda adsorplanan gaz hacmi değerlerinde de azalmaya yol açmıştır. Bu azalma destek kilin silikaya doyup sınırlı silika alması ve silika fazlalıklarının kil katmanı girişlerini kapatmasından kaynaklanabileceği şeklinde yorumlanabilir. Sentez sırasında görsel olarak silikanın fazla geldiği ve süspansiyonda atıldığı gözlenmiştir. Bu oran ile sentezlenen örnekte yüzey alan değeri literatür değerinin yaklaşık 2 katı olarak elde edilirken literatür çalışmalarında katman deformasyonu ile bazal

aralık değerleri ancak 1,7- 3,7 arasında belirlenmiştir (Guo ve diğerleri, 2009; Mao ve diğerleri, 2009a).

SSK yapısında silika miktarının artışının mikro gözenekleri azaltıp mezo gözenekli yapı oluşumunu sağladığı, silika sütun ayırıcıların sentezinin başarıldığı sonucunu vermektedir. Metal-SSK yapıların bazal boşluk değerleri, Ti-SSK numunelerinde 5,25-6,9 nm ve Fe-SSK numunelerinde 3,45-4,74 nm olarak belirlenirken destek yapıya göre (1,31-3,83 nm) belirgin artış gözlenmiştir (Şekil 5.2). Numunelerde kilin her katmanının açılma göstermediği fakat X-ışını kırınım desenlerinden belirlenen bazal boşluk değerine yakın değerlerin TEM görüntüleriyle de elde edildiği görülmüştür. Metal yüklemeli SSK örneklerinde ise kilin katmanlı yapısı korunmuş olup, XRD ile belirlenen bazal boşluk değerleri ile orantılı sonuçlar elde edilmiştir. Metallerinde pozitif yükleri ile değişen yük dengesindeki etkileşim farklılığı da devreye girmektedir. Sentez ortamında TEOS'un C_2H_5 gruplarının koparak uzaklaştığı MCM-41 ve SBA-15 yapıların mekanizmasından bilinmektedir (Meynen, Cool ve Vansant, 2009; Zhao ve diğerleri, 1998). SiO_4^{4-} formunda metal katyonları ile etkileşerek muhtemelen metalin duvar içinde fazlar oluşturduğu öngörülebilir. Artan metal konsantrasyonu ile bu etkileşimde artarak kalın sütun duvarların ve dolayısıyla gözenek yapı iyileşmesini sağladığı önerilebilir. Fakat metal fazlarının duvar içinde oluşumu silika matrisinin yoğunluğunu artırarak (sıkılaşmaya yol açarak) mikro gözenekliliği sınırlandırabilir. Demir yükleme oranı arttıkça adsorplanan gaz hacim değerlerindeki azalma bundan kaynaklanmaktadır. Titanyum yüklemesinde ise anataz ve rutil fazlarındaki titanyum bileşikleri silika duvar içerisinde ayrı faz olarak yer alabileceği öngörülebilir. Artan Ti/Si oranı ile yüzey alan değerinde gözlenen artış, ilave oran artışı ile azalma (Ti/Si oranı arttıkça önce artma sonra azalma) şekline dönüşmüştür. Bu davranış, XRD (bazal aralık ve Si bölgesi) ve FTIR (Ti-Si, Ti-O, Si-O-Ti) analizleri ile desteklenmiştir. Destek SSK yapılarada silika miktarının artışı ile mezo gözenek boyutlarında belirgin değişim gözlenmemiştir. Silika-titanyum etkileşimi, düşük metal yüklemede yapıyı olumlu etkileyerek mezogözenek çapını arttırmıştır fakat titanyumun arttırılması ile bir kısım metalin SSK yapının dışında kaldığı (TEM görüntülerinde serbest titanyum formda) ve gözenek çap değerlerinde ufak azalmaya yol açtığı görülmektedir (Çizelge 5.4; Resim 5.7 ve 5.8). Mezo gözenek boyutundaki azalma demir yüklemeli numunelerde de tespit edilmiştir. Mezo gözenek boyutları azot adsorpsiyon izoterm davranışları ile tutarlıdır. Metal ilavesi ile SSK yapıya göre nispeten yüzey alanı değerlerinde azalma görülmüş, demir yükleme ile titanyumdan daha yüksek sonuçlar elde

edilmiştir. Fe_{0,03}-SSK₅₀ örneğinde destek yapının yüzey alan değerine yakın sonuç elde edilmiştir (Çizelge 5.4).

Metal yüklemesi ile destek SSK yapılara benzer şekilde d_{001} düzleminin numunelerde polikristal yapı sergilediği ve ayrı silika faz oluşumu TEM görüntülerinde de desteklenmiştir. Ti-SSK numunelerinde titanyumun Ti/Si oranındaki artışa göre d_{001} değerinde önce artış sonra azalış görülmüştür (Çizelge 5.4). Metal ilavesi ile SSK yapıdaki titanyumun bazal boşluk değeri, kristalitesi ve silika duvar oluşumunun yanında metal boyutuna etkisi TEM görüntülerinde gözlenen hem silika yüzeyine yapışmış hem de serbest olarak yapıda varlığı ile SEM görüntülerindeki açık tonda titanyumun varlığı tutarlılık sergilemiştir. Fe-SSK yapısının TEM görüntüsünde (Resim 5.8) ise parçacıklar halinde toplanmış demir metali gözlenirken silika yüzeyi ile titanyuma göre daha iyi etkileşim gösterdiği kırınım desenlerinde görülmüştür. Metallerin silika ile etkileşiminde silika miktarı büyük önem taşırken, TEM görüntüsünde silika miktarının az olduğu (50) Ti/Si: 0,07 molar oranında sentezlenen numunede (Ti_{0,07}-SSK₅₀) silika miktarı 150 olana göre beklenildiği kadar etkileşmediği görülmüştür. Titanyum yüklemesi ile kil katmanlarının açıldığı ve titanyumların yapıda koyu renkli parçacıklar olarak yapıda yer aldığı gözlenmiştir (Mao ve diğerleri, 2014).

SSK yapılarda Ti ve Fe metallerinin varlığı da metal yükleme başarısını göstermektedir. XPS sonuçları titanyumun yapıda TiO₂ formunda yerleştiğini göstermiştir. ICP analiz sonuçları titanyum başlangıç çözeltisindeki miktarından fazla yapıda yüklendiğini göstermektedir (Çizelge 5.5). Bu durum titanyumun bölgesel olarak yüklenmiş olması olarak yorumlanabileceği gibi TEM görüntülerindeki (Resim 5.6 ve 5.7) serbest metal faz varlıkları ile tutarlıdır. Titanyumun silika ile etkileşiminin zayıf olduğu görülmüştür. XPS sonucuna göre de titanyum yüklemesinin çok düşük olması ICP sonuçlarında gözlenen yüksek Ti yüklemenin ağırlıklı olarak silika matriks içerisinde anataz veya rutil faz formlarında duvar bileşeni olduğu sonucu olarak yorumlanabilir. Düşük demir yüklemeli numunede ise beklenen ve analiz sonucunda elde edilen Si/Al oranı örtüşürken, Fe/Si oranına göre ilave edilen demirin yapıya az yüklendiği görülmüştür. Düşük demir yükleme başarısına rağmen titanyuma göre daha iyi yapısal özellikler elde edilmiştir. Demir metalinin silika ile etkileşiminin daha iyi olduğu ve katmanlar arasında da var olduğu görülmüştür. Fe-Ti katalizörde ise demir metalinin, titanyum metalinin etkileşimini arttırdığı ve demirin de etkileşiminin değişmediği görülmüştür.

UV sonuçları (Şekil 5.8) kilin karakteristik geri bağlanma pikini SSK numunelerinde göstermezken, silisyumun etkisi ile ikinci bir geçiş göstermiştir. XRD spektrumlarında her iki titanyum fazı gözlenirken, XPS spektrumları titanyumun yüzeyde rutil faz olarak varlığını göstermiştir. UV spektrumlarında tetrahedral koordinasyonda gözlenen anataz kümeleri titanyumun sütun ayırıcı duvarı içerisinde varlığı olarak yorumlanabilir. Titanyum yüklemeli SSK yapısında silikanın XRD pik şiddetindeki artış da titanyumun muhtemelen silika matrisi içerisinde ayrı faz şeklinde yerleşerek duvar kalınlığını arttırdığını desteklemektedir. Aynı zamanda FTIR analizi, 3200-3600 cm^{-1} aralığında yer alan O-H gerilme titreşiminin yapıya titanyum ilavesiyle artışı titanyumun duvar içerisindeki silisyum farklı bir faz olarak davranmasını desteklemektedir. Demir metali tek başına silika ile titanyuma göre daha iyi etkileşim göstermiş olup UV spektrumunda demirin, δFeOOH ($\text{O}\sim\text{Fe}^{+3}$) geri bağlanması ile oktahedral ve tetrahedral katyonların kristal alandaki magnetitin geri bağlanması gözlenmektedir (Strens ve Wood, 1979). Metallere ait bu bantların varlığı hem kimyasal analiz sonucunda % yükleme sonuçları ile hem de kırınım desenlerindeki pik şiddetleri ve yüzey alanı sonuçları ile kanıtlanmaktadır. Demirin SSK yapısında Fe_2O_3 formunda yer aldığı XPS analizi ile görülürken silika-demir etkileşiminin iyi olmasıyla demire ait XRD piklerinin daha şiddetli gözlenmesini ve elde edilen forma ait hkl düzlemlerinin gözlenmesini de sağlamıştır. Fe-SSK numunelerinin SSK numunelerinden temel farkı kilin kristal yapısının daha iyi korunduğunun görülmesidir. Demirin silika üzerine olumlu etkisi XRD, XPS ve FTIR analizleri ile desteklenmiştir.

FTIR analizleri ile SSK yapıya silika etkisi, X-ışını kırınım desenlerinde silikanın varlığı ve azot adsorpsiyon izotermelerinde silika duvar içerisinde yüksek miktarda mikro gözeneklerin varlığı ile aynı etki görülmüştür. O-H bükülme-gerilme ve Si-OH piklerindeki değişimler ise CTAB moleküllerinin kil partiküllerinin yüzey ve ara yüzeyi ile etkileştiğini göstermiştir. Yüzey aktif madde etkisi ile kilin yapısında 3320 cm^{-1} dalga sayısındaki N-H gerilme davranışı, 3417 cm^{-1} 'deki yayvan pikin belirgin aşağı çekilmesinden kaynaklı SSK yapılarında nerdeyse gözlenemez olmuştur (Erdik, 2015: 530; Saha ve diğerleri, 2016; Silverstein ve diğerleri, 1981 72-127). 3100-3500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında yer alan N-H gerilimide yayvan -OH gerilimi bölgesinde etkili olarak pikin aşağıya çekilmesini belirginleştirmiş olabilir. Spektrumda gözlenen C-H bantlarına ait pik şiddetleri ile yapıda eser miktarda da olsa karbonun var olduğunu göstermiş, bu durum karbon analiz sonuçları ile tutarlılık göstermektedir. Yapıdaki karbon varlığı, XPS

analizinde C1s pikinin (283 eV) her numunede belirgin olarak gözlenmesi (Şekil 5.10) ile ölçüm yapılmadan önce havaya maruz bırakılan numunelerinin yüzey kirliliği olarak değerlendirilmektedir (Zhao, Liu, Ding ve Chu, 2007). Bu analizlerin tersine EDS spektrumlarında (Şekil 5.12) gözlenen belirgin karbon piklerinin ölçümde kullanılan karbon kaplı grafitin yüzeyinden geldiğini desteklemektedir. Bununla birlikte şablonun tamamen uzaklaştırılmadığı yorumu da yapılabilir. Titanyumun demir ile birlikte yüklenmesi ile FTIR spektrumlarında olduğu gibi gözlenen silisyumun pik şiddetlerindeki azalma, titanyumun duvar içine yerleşmek yerine demir ile yüzeyde bileşikler yapmasından kaynaklanabilir. FTIR spektrumlarında Ti-SSK numunelerinde Ti-O gerilimi, Fe-SSK numunelerinde ise Fe-O ve Si-O-Fe gerilimleri pik şiddetlerinde artış gözlenmiş ve bu bölgelerde Si-O gerilim bantlarının daha da aşağıya çekildiği bir yapı gözlenmiştir.

SSK ve M-SSK numunelerinin genelinde destek kil yapıya göre asit şiddetlerinin azalması Si-O, Si-OH bağlarının zenginliğini ve amorf silika fazın baskınlığını göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda malzemeye bir miktar su adsorplanmış olabileceğinden Bronsted bölgelerine (protonlara) bağlanmış piridin pik şiddeti yüksek gözlenmiştir. Sıcaklık etkisine bağlı olarak 150°C'deki desorpsiyon spektrumunda bu pikin şiddetinde düşüş gözlenmesi Bronsted asit merkezlerinden piridin ayrılmasından kaynaklı değil de bu sıcaklıkta adsorbe suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Fe-Ti katalizöründe de Lewis ve Bronsted asit pikleri demir yüklemeli SSK numunesine benzerlik göstermekte olup, yapıda gözlenen bu durum asit merkezlerinden ziyade daha çok gözeneklilikle ilişkili olduğu düşünülmektedir. Böylece reaksiyon çalışmalarında da asit merkezleri yerine gözeneklilik etkili görülmektedir.

Sentez başarısının tekrarlanabilirliği çalışmaları için HBB kil desteği ile SSK ve M-SSK yapısı karakterize edilmiş olup X-ışını kırınım desenlerinden elde edilen bazal boşluk değerlerinin SWy-2 kiline göre biraz daha yüksek olduğu görülmüştür. Kristal yapının HBB kili ile daha az bozulduğu ve silika duvarın oluştuğu net görülmüştür. Yüzey alanı değerleri SWy-2 kili ile sentezlenen numunelere göre daha düşük görülse de mezo gözenek boyutları daha yüksek elde edilmiştir. SWy-2 kilinin mikrogözenek yapısına etkisi HBB kiline göre daha fazladır (Şekil 5.4, 5.5, 5.16 ve 5.17). HBB kiline metal yüklemesi ile kilin yapısının iyileştirildiği ve istenilen SSK yapısının elde edilebileceği görülmüştür. (Çizelge 5.8 ve 5.9). FTIR çalışmaları SSK₅₀ numunesinde iki kilin de spektrumlarında aynı şiddette pik verdikleri (Si-O gerilimi) görülürken, Fe-SSK numunesinde SWy-2

kilinin pik şiddetlerinin bazı bağlanmalarda daha yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 5.19). Fakat silisyumun tamamen Si-O bağ kuvvetinin, ortaklaşa kullandığı metallere dolayı düşük olmasından kaynaklıdır. Lewis ve Bronsted asit merkezlerine ait pikler ise SWy-2 kili ile aynı etkiyi göstermiştir. Genel olarak HBB kilinin SSK ve M-SSK yapısında daha verimli sonuçlar verdiği gözlenmiş ve doğal kayaçlarımızın üretim için uygun olduğu ortaya konulmuştur.

Dışarıda sentez yöntemi ile sentezlenen numunelerin X-ışını kırınım desenlerine göre STx-1 kilinin 001 düzleminin numunelerde sağa kaydığı ve gözeneklerin açılmadığı gözlenirken (Şekil 5.1), yüzey alanı değerinde (Şekil 5.19; Çizelge 5.10) kile göre artış göstermiştir. XRD analizinde belirlenen bazal boşluk değeri ile tutarsız gözlenen bu yüzey alanının kilden bağımsız olarak silika kondenzasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatürde katmanlı yapı elde edilirken bu çalışmada elde edilememesi durumu, muhtemelen katmanların dışında oluşan misellerin büyüklüğü ile yapıya girememesi veya su miktarının fazlalığından dolayı miselin kontrolsüz oluşmasından kaynaklanabilir (Mao ve diğerleri, 2009a). Düşük yüzey aktif madde derişiminde sık yapıli misel oluşumu meydana gelmemiş ve dolayısıyla üzerine silika kondenzasyonu ile şablon oluşumu gerçekleşmemiş olabilir. Gözeneklerin açılmaması dışarıda oluşturulan homojen karışımın (CTAB+etanol+TEOS) kil ile etkileşimi gerçekleşmediği için istenilen katmanlı yapı elde edilmemesine rağmen, BET yüzey alanı 265 m²/g değerine ulaşan mezo gözenekli yapı elde edilmiştir. FTIR spektrumlarında silikanın, bağımsız amorf olarak oluştuğu ve gözenekli yapının bu oluşumdan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Çalışmada kullanılan yüzey aktif maddenin zincir yapısında bükülmeler ve farklı yönlenmelerinden dolayı yapının oluşturulamaması yanında yerinde sentez ile elde edilen yüzey özelliklerinin elde edilememesi, dışarıda sentezde kullanılan silika miktarından kaynaklanabildiği gibi, yardımcı yüzey aktif madde kullanılmamasından kaynaklı da olumsuzluklar meydana gelmiş olabilir (Bknz. Bölüm 5.1.3; Çizelge 4.2; Yerinde sentezde Silika/kil oranı: 20, 50 (en iyi sonuçlar) ve 150 molar oranları kullanılırken, dışarıda sentezde 5, 20 ve 33 oranları kullanılmıştır.) Yüzey fonksiyonel gruplarına (Şekil 5.20) bakıldığında ise yapıya ilave edilen silisyumun Si-O gerilim pikinin şiddetini arttırdığı görülmektedir. Kilin katmanları dışında silika yapı varlığı ile fonksiyonel bağlarda ve yüzey alanında artış gözleendiği düşünülmektedir. FTIR spektrumlarında sadece kalsinasyon ve baz ekstraksiyonu + kalsinasyon ile gerçekleştirilen iki türlü şablon uzaklaştırma basamaklarının kullanılması ile baz etkisi değerlendirilmiştir. Baz ile muamele edilmeyen numunelerde çok belirgin Al-

O-Si bağları yer almakta olup bu bağların yük dengesine göre silisyumun yükünü Al ile paylaşmasına bağlı olarak yapıda daha az silisyumun yer aldığı düşünölmektedir. Yürütölen karakterizasyon çalışmaları sonucunda katmanlı yapının ve yüksek yüzey alanlarının elde edilemediği görölmüşür.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada, SSK ve M-SSK yapıların farklı OA/Si ve Metal/Si molar oranlarında (Metal= Ti, Fe, Fe-Ti) hidrotermal sentez çalışmaları yürütülmüştür. Çalışmalar sonrasında elde edilen sonuçlar ve önerilere Bölüm 6.1 ve 6.2’de yer verilmiştir.

6.1. Sonuçlar

Yerinde sentez çalışmalarında titanyum yüklemeli SSK yapılar birçok karakterizasyon yöntemi ile değerlendirilmiştir. SWy-2 ve HBB killeri ile sentezlenen (yerinde sentez) SSK ve M-SSK yapıların ve dışarıda sentez yöntemiyle elde edilen numunelerin karakterizasyon sonuçları aşağıda değerlendirilmiştir.

