

**T.C.
MUĞLA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**METAL KOMBİNASYONLARIYLA DOPLU MULTİOKSİT
NANOKOMPOZİT KİL KATALİZ SİSTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ:
HAZIRLAMA PARAMETRELERİ VE KARAKTERİZASYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İLYAS DEVECİ

**EYLÜL 2008
MUĞLA**

**T.C.
MUĞLA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**METAL KOMBİNASYONLARIYLA DOPLU MULTİOKSİT
NANOKOMPOZİT KİL KATALİZ SİSTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ:
HAZIRLAMA PARAMETRELERİ VE KARAKTERİZASYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**




YÜKSEK LİSANS TEZİ

İlyas DEVECİ

MUĞLA 2008

T.C.
MUGLA ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

Prof. Dr. Nurgün BEŞÜN danışmanlığında İlyas DEVECİ tarafından hazırlanan “METAL KOMBİNASYONLARIYLA DOPLU MULTİOKSİT NANOKOMPOZİT KİL KATALİZ SİSTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ: HAZIRLAMA PARAMETRELERİ VE KARAKTERİZASYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tez, 20/ 08/ 2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından KİMYA Anabilim Dalı’nda yüksek lisans tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Başkan	Prof. Dr. Nurgün Beşün	İmza :	
Üye	: Prof. Dr. Gül Arıye Ayar	İmza :	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Özgür Alpoğuz	İmza :	
Üye	:	İmza :	
Üye	:	İmza :	

ÖNSÖZ

Bu çalışmamı gerçekleştirmemde büyük emeği bulunan, tez konusunun seçimi, hazırlanması ve araştırmaların yürütülmesinde her türlü bilgi ve önerileriyle bana yön veren değerli hocam Prof. Dr. Nurgün BEŞÜN'e saygı ve şükranlarımı sunar, teşekkürü bir borç bilirim.

Her konuda bana yardım eden, büyük ilgi gösteren, birlikte çalışmaktan zevk aldığım Lütfi ERDEN, Hanife ERDEN, Nazlı SÖKMEN ve Yasemin İSPİRLİ diğer tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma yürekten teşekkür ederim.

Hayatımın her anında benden desteklerini esirgemeyen, ilgi ve sevgilerini her zaman hissettiğim aileme hep yanımda oldukları ve bana güvendikleri için sonsuz teşekkürler...

Tez çalışmasının gerçekleşmesinde tüm cihazlar ve kimyasallar 106M428 no'lu TÜBİTAK araştırma geliştirme projesi tarafından desteklenmiştir. Finanssal desteği için TÜBİTAK ve nazlında çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

İlyas DEVECİ
MUĞLA 2008

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	VI
ABSTRACT	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
ÇİZELGELER DİZİNİ	XIII
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XVI
1. GİRİŞ	1
1.1 Amaç	2
1.2 Kapsam	3
2. GENEL BİLGİLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1. Kil Mineralleri	6
2.2. Kil Minerallerinin Yapıları	7
2.3. Metal Oksit Pillar Yapılar (PILCs)	11
2.4. Pillarlaşma Sonucunda Kil Yapısında Meydana Gelen Değişimler	13
2.4.1. Yüzey Asitliği	13
2.4.2. Asit Merkezlerinin Belirlenmesi	14
2.4.3. Gözenek Yapısındaki Değişikler	15
2.4.4. Gözenek Yapısındaki Değişimlerin Belirlenmesi	16
2.4.4.1. Adsorpsiyon İzotermeleri ve Gözenek Tiplerinin Belirlenmesi	16
2.4.4.2. Katıların Yüzey Alanlarının BET Yöntemiyle Belirlenmesi	18
2.4.4.3. Toplam Gözenek Hacmi ve Ortalama Gözenek Çapı	19
3. MATERYAL ve YÖNTEM	20
3.1. Kullanılan Ham Kil ve Sarf Malzemeler	20
3.2. Al PILC Hazırlanması	20
3.3. Ti PILC Hazırlanması	20
3.4. Zr PILC Hazırlanması	21
3.5. Al-Ti PILC Hazırlanması	21

	<u>Sayfa</u>
3.6. Al-Zr PILC Hazırlanması	22
3.7. Ti-Zr PILC Hazırlanması	22
3.8. Al-Zr-Ti PILC Hazırlanması	23
3.9. Single ve Multi Oxide PILCs Pillar Yoğunluğunun Değiştirilmesi	23
3.9.1 Ni Değişimli Mt. ile PILCs ve Multi Oxide PILCs Hazırlanması	24
3.10. PILCs ve Multi Oxide PILCs Asit Aktivasyonu	25
3.11. Single ve Multi Oksit PILCs sistemlerinin değişik metal kombinasyonları ile doplama işlemi	25
3.11.1 V,W doplu Zr-PILC, Ti-PILC, Ti-Zr-PILC	25
3.11.2 V,Pd doplu Zr-PILC, Ti-PILC, Ti-Zr-PILC	26
3.11. Karakterizasyon Çalışmaları	27
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	29
4.1. XRD Analiz Bulguları	29
4.1.1. Single ve Multi Oxide PILCs Yapılar	29
4.1.2. Asit Aktivasyon Sonrası Single ve Multi Oxide PILCs Yapılar	33
4.1.3. Pillar Yoğunluğu Çalışması Sonrası Single ve Multi Oxide PILCs Yapılar	38
4.1.4 Zr-PILC, Ti-PILC, Ti-Zr-PILCs üzerine doplanan bifonksiyonel metal kombinasyonları XRD spektrumları	43
4.1.4.1 V,W ve V,Pd Doplu Ti PILCs	43
4.1.4.2 V,W ve V,Pd Doplu Zr PILCs	44
4.1.4.3 V,W ve V,Pd Doplu Zr-Ti PILCs	46
4.2. FTIR Analizleri	48
4.2.1. Yapısal Analizler	48
4.2.2. Asidite Çalışmaları (Asit Merkezlerinin Belirlenmesi)	59
4.2.3 Ti, Zr ve Zr-Ti PILCs yapılar üzerine V,W ve V,Pd bi fonksiyonel Metal doplama sonrası Asidite çalışmaları	64
4.3. Sorptometrik Analizler	67
4.3.1. Single ve Multi Oxide PILCs Yapılar	67
4.3.2. Pillar Yoğunluğu Çalışması Sonrası Single ve Multi Oxide PILCs Yapılar	73

4.3.3. Asit Aktivasyon Sonrası Single ve Multi Oxide PILCs Yapılar	83
4.3.4. Single ve Multi Oxide PILCs Sistemlerinin Basal Aralıkları	85
4.4. XRF Ölçümleri	89
4.4.1. Single ve Multi Oxide PILCs Metal Oksit Miktarları	89
4.4.2. Asit Aktivasyon Sonrası Single ve Multi Oxide PILCs Metal Oksit Miktarları	91
4.4.3. Pillar Yoğunluğu Çalışması Sonrası Single ve Multi Oxide PILCs Metal Oksit Miktarları	96
5. SONUÇ	101
KAYNAKLAR	106
ÖZGEÇMİŞ	109

**METAL KOMBİNASYONLARIYLA DOPLU MULTİOKSİT
NANOKOMPOZİT KİL KATALİZ SİSTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ:
HAZIRLAMA PARAMETRELERİ VE KARAKTERİZASYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

İlyas DEVECİ

**MUĞLA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

2008

ÖZET

Smektit tipi Montmorillonit killeri 2:1 sandviç yapısına sahip katmanlı minerallerdir. Negatif yüklü Montmorillonit katmanları su ve Na^+ , K^+ ve Ca^{++} gibi değişebilir katyonlar ile ayrılmıştır. Montmorillonit ucuz olmasından dolayı adsorbent ve katalizör desteği olarak kullanılmaya potansiyeline sahiptir, fakat düşük termal stabilitesi, görece düşük yüzey alanı ve verimsiz gözenek yapısı sebebiyle birçok durumda kullanılamamaktadır. 1970'lerde kil ara katmanlarının metal oksitlerle pillarlanması ve yapıya büyük katyonların sokulabilmesinin keşfi ile, bu tip materyallerin adsorbent ve katalizör olarak kullanımı için yeni olanaklar sağlamıştır. Pillarlanmış killeri (PILCs) kısmen yeni tür mikrogözenekli yapıdır. PILC yapılarının hazırlanmasında iki temel adım vardır. İlk adım, büyük hidroksi-katyonların (Al, Zr, Ti vb.) kil ara katmanlarına Na, K ve Ca gibi değişebilir katyonlarla yer değiştirerek girmesidir. İkinci adım kalsinasyondur. Kalsinasyondan sonra hidroksi-katyonlar sağlam, dayanıklı sütunlar oluştururlar.

PILCs yapısını etkileyen çok fazla etken vardır. Katyon tipi, hazırlama şartları, pillarlama çözeltisine ikinci katyon eklenmesi ve pillarlama öncesinde kil yapısında

yapılan değişikler bu faktörlerden bazılarıdır. Bu faktörler ayrıca PILCs gözenek yapısının modifikasyonu için yeni olanaklar sağlar.

Katalizör olarak kullanılan malzemeler için yüzey asitliği önemli bir özelliktir. Pillarlar kationunun tipi, kalsinasyon öncesi ve sonrasında asit aktivasyonu ve pillarlar sonrası kalsinasyon sıcaklığı PILCs yapısının yüzey asitliğini etkilemektedir.

Tez kapsamında Al, Zr, Ti PILCs ve bu kationların ikili ve üçlü kombinasyonları ile PILCs sistemleri hazırlanmıştır. Katalizör sistemlerinin gözenek yapısını değiştirmek amacıyla Ni^{+2} değişiminden sonra farklı sıcaklıklarda (120°C, 160°C, 200°C ve 240°C) ısıtılan kiler kullanılarak farklı pillar yoğunluğa sahip PILCs sistemleri hazırlanmıştır. PILCs sistemlerinin yüzey asitliğini artırmak amacıyla sabit asit / kil oranında, farklı konsantrasyonlarda (0,1 M; 0,3 M; 0,5 M; 0,7 M) HCl kullanılarak asit aktivasyon çalışması yapılmıştır. Tüm örnekler XRD, XRF, FTIR, N_2 adsorpsiyonu ve piridin adsorpsiyonu ile karakterize edilmiştir. Ayrıca V,W ve V,Pd doplama çalışmaları Ti, Zr, ve Zr-Ti PILCs yapılarında uygulanmış adı geçen metallerin dispersiyonu ve yüzey özellikleri XRD ve FTIR ile incelenmiştir

Tüm sistemlerde ham kile göre yüksek yüzey alanı ve yüksek mikrogözenek yüzey alanı elde edilmiştir. Asit aktivasyon ile tüm PILCs sistemlerinin yüzey asitliği artmıştır ve yapıda Ni değişimi ile gözenek yapısında farklılıklar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: PILCs, Mikrogözenekli malzemeler, Pillar yoğunluğu, Asit aktivasyon, Gözenek yapısı, Azot adsorpsiyonu

Sayfa adedi: 126

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Nurgün BEŞÜN

**DEVELOPMENT OF MULTIOXIDE NANOCOMPOSITE CLAY
CATALYST SYSTEMS DOPED WITH METAL COMBINATION:
INVESTIGATION OF PREPARATION PARAMETERS AND
CHARACTERISATION**

(M. Sc. Thesis)

İlyas DEVECİ

**MUGLA UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

2008

ABSTRACT

Smectite type Montmorillonite Clays are layered minerals that have 2:1 sandwich structure. Layers of montmorillonite are negatively charged and separated by water and exchangeable cations such as Na^+ , K^+ and Ca^{++} . Montmorillonite has great potential for using as a material for the adsorbents and catalyst supports because of its low cost, but it can't be directly applied in more situations due to its low thermal stability, relatively low surface area and inefficient pore structure. In 1970's the investigation of modification of clays by pillaring the sheets with metal-oxide or intercalation of large cations between the sheet, gives new opportunities for using this kind of materials as adsorbent and catalyst. Pillared intercalated clays (PILCs) are relatively new class of microporous materials. PILCs are prepared by two main steps. First step is intercalation of large hydroxyl cations (Al, Zr, Ti exc.) between the clay layers by exchanging them with Na, K and Ca. Second step is calcination. After calcination hydroxyl cations form rigid, stable pillars between the clay layers.

There are too many factors that affect the texture of PILCs. Type of pillaring agent, preparation condition, addition of second cation into pillaring solutions and pretreatment of clay are some of these factors. These factors also provide new opportunities for modification of porous structure of PILCs.

An important property for materials used as catalyst is acidity. The type of pillaring agent, calcination temperature and treatment with acids after or before calcination affects the acidity of pillared structure.

In this study Al, Zr, Ti PILCs and PILCs pillaring with double and triple combinations of these cations with different proportions are prepared. Pillared clays with different pillar density, starting from clay with Ni^{+2} exchanged and after then heated different temperatures (120°C, 160°C, 200°C and 240°C), are prepared, for alternating the pore structure in these catalyst systems. Acid activation with HCl has been done for different concentrations (0,1 M; 0,3 M; 0,5 M; 0,7 M) with constant acid / clay ratio (0,4) in order to increase the acidity of the PILCs systems. All the samples were characterized with XRD, XRF, FTIR, N_2 adsorption and pyridine adsorption. Also V,W and V,Pd metals are doped onto Zr, Ti and Zr-Ti PILCs system for investigating dispersion of this metals on catalyst system and surface characteristics of catalysts by using XRD and FTIR.

All systems have high surface area and micro pore surface area than the starting clay. Acidity is increasing with the acid activation and with Ni exchange, Pore structures are alternate.

Key words: PILCs, Microporous materials, Pillar density, Acid Activation, Pore structure, N_2 adsorption

Page number: 126

Adviser: Prof. Dr. Nurgün BEŞÜN

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Tetrahedral Yapı ve oktahedral yapı	8
Şekil 2.2. Tetrahedral-Oktahedral-Tetrahedral (TOT) Yapısı	9
Şekil 2.3. Şematik olarak pırlama işlemi	12
Şekil 2.4. 2,6-dimethylpyridine (DMPY) adsorpsiyonu ile a) Ga/Al-PILCs ve b) Al-PILCs in asit merkezlerinin belirlenmesi	14
Şekil 2.5. PILCs in gözenek yapısı	15
Şekil 2.6. Multi oksit PILCs in gözenek yapısı	16
Şekil 2.7. Adsorpsiyon izotermeleri	17
Şekil 2.8. Gözenekli katılar üzerinde bulunması muhtemel gözenek şekilleri	17
Şekil 2.9. Gözenekli katılar üzerinde gözlemlenebilecek ads-des izotermeleri	18
Şekil 4.1. Single oksit PILCs'lerin XRD spektrumları	29
Şekil 4.2. Al_Ti multi oksit PILC'lerin XRD spektrumları	30
Şekil 4.3. Ti_Zr multi oksit PILC'lerin XRD spektrumları	30
Şekil 4.4. Al-Zr multi oksit PILC'lerin XRD spektrumları	31
Şekil 4.5. Al-Zr-Ti multi oksit PILC'lerin XRD spektrumları	32
Şekil 4.6. Single oksit PILC yapıların asit aktivasyon sonucunda alınan XRD spektrumları	33
Şekil 4.7. Al-Ti multioksid PILCs'e ait asit aktivasyon sonrası XRD spektrumları	34
Şekil 4.8 Al-Zr multioksid PILCs'e ait asit aktivasyon sonrası XRD spektrumları	35

<u>Sekil No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.9. Ti –Zr multioksit PILCs’e ait asit aktivasyon sonrası XRD spektrumları	36
Şekil 4.10. Al –Zr -Ti multioksit PILCs’e ait asit aktivasyon sonrası XRD spektrumları	37
Şekil 4.11. Al, Ti, ve Zr ye ait pillar yoğunluk çalışmaları sonucundaki spektrumlar	38
Şekil 4.12. Al-Ti Multioksit PILC’e ait pillar yoğunluk çalışmaları sonucundaki spektrumlar	39
Şekil 4.13. Al-Zr Multioksit PILC’e ait pillar yoğunluk çalışmaları sonucundaki spektrumlar	40
Şekil 4.14. Ti-Zr Multioksit PILC’e ait pillar yoğunluk çalışmaları sonucundaki spektrumlar	41
Şekil 4.15. Al-Zr-Ti üçlü multioksit PILC’e ait pillar yoğunluk çalışmaları sonucundaki spektrumlar	42
Şekil 4.16. Metal doplama çalışmaları öncesinde Ti-PILCs in XRD spektrumu	43
Şekil 4.17. V,W ve V,Pd doplu Ti-PILCs yapıların XRD spektrumları	44
Şekil 4.18. Metal doplama çalışmaları öncesi Zr PILCs XRD spektrumu	44
Şekil 4.19. V,W ve V,Pd doplu Zr-PILCs yapıların XRD spektrumları	45
Şekil 4.20. Metal doplama çalışmaları öncesi Ti-Zr PILCs XRD spektrumu	46
Şekil 4.21. V,W ve V,Pd doplu Zr-PILCs yapıların XRD spektrumları	47
Şekil 4.22. Al, Zr, Ti Single oksit PILCs’in yapısal, Asit Aktivasyon, Pillar Yoğunluk FTIR sonuçları	50
Şekil 4.23. Al-Ti Multi oksit PILCs’in yapısal, Asit Aktivasyon, Pillar Yoğunluk FTIR sonuçları	51
Şekil 4.24. Al-Zr Multi oksit PILCs’in yapısal, Asit Aktivasyon, Pillar Yoğunluk FTIR sonuçları	52
Şekil 4.25. Ti-Zr Multi oksit PILCs’in yapısal, Asit Aktivasyon, Pillar Yoğunluk FTIR sonuçları	53

<u>Sekil No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.26. Al-Zr-Ti üçlü oksit PILCs'in yapısal, Asit Aktivasyon, Pillar Yoğunluk FTIR sonuçları	54
Şekil 4.27. Metal doplu Ti PILCs FTIR spektrumları	55
Şekil 4.28. Metal doplu Zr PILCs FTIR spektrumları	55
Şekil 4.29. Metal doplu $Zr_{0,25}Ti_{0,75}$ PILCs FTIR spektrumları	56
Şekil 4.30 Metal doplu $Zr_{0,5}Ti_{0,5}$ PILCs FTIR spektrumları	57
Şekil 4.31 Metal doplu $Zr_{0,75}Ti_{0,25}$ PILCs FTIR spektrumları	58
Şekil 4.32. a) Single oxide PILCs'in izotermi, b) Al-Ti PILC izotermi, c) Al-Zr PILC izotermi, d) Ti-Zr PILC izotermi, e) Al-Zr-Ti PILC izotermi	68
Şekil 4.33. Single ve multi oksit PILCs'in gözenek dağılım grafikleri($A = Al_{0,50}Zr_{0,25}Ti_{0,25}$ PILC; $B = Al_{0,25}Zr_{0,25}Ti_{0,50}$ PILC; $C = Al_{0,25}Zr_{0,50}Ti_{0,25}$ PILC)	69
Şekil 4.34. Al-Ti PILCs sistemine ait tahmini Pillar oluşumu	71
Şekil 4.35. Pillar yoğunluğu çalışmalarından sonra Single oksit PILCs'in gözenek dağılım ve Ads/Des izoterm grafikleri	74
Şekil 4.36. Pillar yoğunluğu çalışmalarından sonra Al-Ti Multi oksit PILCs'in gözenek dağılım ve Ads/Des izoterm grafikleri	76
Şekil 4.37. Pillar yoğunluğu çalışmalarından sonra Al-Zr Multi oksit PILCs'in gözenek dağılım ve Ads/Des izoterm grafikleri	78
Şekil 4.38. Pillar yoğunluğu çalışmalarından sonra Ti-Zr Multi oksit PILCs'in gözenek dağılım ve Ads/Des izoterm grafikleri	80
Şekil 4.39. Pillar yoğunluğu çalışmalarından sonra Al-Ti-Zr Multi oksit PILCs'in gözenek dağılım ve Ads/Des izoterm grafikleri	82
Şekil 4.40. Single oksit PILCs'in Asit aktivasyon Sonrası gözenek dağılım ve İzoterm grafikleri	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Tablo No</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Bazı Kil Minerallerinin Şişme Eğilimlerine Göre Sınıflaması	7
Tablo 2.2. Pridinin yüzey adsorpsiyonu sonucu elde edilen IR spekturum değerleri	15
Tablo 3.1. Ordu yöresinden gelen Bentonit türü Ca-Montmorillonit kilin kimyasal analizi	20
Tablo 3.2. Al-Zr-Ti PILC için Al, Zr ve Ti oranları	23
Tablo 3.3. Zr-PILC, Ti-PILC, Ti-Zr-PILCs üzerine doplanan bifonksiyonel metal kombinasyonları ve yüzdece doplama miktarları	26
Tablo 4.1. Single ve Multi oksit PILCs'in Lewis ve Brönsted asitlik değerleri	60
Tablo 4.2. Single oksit PILCs'in asit aktivasyon değişimiyle Lewis ve Brönsted asitlik değerleri	60
Tablo 4.3. Al-Ti PILCs'in asit aktivasyon değişimiyle Lewis ve Brönsted asitlik değerleri	61
Tablo 4.4. Al-Zr PILCs'in asit aktivasyon değişimiyle Lewis ve Brönsted asitlik değerleri	61
Tablo 4.5. Ti-Zr PILCs'in asit aktivasyon değişimiyle Lewis ve Brönsted asitlik değerleri	62
Tablo 4.6. Al-Ti-Zr PILCs'in asit aktivasyon değişimiyle Lewis ve Brönsted asitlik değerleri	62
Tablo 4.7. Single ve Multi oksit PILCs'in pillar yoğunluk değişimiyle Lewis ve Brönsted asitlik değerleri	63
Tablo 4.8.V,W ve V,Pd doplu Ti PILCs Lewis ve Brönsted asitlik değerleri	65
Tablo 4.9.V,W ve V,Pd doplu Ti PILCs Lewis ve Brönsted asitlik değerleri	65

<u>Tablo No</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 4.10. V,W ve V,Pd doplu Zr-Ti PILCs'in Lewis ve Brönsted asitlik değerleri	66
Tablo 4.11. Bazı PILCs'in yüzey analiz değerleri	67
Tablo 4.12. Pillar Yoğunluğu değiştirme çalışmalarından single oksit PILC yapıların yüzey analiz değerleri	73
Tablo 4.13. Pillar Yoğunluğu değiştirme çalışmalarından Al-Ti Multi Oksit PILC yapıların yüzey analiz değerleri	75
Tablo 4.14. Pillar Yoğunluğu değiştirme çalışmalarından Al-Zr Multi Oksit PILC yapıların yüzey analiz değerleri	77
Tablo 4.15. Pillar Yoğunluğu değiştirme çalışmalarından Ti-Zr Multi Oksit PILC yapıların yüzey analiz değerleri	79
Tablo 4.16. Pillar Yoğunluğu değiştirme çalışmalarından Al-Ti-Zr Multi Oksit PILC yapıların yüzey analiz değerleri	81
Tablo 4.17. Asit Aktivasyon çalışmalarından sonra Single Oksit PILC yapıların yüzey analiz değerleri	83
Tablo 4.18. Single Oksit ve Multi Oksit PILCs Basal Aralıkları	85
Tablo 4.19. Single ve Multi Oksit PILCs Asit Aktivasyon Sonucu Basal Aralıkları	86
Tablo 4.20. Single ve Multi Oksit PILCs Pillar Yoğunluğu Basal Aralıkları	87
Tablo 4.21. Single ve Multi Oksit PILCs XRF ölçüm sonuçları	89
Tablo 4.22. Asit aktivasyon sonrası Single Oksit PILCs XRF ölçüm sonuçları	91
Tablo 4.23. Asit aktivasyon sonrası Al-Ti Multi Oksit PILCs yapısına ait XRF ölçüm sonuçları	92
Tablo 4.24. Asit aktivasyon sonrası Al-Zr multi Oksit PILCs yapısına ait XRF ölçüm sonuçları	93
Tablo 4.25. Asit aktivasyon sonrası Ti-Zr multi Oksit PILCs yapısına ait XRF ölçüm sonuçları	94
Tablo 4.26. Asit aktivasyon sonrası Al-Ti-Zr multi Oksit PILCs yapısına ait XRF ölçüm sonuçları	95

<u>Tablo No</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 4.27. Pillar yoğunluğu değiştirme çalışmaları sonrası Al, Ti, Zr single Oksit PILCs yapılarına ait XRF ölçüm sonuçları	96
Tablo 4.28. Pillar yoğunluğu değiştirme çalışmaları sonrası Al-Ti Multi Oksit PILCs yapılarına ait XRF ölçüm sonuçları	97
Tablo 4.29. Pillar yoğunluğu değiştirme çalışmaları sonrası Al-Zr Multi Oksit PILCs yapılarına ait XRF ölçüm sonuçları	98
Tablo 4.30. Pillar yoğunluğu değiştirme çalışmaları sonrası Ti-Zr Multi Oksit PILCs yapılarına ait XRF ölçüm sonuçları	99
Tablo 4.31. Pillar yoğunluğu değiştirme çalışmaları sonrası Ti-Zr Multi Oksit PILCs yapılarına ait XRF ölçüm sonuçları	100

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Å	: Angstrom
AA	: Asit aktivasyonu
Ads	: Adsorpsiyon
AgNO ₃	: Gümüş nitrat
Al	: Alüminyum
Ca	: kalsiyum
CEC	: Katyon değişim kapasitesi
Cl	: Klor
cm	: Santimetre
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
Des	: Desorpsiyon
DMPY	: 2,6-dimethylpyridine
Fe	: Demir
FTIR	: Fourier Transform Infrared spektroskopisi
g	: Gram
Ga	: Galyum
HCl	: hidrojen klorür
K	: Potasyum
KBr	: potasyum bromür
L	: Litre
M	: Molar
Mg	: Magnezyum
mmol	: milimol
N	: Avagadro sayısı
N ₂	: Azot
Na	: Sodyum
Ni	: Nikel
nm	: nanometre
OH	: hidroksil iyonu

P	: Toplam basınç
PD	: pillar yoğunluk
P _o	: Doygunluk buhar basıncı
R	: Gaz sabitini
S	: Yüzey alanı
Si	: Silisyum
SiO ₄	: Silisyumtetraoksit
T	: Sıcaklık(Kelvin)
Ti	: Titanyum
TOT	: Tetrahedral-Oktahedral-Tetrahedral
vb	: ve benzeri
V _{liq}	: sıvı adsorbatın hacmi
V _m	: Tek tabaka adsorplanan azot gazı miktarı
V _o	: standart sıcaklık ve basınçta azot gazının kapladığı hacim
V _p	: Toplam gözenek hacmini
XRD	: X-ray Dağılım spektroskopisi
XRF	: X-ray Florasan spektroskopisi
Zr	: Zirkonyum
θ	: Açı
PILCs	: Pillarlanmış kil
%	: Yüzde
°C	: santigrat derece
σ	: Kesit yüzey alanı

1 GİRİŞ

Dünden bu güne kimya sektöründe, endüstriyel reaksiyonların türüne bağlı olarak uygun katalizör ve katalizör desteği geliştirmek bilim dünyasının ilgisini çeken önemli konulardan biri olmuştur. Homojen katalizörlerin ayrılma zorluğu ve maliyeti nedeniyle heterojen katalizörler kimya sektöründe daha geniş şekilde araştırılmaya başlamıştır. Heterojen katalizörler reaksiyon koşullarına, ürün çeşitliliğine ve türüne bağlı olarak yüksek yüzey alanına, uygun gözenek çapına ve hacmine ayrıca yüzeydeki aktif merkez sayısının yeterli miktarda olması gibi özelliklere sahip olmalıdır.

Heterojen katalizörler günümüzde birçok endüstriyel reaksiyonlarda kullanılmaktadır. Heterojen katalizör olarak metal oksitler, doğal ve sentetik zeolitler, asit ile aktifleştirilmiş killer ve son yıllarda pillarlanmış killer (PILCs) kullanılabilir. Heterojen kataliz sistemleri direkt olarak sentezlenebilir ya da gözenek boyut dağılımı ve yüzey alanı uygun bir destek üzerine aktif olduğu bilinen yapıların giydirilmesi ile elde edilebilirler. Katalizör üretmek için uygun destek materyalleri üretmek amacıyla halen çalışmalar hız kesmeden devam etmektedir. Uygun bir destek yapısı reaksiyon şartları göz önüne alınarak hazırlanmalı ayrıca ekonomik açıdan da uygun olmalıdır.

Bu şartlar göz önüne alındığında katalizör ve katalizör desteği olarak hazırlanacak materyaller gözenek çapı ve boyutu, yüzey alanı, aktif merkezleri ve son olarak asitlik türü ve oranı dikkate alınarak hazırlanmalıdır. Ekonomik olarak uygun olabilmesi amacıyla gerekli olan ham materyalleri doğada ve endüstride kolay ulaşılabilir ve ucuz olmalıdır. Bu bağlamda doğada çok çeşitli, bol miktarda bulunan ve özellikleri kolaylıkla değiştirilebilen kil materyalleri ve de modifikasyona uğratılmış son ürünleri önemli katalizör ve katalizör destekleridir. Ham kilin ısı dayanımı düşük olduğundan katalitik kullanımı sınırlıdır. Günümüzde metal oksit PILCs yapılar ısı dayanımını, yüzey alanını ve aktif merkez miktarını ham kile göre önemli ölçüde arttırmasıyla kil materyallerinin katalizör ve adsorbent olarak kullanımı artmıştır. PILCs yapıların katalizörler ve adsorbent olarak kullanılabilmesi, sıcaklık dayanımının ötesinde bu

malzemelerin gözenek boyutu ve dağılımı gibi özelliklerinin kolay kontrol edilebilir olmasından kaynaklanmaktadır.

1.1 Amaç

Tez çalışması kapsamında Al, Zr, Ti ve ikili ve üçlü kombinasyonları multi oksit polioksikasyonlar şeklinde montmorillonit tipi killerin yapısında bulunan 1:2 katmanlar arasına sütunlar oluşturarak elde edilen mikro gözenekli kil kataliz sistemlerinin geliştirilmesi ve geliştirilen katalizörlerin yapısal karakterizasyon çalışmalarının yapılması amaçlanmıştır.

Ayrıca geliştirilecek mikro gözenekli kil kataliz sistemlerinin asit merkezlerini arttırmak amacıyla pillarlama işlemi sonrasında asit ile aktifleştirme çalışmaları yapılarak yapının Bronsted ve Lewis asit merkezlerinin dağılımı incelenmesi amaçlanmaktadır. Asit ile aktivasyon ile yapının asitlere karşı dayanıklılığı irdelenecektir.

Heterojen katalizör ve adsorbent sistemlerinde bir diğer önemli parametre olan gözenek boyut dağılımı ve Pillarlanmış kil yapısında bulunan sütunlar arasındaki mesafeyi değiştirerek yapının gözenek dağılımını değiştirmek amacıyla pillar yoğunluğunu değiştirmek amaçlanmaktadır.

Ayrıca Ti ve Zr PILCs yapılarına V,W ve V,Pd bifonksiyonel metal doplama çalışmaları yapılarak bu metallerin PILCs yapısında dağılımlarının incelenmesi amaçlanmaktadır.

Bu amaca uygun olarak hazırlanacak katalizörlerde yüksek yüzey alanı, mikro gözeneklilik, yüksek asidite ve asit miktarının materyal yüzeyinde dağılımının yeterli düzeyde ve homojen olması hedeflenmektedir. Ayrıca hazırlanacak olan katalizörlerin heterorojen katalizör olarak bulunabilecekleri ortam koşullarında, oksidantlara karşı dayanıklı ve tekrar kullanılabilir olmaları amaçlanmaktadır.

1.2 Kapsam

Yüksek Lisans Tezinin amacına uygun olarak tez kapsamında katalitik ve adsorpsiyon uygulamalarına yönelik olarak PILCs yapıların asit ve yüzey (textural) özellikleriyle ilgili parametrik incelemeler yapıldı.

Bu kapsamda single oksit PILCs olarak Al-PILC, Zr-PILC, Ti-PILC literatürde incelenen diğer PILCs yapılara göre asidik ve mikrogözenekliliği daha homojen ve yüksek olduğu için geliştirildi. PILCs'e ikinci bir katyon ilavesi ile PILCs'in katalitik ve termal stabilitesini artırılması amacıyla metal cinsi ve metal içeriği değişimiyle birlikte Al-Ti PILC, Al-Zr PILC, Zr-Ti PILC ve Al-Zr-Ti PILC geliştirildi.

Kil yapısında değişik sıcaklıklarda katyon değişim kapasitesi (CEC) değiştirilerek yani (CEC) kontrol altına alınarak interkalasyon ve kalsinasyon sonucu metal oksit yoğunluğu mikro gözeneklilik ve asidik özelliklerinin değişimi incelendi. Pillar yoğunluğu 120°C, 160°C, 200°C, 240°C sıcaklıklarda single oksit PILCs ve multi oksit PILCs'in her bir parametrede çalışıldı.

Birçok reaksiyonun Brönsted asitliğine bağlı olduğuna dair bulgular literatürde bildirilmektedir. Buna bağlı olarak tez kapsamında Brönsted asit merkezlerini kuvvetlendirmek ve etkisini incelemek amacıyla PILCs sonrasında asit aktivasyon işlemi en etkin parametre olan değişik asit konsantrasyonlarında (asit/kil oranı = 0,4) (0,1; 0,2; 0,3; 0,4 M) yapılmıştır.

Heterojen katalizör hazırlamada bir diğer önemli zenginleştirme çalışması katalizörün karakteristiğine göre gözenekli katının üzerine uygun metal doplama yöntemidir. Tez kapsamında kataliz uygulamalarında çokça kullanılan V,W ve V,Pd bifonksiyonel metallerinin yüzeye entegre edilmeye çalışılmış, yüzeye dağılımları ve karakterizasyonu XRD, FTIR ve pridin adsorpsiyonu ile desteklenmektedir.

Bu materyallerin geliştirilmesi reaksiyon ve adsorpsiyon uygulamalarına uygun olarak asit ve yüzey özelliklerinin geliştirilmesi ile ilgili incelemeler yapıldı. Geliştirilen materyallerin karakterizasyonu çalışmaları XRD, FTIR, Sorptometrik ve XRF incelemelerini içermektedir.

2 GENEL BİLGİLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

Killer petrokimya endüstrisinin gelişmeye başladığı 1920'li yılların başından itibaren asit ile aktifleştirilmiş killerin hidrokraking prosesinde kullanılmasından beri birçok endüstriyel reaksiyonda katalizör olarak kullanılmaktadır. Günümüzde ısı dayanımları asit ile aktifleştirilmiş killere göre daha yüksek olması nedeniyle zeolitler ve alüminosilikatlar hidrokraking reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmaktadır fakat asit ile aktifleştirilmiş killer bazı daha hafif fraksiyonların hidrokraking reaksiyonlarında halen kullanılmaktadır. 1970'lerin başlarında kil katmanları arasına sütunlar oluşturacak şekilde metal oksit, organik, inorganik ve kompleks materyallerin yapıya sokulabilmesi kil minerallerinin özellikle katalizör ve adsorbent olarak kimyada kullanımını arttırmıştır. Günümüzde kil mineralleri üzerine tekstural ve içerik bakımından yapılabilecek modifikasyon olasılıklarının artması nedeniyle katalitik sürecin kontrolü ve katalitik aktiviteleri bağlamında katalizör olarak kullanımları artmıştır (**Centi, et. al. 2008**).