Yerinde sentez yönteminde

X-Işını kırınım deseni sonuçları:

- Sentez sonrası tüm örneklerde 001 hkl düzleminin düşük Bragg açısı değerlerine kayarak poli kristal yapı sergilediği görülmüştür. Silikanın az kullanıldığı örnekte kristalite kil ile benzerlik gösterirken, silika miktarının artışı polikristal yapı oluşumunu belirginleşirken silika miktarının 50’den 150 molara çıkması pik şiddetinde azalmaya neden olmuştur. SSK yapıların bazal boşluk değerleri kullanılan kil mineraline (1,16 ve 1,21 nm) göre belirgin artış (1,31-6,89 nm) gösterirken titanyum yükleme ile 6,89 nm değerine kadar yükselmiştir.
- Silika bölgesinde (2θ : 15-30°) yapıdaki silika miktarının artışı ile numunelerde MCM-41 yapıdaki amorf yansıma ile uyumlu davranış sergileyerek tepe oluşturduğu görülmüştür. Silika miktarının artışı ile bu bölgedeki pik yayvanlaşırken şiddetinde de artış sergilemiştir. Silika bölgesinde titanyum ilavesi ile pik şiddeti yayvanlaşıp düşüş gösterirken, metal yükleme miktarı arttıkça şiddetindeki azalma daha da belirginleşmiştir. Titanyuma ait fazların en belirgin hkl düzlemlerinde pik şiddetlerinde artış görülmüş fakat hangi fazın yapıda varolduğu netlik göstermemiştir. Demir ilavesinde ise silika bölgesinde

pik şiddetlerinin daha yüksek olduğu ve amorf yapı etkisi ile piklerin dalgalanma gösterdiği görülmüştür.

- Tüm SSK örneklerinde kilin diğer hkl düzlemleri çok küçük yansımalar vermiştir.
- HBB kili ile sentezlenen örneklerde yapıya ilave silika ve demir metalinin etkisi ile nispeten azda olsa poliskristal yapı oluşumu görülmüştür. Bazal boşluk değerlerinin SWy-2 kilinden sentezlenen örneklerle göre daha fazla silika bölgesindeki piklerin şiddetinin yüksek olduğu ve yayvanlaşmanın da SWy-2 kiline göre daha az olduğu görülmüştür. Demir metaline ait hkl düzlemlerinde silikanın artışı ile pik şiddetlerinin belirgin arttığı görülmüştür.

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi:

- Gerek sub mikro ($P/P_0 < 0,02$) gerekse mikro ($0,02 < P/P_0 < 0,3$) gözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacmi en fazla SSK₅₀ örneğinde gözlenirken, mezo gözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacmi artan silika miktarı ile orantılı görülmüştür. En yüksek BET yüzey alanı yine SSK₅₀ örneğinde görülmüş, t metotla hesaplanan mikrogözenek yüzey alanı değeri ile benzerlik göstermiştir.
- Titanyum yüklemeli numunelerin sub mikro bölgesinde destek yapıya göre belirgin azalma gösterdiği, $0,02 < P/P_0 < 0,3$ aralığında mikro gözenek yapıda bu azalmanın daha da belirginleştiği, mezo gözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacminin silika ve titanyum miktarından etkilenmediği görülmüştür. Ti-SSK yapıların BET yüzey alanı değerleri 554-1061 m²/g değişkenlik gösterirken SSK yapısına göre düşüş gösterdiği görülmüştür. Buna rağmen literatürden daha yüksek alan değerlerine ulaşılmıştır.
- Demir yüklemeli SSK yapısında mikro ve mezo gözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacim değerleri düşüş gösterirken mezo gözenek bölgesinde yükleme miktarı arttıkça yarı yarıya düşmüştür. Mikrogözenek hacim ve dolayısıyla BET yüzey alanı değerleri demir yükleme miktarı arttıkça azalmış fakat SSK₅₀ örneğine en yakın değer Fe_{0,03}-SSK₅₀ numunesinde elde edilmiştir.

- Tüm örnekler arasında en yüksek mezogözenek hacim değeri ise $Ti_{0,07}$ -SSK₁₅₀ örneğinde görülmüştür. Ortalama gözenek boyutlarına göre silika miktarı arttıkça mezogözenek çapı azalırken, metallerin yüklenme miktarları arttıkça daha da azaldığı görülmüştür.
- HBB kili ile sentezlenen örnekte adsorblanan gaz hacimleri ve dolayısıyla tüm yüzey alan ve gözenek hacim değerlerinde SWy-2 destek kiline göre yarı yarıya azalma gözlenirken demir yüklemesinde bu azalma çok belirgin olarak ortaya çıkmamıştır.
- Mezo gözenek bölgesinde en fazla değişimin SWy-2 ile sentezlenen örneğe göre yaklaşık 3 kat fazla olarak Fe/Si: 0,07 oranında demir yüklemeli numunede olduğu görülmüştür.

FTIR analizi:

- Tüm SSK örneklerinde Si-O gerilim ($1000-1100\text{ cm}^{-1}$) pikinde orijinal kil mineraline göre numunelerde belirgin şiddet artışı meydana gelmiştir. En şiddetli pik SSK₅₀ örneğinde gözlenirken, silika miktarının arttırılmasıyla pikin şiddetinde düşüş gözlenmiştir.
- Fe-O ve Ti-O gerilimlerinin Si-O (1050 cm^{-1}) gerilim piki ile çakışmasından dolayı, metal yüklemesi şiddetinde belirgin artışa yol açarken, titanyum yükleme miktarı arttıkça daha da arttığı görülmüştür.
- Si-O-Si bandı (455 cm^{-1}), amorf yapıya ait Si-O gerilimi ($800-810\text{ cm}^{-1}$) ve kristobalitten kaynaklanan Si-O gerilimi (796 cm^{-1}), silikanın miktarı ile orantılı olarak artış göstermiştir. Titanyumun spektrumdaki varlığını gösteren Si-O-Ti gerilimi ($600-700\text{ cm}^{-1}$) yükleme miktarı arttıkça artış göstermiştir. Demir yüklemeli örneklerde ise Si-O gerilimleri ile aynı dalga sayısına denk gelen Si-O-Fe ve Fe-O bağlarının silika miktarı fazla olan numunede daha yüksek şiddet verdiği görülmüştür.
- Adsorbe edilmiş moleküler suyun O-H bükülme titreşimleri ($1400-1600\text{ cm}^{-1}$), Si-O (1050 cm^{-1}) gerilim bandında gözlenen pik şiddetleri ile orantılı artış göstermiş olup metallerin etkisi bu pik şiddetinde değışime yol açmamıştır. O-H gerilme titreşimi ($3200-$

3600 cm^{-1}) ise kil mineraline göre numunelerde belirgin omuz vermekte ve SSK destek yapılarında Si-O gerilimi ile benzer artış göstermektedir. Ti-SSK katalizörlerinde aşağı doğru çekilmiş ve belirgin yayvanlık oluşturmuş bu pikin şiddeti silika miktarının artması ile düşüş göstermiştir. Demir yüklemeli katalizörlerde silika miktarına bağlı değişim gözlenmemiş olup, titanyuma göre pik şiddetleri daha düşük görülmüştür. Numunelerde C-O gerilim pikleri şablondan kaynaklı eser miktarda olmasına rağmen gözlenirse de her numunede aynı şiddette görülmüştür. Şablondan kaynaklı bir diğer titreşim ise C-H bükülmesi olarak görülmüştür.

- HBB kili ile sentezlenen SSK_{50} , $\text{Ti}_{0,07}\text{-SSK}_{150}$ ve $\text{Fe}_{0,03}\text{-SSK}_{50}$ örneklerinin FTIR spektrumlarında Si-O gerilimine (1050 cm^{-1}) ve Si-O-Si bandına (400-500 cm^{-1}) pik şiddetlerinde ardış en belirgin SSK desteğinde gözlenmiştir. O-H bükülme titreşiminde (1637 cm^{-1}) kile göre artış meydana gelirken, demir ve titanyum yüklemeleri ile pik daha belirginleşmiştir. O-H gerilme titreşimlerinde (3600-3200 cm^{-1}) ise silika yükleme ile kile göre bir omuz ile pik şiddeti artarken yayvanlaştığı ve metal yüklemeleri ile şiddetin biraz daha arttığı gözlenmemiştir.

- Piridin adsorpsiyon ve oda sıcaklığında desorpsiyonu sonrasında Lewis asitliği (1444 cm^{-1}) destek kil yapılarda Si-O gerilim piki ile aynı oranda azalma gösterirken, titanyum yüklemeli katalizörlerde en yüksek asit piki titanyum yüklemenin az, silika miktarının en fazla olduğu numunede görülmüştür. Demir yüklemesinde ise silika artışıyla pik şiddetinde düşüş gözlenmiştir. Fe ve Ti metallerinin beraber yüklendiği örnekte ise titanyuma daha yakın pik şiddeti elde edilmiştir. Bronsted ve Lewis asitliğini temsil eden pik (1491 cm^{-1}) şiddetinde silika miktarının artışı ile neredeyse kaybolduğu görülürken, metal yüklemeli katalizörlerde de azalma görülmüştür. Bronsted asitliklerine ait piklerine göre silika miktarının artışı SSK destek yapılarında çok belirgin azalma gösterip neredeyse kaybolmasına neden olurken, titanyum yüklemesi ile artış göstermiş, demir yüklemesi ile de silika artışıyla çok daha şiddetli olduğu görülmüştür.

- Piridin adsorpsiyonu ve 150°C’de desorpsiyon sonrasında Lewis asitliğine ait pikin SSK destek yapılarında şiddeti azaltarak halen yapıda varlığını koruduğu görülürken, metal yüklemelerinde neredeyse kaybolduğu görülmüştür. Lewis+Bronsted asit pikleri SSK yapılarda halen şiddetinde değişim göstermezken titanyum ilavesi ile kaybolduğu, demir

ilavesi ile de silika miktarının artışı ile yapıda yer almadığı görülmüştür. Bronsted asit pikleri ise her numunede çok belirgin azalma göstermiştir.

- HBB kili sentezlenen örneklerinin oda sıcaklığında piridin sorpsiyonu ile Lewis ve Lewis-Bronsted asitliğine ait pik şiddetlerinin demir yüklemesi ile belirgin artış gösterdiği görülmüştür. HBB kilinde gözlenmeyen Bronsted asitliğine ait 1595 cm^{-1} piki demir yüklemesi ile belirginleşmiştir. 1640 cm^{-1} 'deki Bronsted piki ise HBB desteğinde çok belirgin iken SSK yapılarda neredeyse yarı yarıya azalmıştır. 150°C 'de desorpsiyon sonrasında Lewis asitliği pikleri ($1444, 1491\text{ cm}^{-1}$) HBB kilinde nispeten kaybolurken numunelerde düşük şiddet ile gözlenmeye devam edilmiştir. Bronsted-Lewis asitliğinin piki ise SSK yapılarda az şiddetle de olsa gözlenmiştir. Bronsted asit merkezine ait iki pik ($1595\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$) HBB ve Fe-SSK örneklerinde görülmemiş olup SSK örneğinde az da olsa pik şiddetleri kendisini göstermiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde sıcaklık artışı ile pik şiddetleri belirgin azalma göstermiştir.

UV-görünür bölge spektroskopisi:

- Kilde temel gözlenmesi gereken geçiş görülmemiş, silika etkisiyle SSK yapılarda $217\text{-}225\text{ nm}$ aralığında belirgin pik gözlenirken yapıda ortak olarak $198\text{-}199\text{ nm}$ aralığında ikinci bir geçiş gözlenmiştir. SSK desteklerinde en yüksek pik şiddeti SSK₅₀ numunesinde görülmüştür. Demir yüklemeli SSK örneklerinde 217 ve 300 nm 'de δFeOOH geri bağlanması gözlenirken bu geçişlerin en şiddetli pikleri demirin az yüklendiği örnekte görülmüştür. Titanyum yüklemeli katalizörlerde ise anataz ve rutil faz çok net olarak belirlenemese de anataz kümelenmelerinin etkisi ile $310\text{-}420\text{ nm}$ aralığında Ti^{+4} iyonlarının oktahedral koordinasyonlarda varlığı görülmüştür.

TGA:

- 650°C sıcaklığa kadar gerçekleştirilen termal analizde kalsinasyon öncesi SSK örneklerinde toplam % 31-32 kütle kaybı görülürken, kalsinasyon sonrasında % 12 kütle kaybı meydana gelmiştir. Sıcaklık artışı ile yapıdaki nemler ve şablondan kaynaklı karbon yapılar uzaklaşmıştır. Kalsinasyon sonrası termogramda nem kaynaklı kütle kaybına ilave kütle kayıpları belirgin olarak gözlenmemiştir. Analiz sonucunda 550°C kalsinasyon sıcaklığının yeterli olduğu görülmüştür.

ICP-OES:

- Silikanın destek yapıya % 90 oranında girdiği SSK₅₀ örneğinde görülürken, titanyumun tamamının, demirin ise yaklaşık %27 oranında yüklendiği belirlenmiştir. Demir ve titanyumun beraber yüklendiği katalizörde ise %67 oranında yükleme başarısı elde edilmiştir.

XPS:

- SSK₅₀ yapılarda silisyumun yapıda 2s ve 2p orbitalinde SiO₂, titanyumun yapıda rutil fazda ve TiO₂ formunda olduğu, demirin ise Fe₂O₃ formunda olduğu belirlenmiştir. Numunelerin %atomik değerlerine göre SSK yapısında oksijen ve karbon ana pikleri çıkartıldığında %100'e yakın Si2p orbitali varlığı hesaplanmıştır. Yapılan analiz sonucunda titanyum (Ti2p) ve demire (Fe2p_{3/2}) ait orbitallerin %atomik değerleri az miktarda olsa da metallerin yapıdaki varlığını göstermiştir.

SEM:

- SWy-2 kili, SSK destek yapısında en fazla silika kullanılan örnektir ve bu desteğe titanyum yüklenen numunenin SEM görüntüleri alınmıştır. Kilin dalgalı esnek, pulcuklu katman yapısı belirgin olarak SSK ve Ti-SSK yapıda gözlenmiştir.

HRTEM:

- SSK desteklerinde ilave edilen silikanın miktarı arttıkça kil katmanlarının görüntüsünün kaybolduğu ve amorf silikanın oluşumu gözlenmiştir. Stokiyometrik oranda sentezlenen SSK numunesinde de kilin katmanlı yapısının daha iyi korunduğu görülmüştür. Aynı zamanda artan silika miktarından kaynaklı kil katmanlarında kıvrılmalar ve katmanların farklı yönelmeleri görülmüştür. Numunelerde kilin her katmanının açılma göstermediği görülmüştür. Metal yüklemeli SSK örneklerinde ise kilin katmanlı yapısı korunmuş ve yapıda olup, demir silika üzerine yerleşirken titanyum hem silika üzerinde hem de ayrı metal faz olarak yerleştiği görülmüştür.

Dışarıda sentez yönteminde;

X-Işını kırınım desenleri:

- STx-1 kil mineralinin katmanları arasındaki mesafe numunelerde artış göstermemiştir.
- Kilin kristal yapısı SSK-Ex örneğinde kristalitesini korurken, diğer numunelerde poli kristal yapıya dönüştüğü gözlenmiştir.
- Silika bölgesinde numunelerin pik şiddetinde artış gözlenmiş fakat beklenen duvar oluşumu (tepe, yayvanlaşma) görülmemiştir.
- Hedeflenen yapı elde edilememiştir

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi:

- Kil mineralinin BET yüzey alanı değerine göre belirgin artış görülmüştür.
- 0,25 cc/g değerine ulaşan mezogözenek hacmi elde edilmiş ve mikrogözenek hacminden daha fazla olduğu belirlenmiştir.
- BJH metot ile belirlenen mezogözenek çapı 3,75 nm ve HK metot ile belirlenen mikrogözenek çapı 0,69 nm olarak bulunmuştur.

FTIR Analizi:

- STx-1 kiline göre en belirgin 1000-1100 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki Si-O geriliminin numunelerde artış gösterdiği görülmüştür. Yüzey aktif madde miktarının artırılması bu pikin şiddetinin az olan numuneye göre düşmesine neden olmuştur. OH bükülme ve gerilme titreşimleri ise numunelerde benzerlik göstermiştir. Genel spektrumda en şiddetli pikler SSK-Ex örneğinde kendini göstermiştir.

6.2. Öneriler

SSK çalışmalarında göze çarpan bir parametre silika ile kilin etkileşimidir. Silika öncüsünün seçimi kil katmanları arasında oluşturulmak istenen hekzagonal yapının eldesinde önem arz etmektedir. Çalışmalarda kullanılan TEOS miktarının artışıyla silisyumun kil katmanlarına tutunmadığı ve yapıya fazla geldiği TEM görüntülerinde görülmüş olup silikanın kil ile etkileşiminin arttırılmasına yönelik silikanın modifikasyonu düşünülmüştür. Bu konu üzerinde literatürde farklı silika kaynakları ile çalışmalar yer almaktadır. En fazla üzerinde durulan ve mezogözenekli yapıya olumlu etkileri gözlenen silika kaynağı APTES (3-Aminopropyl)triethoxysilane)'tir. APTES'in literatürde kullanım şekilleri farklılık göstermektedir (Rahman ve Padavettan, 2012; Varadwaj, Parida, Nyamori, 2016; Yokoi, Kubota ve Tatsumi, 2012). Talavera-pech ve diğerleri (2016) APTES'in MCM-41 yapısı üzerine etkilerini araştırmış ve TEOS silika kaynağı ile gerçekleştirilen sentezlerin sonuçları ile kıyaslandığında daha yüksek yüzey alanı elde ederken gözenek hacimlerinde düşüş gözlenmişlerdir. Rahman ve Padavettan ise silika-polimer nanokompozitlerde dolgu maddesi olarak en yaygın kullanılan silika nanopartiküllerinin sol jel yöntemi kullanarak farklı karışım modlarında sentezleri üzerinde çalışmışlardır. Silan bağlayıcı ajanları kullanarak silikanın yüzeyini modifiye etmişlerdir. Bu hususta kullanılan farklı modifikasyon yöntemlerinin SSK yapısında silika yüzeyini kil ile daha etkin hale getirilmesinde önemli olduğu görülmektedir.