Killer 1: 1 veya 1: 2 katman yapısına sahip alüminyum \ magnezyum silikatlarıdır. Özellikle 1: 2 katman yapılı killer endüstrinin birçok alanında kullanılmaktadır. Killer endüstriyel ve yemeklik yağların temizlenmesinde, hayvan yemlerinde bağlayıcı eleman olarak, ilaç sektöründe filtre olarak ve kozmetik endüstrisinde kullanılmaktadır. Killer ayrıca zararlı atık maddelerin ve ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. Killer ayrıca modifikasyonlara uğratılmış son ürünleri kataliz ve adsorbent olarak kullanılmaktadır. Asitle aktifleştirilmiş killerin alkilasyon reaksiyonlarında, asilasyon reaksiyonlarında, dimerizasyon reaksiyonlarında, cross dimerizasyonda, oligomerizasyonda ve esterifikasyon reaksiyonlarında kullanıldığı bilinmektedir (**Sharma et. al. 1997**). Günümüzde halen asitle aktifleştirilmiş killerin yüzey karakterizasyonu, asit karakterleri ve bunlara ilişkin katalitik özellikleri ilgili araştırmalar hız kesmeden devam etmektedir. Son olarak montmorillonit türü killerin asit aktivasyonu ve buna bağlı olarak yüzey özellikleri ve katalitik özellikleri (**Pushpaletha et. al. , 2006**) de incelenmiş, benzilasyon reaksiyonunda denenmiş ve yüksek dönüşüm yüzdeleri elde edilmiştir. Asit ile aktifleştirilmiş killerde sıcaklık

dayanımı düşük olması nedeniyle asit ile aktifleştirilmiş killerin ötesinde killerin katalizör ve adsorbent olarak kullanımları sıcaklık dayanımlarının yüksek olması nedeniyle PILCs yapılar şeklinde olmaktadır.

Pillarlanmış kil yapılar (PILCs) 1950'li yıllarda ilk olarak kil ara tabakaları arasına $N(CH_3)_4$ ve $N(CH_2-CH_3)_4$ gibi katyonların iyon değişimi ile sokularak elde edilen yüksek yüzey alanlı yapılar olarak ortaya çıkmıştır. Bu yapılar ara tabakalar arasına sokulan organik malzemelerin bozunum sıcaklıkları düşük olduğundan ($>250^\circ C$) adsorbent ve kataliz uygulamaları sınırlı kalmıştır. 1970'lerin sonlarından itibaren killerin ara katmanlarının sıcaklık dayanımı daha yüksek olan polioksikasyonlarla pillarlanmasıyla katalizör ve adsorbent olarak kullanımları daha ilgi çeken bir konu haline gelmiştir (**Chang et al, 1997**). Bu modifikasyon ile killer iki boyutlu mikroporlu malzemeler sınıfına girmiştir. Pillar killer (PILCs), kil tabakaları arasına Ti, Al, Fe, Zr ve bazı geçiş metallerin oksitlerinin kil katmanları arasındaki silikat tabakalarına bağlanarak iki katman arasında sütunlar oluşturmalarıyla oluşmaktadır (**Baksh, 1992**). Killerin pillarlanmasıyla hazırlanan yüksek sıcaklıklara dayanıklı, düzgün şekilde dağılmış porlu yapıya sahip ve sabit bir asitliği olan yeni malzemelerin birçok organik dönüşümler için katı asit katalizör olarak kullanılabilmesi önümüze birçok fırsatlar sunmuştur. Dahası kil katmanları arasındaki basal aralığın dolayısıyla por çapının büyüklüğü pillar oluşturan katyonun tipine (**Baksh, 1992.**), pillar yapıların yoğunluğuna ve ayrıca pillar yapının oluşma, kurutulma ve kalsinasyon koşullarına bağlıdır. (**Mishra, Rao, 2004**). Günümüzde pillar killer yukarıda saydığımız özellikleri ve katalizör özelliğine sahip materyallerin pillar kil yapısında immobilize edilebilmesi nedeniyle asit ile aktifleştirilmiş killerin ötesinde endüstrinin önemli reaksiyonlarında çevre dostu ve ekonomik katalizör olarak kullanılabilir (Stefanis, Tomlinson, 2006).

2.1 Kil Mineralleri

Kil hem toprak terimi hem de parçacık boyutunu nitelendirmek amacıyla kullanılan bir terimdir. Toprak terimi olarak, birçok malzemenin kil olarak nitelendirilmesi nedeniyle tam olarak tanımlamak zordur. Genel olarak kil doğal, küçük parçacık boyutuna sahip su ile etkileşime girdiğinde plastik özellik kazanan malzemelere verilen genel bir isimdir. Kimyasal analizler sonucunda kil minerallerinin yapılarında ağırlıklı olarak silika, alüminyum ve su ayrıca belirli miktarlarda alkali ve toprak alkali metalleri bulunduğu bilinmektedir. Fakat tüm kil mineralleri aynı özellikleri göstermezler. Su ile etkileşime girdiğinde bazı kil türleri plastik özellik göstermemesine rağmen diğer özellikleri yapılarında buldukları için kil olarak nitelendirilirler. Parçacık boyutu olarak killer mikroskopla tanımlama sınırları dışında kalan 2 µm tane çapından küçük taneler içeren malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Killer tabakalı yapıdadırlar. Killer çoğunlukla yüzey veya yüzeye yakın şartlarda 4–250°C arasında ısısal değişimler ya da kimyasal değişimler sonucu oluşmuştur (**Grim, 1968**).

Killer doğada saf halde bulunmazlar, çoğunlukla kil dışındaki toprak mineralleriyle bir arada değişik yüzdelerde karışım halinde bulunurlar. Killerin yapısında çoğunlukla kuartz ve karbonat bileşikler safsızlık olarak yer alırlar. Yağmur yağdığına ya da toprak yüzeyi ıslatıldığında, toprak balçık şeklinde yapışkan bir hal alır. Bu kil minerallerinin suyu yapılarında adsorplayarak plastik özellik kazanmasından dolayıdır. Kil minerallerinin bir diğer önemli özelliği su moleküllerini adsorpladıkça ya da diğer polar (Na, K, Ca ve organik bileşikler vb.) iyonları yapısına aldıkça hacminin değişmesidir. Bu kilin şişme özelliği olarak tanımlanır. Tüm killer yapılarında bulunan fonksiyonel guruplar nedeniyle yüzeylerine suyu adsorplamaktadır fakat tamamı şişme özelliğine sahip değildir. Bazı kil mineralleri yapılarında su moleküllerini kristal yapılarında taşımaktadır. Sepiyolit-poligorskit minerallerinin yapılarındaki kanallarda, ısıtılınca ortamdan uzaklaşan su bulunmaktadır. Bunlara zeolitik su denilmektedir. Örnek olarak Smektitler, su adsorpladıktan sonra hacimce artma gösteren şişen killerdir fakat Sepiyolit-poligorskitler şişmezler, önemli derecede su emme kapasitesine sahiptirler (**Grim, 1968**).

2.2 Kil Minerallerinin Yapıları

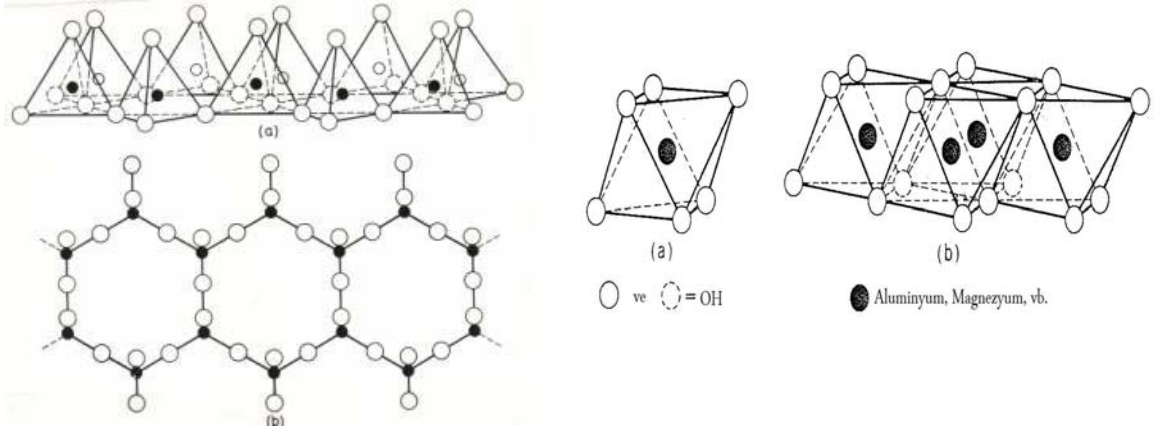
Kil mineralleri genel olarak alüminyum hidrosilikatlarıdır fakat bazı kil türlerinde alüminyumun yerine tamamen veya kısmen Fe veya Mg bulunmaktadır. Alkali mineraller veya alkali metaller kil minerallerinin ara tabakalarında esas olarak bulunurlar. Bazı killer tek bir kil türünden ibarettir fakat birçoğu birkaç mineralin karışımından oluşmaktadır. Killer içerik olarak kil minerallerine ek olarak kil olmayan mineraller “kuartz, kalsit, feldspat ve pirit” gibi mineraller bulundurlar. Birçok kil mineralleri organik maddeleri ve suda çözünebilen tuzları da yapılarında içerirler.

Killer şişen ve şişmeyen olmak üzere iki ana guruba ayrılabilir. Tüm kil mineralleri silikaca zengindirler. Kil yapıların sınıflandırılmasında göz önüne alınması gereken diğer önemli kriterler tabakalar arasındaki mesafe ve kristal yapılarıdır. Killer, adsorbe suyunun 200°C’ de ısıtılarak uzaklaştırılması ve etilen-glikol buharıyla tabakaların normal mesafesinin genişletilmesiyle, tanımlanmaktadır. Kilin kabaca tanımlanmasında bu üç etmen kullanılarak kil mineralleri tablosu oluşturulmuştur. *Tablo 2.1* de örnek olarak bazı kil türlerinin element içeriği ve etilen-glikol adsorpsiyonu sonucu basal aralıkları verilmektedir (Özben 2003).

Tablo 2.1 Bazı Kil Minerallerinin Şişme Eğilimlerine Göre Sınıflaması (Özben, 2003).

Kil tipi	Elementler	Basal aralık (Å)	
		Etilen glikol	Kuru
Şişen Kil Türleri			
Beidelit	Al	17	10
Montmorillonit	Al, Ca, Na (Mg)	17	10
Nontronit	Fe ⁺³	17	10
Saponit	Mg, Al		
Şişmeyen Kil Türleri			
İllit	Al, K (Fe, Mg)	10	-
Glükonit	K, Fe ⁺² , Fe ⁺³	10	-
Seladonit	K, Fe ⁺² , Mg, Fe ⁺³ , Al ⁺³	10	-
Klorit	Mg, Fe, Al	14	-
Kaolinit	Al	7	-
Halloysit	Al	7	-
Sepiyolit	Al-Mg	10,2	-

Tüm kil mineralleri atomik yapılarında farklı iki yapı taşından oluşmaktadır. Yapı taşları olarak nitelendirilebilecek yapılardan ilki merkezinde Al ya da Mg atomları bulunduran ve eşit uzaklıkta oksijen (O) veya hidroksil gurupları bulunan düzgün sekiz yüzlü (Oktahedron) şeklinde yapılardır. Bu yapılar *Şekil 2.1* de gösterilmektedir. Merkez atom olarak Al bulunduran yapılarda olası oktahedral tabaka $Al_2(OH)_6$ şeklinde, Mg bulunduran yapılarda ise $Mg_3(OH)_6$ şeklindedir. Kil minerallerinde oktahedral tabakanın teorik olarak kalınlığı 5,05 Å olarak belirtilmiştir (**Grim, 1968**). İkincil yapı taşı olarak merkezinde silisyum iyonu köşelerinde ise eşit uzaklıkta oksijen veya hidroksit iyonları bulunan yapı düzgün dörtyüzlü (tetrahedron) şeklindedir. Düzgün dörtyüzlü silisyum oksit yapı tabanları aynı düzlem üzerinde kalmak üzere köşelerinden altılı halkalar vererek birleşmesiyle tetrahedron tabakası (T) oluşmaktadır (*Şekil 2.1*). SiO_4 tetrahederleri, silikat yapılarının ve kil yapılarının temel taşıdır.

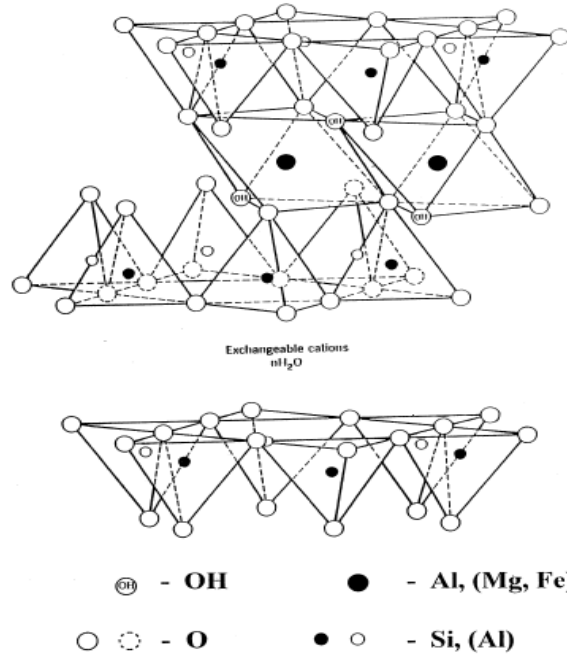


Şekil 2.1 Tetrahedral Yapı ve oktahedral yapı (**Grim, 1968**)

Silika tabakaları ve alümina tabakalarının üst üste binmesi ve değişik kristal örgülerinde bir birine bağlanmalarıyla değişik kil mineralleri oluşur. Örnek olarak silika tabakaları ve alümina tabaka yüzeyindeki bazı oksijen iyonlarının ortaklaşa kullanılmasıyla T-O (tetrahedral-oktahedral) şeklinde ve kalınlığı 0.72 nm olan kaolinit

mineralinin birim katmanı oluşur ve yaklaşık 100 birim katmanın üst üste gelmesiyle kaolinit parçacıkları ve bu parçacıkların bir araya gelmesiyle kaolinit minerali oluşur.

Bir diğer önemli kil minerali smektit grubu montmorillonit türü killer, iki tetrahedral silika tabakası arasına bir alümina oktahedral tabakasının girmesiyle sandviç şeklinde TOT (tetrahedral-oktahedral-tetrahedral) simgelenen birim katmanı oluşur (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Tetrahedral-Octahedral-Tetrahedral (TOT) Yapısı (Grim, 1968)

İki silika tabakasındaki bazı tetrahedronların tepeleri alümina tabakasındaki oktahedronların köşelerine ortaklaşa kullanılan oksijen iyonları ile bağlanmıştır. Bu katmanlar arasında su molekülleri ve tabaka yüzeyindeki yük yoğunluğuna denk miktarda değişebilir katyonlar (Na, K, Ca,) bulunur. Bu katyonların miktarı kil minerali için çok önemli bir özellik olan katyon değişim kapasitesini belirler. TOT birim katmanlarının birbirine paralel olarak üst üste birleşmesi ve aralarına su ve değişebilir katyonları almaları ile montmorillonit partikülleri oluşmuştur. Partiküllerin rasgele bir araya gelmesiyle montmorillonit minerali oluşmuştur. Her bir katmanın z-ekseni boyunca kalınlığı ara tabakada bulunan su miktarına, ara tabakalara giren polar

malzemelere, organik bileşenlere ve ara tabakalardaki katyonların türelerine bağlı olarak 0.92 nm ile 21.4 nm arasında değişebilmektedir (**Grim, 1968**). Katmanlar arasındaki su ve değişebilen katyonlar gözönüne alınmadığı zaman montmorillonit mineralinin birim hücrenin formülü $Al_4 Si_8 O_{20} (OH)_4 nH_2O$ (**Grim, 1968**) şeklinde verilebilir. Kil mineralleri amorf ve kristal yapıları olanlar biçiminde iki ana gruba ayrılır. Kristal yapıları olanlar; iki, üç, dört katmanlı ve zincir yapıları olmak üzere dört grupta toplanmaktadır. Sanayide önemli bir yeri olması ve doğada çok miktarda bulunması nedeniyle montmorillonit türü killeri üzerine araştırmalar yoğunlaşmıştır. Birçok araştırmacı tarafından montmorillonit grubu olarak da adlandırılan üç katmanlı kil mineralleri grubuna, montmorillonit minerali ile karışmaması için “ smektit grubu” adı önerilmiştir. Üç katmanlı ve smektit grubu killeri de genişleyen ve genişlemeyen olmak üzere iki alt gruba ayrılır.

Smektitler, ya doğada buldukları kil yataklarından çıkarıldıkları formuyla ya da uygun modifikasyonlar sonunda birçok endüstriyel proseste geniş bir alanda kullanılmaktadır. Smektitlerin yapısı, kimyasal ve fiziksel işlemler sonucunda belirli ölçüde değişebilir. Kil yapısının katyon değişim kapasitesi değişimlerinin artmasını etkileyen önemli bir parametredir. Örneğin killeri asit ile aktivasyonu; adsorban, katalizör ya da katalizör desteklerini üretmek için yapılan yaygın bir modifikasyon yöntemidir. Asit ile aktivasyon yöntemi killeri kullanım için bazı özelliklerini değiştirmek amacıyla yapılır. Bu özellikler “katyon değişim kapasitesi, asiditesi, yüzey alanı ve asitlik tipi (Levis-Bronsted) “ olarak özetlenebilir. Asit ile aktivasyon ile ara tabakalarda bulunan değişebilir katyonlar (K, Na, Ca vs.) ve kilin oktahedral yapısında bulunan Al iyonları çözeltiye geçer. Bu iyonların çözeltiye difüzyonu sonucu kilin asit merkezlerinin miktarı, yüzey alanı, asit merkezlerinin tipi ve iyon değişim kapasiteleride değişir. Killeri endüstrinin en önemli hammaddeleri içinde bulunmaktadır. Killeri endüstriyel ve yemeklik yağların temizlenmesinde, hayvan yemlerinde bağlayıcı eleman olarak, ilaç sektöründe filtre olarak ve kozmetik endüstrisinde kullanılmaktadır. Killeri ayrıca zararlı atık maddelerin ve ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. Bitkisel yağların ağartılmasında kullanılan ağartma toprakları, büyük oranda montmorillonit ya da diğer smektitleri içeren bentonitlerin asitle işlenmesi veya sepiyolit

ya da attapulgit gibi killerin ısı işlenmesi ile ağartma toprakları üretilmektedir. Absorban özellikleri nedeni ile montmorillonit grubu kil mineralleri ve smektit türü killerin işleme tabi tutulmuş son ürünleri ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır. Isıl işlem, asit aktivasyon ve kil tabakaları arasına değişik özelliklerde materyaller sokularak gözenek yapısı istenilen yönde geliştirilebilen killer katalizör olarak kullanılmaktadır. Parfümeri sabun, deterjan, lastik ve plastik üretiminde killerden katkı maddesi olarak yararlanılmaktadır. Alüminyum oranı %30'un üzerinde olan killer alüminyum cevheri olarak değerlendirilmektedir. Radyoaktif atıkların temizlenmesi, kömür ve mineral tozlarının pelletlenmesi ve atık suların temizlenmesinde killerden yararlanılmaktadır. Gıda endüstrisinde şarap, bira ve meyve sularının berraklaştırılması işlemleri killer yardımıyla yürütülmektedir (Özben, 2003).

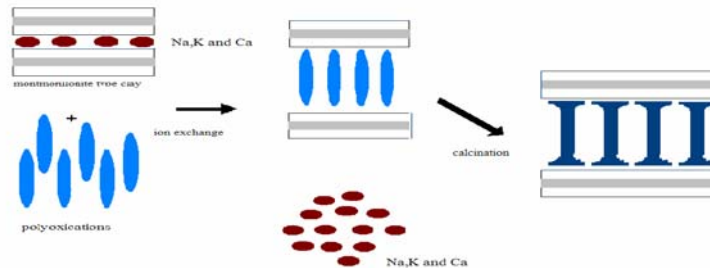
2.3 Metal Oksit Pillar Kil Yapılar (PILCs)

Metal oksit pillar killerin (PILCs) lerin sentezi ilk olarak 1970 lerin sonlarına doğru yeni mikro gözenekli materyal ailesi olarak ortaya çıkmaktadır. Montmorillonit türü killer yüksek katyon değişim kapasiteleri, tabakalarının ayrılmasının kolay olması nedeniyle pırlama işleminde kullanılan en yaygın kil türüdür. Kil tabakaları arasında çoğunlukla değişebilir katyon olarak Na, K ve Ca bulunmaktadır. Bu katyonların yerine daha büyük metal oksit katyonlar ile yer değiştirmesi sağlanarak kil yapısında katmanlar arasındaki uzaklık artırılabilir ve ara tabakadaki polioksikasyonların ısı işlem sonunda kil tabakaları arasına sütunlar oluşturmasıyla sıcaklık dayanımı artırılabilir. Modifikasyona tabi tutulmamış kil yapısında bulunan katmanlar arasına su kolaylıkla girebilmekte ve kil tabakalarını ayılabilmektedir. Bu sayede su ile birlikte kil ara tabakasına büyük polioksikasyonlar girebilmektedir. Bu işlemler sonunda elde edilen mikro gözenekli malzeme ham kile göre yüksek yüzey alanına ve daha yüksek ısı dayanımına sahip olacağı için sanayinin birçok alanında katalizör ve adsorbent olarak kullanılabilir.

Killerin doğada bol miktarda bulunması, yapısının expandible olması iyon değişim özelliği ve / veya tabaka ve tabakalar arası kompozisyonunun esnek olması gibi özellikler nedeniyle yapısal modifikasyonundaki kolaylıklar asidik reaksiyon şartlarına

uygun olarak kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Mikro gözenekli materyaller olarak bilinen ve bu nedenle geniş bir şekilde incelenen Pillar killer (PILCs) iki aşamalı olarak hazırlanırlar. Birinci olarak kil tabakaları arasındaki (çoğunlukla semektit türü killer) değişebilir katyonların inorganik metal polioksikasyonların ile yer değiştirmesi sağlanarak interkalasyon işlemi gerçekleştirilir. İkinci adım olarak termal dayanımını artırmak ve sabit bir katı oluşturmak üzere kalsinasyon işlemi yapılır ve ara tabakalara polioksikasyonlar okside olarak kil tabakaları arasında sütun hale dönüşür. Pırlama işlemi aşağıda *Şekil 2,3'te* gösterilmektedir. Geliştirilen polioksikasyonik pillar killer (PILCs) metal oksitler tabakaları yeterince açılmış nanokompozit materyal haline gelir. Bu haliyle geniş gözenekliliği, yüksek yüzey alanlı, kontrol edilebilir tekstural özellikleri, yüksek termal stabilitesi ile (500–700 °C) ve asidik özellikleri kazanır. Ara tabakaya giren polioksikasyon içerikleri Al, Ti, Zr, Cr, Fe, Ga olabilir. Bunlar arasında Al, Zr, ve Ti hidroliz kabiliyeti nedeniyle daha geniş mikro gözenekliliğe neden olur (**Salerno et al, 2001; Vicente et al, 2003; Ooka et al, 2003; Arfaoui et al, 2005; Bmitha, Sugunan, 2006**).

Bu özellikleri nedeniyle son zamanlarda aktif killer ve PILCs asit ortam reaksiyonlarında aktif metallerle giydirilerek özellikle isomerizasyon, oksidasyon (özellikle ıslak faz hidrojen peroksit oksidasyonlarında) (**Molina et al, 2006; Carrizao et al, 2005; Kurian, Sugunan, 2005; Kim et al, 2004**). Oksidasyon reaksiyonlarında (alkol ve sikloheksan gibi) dehidrasyon, alkilasyon (**Tomlinson et al, 2006; Papayannakos et al, 2000**) reaksiyonlarında geniş bir şekilde incelenmiştir.



Şekil. 2.3 Şematik olarak pırlama işlemi

2.4 Pillarlama Sonucunda Kil Yapısında Meydana Gelen Değişimler

2.4.1 Yüzey asitliği

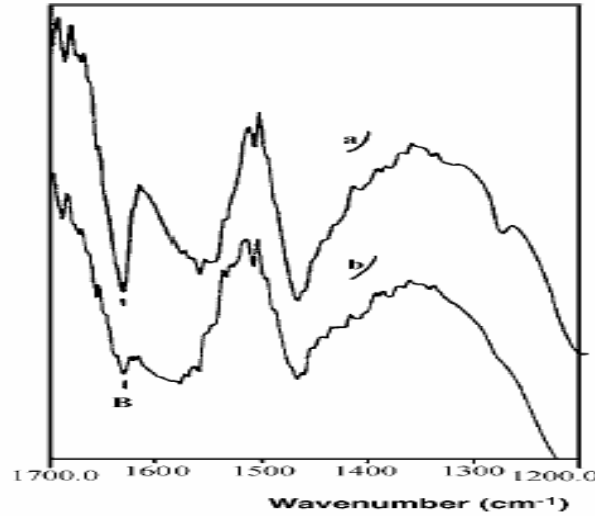
PILCs yapısında temel olarak Lewis (elektron çifti alan) ve Brönsted (proton verebilen) asitlikler mevcuttur. PILCs yapısında bulunan asit merkezlerinin kaynağı olarak temel kil yapısında bulunan ve pillarlama sonrası yapıya sokulan polioksi katyonlardan dolayı ortaya çıkan asitlikler olarak sınıflandırılabilir. İşleme tabi tutulmamış kil yapısında tetrahedral tabakada bulunan Si-OH gurupları zayıf Brönsted asitliğinin kaynağı olarak literatürde belirtilmiştir. Doğada bulunan killerin yapısına bağlı olarak asitlik iki temel kaynağa dayandırılmıştır. Bunlardan ilki tabakalar arasında bulunan katyonların su molekülleri ile etkileşmesinden kaynaklan asitliklerdir. Pillarlama sonrası bu katyonların yapıdan ayrılması nedeniyle PILCs yapısında asit merkezleri olarak etkileşmedikleri düşünülmektedir. İkinci olarak yapıda bulunan tetrahedral katmanlar üzerindeki $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ bağlarının kopması sonucu oluşan silanol (Si-OH) gurupları Bronsted asit merkezlerin artmasına neden olmaktadır. Aynı şekilde silanol oluşumu sırasında oktahedral tabakada alüminyum ve magnezyum, aliminol ve magnesol oluşturmakta ve Si-OH guruplarına göre çok çok zayıf Brönsted asit merkezleri ortaya çıkarmaktadır. Ayrıca doymamış Al^{+3} ve Mg^{+2} gurupları köprü oluşturarak Lewis asit merkezleri olarak davranmaktadır (**Lambert et al, 1997**).

Polioksikatyonların yapısında bulunan terminal suların pillarlama amacıyla kalsinasyon sonucu uçması nedeniyle polioksikasyon türüne göre Lewis asit karakteri gösterirler. Özetleyecek olursak PILCs yapılarda Bronsted asit merkezlerinin kaynağı olarak Kil katmanlarını ve Lewis asit merkezlerinin kaynağı olarak ise Pillarlar göstere bilinir (**Ding et al, 2001**). Yüzeydeki asit merkezlerinin artmasını sağlamak amacıyla asit aktivasyon yapılarak $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ bağlarının kopması sonucu silanol (Si-OH) oluşturulması amaçlanmaktadır. 500°C derecenin üzerindeki ısıtma sonucunda, genellikle pillarların stabilizesini sağlamak amacıyla yapılır, asit merkezlerini özellikle Bronsted asit merkezlerinin çok fazla oranda azaldığı bilinmektedir. Bu nedenle reaksiyon koşullarında önemli rol oynadığı bildirilen Bronsted asit merkezlerini artırmak

amacıyla pillarlamadan önce asit aktivasyonunun yapılması kalsinasyon sonucu asit merkezlerinin yıkılacağı göz önüne alınarak, istenilen oranda fayda sağlamayacağı düşünülmektedir. Pillarlama sonrası asit aktivasyon, sadece kurutma amacıyla Metal Oksit PILCs ve Multi Oksit PILCs in düşük sıcaklıklara maruz kalacağından Bronsted asit merkezlerinin pillarlama öncesi asit aktivasyona göre daha verimli bir biçimde arttıracağı düşünülmektedir (Issaadi et al, 2006). Bu nedenlerle pillarlama sonrası asit aktivasyonu ile Bronsted merkezlerin zenginleşmesi düşünülmüştür.

2.4.2 Asit merkezlerinin belirlenmesi

Asiditeyi belirlemek için en uygun yöntemler uygun bazik gurupların yüzeye adsorpsiyonu ile olmaktadır. Genellikle katı üzerindeki asitlikler pridinin katı üzerine adsorpsiyonu ve adsorpsiyon sonucunda elde edilen IR spektrumu ile belirlenebilmektedir. Değişik bazlık derecesine sahip adsorbaterler kullanılarak asit miktarı ve oranları bulunabilir. Aşağıda örnek olarak verilen spekturumda 2,6-dimethylpyridine (DMPY) kullanılarak Ga/Al-PILCs ve Al-PILCs in asiditeleri belirlenmiştir.



Şekil 2.4 2,6-dimethylpyridine (DMPY) adsorpsiyonu ile a) Ga/Al-PILCs ve b) Al-PILCs in asit merkezlerinin belirlenmesi (Martinez et al, 1999).

Genellikle katı üzerindeki asitlikler yukarıda olduğu gibi pridin'in katı üzerine adsorpsiyonu ve adsorpsiyon sonucunda elde edilen IR spektrumunu ile belirlenebilmektedir. IR spektrumunda aşağıdaki tabloda görülebileceği gibi 1400 ile 1650 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde görülebilecek pikler verilmektedir. BPY Brönsted tipi asitliği, LPY Lewis asit karakterindekileri ve HPY yüzey hidroksil gruplarından dolayı meydana gelen asitlikleri belirtmektedir.

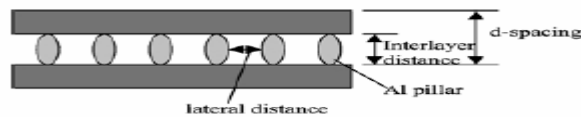
Tablo 2.2 Pridinin yüzey adsorpsiyonu sonucu elde edilen IR spektrum değerleri (M. YURDAKOC et al 1998)

PY cm^{-1}	HPY cm^{-1}	BPY cm^{-1}	LPY cm^{-1}
1582	1614	1639	1617
—	1593	1613	—
1483	1490	1489	1495
1440	1438	1539	1451

Genel olarak PILCs yapısındaki Bronsted asit merkezleri yüzey hidroksil guruplarından, Lewis asit merkezleri ise pillarlamada kullanılan metal oksit yapılardan dolayı olduğu düşünülmektedir. Asitliğin miktarı ve kuvveti kil türü ve metal oksit türüne bağlıdır. Asitliğe etki eden diğer önemli bir faktör ise ısıl işlemlerdir. Lewis asit merkezleri Bronsted asit merkezlerine göre sıcaklık dayanımları daha yüksektir.

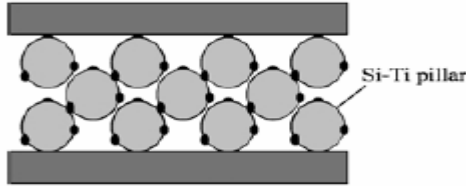
2.4.3 Gözenek yapısındaki değişiklikler

Daha önce bahsedildiği gibi PILCs yapılar mikrogözenek yapılardır. İdeal bir PILCs yapısında örnek olarak Al-PILCs de mikrogözenek, kil ara tabakaları arasındaki uzaklık (basal spacing) ve Al sütunlar arasındaki uzaklık (lateral space) ile tanımlanmaktadır. Şekil 2.5'de görülebileceği gibi PILCs ler Å ile ifade edilebilecek gözenek çapına sahiptirler.



Şekil 2.5 PILCs in gözenek yapısı (Ding et al, 2001)

PILCs lerde bulunan tabakalar arasında geliştirilen nanokompozit kil malzemelerde interkalasyon işlemiyle ara tabakalar arasındaki boşlukların boyutları d-yönünde d-001 difraksiyonu ile XRD ile elde edilir. Multi oksit PILCs de tabakalar arasındaki uzaklık ile N₂ adsorpsiyon yöntemiyle elde edilen gözenek çapı farklı olabilmektedir. Örnek olarak Si-Ti Multi oksit PILC in gözenek çapı XRD den elde edilen basal aralık farklıdır. Si-Ti multioksid PILC' te basal aralık 60 Å iken N₂ adsorpsiyonu ile elde edilen değer 10 Å civarındadır. Multioksid PILCs yapılarında birden farklı tabaka üst üste binerek sütunlar oluştuğu için farklı gözenek hacmi ve basal aralık değerleri elde edilmiştir. bu aşağıdaki şekilde daha geniş şekilde şematik olarak açıklanmaktadır.



Şekil 2.6 Multi oksit PILCs in gözenek yapısı (Ding et al, 2001)

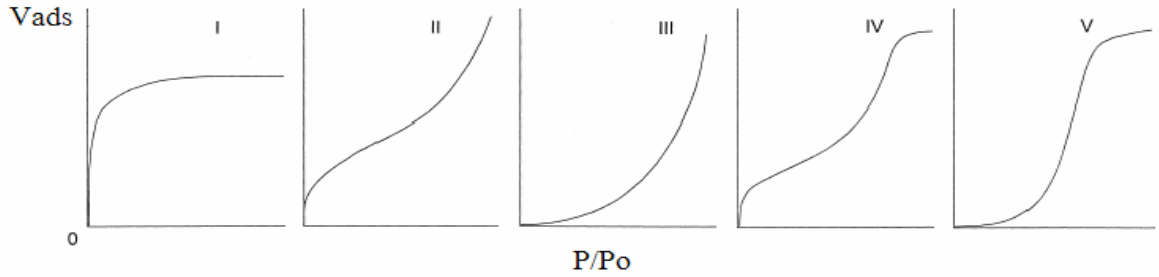
2.4.4 Gözenek yapısındaki değişimlerin belirlenmesi

Yüzey alanı ve gözeneklilik katalizör olarak kullanılacak malzemeler için önemli özelliklerdir. Yüzey alanı aktif merkezlerin dağılımı ve reaksiyona girecek maddenin aktif merkezlere ulaşabilmesi için önemlidir. Heterojen katalizör üzerindeki gözenek mimarisi reaktantların katalizör içerisine difüzyonu ve reaksiyonun seçiciliği açısından açıklığa kavuşturulması gerekmektedir. Gözenek hacmi, ortalama gözenek çapı, mikro gözenek hacmi ve gözeneklerin şekli özellikle şekil seçimli reaksiyonlar için önemli parametrelerdir.