Elde edilen sonuçlara göre silika ve kil ile titanyum metalinin etkileşimi yeterli görülmesine rağmen sonuçların iyileştirilmesine yönelik literatür çalışmalarına bakıldığında titanyumun etkileşimini arttırmaya yönelik trietilamin ile sentezler gerçekleştirildiği gözlenmektedir. Baker ve diğerleri (2016) Si/Al oranı 5,2 olan Y zeolitlerin proton ve amonyum formları ile titanyumun bazı özelliklerinin trietilamin etkileşimi öncesi ve sonrasını değerlendirmişlerdir. Trietilamin ile etkileşiminin zeolit ve titanyumun kimyasal ve fiziksel özellikleri üzerindeki etkileri çeşitli adsorpsiyon metotları ile değerlendirilmiştir. BET yüzey alan değerleri TEA ile muamele edilmiş nanotitanyum örneklerde artış gösterirken, TEA ile muamele edilen zeolitlerde düşüş göstermiştir. TPD analizinde 150 ve 300 °C sıcaklıklarda zayıf adsorbe edilen TEA yüzeyden ayrılırken, kuvvetli adsorbe edilen TEA yüksek sıcaklıklarda amonyak ve etilen ile yüzeyden ayrılmıştır. Calleja ve diğerleri (2002) farklı titanyum yüklemesi içeren SBA-15 mezogözenekli silika üzerinde çalışmalara yürütmüşlerdir. Farklı silika yüzeyleri üzerinde

ve prekürsör olarak titanosen diklorür kullanarak kimyasal aşılama yöntemi uygulanmıştır. Calleja ve diğerlerinin (2002) çalışmasındaki heksadesiltrimetil amonyum klorit ise asıl ajan olarak kullanılmış ve oda sıcaklığında trietilaminin sulu çözeltisi içinde çözülmüştür. Bu çalışmada karşılaştırmalı olarak MCM-41 mezogözenekli silika kullanılmıştır. Silika desteği türü ve yüzey özellikleri ile birlikte Ti solüsyonunun organik solüsyondaki konsantrasyonu Ti türlerinin dahil edilmesini açıkça etkilemiştir. Aşılama sonrası SBA-15 silikasının içerdiği titanyum heksagonal mezoskopik düzen, kütlece %1-3 arası titanyum içeriği, 600 m²/g değerlerine ulaşan BET yüzey alanı ve 7 nm gözenek boyutu elde etmişlerdir. Organik şablonun gideriminden sonra SBA-15 içerisindeki titanyum bulk yapı gösterirken, tetrahedral olarak koordine edilen izole edilmiş Ti türlerinin varlığını göstermektedir. Literatür çalışmalarında titanyum üzerinde trietilaminin olumlu etkisi gözlenirken, titanyum yüklemeli silika sütunlu killerin, silika-titanyum etkileşimini arttırmaya yönelik herhangi bir çalışma olmadığı görülmüştür.

Atıksu arıtma teknolojilerinde, özellikle gelişmiş oksidasyon işlemlerinde (AOPs) heterojen katalizörler olarak sütunlu katmanlı killeri (PILCs) kullanımı, refrakter atık su atıklarının arıtılmasında popülerlik kazanmaktadır. Literatürde, maliyetin düşürüldüğü ve endüstriyel boyutta gerçekleştirilebilecek çalışmalar incelenmiş olup AOP'larda fotokataliz, katalitik ıslak peroksit oksidasyonu (CWPO), Fenton işlemi ve kirlenmiş sulu akımlarda refrakter organik bileşiklerin katalitik ıslak hava oksidasyonu (CWAO) gibi çalışmalarda heterojen katalizörlerin rolü değerlendirilmiştir.

Katalizör ile hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı “Katalitik Islak Peroksit Oksidasyon (CWPO)” tekniği, günümüzde en çok kullanılan ileri oksidasyon prosesleri arasında yer almaktadır. Literatürde fenol oksidasyonu ile ilgili çalışmaların daha çok Fe-, Ti-, Fe-Ti-, Al-Fe-, Al-Ce-Fe, Cu-Al-, Fe-Cr- gibi tek ve çoklu metal kombinasyonuna sahip sütunlu kil katalizörler ile yürütüldüğü, daha çok katalitik/fotokatalitik/sonokatalitik oksidasyon proseslerinin tek başına kullanıldığı görülmüştür. Yüksek fenol dönüşümlerine rağmen tam mineralizasyonun gerçekleşmediği ve aktif bileşenin sert oksidasyon koşullarında yüzeyden liç edildiği de çalışmalarda rapor edilmiştir. Ayrıca ultrases ve/veya UV ışık desteği oksidatif bozunmayı artırmaktadır (Ahmed ve diğerleri, 2011; Jyothi ve diğerleri, 2018; Laxmi ve diğerleri, 2010; Rokhina ve diğerleri, 2009; Yehia ve diğerleri, 2015). Bu nedenle son yıllarda ultrases ve/veya UV ışın destekli katalitik ıslak peroksit oksidasyon tekniklerine ilgi artmakta ve bu reaksiyonlarda kil destekli titanyum ve demir içerikli

katalizörlerin kullanımı dikkat çekmektedir (Belver ve diğerleri, 2015; Seftel ve diğerleri, 2015; Szczepanik, 2017).

KAYNAKLAR

- Adam, J., Antonakou, E., Lappas, A., Stöcker, M., Nilsen, M. H., Bouzga, A., Hustad, J. E. and Øye, G. (2006). In situ catalytic upgrading of biomass derived fast pyrolysis vapours in a fixed bed reactor using mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 96, 93–100.
- Adamski, A., Zapala, P., Chmielarz, L., Rodriguez, J.A.J., Djega-Mariadassou, G., Sojka, Z. (2011). The effect of zirconia and niobia supports on the catalytic activity of surface VOx species in total oxidation of model volatile organic compounds. *Catalysis Today*, 176, 318–323.
- Ahenach, J., Cool, P., Impens, R. (2000). Silica-pillared clay derivatives using aminopropyltriethoxysilane. *Journal of Porous Materials*, 7(4), 475–481.
- Ahmed, S., Rasul, M. G., Brown, R., Hashib, M.A. (2011). Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 311–330.
- Akçay, M. (2004). FT-IR spectroscopic investigation of the adsorption pyridine on the raw sepiolite and Fe-pillared sepiolite from Anatolia. *Journal of Molecular Structure*, 694, 21–26.
- Akıncı Ö., (1968). Seramik killeri ve jeolojisi. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 71, 63-72.
- Baker, C., Gole, J.L., Brauer, J., Gragam, S., Hu, J., Kelvin, J., D’Amico, A.D., White, M.G. (2016). Activity of titania and zeolite samples dosed with triethylamine. *Microporous and Mesoporous Materials*, 220, 44-57.
- Balci, S., Tecimer, A. (2015). Physicochemical properties of vanadium impregnated Al-PILCs: Effect of vanadium source, *Applied Surface Science*, 330, 455-464.
- Başoğlu, F., Balcı, S. (2010). Micro-mesopore analysis of Cu²⁺ and Ag⁺ containing Al-pillared bentonite. *Applied Clay Science*, 50, 73–80.
- Bates, T.F. (1958). *Selected electron micrographs of clays and other fine-grained minerals*. (1). United States: Mineral Industries Experiment Station, 37-47.
- Beck, J.S., Calabro, D.C., McCullen, S.B., Pelrine, B.P., Schmitt, K.D., Vartuli, J.C. (1992). *Method for Functionalizing Synthetic Mesoporous Crystalline Material*. U.S. Patent 2,069,722.
- Belver, C., Bedia, J., Rodriguez, J. J. (2015). Titania–clay heterostructures with solar photocatalytic applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176, 278-287.
- Bergaya, F., Aouad, A., Mandalia, T. (2006). Pillared clays and clay minerals. In F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (Eds.), *Handbook of Clay Science*. Developments in Clay Science, 1st Edition. Amsterdam: Elsevier, 393-421.

- Bertini, I. (Editor). (2009). *Inorganic and Bio-Inorganic Chemistry*, Oxford: Eolss, 50-87.
- Biesinger, M.C., Lau, L.W.M., Gerson, A.R., Smart, R.S.C. (2010). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn, *Applied Surface Science*, 257, 887–898.
- Bineesh, K.V., Kim, D.K., Cho, H.J., Park, D.W. (2010). Synthesis of metal-oxide pillared montmorillonite clay for the selective catalytic oxidation of H₂S, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16 (4), 583-587.
- Biz, S. And Occelli, M.L. (1998). Synthesis and Characterization of Mesostructured Materials, *Catalysis Reviews*, 40:3, 329-407.
- Brownson, J.R.S., Tejedor-Tejedor, M.I., Anderson, M.A. (2005). Photoreactive anatase consolidation chracterized by FTIR spectroscopy, *Chemistry of Materials*, 17: 6304-6310.
- Bukka, K., Miller, J.D. (1992). FTIR Study of Deuterated Montmorillonites: Structural Features Relevant to Pillared Clay Stability, *Clays and Clay Minerals*, 40 (1): 92-102.
- Busani, T., Devine, R.A.B. (2005). Dielectric and infrared properties of TiO₂ films containing anatase and rutile, *Semiconductor Science and Technology*, 20: 870-875.
- Butruille, J.R. and Pinnavaia, T.J. (1992). Propene alkylation of biphenyl catalyzed by alumina pillared clays and related acidic oxides, *Catalysis Letters*, 12: 187-192.
- Calleja, G., Grieken, R.V., Garcia, R., Melero, J.A., Iglesias, J. (2002). Preparation of titanium molecular species supported on mesostructured silica by different grafting methods. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Volumes 183-183, 215-225.
- Carlo, P. and Pierluigi, V. (1997). Catalyst Preparation Methods. *Catalysis Today*, 34:281-305.
- Chaudhari, K., Bal, R., Srinivas, D., Chandwadkar, A. J. and Sivasanker, S. (2001). Redox behavior and selective oxidation properties of mesoporous titanoand zirconsilicate MCM-41 molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*, 50, 209-218.
- Chipera, S.J., Bish, D.L. (2001). Baseline studies of the clay minerals society source clays: powder X-ray diffraction analyses. *Clays and Clay Minerals*, 49 (5), 398-409.
- Chmielarz, L., Piwowska, Z., Kus'trowski, P., Gil, B., Adamski, A., Dubek, B., Michalik, M. (2009). Porous clay heterostructures (PCHs) intercalated with silica-titania pillars and modified with transition metals as catalysts for the DeNOx process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91, 449–459.
- Comparelli, R., Fanizza, E., Curri, M.L., Cozzoli, P.D., Mascolo, G., Passino, R., Agostiano, A. (2005). Photocatalytic degradation of azo dyes by organiccapped anatase TiO₂ nanocrystals immobilized onto subtrates, *Applied Catalysis B-Environmental*, 55: 81-91.

- Cool, P. and Vansant, E.F. (1998). *Pillared Clays: Preparation, Characterization and Applications. In: Synthesis. Molecular Sieves (Science and Technology)*. (2). Berlin: Springer, 265-286.
- Corma, A., (1997). From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chemical Reviews*, 97, 2373 -2419.
- Corma, A., Martinez, A. and Martinez-Soria V. (1997). Hydrogenation of aromatics in diesel fuels on Pt/MCM-41 catalysts. *Journal of Catalysis*, 169, 480–489.
- Cornell R., Schwertmann U. (2003). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. (2). Weinheim: Wiley-VCH.
- Cullity, B.D. (1978). *Elements of X-ray Diffraction*. (2). London: Addison-Wesley, 555.
- Cuppoletti, J. (Editor). (2011). *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*. (1). London: Intechopen. 225-238.
- Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K. and Turek, T. (2009). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. (2). Weinheim: Wiley-VCH, 25-43.
- Do, D.D. (1998). *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. (2). London: Imperial College Press, 701-795.
- Erdik, E. (2015). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. (6). Ankara: Gazi Yayınevi, 530.
- Eren, E., Cubuk, O., Ciftci, H., Eren, B., Çağlar, B. (2010). Adsorption of basic dye from aqueous solutions by modified sepiolite: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study, *Desalination*, 252 (1-3), 88–96.
- Everett, D. H. and Powl, J.C. (1976). Adsorption in slit-like and cylindrical micropores in the Henry's law region. A model for the microporosity of carbons. *Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions 1*, 72: 619-636.
- Farahmandjou, M. And Soflaee, F., (2014). Low Temperature Synthesis of α -Fe₂O₃ Nanorods Using Simple Chemical Route, *Journal of the Neurological Sciences* 4, 413-418.
- Firouzi, A., Kumar, D., Bull, L.M., Besier, T., Sieger, P., Huo, Q., Walker, S.A., Zasadzinski, J.A., Glinka, C., Nicol, J., Margolese, D., Stucky, G.D., Chmelka, B.F.. (1995). Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies. *Science*, 267 (5201), 1138-1143.
- Gadsen, J. A. (1975). *Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic compounds*, (1), London: Butterworths, 29-215.
- Gao, Y., Masuda, Y., Seo, W.-S., Ohta, H., Koumoto, K. (2004). TiO₂ nanoparticles prepared using an aqueous peroxotitanate solution. *Ceramics International*. 30: 1365-1368.

- Gârea, S.A., Mihai, A.I., Vasile, E., Nistor, C., Sârbu, A., Mitran, R. (2016). Synthesis of new porous clay heterostructures: The influence of cosurfactant type. *Materials Chemistry and Physics*, 179, 17-26.
- Ghodke, S., Patel, R. and Chudasama, U. (2015). Mesoporous Zr-MCM-41 and Ti-MCM-41 as solid oxidation catalysts in the synthesis of epichlorohydrin. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 4, 18735-18743.
- Gibson, L.T. (2014). Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part A removal from air. *Chemical Society Reviews*, 43(15), 5173-5182.
- Gil, A., Korili, S.A., Trujillano, R., Vicente, M.A. (2011). A review on characterization of pillared clays by specific techniques. *Applied Clay Science*, 53, 97–105.
- Grim, E.R. (1968). *Clay Mineralogy*. (2). Newyork: McGraw-Hill, 596.
- Grim, E.R. (1988). The History of the development of clay minerology, *Clay and clay minerals*, 36(2): 97-101.
- Grosvenor, A., Kobe, A., Biesinger, M. (2004). Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surface and Interface Analysis*, 36(12), 1564-1574.
- Guo, Q., Zhang, Z., Zhang, X., Ling, F., Sun, W., Li, R., Xie, K. (2009). Preparation and characterization of mesoporous silica-pillared montmorillonite. *Journal of Porous Materials*, 16(2), 209-213.
- Güngör, N., (1981). *Bentonitik kil minerallerinin yapı ve özellikleri üzerine değişebilen katyonların etkilerinin fiziksel yöntemlerle incelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul, 12-16.
- Gürel, Z. (2001). *Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanışları*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 21-23.
- Hagen, J. (2006). Catalyst shapes and production of heterogeneous catalysts, *Industrial Catalysis*. (2). Wiley-VCH, Weinheim, 223- 239.
- Han, Y., Xiao, F., Wu, S., Sun, Y., Meng, X., Li, D, Lin, S., Deng, F. and Ai, X. (2001). A novel method for incorporation of heteroatoms into the framework of ordered mesoporous silica materials synthesized in strong acidic media. *Journal of Physical Chemistry B*, 105, 7963- 7966.
- Hancıoğlu, Ç. (2015). *Kaolin ve bentonit türü killerde bulunan silikaların belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 7.
- Hao, C., Li, J., Zhang, Z., Ji, Y., Zhan, H., Xiao, F., Su, F. (2015). Enhancement of photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles doped with CeO₂ and supported on SiO₂ for phenol degradation. *Applied Surface Science*, 331, 17-26.

- Horváth, G. and Kawazoe, K. (1983). Method for the calculation of effective pore-size distribution in molecular-sieve carbon. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 16(6), 470-475.
- İnternet: NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database Number 20, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (2000), doi:10.18434/T4T88K URL: <http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fsrdata.nist.gov%2Fxp%2FWagnerPlotData.aspx%3FElm%3DFe%26Compound%3DFe%26PEline%3D2p3%252f2%26Aline%3DL3VV&date=2018-12-15>, Son Erişim Tarihi: 15.12.2018.
- İnternet: H. Van Olphen and J.J. Fripiat. Data Handbook for Clay Minerals and Other Non-metallic Minerals. Pergamon Press. URL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.clays.org%2Fsourceclays_data.html++&date=2018-12-15 Son Erişim Tarihi: 16.12.2018
- Jankovic, L. and Komadel, P. (2003). Metal cation-exchanged montmorillonite catalyzed protection of aromatic aldehydes with Ac₂O. *Journal of Catalysis*, 218: 227–233.
- Jere, G.V., Patel, C.C. (1962). Infrared absorption studies on peroxy titanium sulphate. *Canadian Journal of Chemistry*, 40(8): 1576-1578.
- Jonas, E.C., Oliver, R.M. (1967). Size and shape of montmorillonite crystallites. *Clays and Clay Minerals*, 15(1), 27-33.
- Jyothi, K.P., Yesodharan, S., Yesodharan, E.P. (2018). Contaminant salts as enhancers of sonocatalytic degradation of organic water pollutants: Effect of concentration, reaction time and adsorption on the efficiency of enhancement and the fate of concurrently formed H₂O₂. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 3574-3589.
- Karge, H.G., Weitkamp, J. (1998). *Molecular Sieves – Synthesis*. (1). New York : Springer Netherlands, 97-118.
- Karickhoff, S.W., Bailey, G.W. (1973). Optical absorption spectra of clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, 21, 59-70.
- Kloprogge, J.T. (1998). Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: Review, *Journal of Porous Materials*, 5, 5-41.
- Koç, S.N. (1997). *Bakır/Zirkonyum Oksit Esaslı Katalizörlerin Hazırlanması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 15-20.
- Kolancılar, H. (2013). Toprakten Gelen Katalizör: Montmorillonit. *Journal of National Science*, 14(1): 43-59.
- Kolen'ko, Y.V., Garshev, A.V., Churagulov, B.R., Boujday, S., Portes, P., Colbeau-Justin, C. (2005). Photocatalytic activity of sol-gel derived titania converted into nanocrystalline powders by supercritical drying, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172:19-26.

- Kong, Y., Zhu, H., Yang, G., Guo, X., Hou, W., Yan, Q., Gu, M. and Hu, C. (2004). Investigation of the structure of MCM-41 samples with a high copper content. *Advanced Functional Materials*, 14, 816-820.
- Kooli, F., Sasaki, T., Mizukami, F., Watanabe, M., Martin, C., Rives, V. (2001). Characterization and acidic properties of silica pillared titanates. *Journal of Materials Chemistry*, 11, 841-845.
- Kooli, F., Liu, Y., Hbaieb, K., Al-Faze, R. (2016). Characterization and catalytic properties of porous clay heterostructures from zirconium intercalated clay and its pillared derivatives. *Microporous and Mesoporous Materials*, 226, 482-492.
- Korotin, D. M., Bartkowski, S., Kurmaev, E. Z., Meumann, M., Yakushina, E. B., Valiev, R. Z., Cholakh, S. O. (2012). Surface characterization of titanium implants treated in hydrofluoric acid. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 3, 87-91.
- Korucu, M.E., (2017). Katyon Değişim Reaksiyonu ile Organokil Sentezi ve Karakterizasyonu, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7(1): 217-223.
- Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., Beck, J.S. (1992). Ordered mesoporous molecular synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359, 710-712.
- Kwak, J. H., Herrera, J. E., Hu, Z. J., Wang, Y. and Peden, C. H. F. (2006). A new class of highly dispersed VOx catalysts on mesoporous silica: Synthesis, characterization, and catalytic activity in the partial oxidation of ethanol. *Applied Catalysis*, 300, 109-119.
- Laha, S. C., Mukherjee, P., Sainkar, S. R. and Kumar, R. (2002). Cerium containing MCM-41-type mesoporous materials and their acidic and redox catalytic properties. *Journal of Catalysis*, 207, 213-223.
- Laxmi, P.N.V., Saritha, P., Rambabu, N., Himabindu, V., Anjaneyulu, Y. (2010). Sonochemical degradation of 2chloro-5methyl phenol assisted by TiO₂ and H₂O₂. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1), 151-155.
- Levenspiel, O. (1998). *Chemical Reaction Engineering*. (3). The United States of America: John Wiley&Sons, 376-379.
- Lewandowska, A., Monteverdi, S., Bettahar, M. and Ziolek, M. (2002). MCM-41 mesoporous molecular sieves supported nickel—physicochemical properties and catalytic activity in hydrogenation of benzene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 188, 85-95.
- Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M. (2012). *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. (2). U.S.A.: Springer Science & Business Media, 145-148.