2.4.4.1 Adsorpsiyon izotermi ve gözenek tipinin belirlenmesi

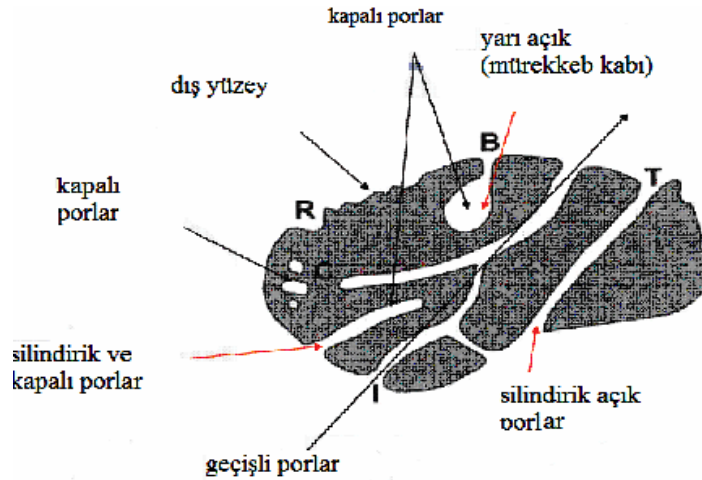
77 K de N₂ adsorpsiyonu mikro gözeneklerin (0–2 nm), mezo gözeneklerin (2–50nm)ve yukarıda sayılan diğer özelliklerin belirlenmesinde kullanılan en önemli yöntemdir (Storck et al, 1998). Gaz adsorpsiyonu ile katı gözenekliliği ile ilgili alınabilecek ilk önemli veri adsorpsiyon izotermidir. Adsorpsiyon izotermilerinin

şekline göre bilinmeyen numune üzerinde gözenekliliğin tipi hakkında yorum yapılabilmektedir. Brauner'in yaptığı sınıflandırmaya göre temel olarak 5 farklı izoterm bulunmaktadır. Bu izotermeler *Şekil 2.7* görülmektedir. Genel olarak 1. tip izoterm mikro gözenekli malzemelerde, 4. tip izoterm genellikle mezo gözenekli katılarda ve 3. ve 5. tip adsorpsiyon izotermi gözeneksiz ya da makro gözenekli malzemelerde görülmektedir

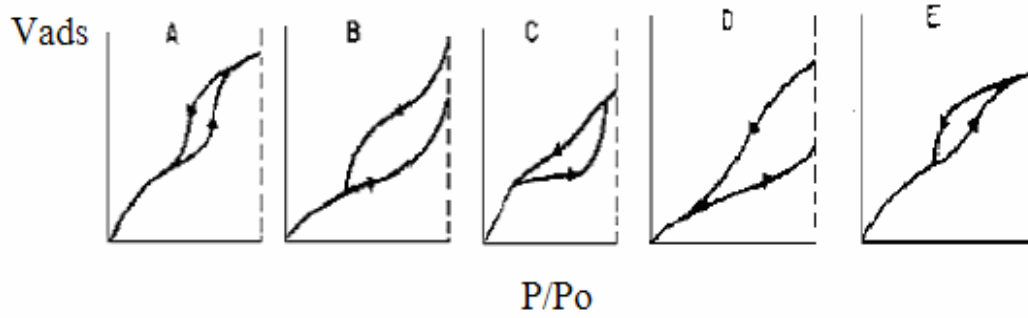


Şekil 2.7 Adsorpsiyon izotermi

İzotermelerden elde edilebilecek bir diğer önemli veri ise de Boer'e göre adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinin şekline göre gözenek şekli belirnebilmektedir. De Boer'e göre 5 farklı adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi bulunmaktadır. Katı üzerinde bulunabilecek gözeneklilik *Şekil 2.8* görülmektedir. Bu gözeneklerin ağırlıkta bulunduğu katılarda elde edilen adsorpsiyon izotermi *Şekil 2.9* de görülmektedir.



Şekil 2.8 Gözenekli katılarda bulunması muhtemel gözenek şekilleri



Şekil 2.9 Gözenekli katılar üzerinde gözlemlenebilecek ads-des izotermi

Tip A silindirik (cylindrical) gözenekleri, tip B uzun dar kesik şeklinde ki gözenekleri, Tip C kova şeklinde ki gözenekleri, tip D yine kova şeklinde fakat dar ağızlı gözenekli ve Tip E ise mürekkep kabı şeklindeki gözeneklere sahip materyallerde elde edilmiştir.

2.4.4.2 Katıların yüzey alanlarının BET yöntemiyle belirlenmesi

Bir sonraki adım olarak katı üzerine 77 K de N₂ adsorpsiyonu ile yüzey alanı belirlene bilir. Brunauer, Emmet ve Teller in 1940 yılında geliştirdikleri BET izoterm denklemini halen günümüzde tek tabaka adsorpsiyon hacmini bulmak için kullanılan en önemli yöntemdir (**Leofantia et al, 1998**). Tek tabaka adsorpsiyon hacminin bulunmasından sonra azotun molekül kesit alanı yardımıyla katının yüzey alanı bulunabilmektedir. Aşağıda BET izotermi düzenlenmiş şekli görülmektedir.

$$\frac{x}{(1-x)V} = \frac{1}{c \times V_m} + \frac{(c-1) \times x}{c \times V_m}, \quad x = \frac{P}{P_0} \quad \text{BET Izoterm Denklemi}$$

Denklem doğrusal olarak $\frac{x}{(1-x)V}$ e karşılık x grafiği çizilerek V_m değeri bulunur. V_m

değeri yardımıyla $S = \left[\frac{V_m \times N}{V_0} \right] \times \sigma$ denklemi ile katının yüzey alanı

hesaplanabilmektedir. V_m tek tabaka adsorplanan azot gazı miktarı, N avogadro sayısı, V_0 standart sıcaklık ve basınçta azot gazının kapladığı hacim ve σ azot molekülünün kesit yüzey alanıdır. Azot molekülünün kesit yüzey alanı σ genellikle 0,162 nm² olarak

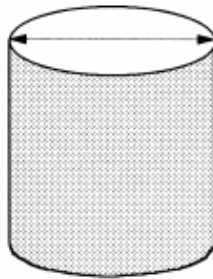
kabul edilmektedir. BET izotermi belirli kısıtlamalarla katıların yüzey alanının belirlenmesi için referans bir yöntemdir. P/P_0 değeri 0,05 ile 0,35 arasındaki değerlerde doğrusaldır.

2.4.4.3 Toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı

Toplam gözenek hacmi katalizörler ve adsorbent olarak kullanılacak materyallerin gözenekliliğini belirlemek için kullanılan önemli bir parametredir. Toplam gözenek hacmi karakterizasyon gazının yoğuşmaya başladığı kısmi basıncın gazın ortam sıcaklığında buhar basıncına eşit olduğu noktada ($P/P_0=1$), tüm gözeneklerin sıvı olarak adsorbate ile dolduğu kabul edilerek hesaplanır. Sıvı olarak tüm gözeneklerin adsorbate ile dolduğu varsayımı ve silindirik gözenek şekli kabulleri ile toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplanabilir.

$$V_{liq} = V_p = \frac{P \times V_{ads}}{RT} \times V_m$$

V_{liq} sıvı adsorbatın hacmi, V_p toplam gözenek hacmini, P ortam basıncını, V_{ads} toplam olarak kullanılan adsorbate gazının hacmi, T Kelvin cinsinden ortam sıcaklığı, R gaz sabitini ve V_m sıvı adsorbatın molar hacmini belirtmektedir. Ortalama gözenek hacmi ise tüm gözeneklerin aynı tür şekle sahip olduğu varsayımı ile aşağıdaki denklem yardımı ile hesaplanabilir.



$$r_p = \frac{2V_{liq}}{S}$$

3 MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Kullanılan Ham Kil ve Sarf Malzemeler

Projede Süd-Chemie firması tarafından Ordu yöresinden gelen Bentonit türü Ca-Montmorillonit kilin kimyasal analizi *Tablo 3.1*'de görülmektedir.

Tablo 3.1 Ordu yöresinden gelen Bentonit türü Ca-Montmorillonit kilin kimyasal analizi

Oksit türü	% miktarı kütlece
Al ₂ O ₃	17,9
Fe ₂ O ₃	3,7
CaO	2,0
MgO	5,8
Na ₂ O	2,1
TiO ₂	0,30
K ₂ O	0,44
SiO ₂	60,1
Loss on ignition	6,8

Kasyon değişim kapasitesi 108 meqiv / 100 gr kil olarak belirlenmiştir. Kullanılan diğer tüm kimyasallar analitik düzeyde malzemelerdir. Öncelikle Al-PILC, Zr-PILC ve Ti-PILC olmak üzere temel support katalizler geliştirildi.

3.2 Al-PILC Hazırlanması

AlCl₃.6H₂O sulu çözeltisinin NaOH ile hidrolizi ile gerçekleştirilir. Bu amaçla 0,5 M NaOH çözeltisi 60 °C de yine 0,5 M AlCl₃.6H₂O çözeltisine damla damla sürekli karıştırma altında OH/ Al oranı 2,4 olacak şekilde eklenir daha sonra çözelti 2 saat 60 °C karıştırılır. Hazırlanan çözelti daha sonra % 2 lik (20g kil / 1 L saf su) kil süspansiyonuna damla damla Al / kil oranı 20 mmol / g olacak şekilde eklenir. Elde edilen son süspansiyon 60 °C de 3 saat daha karıştırılır. Hazır hale gelmiş Al-PILC süspansiyondan filtre edilerek ayrılır, Cl⁻ iyonu kalmayınca kadar saf su ile yıkanır, 110 °C de kurutulur ve 500 °C de kalsine edilerek yapının stabilizesi sağlanır.

3.3 Ti-PILC Hazırlanması

TiCl₄ ün HCl ile hidrolizi ile hazırlanır. Bu amaçla TiCl₄ 6 M HCl çözeltisine damla damla kuvvetli karıştırma eşliğinde eklenir. Daha sonra Titanyumun çözeltideki son

konsantrasyonu 0,82 ve HCl in son konsantrasyonu 1 M olacak şekilde saf su ile seyreltilir. Elde edilen son karışım oda sıcaklığında 3 saat yaşlandırılır. Polioksikatyonik çözelti daha sonra Ti / Kil oranı 20 mmol /g olacak şekilde % 2 lik kil süspansiyonuna damla damla eklenir. Elde edilen son süspansiyon oda sıcaklığında 4 saat karıştırılır ve 12 saat bekletilir. Son olarak hazır hale gelmiş olan Ti-PILC süspansiyondan santrifüj edilerek ayrılır ve Cl⁻ iyonu kalmayınca dek saf su ile yıkanır. 110 derecede kurutulur ve 500 °C de kalsine edilerek yapının stabilizesi sağlanır.

3.4 Zr-PILC Hazırlanması

Zr-PILC hazırlanırken ZrOCl₂.8H₂O tuzu kullanılmıştır. Polioksikatyonların hazırlanması için 0,1 M ZrOCl₂. 8H₂O çözeltisi yaşlandırmadan kaçınmak amacıyla kullanımdan hemen önce yeteri miktardaki tuzun saf suda çözülmesi ile hazırlanır. Hazırlanan çözeltisi 4 saat geri soğutucu eşliğinde çözücünün kaynama sıcaklığında reflux edilir. Hazırlanan çözelti % 2 lik kil süspansiyonuna Zr / Kil oranı 10 mmol / g olacak şekilde damla damla eklenir. Elde edilen süspansiyon yine geri soğutucu altında reflux edilerek 3 saat daha karıştırılır. Süspansiyon soğutulduktan sonra hazır hale gelmiş olan Zr-PILC santrifüj edilerek süspansiyondan ayrılır. Saf su ile Cl⁻ iyonları kalmayınca dek yıkanır, 110°C de kurutuldu ve son olarak 500°C de kalsine edilerek yapının stabilizesi sağlanır.

3.5 Al - Ti PILC Hazırlanması

Al - Ti PILC hazırlanırken izlenen yöntem şu şekildedir. Öncelikle single oksit polioksikatyonik çözeltiler hazırlanır. Bu amaçla 0,5 M NaOH çözeltisi 60 °C de yine 0,5 M AlCl₃.6H₂O çözeltisine damla damla sürekli karıştırma altında OH/ Al oranı 2,4 olacak şekilde eklenir daha sonra çözelti 2 saat 60 °C karıştırılır. Ti polioksikatyonik kil çözeltisi TiCl₄ ün HCL ile hidrolizi ile hazırlanır. Bu amaçla TiCl₄ 3 M HCl çözeltisine damla damla kuvvetli karıştırma eşliğinde eklenir. Daha sonra HCl in son konsantrasyonu 0,2 M ve Titanyumun son konsantrasyonu 0,82 ve olacak şekilde saf su ile seyreltilir ve 3 saat oda sıcaklığında yaşlandırılır. Bu iki polioksikatyonik çözelti belli oranlarda Al / (Al+Ti) oranı (0,25), (0,50) ve (0,75) olacak şekilde karıştırılır ve % 2 lik kil süspansiyonuna (toplam metal) / kil oranı 20 mmol /g olacak şekilde damla damla

ilave edilir. Elde edilen son süspansiyon 4 saat 60 °C de karıştırılır. Katı süzülerek ayrılır ve Cl⁻ iyonları kalmayınca dek saf su ile yıkanır. Hazırlanan Al-Ti PILC 110 °C de kurutulacak ve yapıyı stabil hale getirmek amacıyla 500 °C de kalsine edilir.

3.6 Al – Zr PILC Hazırlanması

Al – Zr PILC geliştirilirken izlenen yöntem şu şekildedir. Mix-polioksikasyon çözeltisi istenilen miktarlardaki AlCl₃.6H₂O ve ZrOCl₂.8H₂O tuzlarının baz yardımıyla hidrolizi ile hazırlanır. Öncelikle AlCl₃.6H₂O ve ZrOCl₂.8H₂O tuzları Al / (Al+Zr) oranı (0,25), (0,50) ve (0,75) olacak şekilde saf suda çözülür. Hazırlanan çözeltiliye 0,2 M NaOH çözeltisi OH / Al oranı 2,4 olacak şekilde damla damla eklenir. Son çözelti 60 °C de 2 saat karıştırılır ve % 2 lik kil süspansiyonuna (toplam metal) / kil oranı 20 mmol /g olacak şekilde damla damla eklenir. Elde edilen son süspansiyon 4 saat 60 °C de karıştırılır. Süspansiyon 16 saat oda sıcaklığında bekletilir. Daha sonra katı süzülerek ayrılır ve Cl⁻ iyonları kalmayınca dek saf su ile yıkanır. Hazırlanan Al-Zr PILC 110 °C de kurutulur ve 500 °C de kalsine edilir.

3.7 Ti – Zr PILC Hazırlanması

Ti – Zr PILC geliştirilirken izlenen yöntem şu şekildedir. Öncelikle Zr ve Ti polioksi kasyonik çözeltileri hazırlanır. Zr-polioksikasyonik çözelti ZrOCl₂.8H₂O tuzunun 0,1 M çözeltisinin 4 saat reflux edilmesiyle hazırlanır. Ti polioksikasyonik çözelti TiCl₄ ün HCL ile hidrolizi ile hazırlanır. Bu amaçla TiCl₄ 3 M HCl çözeltisine damla damla kuvvetli karıştırma eşliğinde eklenir. Daha sonra HCl in son konsantrasyonu 0,2 M ve Titanyumun son konsantrasyonu 0,82 ve olacak şekilde saf su ile seyreltilir ve 3 saat oda sıcaklığında yaşlandırılır. Ti polioksikasyonik çözelti daha önce hazırlanmış olan Zr polioksikasyonik çözeltiliye yavaş yavaş eklenir. Hazırlanan karışım % 2 lik kil süspansiyonuna (toplam metal) / kil oranı 20 mmol /g olacak şekilde damla damla eklenir. Son süspansiyon 60 °C de 4 saat karıştırılır. Daha sonra katı süzülerek ayrılır ve Cl⁻ iyonları kalmayınca dek saf su ile yıkanır. Hazırlanan Ti-Zr PILC 110 °C de kurutulur ve 500 °C de kalsine edilir.

3.8 Al-Zr-Ti PILC Hazırlanması

Al-Zr-Ti PILC geliştirilirken izlenen yöntem şu şekildedir. Öncelikle üçlü mixed oksit pillarlaştırma çözeltisi hazırlanır. Bu amaçla Al, Zr ve Ti polioksikatyonik kil çözeltileri hazırlanır ve *Tablo 3.2*'deki oranlara göre karıştırılır.

Tablo 3.2 Al-Zr-Ti PILC için Al, Zr ve Ti oranları

Al (mmol /gr kil)	Ti (mmol /gr kil)	Zr (mmol /gr kil)
10	5	5
5	10	5
5	5	10

Öncelikle Al-Zr mixed oksit pillarlaştırılmış kilde olduğu gibi istenilen miktarlardaki $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ve $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ tuzları saf suda çözülür. Hazırlanan çözeltilere 0,2 M NaOH çözeltisi OH / Al oranı 2,4 olacak şekilde damla damla eklenir. Çözelti 60 °C 3 saat karıştırılır ve $TiCl_4$ 3 M HCl çözeltisine damla damla kuvvetli karıştırma eşliğinde eklenip daha sonra HCl in son konsantrasyonu 0,2 M ve Titanyumun son konsantrasyonu 0,82 ve olacak şekilde saf su ile seyreltilerek ve 3 saat oda sıcaklığında yaşlandırılarak hazırlanan Ti polioksikatyonik çözelti yavaş şekilde eklenir. Son çözelti % 2 lik kil süspansiyonuna (toplam metal) / kil oranı 20 mmol /g olacak şekilde damla damla eklenir. Son süspansiyon 60 °C de 4 saat karıştırılır. Daha sonra katı süzülerek ayrılır ve Cl^- iyonları kalmayınca dek saf su ile yıkanır. Hazırlanan Al- Ti-Zr PILC 110 °C de kurutulur ve 500 °C de kalsine edilir.

3.9 Single ve Multi Oksit PILCs Pillar Yoğunluğunun Değiştirilmesi

Gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımlarını değiştirmek amacıyla metal oksit yoğunluğu (Pillar density) bir başka deyişle metal oksitler arasındaki dikine boşlukların değiştirilmesi amaçlanmaktadır. Buradaki esas amaç ara tabakalar arasındaki değişik pillar popülasyonu ile gözenek dağılımı ve asidik özellikleri materyalin katalitik aktiviteleri arasında korelasyon kurmaktır. Ca-Montmorillonit Ni ile iyon değişimi yapılarak 120°C, 160°C, 200°C ve 260°C farklı sıcaklıklarda ısıtılması ile ara tabakalarda elde edilen değişik katyon değişim kapasitesine (CEC) sahip Montmorillonit

killer ile yukarıda belirtilen parametrelerle metal oksit PILCs ve Multi Oksit PILCs hazırlanmıştır.

3.9.1 Ni- değişimli montmorillonit ile PILCs ve multi oksit PILCs hazırlanması

Değişik katyon değişim kapasiteli Montmorillonit kil materyaller 0,2 M NiCl₂ çözeltisine 1000 ml / 10 g kil olacak şekilde yeterli miktarda kilin eklenmesi ve takiben Nikel iyonlarının kil ara tabakalarında bulunan Na⁺, Ca⁺⁺ ve diğer değişebilir katyonlarla yer değiştirmesi amacıyla 24 saat oda sıcaklığında yüksek devirde karıştırılarak elde edilir. Kil süspansiyondan süzülerek ayrılır ve Cl⁻ iyonları kalmayınca dek saf su ile yıkanır. Cl⁻ iyonlarının yapıda kalmadığını anlamak için AgNO₃ testi uygulanır. Süzülerek ayrılan kil oda sıcaklığında kurutuldu ve 120°C, 160°C, 200°C ve 260°C farklı sıcaklıklarda ısıtılır. Sıcaklığın artmasıyla yapıda değişebilir katyonların azalması ve böylece Ni iyonlarının yapıda sabit şekilde metal oksit olarak stabilizasyonu sağlanarak yapının katyon değişim kapasitesinin azalması hedeflenmiştir (**Mishra, Rao et al, 2004**). Elde edilen katyon değişim kapasitesi değişen killer daha önce anlatıldığı gibi öncelikle Metal Oksit PILCs ve Multi Oksit PILC hazırlanmasında kullanılacaktır. Hazırlanacak materyale uygun olarak pillarlama çözeltileri hazırlanır. Daha önce anlatıldığı gibi hazırlanan pillarlama çözeltileri % 2 lik katyon değişim kapasitesi değişen kil süspansiyonuna damla damla eklenir. İyon değişiminin sağlanması için PILC türüne göre yüksek devirde belirli zaman aralığında karıştırılır. Geliştirilen materyaller santrifüj ile ayrılır. Takiben 110°C derecede kurutulur ve 550 °C derecede kalsine edilir. Geliştirilen materyaller PD eklentisi ile belirtilmiştir örnek olarak Al_{0,25}Ti_{0,75} PILC-120-PD pillarlama çözeltisinde 25 %mol Al ve 75 % mol Ti içerdiğini ve 120 °C Nikel ile değişim olan kilin ısıtılma sıcaklığını belirtmektedir.

3.10 PILCs ve Multi Oksit PILCs Asit Aktivasyonu:

Asit aktivasyon incelemeleri sırasında literatürde dikkate alınarak sulu aktivasyon yönteminin kuru yöntemle göre difüzyon hızlı olacağından aktivasyon süresinin önemini azaltmak ve asit konsantrasyonunun daha önemli olmasını açısından sulu yöntemle yapılmıştır. Bu nedenle asit aktivasyon işlemi öncelikle PILC sonrasında yapılmıştır. Aktivasyon süresi literatüre dayalı olarak 2 saat olarak sabit tutulmuştur.

Bronsted asit merkezlerini PILCs yapısında arttırmak amacıyla daha önce hazırlama yöntemi daha önce anlatılan yöntemlerle geliştirilen Metal Oksit PILCs ve Multi Oksit PILCs ler yapının çökmemesi de göz önüne alınarak ağırlıkça asit / kil oranı = 0,4 ve asit konsantrasyonu (0.1 M, 0.3 M, 0.5 M, 0.7 M) HCl olan çözeltilerle 2 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırıldı. 2 saat sonunda kil süspansiyondan süzülerek ayrıldı ve pH = 5 oluncaya kadar yıkandı. Süspansiyondan ayrılan killer 110°C de kurutuldu.

3.11 Single ve Multi Oksit PILCs sistemlerinin değişik metal kombinasyonları ile doplama işlemi

Geliştirilen support yapıların bazılarında bir çok endüstriyel reaksiyonda aktif olduğu bilinen aktif faz olarak V, W ve V, Pd geçiş metalleri ile bi fonksiyonel doplama çalışmaları aşağıdaki gibidir.

3.11.1 V,W doplu Zr-PILC, Ti-PILC, Ti-Zr-PILC

Kataliz sistemleri toplam katalizör miktarı 2,5 gr olacak şekilde % 5 oranında toplam metal içermektedir. İkili metal konsantrasyonları kendi içinde V(%1)_W(%4), V(%2.5)_W(%2.5), ve V(%4)_W(%1) oranlarında ana yapıya doplandı. V kaynağı olarak (NH₄)VO₃ ve W kaynağı olarak Na₂WO₄ kullanıldı. Doplama işlemi ıslak impregnasyon yöntemiyle yapıldı. Belirlenen oranlara göre V ve W tuzları, metal miktarının 2 katı kadar okzalik asit yardımıyla distile suda çözüldü, support üzerine eklendi fazla su buharlaştırılarak ayrıldı ve 110°C de kurutuldu ve 550°C kalsine edildi (F. Bertinchamps et al., 2006).

3.11.2 V,Pd doplu Zr-PILC, Ti-PILC, Ti-Zr-PILC

Kataliz sistemleri toplam katalizör miktarı 2,5 gr olacak şekilde V(%1)_Pd(%0.5), V(%3)_Pd(%0.5), V(%5)_Pd(%0,5) oranlarında ana yapıya doplandı. V kaynağı olarak $(\text{NH}_4)\text{VO}_3$ ve Pd kaynağı olarak $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ kullanıldı. Öncelikle Vanadyum yapıya ıslak impregnasyon yöntemi ile okzalik asit yardımıyla saf suda çözülmesi ve ardından katı üzerine emdirildi. Fazla su evaporasyon ile uzaklaştırıldı ve 110°C kurutuldu ve 550°C kalsine edildi. Pd bu işlemler sonucuna elde edilmiş örnek üzerine doplandı. Yeterli miktarda $\text{Pd}(\text{NO}_3)$ saf suda çözüldü, katı üzerine eklendi ve 2 saat sürekli karışma altında bekletildi. Fazla su yine evaporasyonla uzaklaştırıldı ve 110°C kurutuldu, 550°C kalsinasyona tabi tutuldu (H. Ehrich et al.2002).

Tablo 3.3 Zr-PILC, Ti-PILC, Ti-Zr-PILCs üzerine doplanan bifonksiyonel metalkombinasyonları ve yüzdece doplama miktarları

		A	B
No	Materyal	V-W doplama	V-Pd doplama
1	Ti	%1 V - %4 W	%1 V - %0.5 Pd
2		%2.5 V - %2.5 W	%3 V - %0.5 Pd
3		%4 V - %1 W	%5 V - %0.5 Pd
4	Zr	%1 V - %4 W	%1 V - %0.5 Pd
5		%2.5 V - %2.5 W	%3 V - %0.5 Pd
6		%4 V - %1 W	%5 V - %0.5 Pd
7	$\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}$	%1 V - %4 W	%1 V - %0.5 Pd
8		%2.5 V - %2.5 W	%3 V - %0.5 Pd
9		%4 V - %1 W	%5 V - %0.5 Pd
10	$\text{Ti}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}$	%1 V - %4 W	%1 V - %0.5 Pd
11		%2.5 V - %2.5 W	%3 V - %0.5 Pd
12		%4 V - %1 W	%5 V - %0.5 Pd
13	$\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}$	%1 V - %4 W	%1 V - %0.5 Pd
14		%2.5 V - %2.5 W	%3 V - %0.5 Pd
15		%4 V - %1 W	%5 V - %0.5 Pd

3.12 Karakterizasyon Çalışmaları

a) X-Ray Difraksiyon Analizleri

X-ray analizleri Philips Analytical marka X-Pert model difraktometrede Cu K α radyasyonu kullanılarak 1,54 Å dalga boyunda $2\theta = 4^\circ$ ile 80° arasında $0,034^\circ / s$ hızla Ni filtre kullanılarak yapılmaktadır. Basal aralık d-001 değerlerinde hesaplanmaktadır.

b) FTIR Analizleri

FTIR analizlerin de örnekler tüm adsorbe olmuş suyun uzaklaştırılması için 120°C kurutulan 1 mg örnek 100 mg KBr ile birlikte pelet haline preslendi. Her bir örnek için spektrum $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ çözünürlükte alındı. Ölçümler Perkin-Elmer 1760X marka Fourier Transform İnfrared spektrometrede yapılmaktadır.

Asit merkezlerinin değişimini görmek amacıyla piridin prope molekül olarak kullanılmıştır. Öncelikle 0,1 gr asit ile aktive edilmiş kil 1,5 ml analitik saflıkta piridin ile erlenmayer içinde 2 saat karıştırıldı. Fiziksel olarak yapıya tutunmuş durumdaki piridini uzaklaştırmak amacıyla 5 saat vakum etüvünde yüksek derecede vakum altında 100°C kurutuldu. Daha sonra FTIR çalışmaları için 8 mg örnek 100 mg KBr olacak şekilde pelet hazırlanarak FTIR spektrumları alınır.

c) Sorptometrik Ölçümler

Spesifik yüzey alanları (BET), mikro-meso gözenek boyut dağılımları, gözenek hacmi dağılımları ve ortalama gözenek çapı boyutları Azot gazı adsorpsiyonu ile standart volumetrik metot ile Quantochrome Autosorp 1 MP cihazı ile sıvı azot sıcaklığında, $P/P_0 = 0,0001$ ile $0,99$ aralığında adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinden yararlanarak belirlendi. Bu özellikler belirlenmesinde BET yüzey alanını, BJH model gözenek boyut dağılımını, t-plot mikro gözenek yüzey alanının belirlenmesinde ve silindirik gözenek şekli göz önüne alınarak ortalama gözenek çapı cihazın programı yardımıyla hesaplandı.

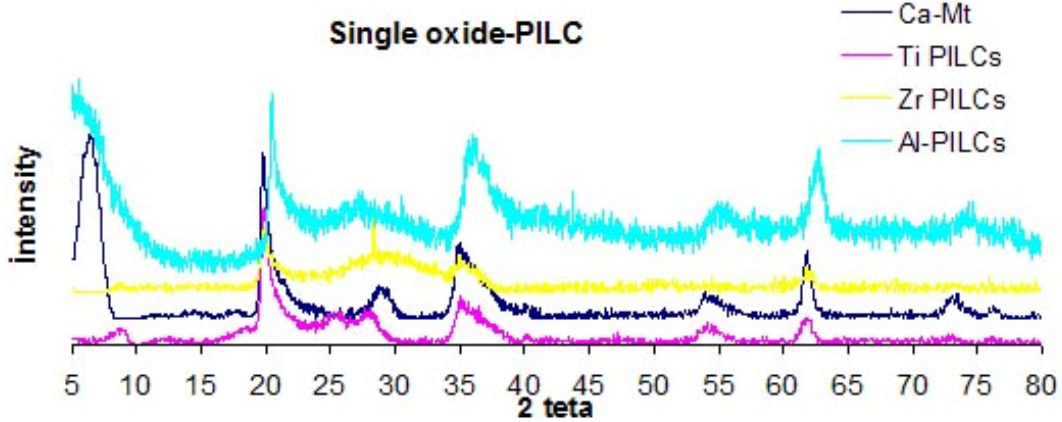
d) XRF ölçümleri:

Hazırlanmış katalizör sistemlerinde çalışılan parametreler sonucunda, yapıda bulunan ve daha sonra yapıya entegre edilen metal kontentlerini belirlemek amacıyla XRF kullanılmıştır. XRF ölçümleri Spektro IQ II cihazı ile lityum borahidrat ile seyreltme yapılarak hazırlanan 40 mm disklerle yapılmıştır. Seyreltme tüm örnekler için 1 gr örnek /için 7 gr Lityumbora hidrat kullanılarak yapılmıştır.

4 ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1 XRD Analiz Bulguları:

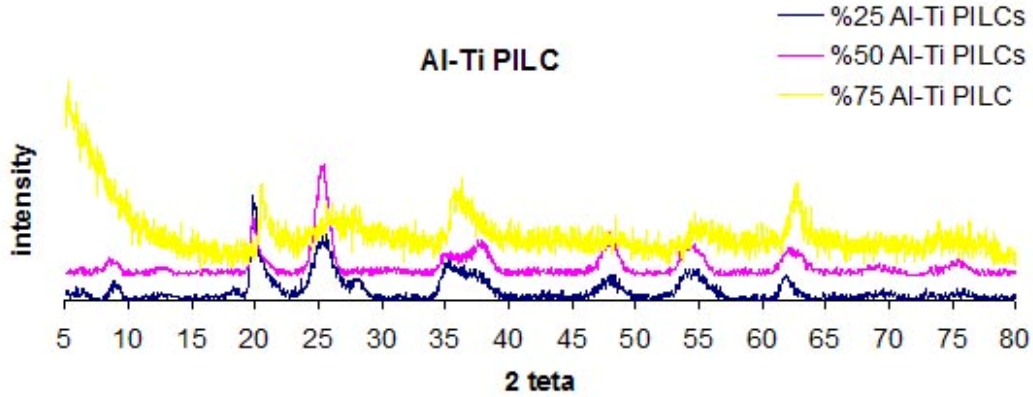
4.1.1 Single ve multi oksit PILCs yapılar



Şekil 4.1 Single oksit PILCs'lerin XRD spektrumları

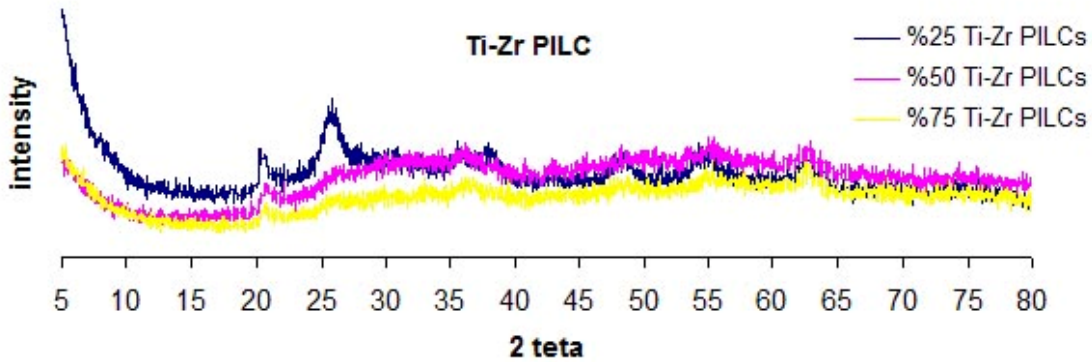
Killerin PILCs modifikasyonundan sonra yapısındaki değişimler en ayrıntılı olarak XRD spektrumlarında belirlenebilmektedir. Şekil 4.1'de de Single oksit PILCs lerin XRD spektrumları görülmektedir. Şekil 4.1 görülebileceği gibi $2\theta = 19,8^\circ$, 35° , 62° montmorillonit türü killerin yapısal pikleridir. $2\theta = \sim 5^\circ$ görülen pikler kilin d-001 difraksiyonunda basal aralığını belirtmektedir

Single oksit killerde Pırlama sonrası kilin yapısının bozulmadığı spektrumlardan açıkça görülebilmektedir. $2\theta = 19,8$, 35 , 62 bulunan pikler tüm spektrumlarda elde edilmiştir. Spektrumlarda görülen $2\theta = 19,8^\circ$ bulunan pik cristobalite olarak değerlendirilebilir. Ayrıca Ti-PILCs ait spektrumunda $2\theta = \sim 26^\circ$ pik Titanyumun anatase formundaki yapısından kaynaklanmaktadır. Zr-PILC yapıda $2\theta = 25-30^\circ$ arasında boyun yaparak göstermiştir. Kilin yapısında bulunan Al kil yapısında da bulunduğu yapısal olarak pik vermemektedir. Fakat kilin tabakaları arasındaki basal aralığın değişiminden yapıda pillar olarak bulunduğunu göstermektedir. Al-PILCs de $2\theta = 5,58^\circ$ da basal aralık 1,68 nm dir. Literatürde ki çalışmalardan doğada bulunan bentonit türü killerin basal aralığı 0,98 nm olduğu bilinmektedir (Canizares et al, 1999).