- Lu, G.Q. and Zhao, X.S. (Editors). (2004). *Nanoporous Materials Science and Engineering*. London: Imperial Collage Press, 1-13.
- Lyu, X., Mao, H., Zhu, K., Kong, Y., Kobayashi, M. (2017). Selective cyclohexane oxidation over vanadium incorporated silica pillared clay catalysts: The effect of VOx content and dispersion. *Microporous and Mesoporous Materials*, 252, 1-9.
- Madejova J., (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31: 1-10.
- Mano, J.F., Koniarove, D., Reis, R.L. (2003). Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 14, 127-135.
- Mao, H., Li, B., Li, X., Liu, Z., Ma, W. (2009a). Synthesis of silica-pillared clay (SPC) with ordered mesoporous structure by one-step method without preswelling process. *Applied Surface Science*, 255, 4787–4791.
- Mao, H., Li, B., Li, X., Liu, Z., Ma, W. (2009b). Mesoporous nickel containing silica-pillared clays (Ni-SPC): Synthesis, characterization and catalytic behavior for cracking of plant asphalt. *Catalysis Communications*, 10, 975–980.
- Mao, H., Li, B., Li, X., Liu, Z., Ma, W. (2009c). Mesoporous nickel (or cobolt)-doped silica-pillared clay: Synthesis and characterization studies. *Materials Research Bulletin*, 44, 1569–1575.
- Mao, H., Li, B., Li, X., Liu, Z., Yue, L., Xu, J., Ding, B., Gao, X., Zhou, Z. (2010). Facile synthesis and catalytic properties of titanium containing silica-pillared clay derivative with ordered mesoporous structure through a novel intra-gallery templating method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 130, 314–321.
- Mao, H., Li, B., Yue, L., Wang, L., Yang, J., Gao, X. (2011). Aluminated mesoporous silica pillared montmorillonite as acidic catalyst for catalytic cracking. *Applied Clay Science*, 53, 676-683.
- Mao, H., Li, B., Zhu, K., Yao, C., Kong, Y. (2014). Synthesis of titania modified silica-pillared clay (SPC) with highlyordered interlayered mesoporous structure for removing toxic metalion Cr(VI) from aqueous state. *Applied Surface Science*, 292, 1009–1019.
- Mao, H., Zhu, K., Liu, X., Yao, C., Kobayashi, M. (2016). Facile synthetic route to Fe₃O₄/silica nanocomposites pillared clay through cationic surfactant-aliphatic acid mixed system and application for magnetically controlled drug release. *Microporous and Mesoporous Materials*, 225, 216-223.
- Meynen, V., Cool, P., Vansant, E.F. (2009). Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. 125,170–223.
- Newman, A.C.D. (Editor). (1987). *The Chemical Constitution of Clays*. New York: Mineralogical Society, 2-128.

- Nissam, E., (2014). *Catalysis by Modified Pillared Clays and Porous Clay Heterostructures*, Doctoral Dissertation, Cochin University of Science And Technology, Cochin, India, 25-37.
- Nithiyanantham, U., Ramadoss, A., Kundu, S. (2014). Supercapacitor and dye-sensitized solar cell (DSSC) applications of shape-selective TiO₂ nanostructures, *RSC Advances*, 4 (67), 35659-35672.
- Ocelli, M. L., Biz, S. and Auroux, A. (1999). Effects of isomorphous substitution of Si with Ti and Zr in mesoporous silicates with the MCM-41 structure. *Applied Catalysis A: General*, 183, 231-239.
- Øye, G., Sjöblom, J., Stöcker, M. (2001). Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range, *Advances in colloid and interface science*, 89-90, 439-466.
- Önal, M. (1997). *Reşadiye/Tokat Bentonitinden Elde Edilen Sodyum Montmorillonit ile Hazırlanan Organokillerin Adsorplama Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 55.
- Park, K., Jung, J.H., Seo, H., Kwon, O. (2009). Mesoporous silica-pillared kenyaite and magadiite as catalytic support for partial oxidation of methane. *Microporous and Mesoporous Materials*, 121: 219-225.
- Plummer, C.J.G., Rodlert, M., Grünbauer, H.J.M., Månson, J.-A.E. 2004). *Hyperbranched polymer/clay nanocomposites*. *Advanced Engineering Materials*, 6 (9), 715 – 719.
- Pradhan, A.C., Varadwaj, G.B.B., Parida, K.M. (2013). Facile fabrication of mesoporous iron modified Al₂O₃ nanoparticles pillared montmorillonite nanocomposite: a smart photo-Fenton catalyst for quick removal of organic dyes. *Dalton Transactions*, 42, 15139-15149.
- Rahman, I.A. and Padavettan, V. (2012). Synthesis of silica nanoparticles by Sol-Gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites-A review. *Journal of Nanomaterials*, 15.
- Rokhina, E.V., Lahtinen, M., Nolte, M.C., Virkutyte, J. (2009). The influence of ultrasound on the RuI₃-catalyzed oxidation of phenol: catalyst study and experimental design. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87(3), 162-170.
- Rouquerol, F., Rouquerol, I. And Sing, K. (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. (1). London: Academic Press, 117-409.
- Saha, N., Sarkar, G., Roy, I., Bhattacharyya, A., Rana, D., Dhanarajan, G., Banerjee, R., Sen R., Mishra, R., Chattopadhyay, D. (2016). Nanocomposite films based on cellulose acetate/polyethylene glycol/modified montmorillonite as nontoxic active packaging material, *RSC Advances*, 6(95), 92569-92578.

- Saikia, B.J. and Parthasarathy, G. (2010). Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. *Journal Modern Physical*, 1: 206-210.
- Sanchis, R., Cecilia, J.A., Soriano, M.D., Vázquez, M.I., Dejoz, A., López Nieto, J.M., Rodríguez Castellón, E., Solsona, B. (2018). Porous clays heterostructures as supports of iron oxide for environmental catalysis, *Chemical Engineering Journal*, 334, 1159–1168.
- Schwanke, A.J, Pergher, S.B.C. (2013). Porous heterostructured clays: Review. *Cerâmica*, 59: 576-587.
- Seftel, E. M., Niarchos, M., Mitropoulos, C., Mertens, M., Vansant, E.F., Cool, P. (2015). Photocatalytic removal of phenol and methylene-blue in aqueous media using TiO₂@LDH clay nanocomposites. *Catalysis Today*, 252, 120-127.
- Selvam, P., Bhatia, S. K., Sonwane, C. G. (2001). Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(15), 3237-3261.
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C. (1981). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. (7). New York: John Wiley and Sons, 72-127.
- Solmaz, A., Balcı, S., Doğu, T. (2011). Synthesis and characterization of V, Mo and Nb incorporated micro–mesoporous MCM-41 materials. *Materials Chemistry and Physics*, 125, 148–155.
- Sposito, G., Prost, R., Gaultier, J.-P. (1983). Infrared Spectroscopic Study of Adsorbed Water on Reduced-Charge Na/Li-Montmorillonites. *Clays Clay Minerology*, 31: 9.
- Strens, R. G. J. and Wood, B.J. (1979). Diffuse reflectance spectra and optical properties of some iron and titanium oxides and oxyhydroxides. *Mineralogical Magazine*, 3, 347-354.
- Szczepanik, B. (2017). Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: a review. *Applied Clay Science*, 141, 227-239.
- Taguchi A., Schüth, F. (2005). Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous and mesoporous materials*, 77, 1-45.
- Talavera-Pech, W.A., Esparza-Ruiz, A., Quintana-Owen, P., Vilchis-Nestor, A.R., Carrera-Figueiras, C., Avila-Ortega, A. (2016). Effects of different amounts of APTES on physicochemical and structural properties of amino-functionalized MCM-41-MSNs. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 80:697–708.
- Tian, Y., Yu, B., Li, X. And Li, K. (2011). Facile Solvothermal synthesis of monodisperse Fe₃O₄ nanocrystals with precise size control of one nanometre as potential MRI contrast agents. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 2476-2481.

- Timofeeva, M.N., Khankhasaeva, S.T., Badmaeva, S.V., Chuvilin, A.L., Burgina, E.B., Ayupov, A.B., Panchenko, V.N., Kulikova, A.V. (2005). Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron-containing clays. *Applied Catalysis B: Environmental*, 59(3-4), 243-248.
- Tomul F. (2000). *Alüminyum-kromalüminyum-tabakalı kil üretimi ve karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 53-55.
- Tomul, F. (2012a). Influence of synthesis conditions on the physicochemical properties and catalytic activity of Fe/Cr-pillared bentonites. *Journal of Nanomaterials*, 1-14.
- Tomul, F. (2012b). Adsorption and catalytic properties of Fe/Cr-pillared bentonites. *Chemical Engineering Journal*, 185-186, 380-390.
- Tsoncheva, T., Ivanova, R., Dimitrov, M., Paneva, D., Kovacheva, D., Henych, J., Vomacka, P., Kormunda, M., Velinov, N., Mitov, I., Stengl, V. (2016). Template-assisted hydrothermally synthesized iron-titanium binary oxides and their application as catalysts for ethyl acetate oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 528, 24–35.
- Turki, A., Guillard, C., Dappozze, F., Ksibi, Z., Berhault, G., Kochkar, H. (2015). Phenol photocatalytic degradation over anisotropic TiO₂ nanomaterials: Kinetic study, adsorption isotherms. *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, 404–414.
- Varadwaj, G.B.B., Parida, K., Nyamori, V.O. (2016). Transforming inorganic layered montmorillonite into inorganic-organic hybrid materials for various applications: a brief overview. *Inorganic Chemistry*, 3.
- Vartuli, J.C., Roth, W.J., Degnan, T.F. (2008). *Mesoporous materials (M41S): From discovery to Application*, In Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, (Editors: Schwarz, J.A., Contescu, C.I., Putyera, K.), New York: Taylor and Francis, 1797–1811.
- Velde, B. (1992). *Introduction to clay minerals: Chemistry, origins, uses and environmental significance*. (1). New York: Chapman & Hall, 60-89.
- Vicente, M.A., Suárez Barrios, M., López González, J.D., Bañares Muñoz, M.A., (1996). Characterization, surface area and porosity analyses of the solids obtained by acid leaching of a saponite, *Langmuir* 12, 566-572.
- Vicente, M.A., Bañares-Muñoz, M.A., Gandía, L.M., Gil, A. (2005). On the structural changes of a saponite intercalated with various polycations upon thermal treatments, *Catalysis Communications*, 7 (2), 86-90.
- Weaver, C.E., Pollard, L.D. (1973). *The Chemistry of Clay Minerals*. Development in Sedimentology 15. Amsterdam: Elsevier, 55-86.
- Wetchakun, N., Incessungvorn, B., Wetchakun, K., Phanichphant, S. (2012). Influence of calcination temperature on anatase to rutile phase transformation in TiO₂

- nanoparticles synthesized by the modified sol–gel method, *Material Letters*, 82: 195-198.
- Yadav, G.D. (2005). Synergism of clay and heteropoly acids as nano-catalysts for the development of green processes with potential industrial applications, *Catalysis Surveys from Asia*, 9(2), 117-137.
- Yang, P. (2003). *The Chemistry of Nanostructured Materials*. (2). London: World Scientific, 39-69.
- Yang, S., Liang, G., Gu, A., Mao, H. (2013). Synthesis of mesoporous iron-incorporated silica-pillared clay and catalytic performance for phenol hydroxylation, *Applied Surface Science*, 285, 721-726.
- Yehia, F.Z., Eshaq, G., Rabie, A.M., Mady, A.H., ElMetwally A.E. (2015). Phenol degradation by advanced Fenton process in combination with ultrasonic irradiation, *Egyptian Journal of Petroleum*, 24(1), 13-18.
- Yokoi, T., Kubota, Y., Tatsumi, T. (2012). Amino-functionalized mesoporous silica as base catalyst and adsorbent”, *Applied Catalysis A: General*, 421-422: 14-37.
- Zhang, J.-Y., Boyd, I.W., O'Sullivan, B.J., Hurley, P.K., Kelly, P.V., Séateur, J.-P. (2002). Nanocrystalline TiO₂ films studied by optical, XRD and FTIR spectroscopy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 303: 134-138.
- Zhang, H., Sun, J., Ma, D., Bao, X., Hoffmann, A.K., Weinberg, G., Su, D., Schlögl, R. (2004). Unusual mesoporous SBA-15 with parallel channels running along the short axis, *Journal of American Chemical Society*, 126, 7440-7441.
- Zhao, X.S., Lu, G.Q. and Millar, G.J. (1996). Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(7), 2075–2090.
- Zhao, D., Huo Q., Feng J., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D. (1998). Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structure, *Journal of American Chemical Society*, 120, 6024-6036.
- Zhao, X., Liu, X., Ding, C., Chu, P.K. (2007). Effects of plasma treatment on bioactivity of TiO₂ coatings, *Surface and Coatings Technology*, 201, 6878-6881.
- Zhou, S., Zhang, C., Hu, X., Wang, Y., Xu, R., Xia, C., Zhang, H. And Song, Z. (2014). Catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol over Al-Fe-, Al-Cu-, and Al-Fe-Cu-pillared clays: Sensitivity, kinetics and mechanism, *Applied Clay Science*, 95, 275-283.

EKLER

EK-1. Killerin yapısal formül hesabı

Smektit, illit gibi $O_{10}(OH)_2$ uzantılı yapısal formüle sahip minerallerin 11 oksijen ($O=11$) bazına göre birim oksijen atom sayısı hesaplanmaktadır. Smektit grubu üç bentonit (SWy-2, STx-1 ve Hançılı Beyaz Bentonit) örneği içinde yapısal formül hesaplamaları yapılmıştır (Weaver ve Pollard, 1973). Örnek olarak SWy-2 kiline ait yapısal formül hesaplamaları Çizelge 1.1'de görülmektedir. Elde edilen elementsel miktarlar uygun bir şekilde tetraeder, oktaeder ve katmanlar arası konumlara yerleştirilmiştir. Doğru bir yerleştirmeden sonra süstitüsyon ve elementsel bileşimler göz önüne alınarak smektitlerin alt grubu (dioktahedral, trioktahedral) ve türü saptanmıştır. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda standart olarak belirtilen killerin Hançılı yöresi kil gibi saf olmadıkları gözlenmektedir.

Çizelge 1.1. SWy-2 kilinin yapısal formül hesaplaması

Oksitler	% ağırlık (gr) (Tomul, 2000)	Molekül ağırlığı (gr/mol)	Moleküler miktar*(mol)	Oksijen atom sayısı** (mol.atom)	Element atomik miktar***	Kasyon sayısı****
SiO ₂	68,44	60,08	1,0435	2,0871	7,5104	3,76 Si
Al ₂ O ₃	20,52	101,96	0,2379	0,7137	2,5682	1,71 Al
TiO ₂	0,20	79,87	0,0030	0,0059	0,0213	0,01 Ti
Fe ₂ O ₃	4,24	159,69	0,0314	0,0942	0,3388	0,23 Fe
CaO	1,49	56,08	0,0314	0,0314	0,1130	0,11 Ca
MgO	2,69	40,30	0,0789	0,0789	0,2839	0,28 Mg
Na ₂ O	1,74	61,98	0,0332	0,0332	0,1194	0,24 Na
K ₂ O	0,50	64,20	0,0123	0,0123	0,0444	0,09 K
MnO	0,01	70,94	0,0002	0,0002	0,0006	0,001 Mn
Toplam	100			~3,057		

* : Moleküler miktar = % ağırlık/molekül ağırlık (mol)

** : Oksijen atom sayısı = moleküler miktar x oksijen sayısı (mol.atom)

*** : Element atomik miktar = oksijen atomik miktarı x oksijen atom sayısı

**** : Kasyon sayısı = element atomik miktar x (kasyon sayısı/oksijen sayısı)

EK-1.(devam) Killerin yapısal formül hesabı

Örnek: Kilin içerdği silisyum katyon sayısına ait örnek hesaplamalar aşağıda verilmiş olup diğer metallere ait hesaplamalar da aynı şekilde elde edilmiştir.

Veriler:

Silisyum oksijen sayısı: 2

Silisyum katyon sayısı: 1

Toplam oksijen atom sayısı: 3,057 (Kilin yapısında yer alan metallerin toplamı)

Birim-hücredeki bazal oksijen atom sayısı: 11

$$\begin{aligned}\text{Moleküler miktar (Si)} &= \% \text{ ağırlık (Si)} / \text{MW}_{\text{Si}} \\ &= 64,44 / 60,08 = 1,04 \text{ mol Si}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Oksijen atom sayısı (Si)} &= \text{Moleküler miktar (Si)} \times \text{Oksijen sayısı (Si)} \\ &= 1,04 \times 2 = 2,08 \text{ mol.atom}\end{aligned}$$

Birim oksijen atom sayısı = (birim-hücredeki bazal oksijen atom sayısı/toplam oksijen atom sayısı)

$$= 11 / 3,057 = 3,598$$

$$\begin{aligned}\text{Element atomik miktar (Si)} &= \text{oksijen atomik miktarı (Si)} \times \text{birim oksijen atom sayısı} \\ &= 2,08 \times 3,598 = \sim 7,51\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Katyon sayısı (Si)} &= \text{element atomik miktar (Si)} \times (\text{katyon sayısı (Si)} / \text{oksijen sayısı (Si)}) \\ &= 7,51 \times (1/2) = 3,76 \text{ Si}\end{aligned}$$

Konumlarına göre elementel miktarların belirlenmesi;

$$\text{Tetraeder} = \text{Katyon sayısı (Si)} + \text{Katyon sayısı (Al)}$$

$$\text{Tetraeder} = 3,76 \text{ Si} + 0,14 \text{ Al}$$

$$\text{Oktaeder} = \text{Katyon sayısı (Al)} + \text{Katyon sayısı (Fe)} + \text{Katyon sayısı (Mg)} + \text{Katyon sayısı (Ti)} + \text{Katyon sayısı (Mn)}$$

EK-1.(devam) Killerin yapısal formül hesabı

$$\text{Oktaeder} = 1,57 \text{ Al} + 0,23 \text{ Fe} + 0,28 \text{ Mg} + 0,01 \text{ Ti} + 0,001 \text{ Mn}$$

$$\text{Katmanlar arası} = \text{Katyon sayısı (Ca)} + \text{Katyon sayısı (Na)} + \text{Katyon sayısı (K)}$$

$$\text{Katmanlar arası} = 0,11 \text{ Ca} + 0,24 \text{ Na} + 0,09 \text{ K}$$

$$\text{Tetraedrik/Oktaedrik/Katmanlar Arası Yük} = \text{Katyon sayısı} \times \text{elementel yük}$$

$$\text{Tetraedrik yük} = (3,76 \times 4) + (0,14 \times 3) = 15,46 \rightarrow 16,00 - 15,46 = 0,54$$

$$\text{Oktaedrik yük} = (1,57 \times 3) + (0,23 \times 3) + (0,28 \times 2) + (0,01 \times 4) + (0,001 \times 2) = 6,00 \rightarrow 6,00 - 6,00 = 0$$

EK-1.(devam) Killerin yapısal formül hesabı

Toplam Katman Yüğü = Tetraedrik yük + Oktahedral yük = (16,00-15,97) + (6,00-6,00) = 0,54

Katmanlar arası yük = (0,11 x 2) + (0,24 x 1) + (0,09 x 1) = 0,55

Toplam oktahedral katyon miktarı = 2,09

Katmanlar arası yük = Toplam yaprak yüküdür. Yani $0,55 \cong 0,54$ 'dir.