Şekil 4.2 Al_Ti multi oksit PILC'lerin XRD spektrumları

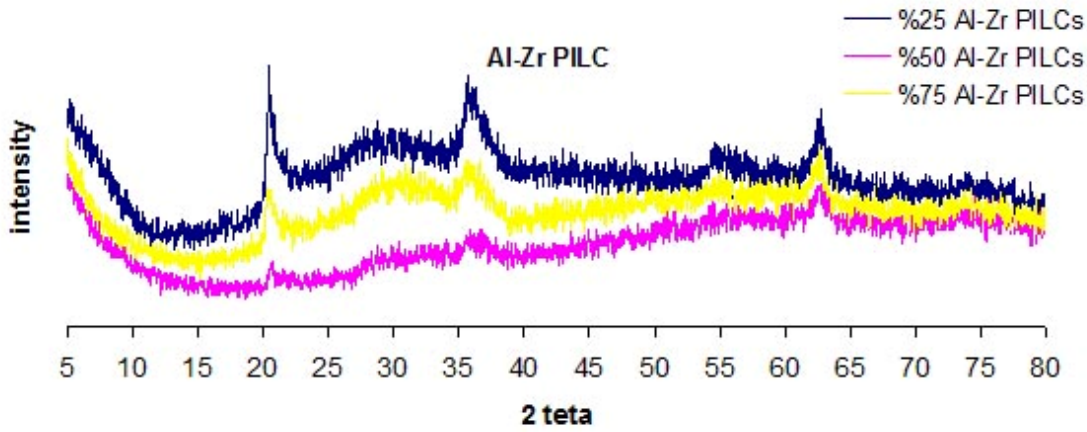
Şekil 4.2'de görüldüğü gibi Al_Ti multi oksit PILC de titanyumun anatase fazı yapıda $2\theta = 26^\circ$ ve 47° de kendini göstermektedir. Al polioksi katyonunun boyutları titanyuma göre çok büyük olduğundan basal aralık Al miktarının artmasına göre artmaktadır Al-Ti PILCs in Al oranı %25, %50 ve %75 olduğu durumlarda basal aralık $2\theta = \sim 5,2^\circ$ de sırasıyla 1,38, 1,46 ve 1,68 nm'dir. % 75 Al-Ti PILC in basal aralığı single oksit Al-PILC ten daha yüksektir.



Şekil 4.3 Ti_Zr multi oksit PILC'lerin XRD spektrumları

Şekil 4.3 de Ti-Zr Multi oksit PILClerin XRD spektrumları görülmektedir. Al-Ti Multioksid PILC de olduğu gibi Ti fazı olarak yapıda $2\theta = 26^\circ$ ve 47° de kendini göstermektedir. Ham kil yapısında bulunan piklerin yapıda tekrar etmesi kil yapısının

korunduğunun bir ifadesidir. ZrO_2 , $ZrTiO_2$ ve $CaZr_4O_9$ yapıda $2\theta = 25-30^\circ$ de boyun yaparak kendini göstermektedir. $2\theta = 26^\circ$ deki anatase Ti fazına ait pik Ti miktarının artmasıyla daha belirgin hale gelmektedir. Yapıda basal aralığı gösteren pik sadece %50 ve % 75 Ti-Zr PILC te gözlemlenebilmektedir. Bu iki PILC yapısında Zr miktarının artmasına göre basal aralık artmaktadır. 75 mol % Zr bulunduran % 75 Ti-Zr PILC de basal aralık $2\theta = 5, 32^\circ$ 1,65 nm iken 50 mol% Zr bulunduran %50 Ti-Zr de $2\theta = 7,45^\circ$ basal aralık 1,18 nm'dir.

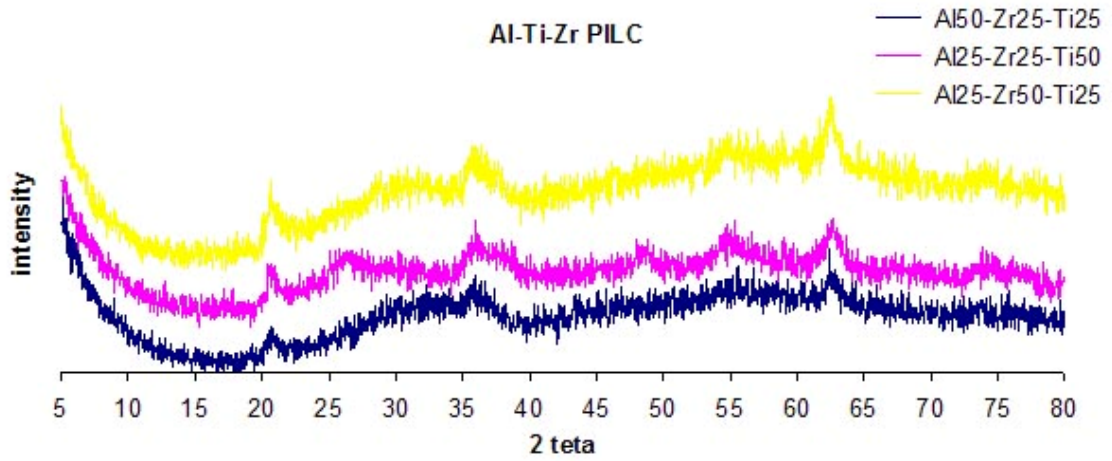


Şekil 4.4 Al-Zr multi oksit PILC'lerin XRD spektrumları

Al-Zr Multi oksit PILC in XRD spektrumu *Şekil 4.4*'de görülmemiştir. Yapıdaki Zr $2\theta=25-30^\circ$ arasında ki boyundan yapıda ZrO_2 ve $CaZr_4O_9$ oksitleri şeklinde bulunduğu söylenebilir. Basal aralıklar Al miktarının artmasına göre azalmaktadır. Basal aralıklar %25, % 50 % 75 Al oranlarına göre $2\theta = 5.31, 5.52$ ve 6.09 değerlerinde sırasıyla 1.61, 1.601, ve 1.4493 nm olarak gözlemlenmektedir.

Şekil 4.5 de Al-Zr-Ti Multi oksit PILC in XRD spektrumu görülmektedir. Titanyumun anatase fazı yapıda $2\theta = 26^\circ$ ve 47° de görülmektedir. Ti miktarının azalmasına göre bu piklerin intensitesi de azalmaktadır. $(Al_{0,25}Zr_{0,25}Ti_{0,50})$ olarak ifade edilen örnekte mol yüzdesi olarak %50 Ti, % 25 Zr, ve % 25 Al bulundurulan polioksikasyon çözeltiden hazırlanmıştır. %50 Ti bulunan PILC de Ti fazlarının pikleri görülmektedir. ZrO_2 , $ZrTiO_2$ ve $CaZr_4O_9$ yapıda $2\theta = 25-30^\circ$ derecede boyun olarak

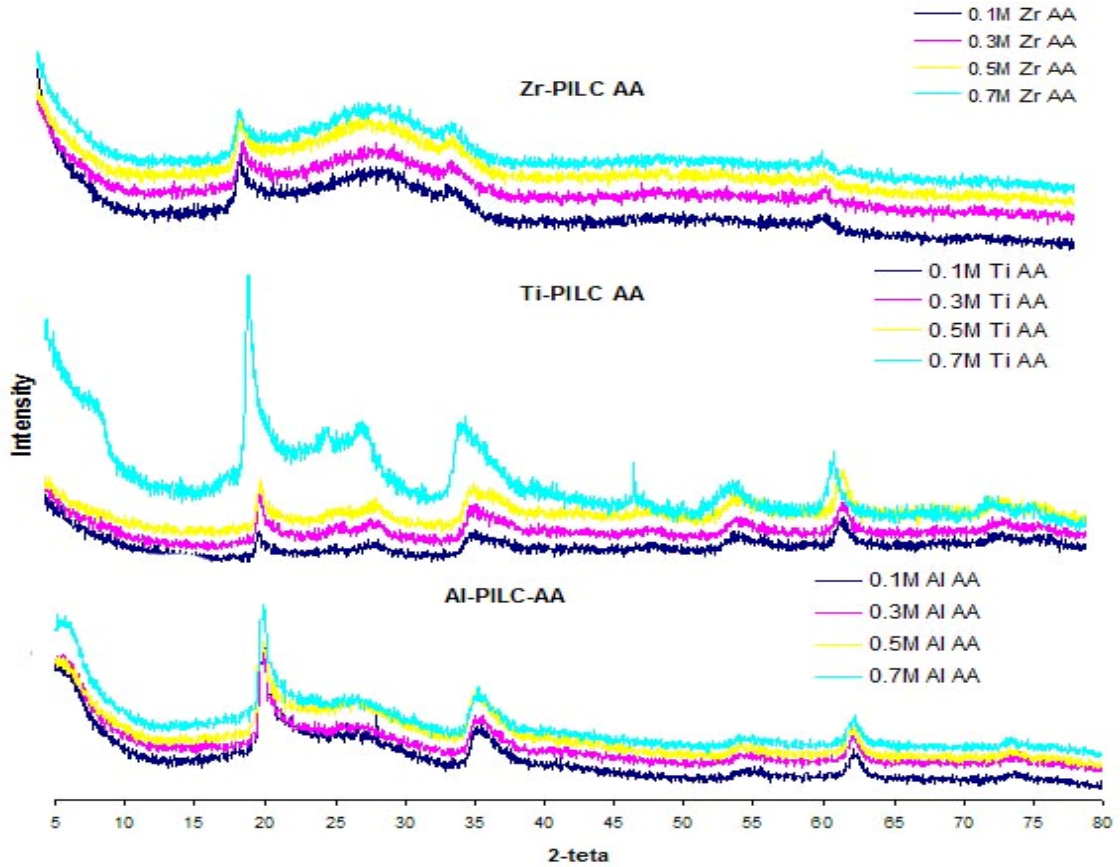
göstermektedir. Ti olduğu gibi Zr bileşiklerinin fazlarında Zr oranına göre intensitide artış gözlemlenmektedir. Basal aralıkları $Al_{0,25}Zr_{0,25}Ti_{0,50}$ PILC hariç gözlemlenebilmektedir. Bu materyalde Ti oranı yüksek olduğu için Multi oksit PILC Single oksit Ti- PILC özelliği taşımakta ve pik gözlemlenmemektedir. $Al_{0,50}Zr_{0,25}Ti_{0,25}$ PILC ve $Al_{0,25}Zr_{0,50}Ti_{0,25}$ PILC lerde basal aralık $2\theta = 5,35^\circ$ ve $5,36^\circ$ derecede sırasıyla 1.6512 ve 1.645 nm olarak elde edildi.



Şekil 4.5 Al-Zr-Ti multi oksit PILC'lerin XRD spektrumları

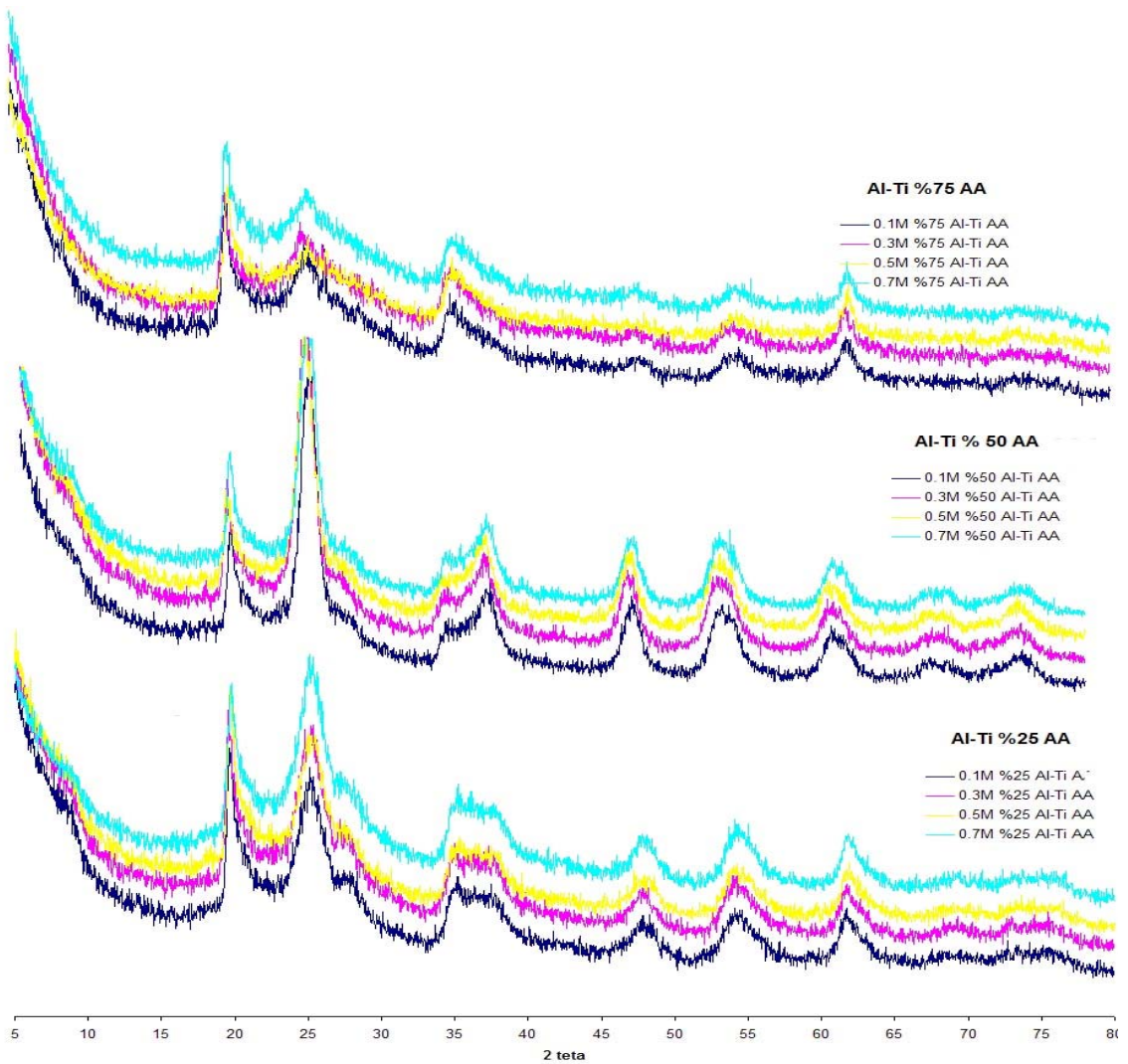
4.1.2 Asit Aktivasyon sonrası single ve multi oksit PILCs yapılar

Asit aktivasyon ve Pillar yoğunluğu çalışmalarında yapının stabilitesini koruduğu Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10'de açıkça görülmektedir. PILC yapısına ve Kil yapısına ait piklerin asit aktivasyon deneylerinden sonrada gözlemlenebilmektedir. Kil yapısında bulunan temel pikler $2\theta = 19.8, 35, 62$ asit aktivasyon ve pillar yoğunluğu çalışmalarından sonra alınan spektrumlarda da elde edilmektedir. Bu ana kil yapısının yıkılmadığının kanıtıdır. Al-PILC, Zr-PILC ve Ti-PILC yapısında bulunan piklerin asit aktivasyon sonrası korunması asit aktivasyon için seçilen parametrelerin uygun aralıkta seçildiğini göstermektedir.



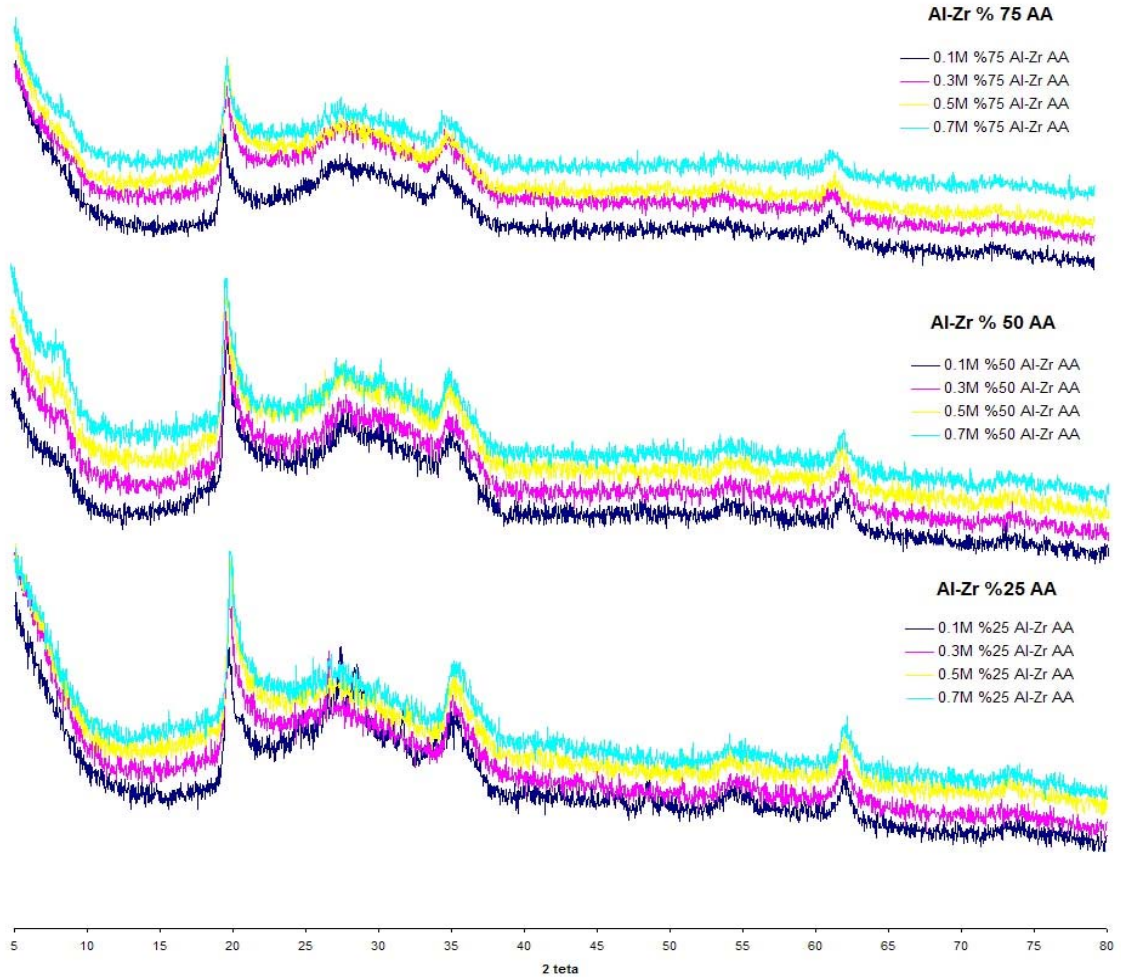
Şekil 4.6 Single oksit PILC yapıların asit aktivasyon sonucunda alınan XRD spektrumları

Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de Single metal oksit PILC yapılar ve Al-Ti PILC yapıların asit aktivasyon sonucunda alınan XRD spektrumları görülmektedir. Ti miktarının azalmasına doğru orantılı olarak % 25 Al-Ti PILC yapıda TiO_2 anatase fazına ait $2\theta = 26^\circ$ ve 47° % 50 Al-Ti PILC ve % 75 Al-Ti PILC e göre daha düşük intensiteye sahiptir. Basal aralık değerlerinin 15–17 Å civarında olması yapının stabilizesinin korunduğunun bir diğer kanıtıdır.