Kimyasal Formül = $\text{Si}_{3,76}\text{Al}_{1,71}\text{Fe}_{0,23}\text{Mg}_{0,28}\text{Ti}_{0,01}\text{Mn}_{0,001}\text{Ca}_{0,11}\text{Na}_{0,24}\text{K}_{0,09}\text{O}_{12}\text{H}_2$

Oksit Formülü = $3,76\text{SiO}_2. 1,71\text{Al}_2\text{O}_3. 0,23\text{Fe}_2\text{O}_3. 0,28\text{MgO}.0,01\text{TiO}_2. 0,001\text{MnO}.$
 $0,11\text{CaO}. 0,24\text{Na}_2\text{O}. 0,09\text{K}_2\text{O}. \text{H}_2\text{O}$

Yapısal Formül = $(\text{Si}_{3,76}\text{Al}_{0,14}(\text{Ca}_{0,11}\text{Na}_{0,24}\text{K}_{0,09})(\text{Al}_{1,57}\text{Fe}_{0,23}\text{Mn}_{0,001}\text{Mg}_{0,28}\text{Ti}_{0,01}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2)_2$

EK-2. SSK ve M-SSK sentez miktarları

Örnek hesaplamalar SWy-2 kili kullanılarak sentezlenen numuneler için yapılmış olup HBB kili ile de aynı şekilde hesaplamalar yapılmıştır. 1 mol destek kil baz alınarak deneysel yöntemde belirtilen molar oranlara göre sentez miktarları hesaplanmıştır.

Veriler:

$$KDK_{SWy-2} = 76,4 \text{ meq/100 g kil}$$

$$MW_{SWy-2} = 758,2 \text{ g/mol (Çizelge 5.2)}$$

$$MW_{CTAB} = 364,45 \text{ g/mol}$$

$$MW_{OA} = 129,25 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{OA} = 0,78 \text{ g/ml}$$

$$MW_{TEOS} = 208,33 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{TEOS} = 0,933 \text{ g/ml}$$

$$MW_{NH3} = 17,03 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{NH3} = 0,903 \text{ g/ml}$$

$$MW_{su} = 18,02 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{su} = 1 \text{ g/ml}$$

Örnek: SWY-2 kili için molar oranlar;

$$\text{Kil/CTAB} = 1/1,16$$

$$Q^+-\text{MMT/OA/TEOS} = 1/20/50$$

Modifiye Kil üretiminde kullanılan madde miktarlarının belirlenmesi

1 gr SWy-2 kilinin katyon değişim kapasitesinin (76,4 meq/100 g) Zkatı kadar yüzey aktif madde (CTAB) kullanılarak iyon değişim prensibine göre modifiye kil elde edilmiştir.

Katyon değişim kapasitesinde (meq/100g numune), elektriksel yüklerin toplam spesifik miktarı olan iyonların sayısı “meq” olarak ifade edilmektedir.

$$\text{meq/100 g kil} = \text{cmol}(+)/\text{kg} \quad \text{Eş. 2.1}$$

$$1 \text{ cmol} = 0,01 \text{ mol}$$

$$76,4 \text{ meq/100 g kil} = 76,4 \text{ cmol}(+)/1000 \text{ g kil} \times 0,01 \text{ mol/1 cmol}(+) = 0,764 \text{ mol/1000 g kil}$$

$$1 \text{ gram kil için } KDK = 0,764 \times 10^{-3} \text{ mol ise;}$$

$$Z = 2;$$

$$m_{CTAB} = Z \times KDK \times MW_{CTAB}$$

EK-2.(devam) SSK ve M-SSK sentez miktarları

$$= 0,764 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 364,45 \text{ g/mol} \times 2 = 0,557 \text{ g CTAB olarak hesaplanmıştır.}$$

$$n_{\text{kil}} = m_{\text{kil}}/MW_{\text{kil}}$$

$$1 \text{ g SWy-2} \times (1 \text{ mol}/758,2 \text{ g}) = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol SWy-2}$$

$$n_{\text{CTAB}} = m_{\text{CTAB}}/MW_{\text{CTAB}}$$

$$0,56 \text{ g CTAB} \times (1 \text{ mol}/364,45 \text{ g CTAB}) = 1,53 \times 10^{-3} \text{ mol CTAB}$$

$$1 \text{ mol kile göre } n_{\text{CTAB}}^* ;$$

$$n_{\text{CTAB}}^* = 1 \text{ mol kil} \times n_{\text{CTAB}}/n_{\text{kil}}$$

$$1 \text{ mol SWy-2} \times (1,53 \times 10^{-3} \text{ mol CTAB}/1,32 \times 10^{-3} \text{ mol SWy-2}) = 1,16 \text{ mol CTAB}$$

SSK ve M-SSK sentezlerinde kullanılan madde miktarlarının belirlenmesi

1 mol Q⁺-MMT'ten yola çıkarak diğer parametrelerin belirlenen molar oranlarına göre miktarları hesaplanmıştır. 20 mol oktilamin (OA) bütün sentezlerde sabit tutulurken, silika kaynağı 20, 50 ve 150 mol olarak değiştirilmiştir. İlave edilen metallerin molar oranları ise silika kaynağının oranı toplam baz alınarak (Si+Ti: 50 ve 150; Si/Fe: 50 ve 150) titanyum ve demir yüklemeleri için miktarlar belirlenmiştir. Titanyum yüklemeli SSK numunelerinde 1 mol modifiye kile 5, 10 ve 20 mol Ti yüklenirken, demir yüklemeli SSK numunelerinde 5 ve 10 mol demir yüklemeleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlerde 1 gram Q⁺-MMT kullanımı baz alınmıştır.

1 mol Q⁺-MMT/20 mol oktilamin/50 mol TEOS oranları için sentezde kullanılacak madde miktarları hesaplanırsa;

$$Q^+-MMT \text{ molekül ağırlığı (teorik)} = (m_{\text{CTAB}}/(m_{\text{CTAB}}+m_{\text{kil}})) \times MW_{\text{CTAB}} + (m_{\text{kil}}/(m_{\text{CTAB}}+m_{\text{kil}})) \times MW_{\text{kil}}$$

$$Q^+-MMT \text{ molekül ağırlığı (teorik)} = ((0,56 \text{ g CTAB}/1,56 \text{ g CTAB}+\text{kil}) \times 364,45 \text{ g CTAB}) + ((1 \text{ g kil}/1,56 \text{ g CTAB}+\text{kil}) \times 758,2 \text{ g kil}) = 616,85 \text{ g/mol } Q^+-MMT$$

1 gr Q⁺-MMT baz alınırsa;

$$n_{Q^+-MMT} = m_{Q^+-MMT}/MW_{Q^+-MMT}$$

$$1 \text{ g } Q^+-MMT \times (1 \text{ mol}/616,85 \text{ g } Q^+-MMT) = 1,62 \times 10^{-3} \text{ mol } Q^+-MMT$$

$$V_{OA} = n_{Q^+-MMT} \times (n_{OA}/1 \text{ mol } Q^+-MMT) \times MW_{OA} \times (1/\rho_{OA})$$

EK-2.(devam) SSK ve M-SSK sentez miktarları

$$1,62 \times 10^{-3} \text{ mol } Q^{+}\text{-MMT} \times (20 \text{ mol OA}/1 \text{ mol } Q^{+}\text{-MMT}) \times (129,25 \text{ g}/1 \text{ mol OA}) \times (1 \text{ ml}/0,78 \text{ g OA}) = 5,37 \text{ ml OA}$$

$$\%97\text{'lik OA kullanıldığından; } (100/97) \times 5,37 \text{ ml OA} = 5,53 \text{ ml OA}$$

$$V_{\text{TEOS}} = n_{Q^{+}\text{-MMT}} \times (n_{\text{TEOS}}/1 \text{ mol } Q^{+}\text{-MMT}) \times MW_{\text{TEOS}} \times (1/\rho_{\text{TEOS}})$$

$$1,62 \times 10^{-3} \text{ mol } Q^{+}\text{-MMT} \times (50 \text{ mol TEOS}/1 \text{ mol } Q^{+}\text{-MMT}) \times (208,33 \text{ g}/1 \text{ mol TEOS}) \times (1 \text{ ml}/0,933 \text{ g TEOS}) = 18,09 \text{ ml TEOS belirlenmiştir.}$$

1 g Q^{+} -MMT için 50 ml 1M amonyak çözeltisi kullanılmaktadır. Buna göre amonyak miktarı hesapladığında,

$$(25/100) \times (0,903 \text{ g/ml}) \times (1 \text{ mol}/17 \text{ g } NH_3) \times V_x \text{ (ml)} = 0,05 \text{ mol}$$

$V_x = 3,77 \text{ ml } \%25\text{'lik amonyak çözeltisinden alınarak } 50 \text{ ml hacime distile su ile tamamlanır.}$

Titanyum ve demir yüklemeli SSK numunelerinin sentezinde kullanılan Metal/Silika molar oranına göre metal miktarları Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. M-SSK yapıların sentezlenmesinde kullanılan metal ve silika miktarları

Kullanılan metal kaynakları	TEOS + Metal mol miktarı	Metal/TEOS oranı	Metal miktarı	TEOS miktarı (ml)
Titanyum (IV) izopropoksit (TİP, Sigma Aldrich $\geq \%97,0$)*	50	0,07	1,65 ml	16,88
	150	0,03	2,47 ml	52,45
	150	0,07	4,94 ml	50,64
	150	0,15	7,42 ml	48,83
Demir (III) klorür hekzahidrat (Sigma Aldrich $\geq \%99,9$)	50	0,03	0,73 g	17,48
	50	0,07	1,46 g	16,88
	150	0,03	2,19 g	52,45

*Metal kaynaklarına ait miktar hesapları yapılırken kullanılan kaynağın saflık yüzdesi hesaplamalara dahil edilmiştir.

Metal kaynağının ilave miktarı için yapılan hesaplamalar, OA ve TEOS hesaplamalarında olduğu gibi Q^{+} -MMT mol değerine göre oransal olarak belirlenmiştir.

EK-3 X-ışını kırınım desenleri ve d_{hkl} değerlerinin tanımlanması

X-Işını difraktometresi ile kristal yapı üzerine X-ışınları düşürülmesiyle, ışınlar numunelerin yüzeyinden küçük geliş açılarıyla (θ) tam yansımaya uğrarlar ve aynı açıyı meydana getirerek yansır (Sekil 3.1). X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır ve Bragg kanunun en basit şekli aşağıdaki formül ile verilir.

Yansıma açısı (θ) ile örgü düzlemleri arasındaki uzaklıklar arasında

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

Eş. 3.1

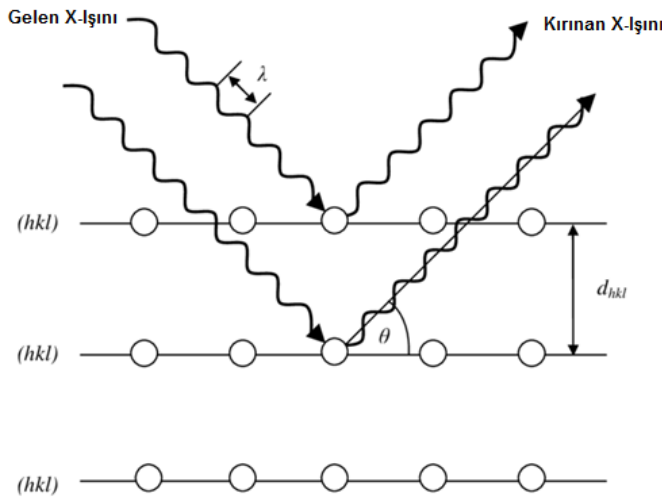
şeklinde ifade edilen bir bağıntı vardır.

θ = yansıma açısı

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

λ = kullanılan X-ışınının dalga boyu ($\text{\AA}$) olarak ifade edilmektedir.

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



Şekil 3.1. X-Işını kırınımının şematik gösterimi (Cullity, 1978)

EK-3.(devam) X-ışını kırınım desenleri ve d_{hkl} değerlerinin tanımlanması

Silika sütunlu kil numunesine (SSK₅₀) ait örnek bir hesaplama için;

$$2\theta = 2,64^\circ \text{ (Şekil 5.2)}$$

$$n\lambda = 2d_{001}\sin\theta$$

$$d_{001} = (1 \times 0,15406) / (2 \times \sin 1,32) = 3,34 \text{ nm olarak bulunmuştur.}$$

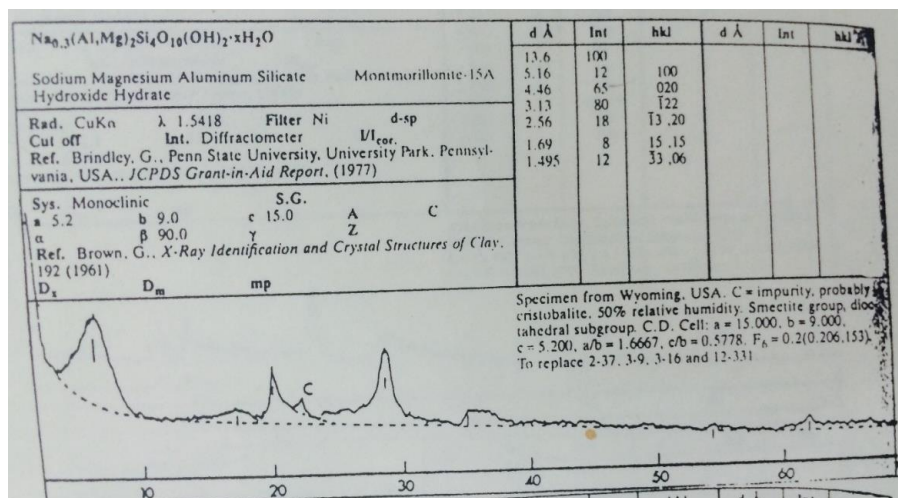
Kil minerallerinin yanında bulunan minerallere (safsızlıklar) ait hkl düzlemleri Çizelge 3.1’de, kuvars, kristobalit mineralleri ve montmorillonit kiline ait ASTM kartları Çizelge 3.2’de demir ve titanyum metallerine ait ASTM kartları ise Çizelge 3.3’te yer almaktadır.

Çizelge 3.1. Kil Minerallerine ait X-ışını Kırınım Deseni Verileri

		SWy-2			HBB			STx-1		
Yapısı	hkl düzlemleri	2θ	d_{001} , nm	% Pik şiddeti	2θ	d_{001} , nm	%Pik şiddeti	2θ	d_{001} , nm	%Pik şiddeti
Na ⁺	001	7,67	1,16	23,57	7,32	1,21	100			
Ca ⁺²	001							5,72	1,54	100
Muskovite		8,87	0,99	20,63						
Albite (NaAlSi ₃ O ₈)	002	14,97	0,59	4,31	14,48	0,61	3,85			
Ominelite (Fe ²⁺ _{0,9} Mg _{0,1} Al ₃ BSiO ₉)		18,41	0,48	10,36				17,68	0,51	5,95
Kristobalit(%46,74Si,53,26O)	020	19,68	0,45	49,25	20,05	0,44	12,87	19,74	0,45	50,99
Kuvars (% 46,7 Si,% 53,3 O)	100	20,84	0,42	18,95	22,13	0,40	16,81	21,66	0,41	18,63
Kuvars	011	26,63	0,33	100				26,72	0,33	6,26
Albite (NaAlSi ₃ O ₈)	014	27,98	0,32	7,04						
Feldispat (Kalsit)	004	29,54	0,30	6,85	28,89	0,31	11,85	29,54	0,3	9,16
Kristobalit-(Dolamit)	102	31,45	0,28	3,17						
Albite	200	35	0,26	15,04	35,46	0,25	5,80			
Kuvars	110	36,51	0,25	6,15				36,06	0,25	17,71
Kuvars	012	39,47	0,23	8,97						
Kuvars	111	40,26	0,20	4,20						
Muskovite (KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) _{1,8} F _{0,2})	135	42,44	0,21	6,34						
Kuvars	021	45,83	0,20	5,44						
Kuvars	112	50,12	0,18	8,49						
Kuvars	022	54,85	0,17	7,28				54,38	0,17	6,11
Kuvars	121	59,91	0,15	7,97						
Muskovite	060	61,95	0,15	13,26	62,37	0,15	6,23	62,04	0,149	14,05
Kuvars	122	67,70	0,14	4,64						
Kuvars	023	68,14	0,14	5,16						

EK-3.(devam) X-ışını kırınım desenleri ve d_{hkl} değerlerinin tanımlanması

Çizelge 3.2. SiO_2 (kuvars ve kristobalit) ve Montmorillonit kili için ASTM kartı



SiO_2	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Silicon Oxide						
Quartz, low	4.257	22	100	1.1532	1	311
	3.342	100	101	1.1405	<1	204
	2.457	8	110	1.1143	<1	303
	2.282	8	102	1.0813	2	312
	2.237	4	111	1.0635	<1	400
	2.127	6	200	1.0476	1	105
	1.9792	4	201	1.0438	<1	401
	1.8179	14	112	1.0347	<1	214
	1.8021	<1	003	1.0150	1	223
	1.6719	4	202	0.9898	1	402
	1.6591	2	103	0.9873	1	313
	1.6082	<1	210	0.9783	<1	304
	1.5418	9	211	0.9762	1	320
	1.4536	1	113	0.9636	<1	205
	1.4189	<1	300			
	1.3820	6	212			
	1.3752	7	203			
	1.3718	8	301			
	1.2880	2	104			
	1.2558	2	302			
	1.2285	1	220			
	1.1999	2	213			
	1.1978	1	221			
	1.1843	3	114			
	1.1804	3	310			

SiO_2	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Silicon Oxide						
Cristobalite, low, syn	4.05	100	101	1.365	3	214
	3.52	4	110	1.352	3	321
	3.135	11	111	1.346	<1	303
	2.841	13	102	1.333	3	105
	2.485	20	200	1.299	3	313
	2.465	5	112	1.281	3	322
	2.340	1	201	1.242	<1	400
	2.118	5	211	1.233	1	224
	2.019	3	202	1.223	3	401
	1.929	5	113	1.210	3	205
	1.870	7	212	1.206	3	410
	1.757	<1	220	1.188	1	411
	1.730	1	004	1.183	1	323
	1.690	3	203			
	1.634	1	104			
	1.612	5	301			
	1.600	3	213			
	1.571	<1	310			
	1.567	<1	222			
	1.533	3	311			
	1.494	5	302			
	1.431	3	312			
	1.419	3	204			
	1.398	3	223			
	1.379	<1	320			

EK-3.(devam) X-ışını kırınım desenleri ve d_{hkl} değerlerinin tanımlanması

Çizelge 3.3.(devam) TiO_2 (anataz ve rutil) ve demir oksit bileşenlerine ait ASTM kartları

Pattern : 21-1272		Radiation = 1.540508		Quality : High	
TiO ₂					
Titanium Oxide Anatase, syn					

13-534 MAJOR CORRECTION					
d	2.69	1.69	2.51	3.66	$\alpha-Fe_2O_3$
I/I_1	100	60	50	25	IRON OXIDE (HEMATITE)
Rad. CoK α	λ 1.7902	Filter -	Dia. 114.6mm		
Cut off	I/I_1 MOLL RECORDING MICROPHOTOMETER				
Ref. ANAVINDAKSHAN AND ALI, COUNCIL OF SCI. AND INDUST. RES., CENTRAL FUEL RESEARCH INSTITUTE, BHAT, INDIA.					
Sys. RHOMBIC	S.G. $R3c$ (167)				
a_0 5.0340	b_0 13.752	a	c		
α	β	γ	δ	ϵ	
Ref. KARTALSKY ET AL., AUST. J. CHEM., 21 1061 (1968)					
ϵ 2.94	n 3.22	f γ			
2V	D 5.26	mp 1350-1360	Color DEEP-BROWN		
Ref. IBID., DANA'S SYSTEM OF MINERALOGY, 7TH Ed.					
d Å	I/I_1	hkl	d Å	I/I_1	hkl
3.66	25	012	1.102	14	226
2.69	100	104	1.076	2	042
2.51	50	110	1.055	18	211Q
2.285	2	006	1.042	2	1112
2.201	30	113	1.038	2	404
2.070	2	202	0.9990	10	232, 318
1.838	40	024	.9715	2	229
1.690	60	114	.9601	18	324
1.634	4	211	.9378	6	0114
1.596	16	018	.9312	12	140, 0213
1.484	35	214	.9314	6	413
1.452	35	300	.9204	6	048
1.349	4	208	.9080	25	131Q
1.310	20	101Q, 119			
1.258	8	220			
1.226	2	036			
1.213	4	223			
1.189	8	128			
1.162	10	021Q			
1.141	12	134			

EK-3.(devam) X-ışını kırınım desenleri ve d_{hkl} değerlerinin tanımlanması

Çizelge 3.3.(devam) TiO_2 (anataz ve rutil) ve demir oksit bileşenlerine ait ASTM kartları

19-629					Fe_2O_3			(Magnetite)		
d	2.53	1.49	2.97	4.85	Iron Oxide					
$1/d^2$	100	40	30	8						
Rad. $CoK\alpha_1$ 1.5405 Filter Ni Dia.					d Å	$1/d^2$	hkl	d Å	$1/d^2$	hkl
Cutoff $1/11$ Diffractometer					4.85	8	111	.8932	2	664
Ref. National Bureau of Standards, Monograph 25, Sec. 5					2.967	30	220	.8802	6	931
21 (1967)					2.532	100	311	.8569	8	931
S.G. $Fd\bar{3}m$ (227)					2.424	8	222	.8233	4	844
Sys. Cubic					2.099	20	400	.8117	6	1020
a 8.396 b 8.396 c 8.396					1.715	10	422	.8080	4	931
Ref. Ibid.					1.616	30	511			1022
Sign					1.485	40	440			
Color Black					1.419	2	531			
mp					1.328	4	620			
Ref. Ibid.					1.281	10	533			
Sample obtained from the Columbian Carbon Co., New York					1.266	4	622			
17, New York.					1.212	2	444			
Spectrographic analysis showed the following major					1.122	4	642			
impurities: 0.01 to 0.1% Co, 0.001 to 0.01% Ag, Al, Mg,					1.093	12	731			
Mn, Mo, Ni, Si, Ti and Zn.					1.050	6	800			
Pattern taken at 25°C.					0.9896	2	822			
					.9695	6	751			
					.9632	4	662			
					.9388	4	840			

EK-4. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Numunelerinin mikro-, mezo- ve toplam yüzey alan, gözenek hacim, ortalama gözenek çap değerleri sıvı azot sıcaklığında elde edilen azot adsorpsiyon/desorpsiyon verilerinin değerlendirilmesiyle belirlenmiştir. Yüzey alanı değerleri BET yöntemi, t metot ve BJH (adsorpsiyon) metodu ($0,35 < P/P_0$) ile belirlenmiştir. BET yönteminde tek nokta ($P/P_0=0,30$) ve çok nokta ($0,05 < P/P_0 < 0,30$) ile yüzey alanları belirlenirken, t-metot ile dış yüzey alanı ($0,35 < P/P_0 < 0,96$) ve mikrogözenek yüzey alanı ($0,35 < P/P_0 < 0,96$) belirlenmiştir. İzotermden faydalanarak mikro ($P/P_0=0,30$ 'daki sıvı hacmi), mezo ($P/P_0=0,96$ 'daki sıvı hacmi - mikro gözenek sıvı hacmi) ve toplam gözenek hacimleri ($P/P_0=0,99$ 'daki sıvı hacmi) bulunmuştur. Gözenek boyut dağılımları için BJH (desorpsiyon) metodu ile mezogözenek, HK metodu ile mikrogözenek çapları belirlenmiştir.

BET (Brunauer, Emmett and Teller) Metodu

Katıların yüzey alanının belirlenmesinde kullanılan yöntemlerden biri olan bu metodun fiziksel temeli katı yüzey üzerinde gaz adsorpsiyonuna dayanır.

Brunauer, Emet ve Teller tarafından geliştirilen izoterm çok tabakalı tutunma için BET denklemi olarak bilinir ve bu eşitlik 4.1'de verilmiştir (Lowell ve diğerleri, 2012: 145-148; Do, 1998:701-795; Rouquerol ve diğerleri, 1999).

$$\frac{1}{(m(P_0/P)-1)} = \frac{(C-1)P}{(m_m C)P_0} + \frac{1}{m_m C} \quad \text{Eş. 4.1}$$

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

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

m_m = tek sütun tutunma için gerekli gaz ağırlığı

P = gaz karışımında bulunan tutulan gazın kısmi basıncı

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

Çok nokta aralığı: 0,05-0,35

$1/(m(P_0/P)-1)$ 'a karşı P/P_0 grafiğe geçirilir.

$s = (C-1)/(m_m C)$

$i = 1/(m_m C)$

EK-4.(devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

$$m_m = 1/(s+i)$$

Eş. 4.2

$$s = \text{eğim}$$

$$i = \text{kayma}$$

Numunenin toplam yüzey alanı (St) ve yüzey alanı (S) ise denklem 4.2'den bulunan m_m değeri kullanılarak denklem 4.3 ve 4.4'de tanımlandığı gibi hesaplanır.

$$St = \frac{m_m NA_{cs}}{M_a}$$

Eş. 4.3

($St = m_m \times (3,483 \times 10^3)$, azot prob molekülü için denklem)

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

M_a = tutulan gazın molekül ağırlığı

m_m = tek sütun tutunma için gerekli gaz ağırlığı

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

$$S = St / \text{numune ağırlığı}$$

Eş. 4.4

Örnek hesaplama için Çizelge 4.1'de SSK₁₅₀ numunesine ait çok nokta BET yüzey alanı verileri verilmiştir. İzoterm verilerinden elde edilen grafik Şekil 4.1'de yer almaktadır.

Verilere göre;

$$P/P_0 = 0,066; V_{\text{gaz}} = 199,99 \text{ cm}^3/\text{g}$$

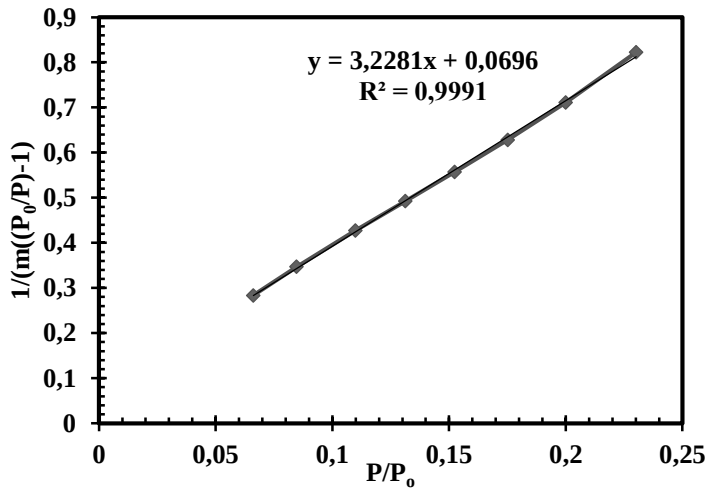
$$m = \frac{P_o V_{ads} M}{RT_a}$$

$$m = \frac{(1(\text{atm}) \times V_{ads} (\text{cm}^3 / \text{g}) \times 28(\text{g} / \text{mol}))}{82,1(\text{cm}^3 \text{atm} / \text{Kmol}) \times 273(\text{K})} = 1,249 \times 10^{-3} \times 199,99 = 0,250 \text{ g}$$

EK-4.(devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Çizelge 4.1. SSK₁₅₀ numunesine ait BET yüzey alanı verileri

P/P_0	Adsorplanan hacim (V_{gaz}) (cm^3/g)	$1/(m((P_0/P)-1))$
0,066	199,99	0,28
0,085	213,49	0,35
0,110	231,29	0,43
0,131	245,47	0,49
0,152	258,28	0,56
0,175	270,53	0,63
0,200	281,48	0,71
0,230	290,97	0,82

Şekil 4.1. SSK₁₅₀ numunesine ait $1/(m((P_0/P)-1))-(P/P_0)$ grafiği

$$\frac{1}{(m((P_0/P)-1))} = \frac{1}{(0,250((1/0,066)-1))} = 0,28$$

Eş. 4.2 ve Eş. 4.3’de yer alan formüller kullanılarak çok nokta BET yüzey alanı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$m_m = 1/(s+i) = 1/(3,228+0,069) = 0,303$$

$$St = (m_m \times (3,483 \times 10^3)) = 0,303 \times 3,483 \times 1000 = 1055,35 m^2 / g$$

EK-4.(devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

t-Metodu

Adsorbanların mikrogözenek hacmi t-metot yöntemi ile belirlenebilmektedir. Burada adsorbe edilen katmanın istatistiksel kalınlığı, adsorbe edilen katmanın bir fonksiyonu olup, de-Boer, Halsey ve Carbon Black gibi çeşitli denklemler ile tahmin edilebilmektedir. Halsey, de Boer ve arkadaşları t-eğrisi yöntemini geliştirmişlerdir. Yöntem Frenkel-Halsey-Hill tarafından tanıtilen temele dayanır; bu, adsorbe edilen katmanın (Å) veya çoklu katman kalınlığının genişliği olan t 'nin hesaplanmasının mümkün olduğunu belirtmektedir. Bu yöntem, adsorbe edilmiş fazı, katı yüzey üzerinde sıvı yapıştırılmış bir film olarak ele alır. Bu model çok katmanlı bir adsorpsiyon (N_m tek katmanlı kapasite) için geçerlidir.

Bu kalınlık, mikro gözeneklere veya mezo-gözlere sahip olmayan bir adsorban için bir adsorpsiyon izotermine normalleştirilmesinden sonra değerlendirilebilir. Çok katmanlı kalınlık, t , aşağıdaki ilişkiyle hesaplanabilir:

$$t = \frac{n_a}{N_m} d_0 \quad \text{Eş. 4.5}$$

d_0 , tek tabakanın etkili kalınlığıdır. Şimdi, daha önce yapıldığı gibi, yüzey sıvı filminin eşit genişlik olarak kabul edildiğini varsayarak, t ve yoğun sıvı adsorbatıyla aynı yoğunlukta, ρ_L 'ye eşittir:

$$d_0 = \frac{M}{\sigma N_A \rho_L} \quad \text{Eş. 4.6}$$

N_A , Avogadro sayısı ve σ ise kesit alanıdır. Örneğin, 77 K'de N_2 için $\sigma(N_2) = 0,162 \text{ nm}^2$, $M(N_2) = 28,1 \text{ g/mol}$ ve $\rho_L(N_2) = 0,809 \text{ g/cm}^3$ alınarak $d_0 = 0,354 \text{ nm}$ elde edilir.

Lippens ve de Boer, deneysel olarak, farklı gözenekli oksitlerin 77 K'de azotun t 'ye karşı ölçülmesiyle, elde edilen t-eğrisinin benzerliğinden dolayı bir "evrensel çok katmanlı kalınlık eğrisinin" varlığını göstermişlerdir. Pratikte, "evrensel çok katmanlı kalınlık eğrisi" şu anda kabul edilmemektedir. Tersine, örneğin, t ve x^{-1} arasındaki aşağıdaki ilişkiler t-eğrisini oluşturmak için kullanılır:

EK-4.(devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

$$x = \frac{P}{P_0} \quad \text{Eş. 4.7}$$

$$t = 3,54 \left(\frac{5}{2,303 \log\left(\frac{P_0}{P}\right)} \right)^{1/3} \quad \text{Eş. 4.8}$$

Halsey denklemi, 77 K'de N₂ için geçerlidir; ya da de Boer tarafından kullanılan denklem:

$$t = \left(\frac{13,99}{\log\left(\frac{P_0}{P}\right) + 0,034} \right)^{1/2} \quad \text{Eş. 4.9}$$

Veya daha genel anlamda, denklem:

$$t = a \left(\frac{1}{\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)} \right)^{1/b} \quad \text{Eş. 4.10}$$

Diğer adsorbe durumdaki maddeler ve/veya sıcaklıklar için geçerli olup, bu değerler, 77 K'de N₂ için a = 6,053 ve b = 3'tür. Tüm denklemlerde P, denge adsorpsiyon basıncıdır ve P₀, adsorpsiyon deneyinin T sıcaklığında adsorbe edilebilir maddenin buhar basıncıdır.

t-eğri yönteminin yardımıyla mikro gözenekli hacmi, ikincil gözenekli alan ve dış alanın hesaplanmasının gerçekleştirilmesi için, n_a karşı t'nin çizilmesi gereklidir. Mikro gözenekli hacim olan W ve dış yüzey alanı olan S'yi hesaplama yöntemi, t-eğrisi yönteminin uygulanmasını takip eder. Doğrusal bir eğriye uymayan noktaların ortadan kaldırılmasından sonra, aşağıdaki doğrusal denklem yardımıyla lineer regresyon gerçekleştirilir.

$$y = n_a = Rt + N_a = mx + b$$

Kayma, $b = N_A$ ve eğim, $m = R$, hesaplanır. Kayma, mikro gözenekli hacmi (W^{MP}) ile ilişkilidir. Daha sonra, Gurvich kuralını aşağıdaki ilişkiyle uygularsak:

$$W^{MP} = N_a V_L$$

Burada V_L , adsorpsiyon deneyinin T sıcaklığındaki sıvı fazda adsorbe edilebilir maddenin molar hacmidir ve mikro gözenek hacmi hesaplanır.

EK-4.(devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri

Dış yüzey alanı ise;

$$S = RV_L$$

$$n_a V_L = RV_L t + N_a V_L.$$

$$RV_L t = St$$

Bu terim, dış yüzeydeki adsorpsiyonun tüm adsorbe edilmiş fazın hacmine olan katkısına eşittir.

Gözenek şeklini belirleyebilmek için, adsorbsiyon ve desorbsiyon izotermlerinin oluşturduğu histeresis diagramını incelemek gerekmektedir. Adsorbsiyon düz bir yüzeyde olursa, adsorblanmış, tabakanın kalınlığı kısmi basıncın fonksiyonudur. t-grafiğinin kullanımıyla ilgili örnek aşağıda verilmiştir (Rouquerol ve diğerleri, 1999).

Çizelge 4.2. SSK₁₅₀ numunesine ait de Boer denklemi ile belirlenmiş t-metot verileri

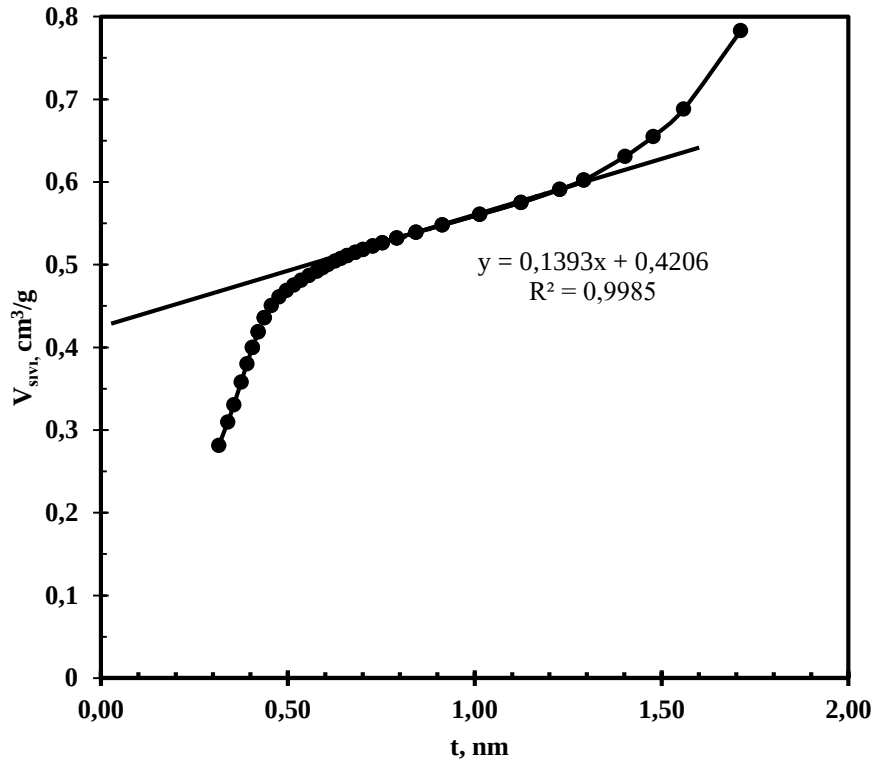
P/P ₀	t, nm	V _{gaz} , cm ³ /g	V _{sıvı} , cm ³ /g	P/P ₀	t, nm	V _{gaz} , cm ³ /g	V _{sıvı} , cm ³ /g
0,042	0,315	181,706	0,281	0,495	0,642	327,772	0,507
0,066	0,340	199,99	0,310	0,515	0,659	329,934	0,511
0,085	0,356	213,494	0,331	0,539	0,681	332,415	0,515
0,110	0,375	231,288	0,358	0,561	0,701	334,688	0,518
0,131	0,391	245,467	0,380	0,588	0,727	337,579	0,523
0,152	0,406	258,279	0,400	0,613	0,753	340,104	0,527
0,175	0,421	270,533	0,419	0,647	0,791	343,78	0,532
0,200	0,437	281,479	0,436	0,688	0,843	348,197	0,539
0,230	0,456	290,966	0,450	0,735	0,914	353,952	0,548
0,261	0,476	297,722	0,461	0,790	1,013	362,246	0,561
0,292	0,496	302,786	0,469	0,838	1,124	371,53	0,575
0,322	0,516	307,039	0,475	0,873	1,227	381,718	0,591
0,352	0,536	310,869	0,481	0,892	1,292	388,994	0,602
0,382	0,557	314,478	0,487	0,918	1,402	407,602	0,631
0,412	0,578	317,819	0,492	0,933	1,477	423,169	0,655
0,432	0,593	320,459	0,496	0,947	1,559	444,528	0,688
0,452	0,608	323,127	0,500	0,969	1,712	505,778	0,783
0,476	0,627	325,777	0,504				

“de Boer” denklemi (Eş. 4.9) kullanılarak tabaka kalınlıkları hesaplanmış (Çizelge 4.2) ve bu hesaplama ait bir örnek P/P₀’ın 0,969 olduğu nokta için (adsorplanan sıvı hacmi 0,783 cm³/g) yapılmış ve aşağıda verilmiştir.

$$t = \left[\frac{13,99}{\log(P_0 / P) + 0,034} \right]^{1/2} = \left[\frac{13,99}{\log(1 / 0,969) + 0,034} \right]^{1/2} = 17,13 \text{ Å} = 1.713 \text{ nm}$$

EK-4.(devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Şekil 4.2’de ise SSK₁₅₀ numunesine ait V-t grafiği çizilmiş ve eğim ve kesme noktaları denklemlerle verilmiştir. Bu doğrunun eğiminden dış yüzey alanı hesaplanırken, eğim değerinden mikrogözenek hacmi belirlenmektedir.



Şekil 4.2. SSK₁₅₀ numunesine ait V-t grafiği

Bu grafiğin eğiminden dış yüzey alan 139 m²/g (birim düzeltmek için eğim değeri 10³ ile çarpılır) olarak bulunurken, grafiğin eğimi (0,420 cm³ sıvı/g) mikrogözenek hacmini vermektedir.

BJH (Barrett-Joyner-Halenda) metodu

Sıvı azot kalınlığı (t) de Bore yaklaşımı (Eş. 4.9) ile Kelvin yarıçapı (Eş 4.11) kullanılarak 0,05 < P/P₀ < 0,96 aralığında yarıçapı (r_p = t + r_k) hesaplanmıştır (Lowell ve diğerleri, 2012: 145-148).

EK-4.(devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

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

$$\ln \frac{P}{P_o} = \frac{(-2\gamma V_m \cos \theta)}{RT r_k}$$

Eş. 4.11

P= kanal ya da gözenek içinde adsorplanan gaz ile denge halindeki doymuş buhar basıncı

P_o= adsorplanan gazın doymuş buhar basıncı

R= gaz sabiti, 8,314x10⁷ erg/(°Cmol)

r_k= kanal ya da gözenegin Kelvin yarıçapı

t= adsorplanmış tabaka kalınlığı

T= sıvı azot sıcaklığı, (77 K)

V_m= sıvı azotun molar hacmi, 34,7 cm³

γ= kaynama noktasındaki yüzey gerilimi; 8,85 erg/cm², -195,8°C

θ= azotun değme açısı, genellikle 0° olarak alınır, cos0°=1

Kelvin denklemi kelvin yarıçapını verecek şekilde düzenlenirse (Lowell ve diğerleri, 2012: 145-148);

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

Eş. 4.12

r_k kısmi basınçtaki P/P₀ değeri, yoğunlaşmanın olduğu kanal yarıçapını göstermektedir. Bu yarıçap gerçek gözenek yarıçapı olmamakla birlikte, gözenekte yoğunlaşma olmadan önce gözenek duvarlarında adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Başka bir deyişle, desorpsiyon süresince, buharlaşma başladığında gözenek duvarı üzerinde adsorplanmış tabaka bulunur.

Gözenek yarıçapı r_p;

$$r_p = r_k + t$$

Eş. 4.13

r_p= gerçek gözenek yarıçapı, Å

r_k= Kelvin yarıçapı, Å

EK-4.(devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Horváth-Kawazoe (HK) metodu

Horváth-Kawazoe (HK) yöntemi, mikro gözenekli karbonlardaki grafit ara gözeneklerinin gözenek büyüklüğünün 77 K'da N₂ adsorpsiyon ölçümleri kullanılarak belirlenmesi için geliştirilmiştir (Horváth ve Kawazoe, 1983). Yöntem, belirli bir genişliğe sahip gözeneklerin, adsorbe moleküller ve gözenek duvarı (Everett ve Powl, 1976) arasındaki etkileşimi tanımlamak için bir 10⁻⁴ potansiyelinin kullanılmasıyla belirlenen belirli bir nispi basınca dolduracağını varsayar.

Horvath ve Kawazoe, mikro gözenekli materyallerde nitrojen adsorpsiyon izotermlerinden etkili gözenek boyut dağılımlarının hesaplanması için yarı-empirik, analitik bir yöntem belirlemişlerdir. HK yaklaşımı, boş bir gözeneğe doldurulmuş bir akışkanın temel istatistiksel analizine dayanmaktadır.

Silindirik gözenek geometrisi için HK yönteminin bir uzantısı Saito ve Foley tarafından ve küresel bir gözenek modeli ise Cheng ve Yang tarafından yapılmıştır. Küresel gözenek modeli, boşluk tipi zeolitler için daha uygunken, silindirik gözenek modeli ise silindirik gözenekler sergileyen kanal tipi zeolitler için gerekçelendirilmiştir.

HK yöntemi, Everett ve Powl'nin çalışmalarına dayanmaktadır. İki grafitli karbon katman düzlemi arasındaki bir gözenekte absorbe olan gaz atomları için potansiyel enerji profillerini hesaplamışlardır. İki tabakanın çekirdeği arasındaki ayrımı ℓ 'dir. Adsorplanmış akışkan, adsorban-adsorbat etkileşimlerinin karakteristiği olan bir ortalama potansiyel alandan etkilenmiş bir yığın akışkan olarak kabul edilir.

Ortalama alan terimi, güçlü bir uzamsal bağımlılık sergileyebilen bir adsorbat molekül ve adsorban arasındaki potansiyel etkileşimlerin, ortalama, tekdüze bir potansiyel alanla değiştirildiğini gösterir. Horvath ve Kawazoe termodinamik tartışmaları (bu ortalama potansiyel adsorpsiyonun serbest enerji değişimi ile ilgili) kullanarak buldular, doldurma basıncı ve etkili gözenek genişliği arasında bir ilişki verimi $d_p = \ell - d_a$, d_a ise bir adsorban molekülün çapıdır.

EK-4.(devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{N_A}{RT} \times \frac{N_s A_s + N_a A_a}{\sigma^4 (l - 2d_0)} \times \left[\frac{\sigma^4}{3(l - d_0)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(l - d_0)^9} - \frac{\sigma^4}{3(d_0)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9(d_0)^9} \right] \quad \text{Eş. 4.14}$$

d_0 , σ , A_s ve A_a parametreleri aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanabilir:

$$d_0 = \frac{d_a + d_s}{2} \quad \text{Eş. 4.15}$$

$$\sigma = \left(\frac{2}{5}\right)^{1/6} \times d_0 \quad \text{Eş. 4.16}$$

$$A_s = \frac{6m_e c^2 \alpha_s \alpha_a}{\frac{\alpha_s}{\chi_s} + \frac{\alpha_a}{\chi_a}} \quad \text{Eş. 4.17}$$

$$A_a = \frac{3}{2} m_e c^2 \alpha_a \chi_a \quad \text{Eş. 4.18}$$

A_a = Kirkwood-Mueller adsorbe edici (adsorptive) sabiti

A_s = Kirkwood-Mueller adsorban sabiti

$d_0 = (d_s + d_a)/2$: adsorban ve adsorbe edici molekülleri arasındaki mesafe

d_a = bir adsorbe edici molekül mesafesi

N_a = adsorban birim alanına (m^2) karşı atomların sayısı

N_A = adsorban birim alanına (m^2) karşı adsorbe edici moleküllerinin sayısı

m = elektronun kütlesi

c = ışık hızı

α_s = adsorbanın polarizitesi

α_a = adsorbe edilmiş maddenin polarizitesi

σ = Sıfır etkileşim enerjisinde iki molekül arasındaki mesafe

χ_s = Adsorbanın manyetik etkilenebilirliği

χ_a = Adsorbe edicinin manyetik etkilenebilirliği

Denklemlere göre, belirli bir boyut ve şekildeki mikro gözeneklerin doldurulması, karakteristik bir nispi basınçta gerçekleşir. Bu karakteristik basınç, adsorban-adsorbe edicinin etkileşim enerjisi ile doğrudan ilgilidir.

EK-4.(devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Saito ve Foley, zeolitlerde 87 K'de argon adsorpsiyon izotermiinden etkili gözenek boyut dağılımlarının hesaplanması için HK yöntemini genişletmiştir.

Silindirik gözenek geometrisi yerine Everett ve Powl potansiyel denklemleri üzerine, Horvath ve Kawazoe'nin yaptığı gibi metotlarını temellendirdiler. HK türevinin mantığını takiben, Saito ve Foley, mikro gözenek dolum basıncını etkili gözenek yarıçapına bağlayan benzer bir denklem çıkardı.

EK-5. XPS Yöntemi

X-ışını fotoelektron spektroskopisinde numune içeriğindeki metallerin (Fe ve Ti) orbitallere bağlanma enerjilerinin değerlendirilmesinde referans olarak alınan verilere Çizelge 5.1’de (Grosvenor ve diğerleri, 2004; Biesinger ve diğerleri, 2010; Korotin ve diğerleri, 2012) yer verilmektedir.

Çizelge 5.1. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisinde metallerin orbitallere bağlanma enerjileri (Referans)

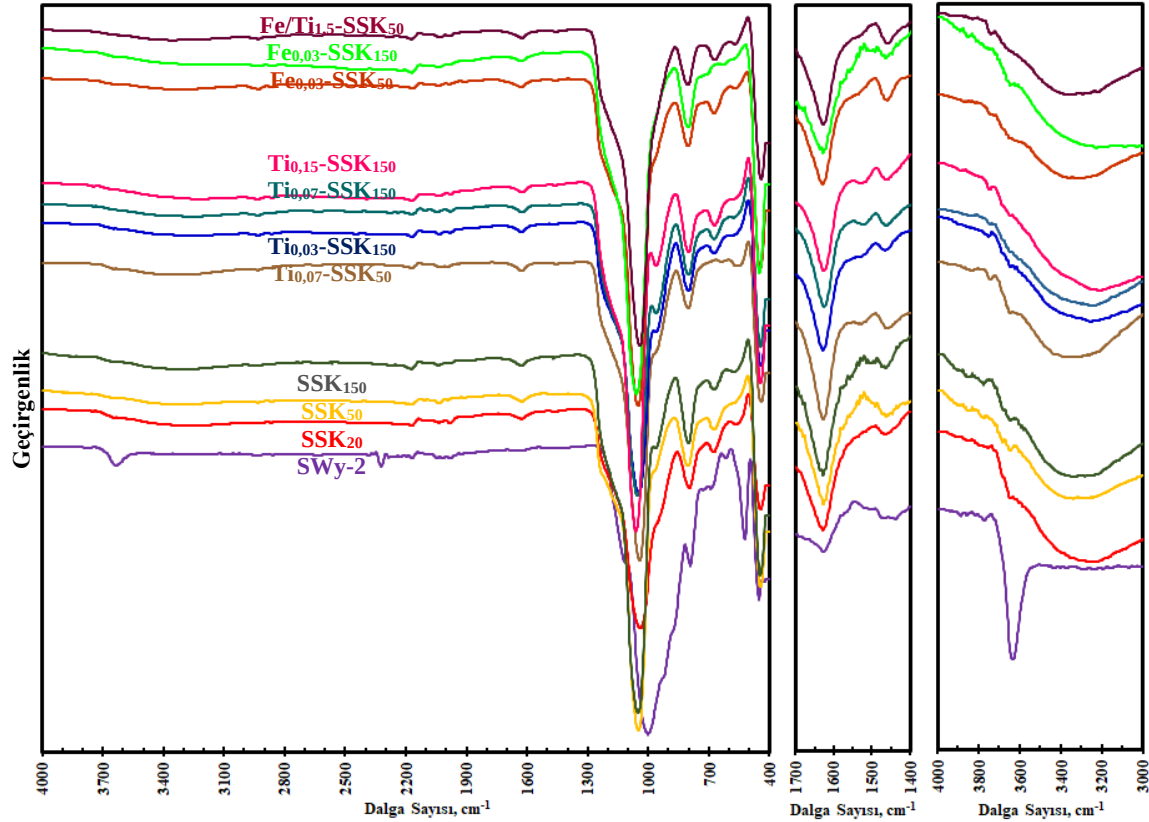
Orbital	Fe Bağlanma Enerjisi, eV	Ti Bağlanma Enerjisi, eV
2s	850,8	560,2
2p _{1/2}	726,9	464,2
2p _{3/2}	712,9	458,2
3s	92,9	57,2
3p	55	38,2
LMM	789,9	1066,2
LMM1	821,9	1097,2
LMM2	897,9	-

EK-6 ATR Ünitesi ile Gerçekleştirilen FTIR Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen örneklerinde Si/kil oranlarının yüksek olması Si bağlarında değişimin incelenmesi gereksinimini doğurmuştur. DRIFT hücresi kullanımı ile yapılan çekimlerde KBr seyrelmesi (numune/kil = $\sim 1/100$) geçirgenliği etkilemektedir. Silika bağlarının sağlıklı değerlendirilmesi için ATR (Attenuated Total Reflectance) ünitesi kullanılarak FTIR analiziyle de değerlendirilmiştir. ATR ünitesi, numunelerin doğal hallerinin de analiz edilebilmesi, çok katmanlı, düzensiz şekilli ve sert katıların bile analiz edilebilmesine olanak sağlamaktadır.

SWy-2 kil minerali ile sentezlenen SSK ve M-SSK yapıların FTIR analizi

SSK ve Ti-SSK, Fe-SSK örneklerinin ATR ünitesi ile elde edilen FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 6.1’de verilirken, piridin adsorpsiyon/desorpsiyon spektrumları ise Şekil 6.2’de verilmiştir.



Şekil 6.1. SWy-2 kil minerali ile sentezlenen SSK ve M-SSK numunelerinin FTIR spektrumları

EK-6.(devam) ATR Ünitesi ile Gerçekleştirilen FTIR Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

SSK ve M-SSK numunelerine ait spektrumda (Şekil 6.1) en belirgin gözlenen pik Si-O gerilimini temsil eden $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındadır. Silika kaynağının miktarına bağlı olarak SSK numunelerinde bu pik şiddetinde artış gözlenmiştir. Si-O gerilimine ilave Ti-O gerilim bandının da aynı dalga sayısı aralığında olması titanyum yükleme miktarı azaldıkça şiddetini azalttığı ve Fe-O bağının da titanyum gibi aynı şekilde etki gösterdiği görülmüştür. Kilin yapısında bulunan $400-500\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında Si-O-Si (tetrahedral ve amorf) deformasyonunu gösteren pik, silika kaynağı en fazla eklenen SSK₁₅₀ numunesinde şiddetini daha çok arttırmıştır. Kile göre diğer numunelerde de bu pikte aşağı uzama meydana gelmiştir. Aynı dalga sayısı aralığında Ti-O gerilim piki de etkisini gösterdiğinden dolayı Ti_{0,15}-SSK₁₅₀ (en fazla titanyum yüklenen) numunesinde de pik şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Demir yüklemeli SSK örneklerinde ise bu bandın silika kaynağının en çok kullanıldığı Fe_{0,03}-SSK₁₅₀ numunesinde en şiddetli olduğu görülmektedir. Fe-Ti katalizöründe pik şiddeti ise titanyum yüklemeli numuneye benzer şiddettedir. $530-580\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki Al-O-Si deformasyonu destek SSK yapılarında (520 cm^{-1}) yok denecek kadar azalma göstermiştir. En şiddetli pik Ti_{0,07}-SSK₅₀ örneğinde (567 cm^{-1}) gözlenmiş olup titanyum miktarı arttıkça pik şiddetinde azalma meydana gelmiştir. $600-700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında Si-O-Ti geriliminde de titanyum miktarının artışı ile pik şiddetinde artış gözlenmiştir. Kilin yapısında bulunan kristobalitten kaynaklanan Si-O gerilimi ilave edilen silika kaynağının da etkisiyle 796 cm^{-1} dalga sayısındaki piki daha belirgin hale getirmiştir. Silika miktarına bağlı olarak (arttıkça artan) titanyum ve demir yüklemeli numunelerde de artma azalma gözlenmiştir. $900-1000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında Si-O-Ti bandı titanyum yükleme miktarı arttıkça pik şiddetinde artış göstermiştir.

1627 cm^{-1} dalga sayısında çok belirgin olmasa da adsorbe edilmiş moleküler suyun O-H bükülme titreşimi kendini bütün numunelerde gösterirken, SSK numunelerinde silika miktarının artması ile pik şiddetinin arttığı görülmüştür. Titanyum yüklemesinden ziyade silika miktarının az olması Ti-SSK numunelerinde pik şiddetinde artış sağlamış olup aynı etki Fe-SSK numunelerinde de görülmüştür. Fe-Ti katalizöründe ise yapının demir yüklemeli numunelerden daha şiddetli ve titanyum yüklemeli numunelere daha benzer pik şiddeti gösterdiği görülmüştür.

EK-6.(devam) ATR Ünitesi ile Gerçekleştirilen FTIR Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Aynı zamanda $3200-3400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında da gerilme titreşimi görülürken, yüzeyde bulunan silanol grupları (Si-OH) arasındaki etkileşimden kaynaklanan hidrojen bağları mevcuttur. H bağlı OH bandı belirgin bir omuz göstermekte ve adsorbe edilmiş suyun varlığı desteklenmektedir. Silika ve metal yükleme miktarları arttıkça pikin yayvanlaştığı görülmektedir. $3500-3700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında yüzeyde bulunan silanol grupları (Si-OH) arasındaki etkileşimden kaynaklanan yapısal OH gerilim titreşimi bulunmaktadır (Silverstein ve diğerleri, 1981: 72-127; Korucu, 2017). Kil mineralinde 3635 cm^{-1} dalga sayısında belirgin gözlenen bu pikin şiddeti SSK numunelerde nispeten varlığını gösterse de metal ilavelerinde neredeyse yok olduğu görülmüştür.

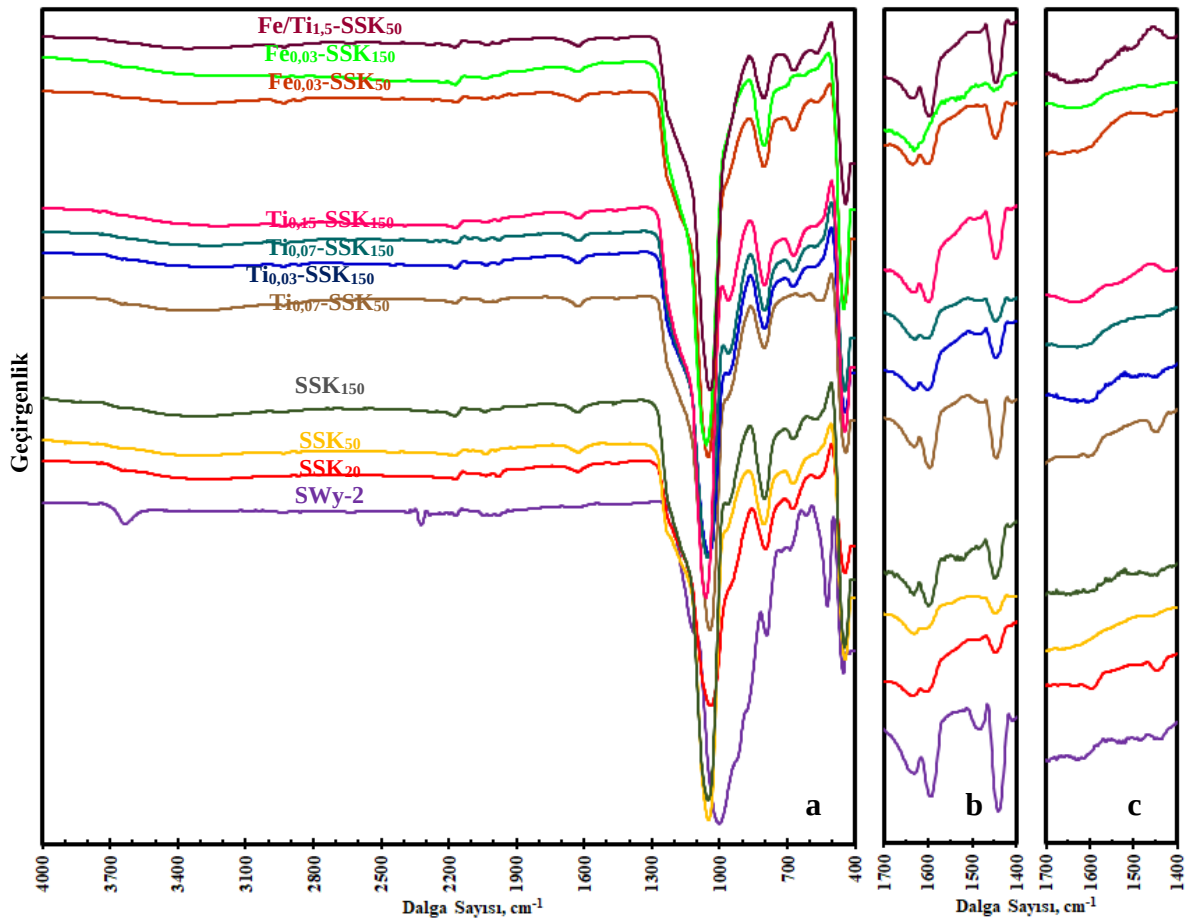
SWy-2 kil minerali ile sentezlenen SSK ve M-SSK yapıların ATR Ünitesi ile Çekilen Piridin adsorpsiyon/desorpsiyon Spektrumları

Sentezlenen örneklerin yüzey asitlikleri piridinadsorpsiyonu ve oda ile $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında desorpsiyonu sonrası $1400-1700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki FTIR spektrumları ATR hücresi kullanılarak da yürütülmüştür (Şekil 6.2). Literatürde $1595\text{ cm}^{-1} - 1640\text{ cm}^{-1}$ Bronsted, 1444 cm^{-1} de Lewis asit ve 1491 cm^{-1} de hem Lewis hem de Lewis ve Bronsted asitlerinden kaynaklanan piridin pikleri görüldüğü belirtilmektedir (Eren ve diğerleri, 2010; Balcı ve Tecimer, 2015, Kooli ve diğerleri, 2016).

Oda sıcaklığında piridinsorpsiyonu sonrasında bütün pik şiddetlerinde kil mineraline göre belirgin azalma gözlenmiştir. Metal yüklemesiyle metal oksit yapıların oluşumu ile Lewis asitliğinde (1444 cm^{-1}) SWy-2 kiline göre artış gözlenmezken SSK yapısına göre nispeten azda olsa artış görülmektedir. Ti-SSK katalizörlerinin piridinsorpsiyonu ile her iki asit piklerinin belirgin gözlenmesi beklenmektedir (Kooli ve diğerleri, 2001; Akçay, 2004). 1444 cm^{-1} Lewis asitliği yüksek pik şiddeti ile $\text{Ti}_{0,07}\text{-SSK}_{50}$ numunesinde gözlenmiştir. Demir yüklemeli katalizörde ise silika miktarının artışı ile pik şiddetinde azalma görülmektedir. Fe-Ti katalizörü ise titanyum yüklemeli numunelere daha yakın sonuç vermiştir. 1491 cm^{-1} de Bronsted+Lewis asitliğinin yanında Lewis asit bölgesinin de temsil eden piklerde, kil mineraline göre bütün numunelerde pik neredeyse kaybolmuştur.

EK-6.(devam) ATR Ünitesi ile Gerçekleştirilen FTIR Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Bronsted asit sitelerine ait 1595 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen pikler, oda sıcaklığında 1444 cm^{-1} Lewis asitliği pikleri ile aynı etkiyi göstermiştir. İkinci Bronsted asit piki olan 1631 cm^{-1} dalga sayısında kil mineraline göre azalma gösterirken, nispeten düşük de olsa SSK örneklerine göre silika miktarı arttıkça pik şiddetinde artışa neden olmuştur.



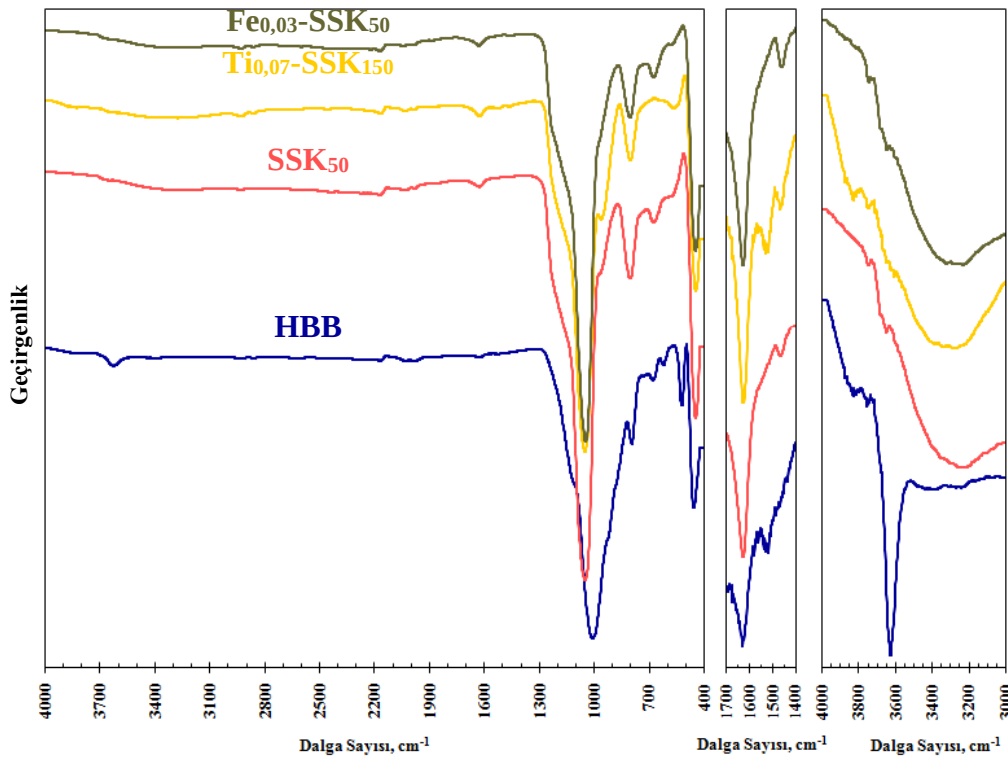
Şekil 6.2. (a) SWy-2 kil minerali ile sentezlenen SSK ve M-SSK numunelerine ait FTIR spektrumları ve $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında piridin adsorpsiyonu/desorpsiyonu spektrumları, (b) Oda sıcaklığında piridin adsorpsiyonu, (c) 150°C piridin desorpsiyonu

HBB kili ile sentezlenen SSK ve M-SSK yapıların FTIR analizi

HBB destek kil minerali ile sentezlenen SSK₅₀, Ti_{0,07}-SSK₁₅₀ ve Fe_{0,03}-SSK₅₀ numunelerinin ATR ünitesi ile FTIR spektrumları değerlendirilmiştir (Şekil 6.3 ve 6.4).

EK-6.(devam) ATR Ünitesi ile Gerçekleştirilen FTIR Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Elde edilen spektrumlara göre Si-O gerilimi HBB kilinde 1050 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiş olup en yüksek pik şiddeti SSK ve Fe-SSK örneklerinde gözlenirken Ti-SSK örneğinde nispeten daha azdır. Si-O-Si deformasyonuna ait $400\text{-}470\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında en şiddetli pik SSK₅₀ numunesinde gözlenmiş olup demir ve titanyum yüklemeli katalizörlerde de kile göre belirgin artış mevcuttur. $530\text{-}580\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki Al-O-Si deformasyonu destek SSK yapısında (520 cm^{-1}) pik şiddetinde belirgin azalma gösterirken, Ti yüklemesinde ise pik şiddetinde azda olsa artış görülmektedir. $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında Si-O-Ti gerilimi titanyum yüklemeli örnekte pik şiddetini arttırmak yerine neredeyse yok olmuştur. Yapıda ortak olarak yer alan $800\text{-}810\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında amorf yapıya ait Si-O gerilim bandı SSK numunesinde şiddetini arttırırken demir ve titanyum yüklemeli numunelerde SSK yapısına göre azda olsa azalma göstermiştir. Aynı dalga sayısında yer alan Si-O-Fe gerilimi silisyumun bağ kuvvetini azalttığından SSK numunesine göre daha düşük pik şiddeti vermiştir.



Şekil 6.3. HBB kili ile sentezlenen SSK ve M-SSK numunelerinin FTIR spektrumları

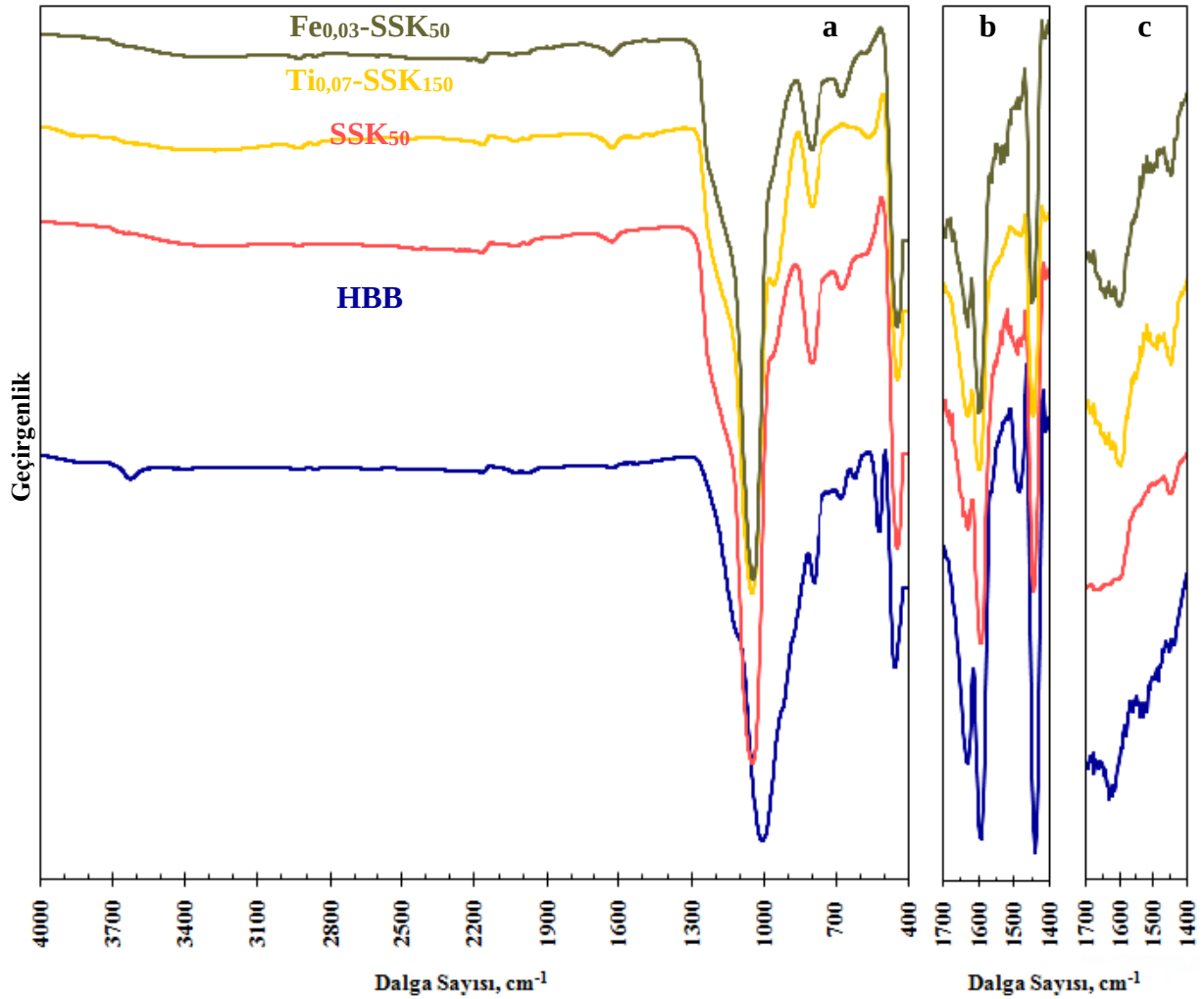
EK-6.(devam) ATR Ünitesi ile Çekilen FTIR Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Adsorbe edilmiş moleküler suyun O-H bükülme titreşimi 1637 cm^{-1} dalga sayısında numunelerde çok belirgin artarken, en şiddetli pik ise titanyum yüklemeli katalizörde gözlenmiştir. $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında da adsorbe edilmiş suyun varlığından kaynaklanan geniş bant (O-H gerilme) kil minerali ile SSK₅₀ numunesinde benzer şiddette görülmektedir. H bağlı OH bandından kaynaklanan (Simetrik OH gerilimi) 3417 cm^{-1} 'deki omuz, kil mineraline göre silika ilavesi ile belirgin bir şekilde aşağıya doğru çekilmiştir. Demir ve titanyum yüklemeli SSK katalizörleri de SSK numunesine göre pik şiddetinde azalma göstermiştir. 1480 cm^{-1} dalga sayısındaki C-H bükülme titreşimi kil mineralinde çok belirgin gözlenmezken, SSK örneklerinde varlığını göstermiştir. En şiddetli ise Fe-SSK örneğindedir.

HBB kili ile sentezlenen SSK ve M-SSK yapıların ATR Ünitesi ile Çekilen Piridin adsorpsiyon/desorpsiyon Spektrumları

HBB kili ile sentezlenen örneklerin yüzey asitliğini belirlemek için piridin adsorpsiyonu ile oda ve $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta desorpsiyonu sonrası $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki FTIR spektrumları Şekil 6.4'te verilmiştir.

EK-6.(devam) ATR Ünitesi ile Çekilen FTIR Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi



Şekil 6.4. (a) HBB kili ile sentezlenen SSK ve M-SSK numunelerine ait FTIR spektrumları ve 1400-1700 cm^{-1} dalga sayısı aralığında piridinadsorpsiyonu/desorpsiyonu spektrumları, (b) Oda sıcaklığında piridinadsorpsiyonu, (c) 150°C piridin desorpsiyonu

Oda sıcaklığında piridin sorpsiyonu sonrası SSK yapısında tüm asit pikleri HBB kiline göre belirgin azalma sergilemiştir. 1444 cm^{-1} dalga sayısında Lewis asiditesi en fazla Ti-SSK örneğinde azalma göstermiştir. 1491 cm^{-1} de Bronsted+Lewis asitliğinin yanında Lewis asit bölgesinini de temsil eden piklerde, HBB kiline göre SSK yapılarında belirgin pik şiddetlerinde azalma göstermiş, Fe-SSK örneğinde neredeyse yok olmuştur. 150 °C desorpsiyon sonrası Lewis (1444 cm^{-1}) pikinde destek kil mineralinde neredeyse yok olurken, numunelerde pik şiddetleri azalma göstermiştir. Lewis+Bronsted (1491 cm^{-1}) piki kil mineralinde yine gözlenmezken, numunelerde az da olsa pik görülmüştür.

EK-6.(devam) ATR Ünitesi ile Çekilen FTIR Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Oda sıcaklığında 1595 cm^{-1} dalga sayısındaki Bronsted asit piki kile göre numunelerde belirgin azalma göstermiştir. 1630 cm^{-1} 'de gözlenen ikinci pikin ise diğer bronsted asit piki ile aynı etkiyi göstermiştir. $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ desorpsiyon sonrasında ise 1595 cm^{-1} dalga sayısında SSK örneklerinde gözlenirken, 1630 cm^{-1} dalga sayısında numunelerde piklerin neredeyse yok olduğu görülmüştür.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı :YETER DİNÇER, Burcu
 Uyuğu :T.C.
 Doğum tarihi ve yeri :06.11.1991, Ankara
 Medeni hali :Evli
 Telefon :0 (507) 442 74 78
 e-mail :yeter.burcuu@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Anadolu Üniversitesi / İşletme	2018
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2014
Lise	Ayrancı Anadolu Lisesi	2009

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2017-2018	Sasan Sağlık Malzemeleri Üretim ve Pazarlama A.Ş.	Kalite Mühendisi
2015-2016	Derviş Deterjan Kimya San. Ve Tic. Ltd. Şti.	Kalite Kontrol Müh.

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Yeter, B., Balcı, S., Tomul, F. (2016). *New generation mesoporous silica pillared clay support and titanium incorporated silica pillared catalyst synthesis*, BIT's 6th Annual World Congress of Nano Science & Technology Singapore, Singapore, 563.

Yeter, B., Balcı, S., Tomul, F., Turgut Başoğlu, F. (2016). *Mezo gözenekli Silika Sütunlu Kil Yeni Nesil Katalizör Sentezi*, 12.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İzmir, Türkiye, 258, 334.

Yeter, B., Balcı, S., Tomul, F. (2017). *Mezo Gözenekli Silika Sütunlu Kil Yeni Nesil Katalizör Sentezi Ve Karakterizasyonu*, 17. Ulusal Kil Sempozyumu, Muğla, Türkiye, 206-209.

Yeter, B., Balcı, S. (2018). Mezo Gözenekli Metal-Silika Sütunlu Kil Katalizör Sentezinde Silika/Kil Oranının Etkisi, International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences, Özet Kitabı, Ankara, Türkiye, 1053.

Dinçer Yeter, B., Balci, S. (2018). In-situ Mesoporous Silica Pillared Clay Synthesis and Effect of Titanium and Iron Incorporation to Structural Properties, 9th Eastern Mediterranean Chemical Engineering Conference, Middle East Technical University, Ankara, Turkey.



GAZİ GELECEKTİR..