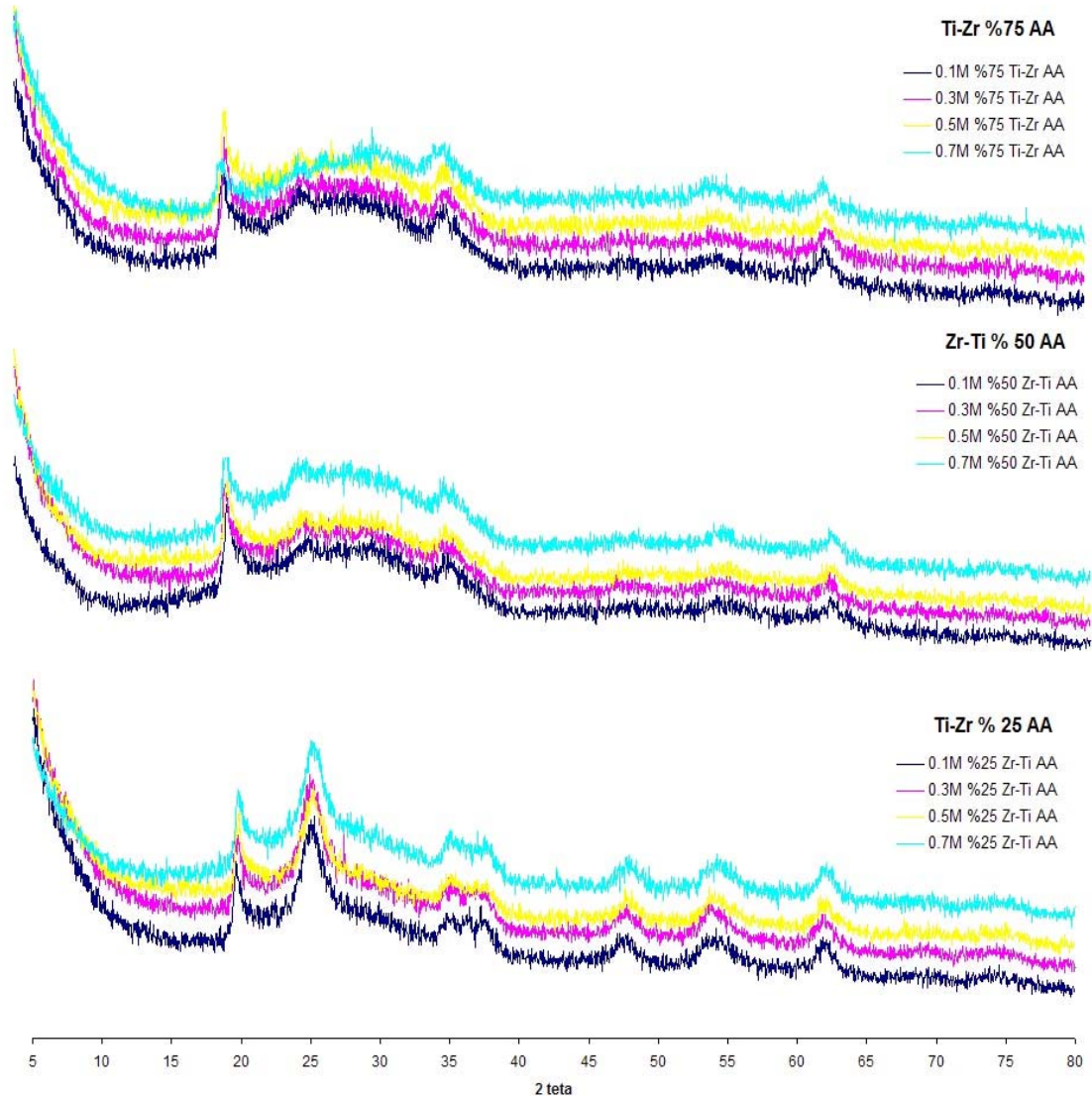
Şekil 4.7 Al-Ti multioksit PILCs’e ait asit aktivasyon sonrası XRD spektrumları

Şekil 4.8’de Al-Zr multioksit PILCs’e ait asit aktivasyon sonrası XRD spektrumları görülmektedir. Al-Zr multioksit PILC sisteminde asit aktivasyon sonrası yapısal bir değişiklik spektrumlarda gözlemlenmemektedir. $2\theta = 25$ ile 30° arasındaki boyun yapıda bulunan zirkonyumun yapıya girdiğini ve asit aktivasyon sonucunda pillarların yapısının bozulmadığını göstermektedir. Aynı şekilde Ti anatase fazına ait $2\theta=26^\circ$ keskin biçimde yapıda kendini göstermesi yine yapıda bulunan titanyumun asit aktivasyon sonucu en az şekilde etkilendiğinin kanıtı olarak düşünülebilir.



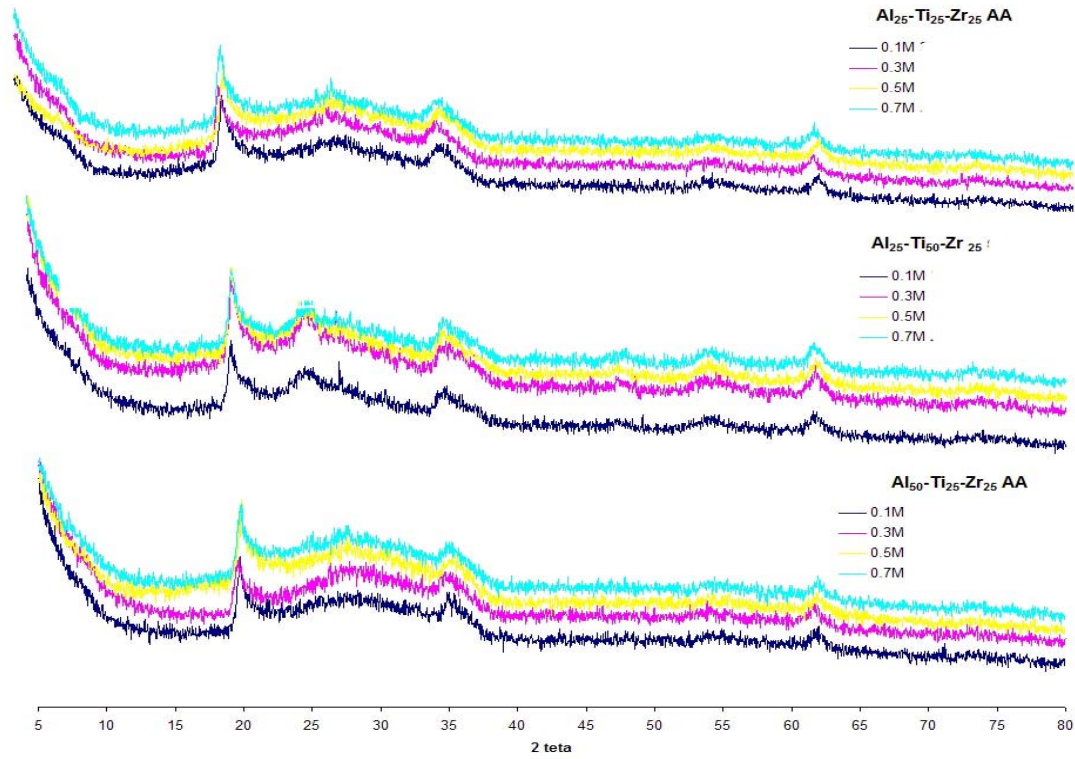
Şekil 4.8 Al-Zr multioksit PILCs’e ait asit aktivasyon sonrası XRD spektrumları

Ti-Zr multioksit PILC sisteminde de asit aktivasyon sonucu korunduğu *Şekil 4.9*'de spektrumlardan açık şekilde görülmektedir. $2\theta = 25$ ile 30° arasındaki boyun Zr nin yapıda stabilitesini koruduğunu ve $2\theta=26^\circ$ deki pik ise yapıda Ti stabilitesini koruduğunu göstermektedir.



Şekil 4.9 Ti –Zr multioksit PILCs'e ait asit aktivasyon sonrası XRD spektrumları

Şekil 4.10'de Al -Zr -Ti Multioksit PILC yapıların asit aktivasyon sonucunda elde edilen XRD spektrumları görülmektedir. Asit aktivasyon sonucu yine yapıda temel piklerin asit aktivasyon öncesine göre değişiklik göstermediği spektrumlardan görülmektedir. XRD verilerinden Asit aktivasyon sonrası Al, Ti ve Zr PILC ve ikili ve üçlü multioksit PILC yapılarda yapısal anlamda bir değişiklik gözle çarpmamaktadır.

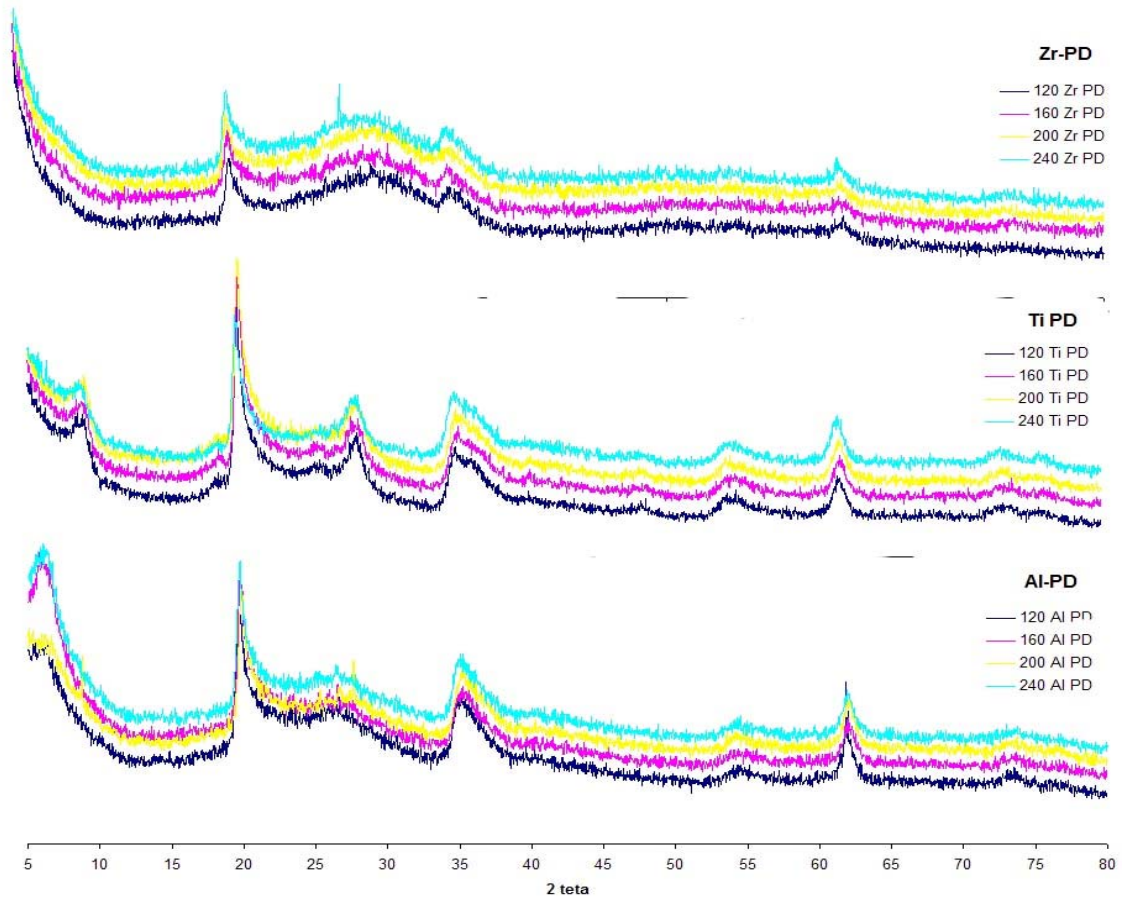


Şekil 4.10 Al -Zr -Ti multioksit PILCs'e ait asit aktivasyon sonrası XRD spektrumları

Ancak XRD verileri yapıda yukarıda adı geçen metal oksit yapıların halen bulunduğunu ve bileşik yapısında değişim olmadığını göstermekle birlikte metal oksitlerin göz ardı edilebilecek nitelikte kısmen çıktığı sorptometrik incelemelerden yüzey alanının düşmesinden anlaşılabilir. Ancak esas sonuca metal kontent değişiminin net olarak belirleneceği XRF incelemeleriyle ulaşılabacaktır. Asit aktivasyon sonrasında tüm materyallerde yapı stabilitesini korumaktadır.

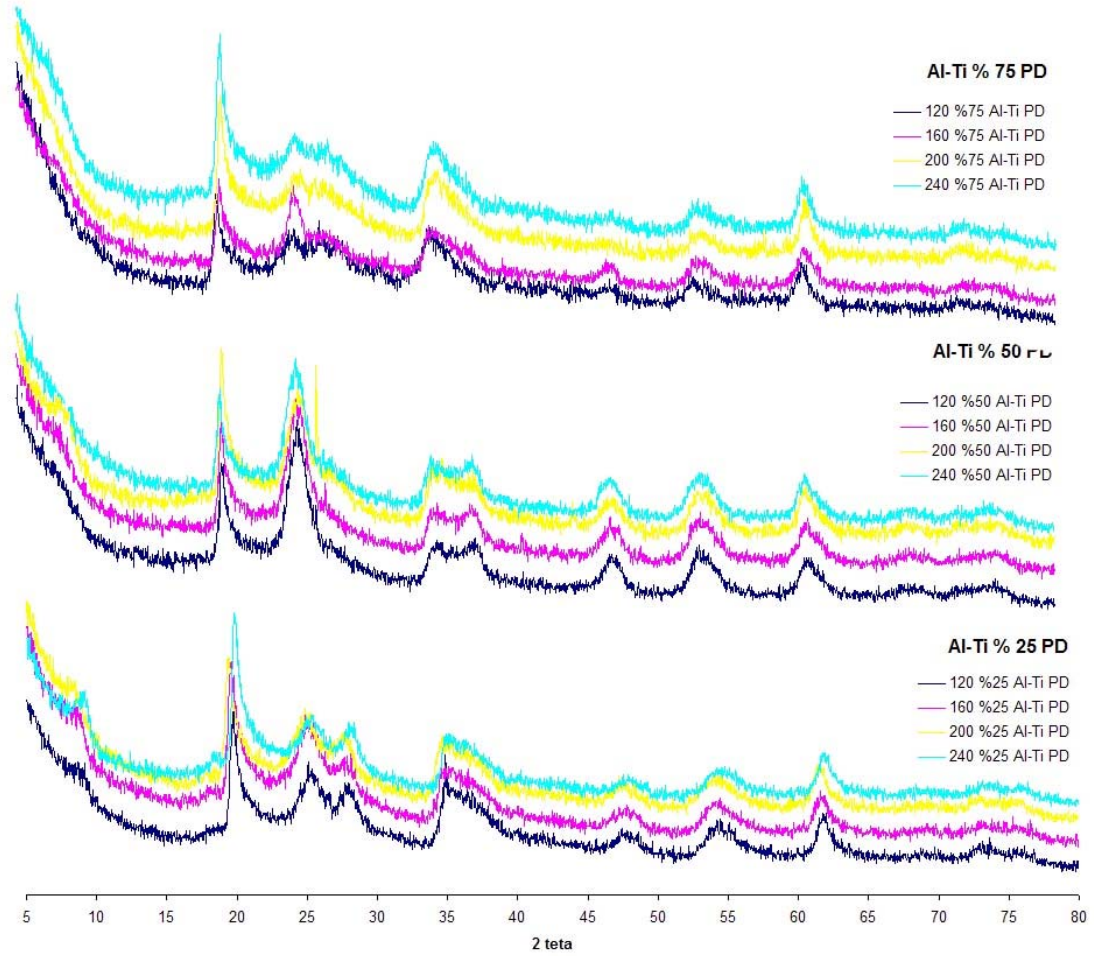
4.1.3 Pillar yoğunluğu çalışmaları sonrası single oksit ve multi PILCs yapılar

Pillar yoğunluğunu değiştirmek amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda yapıda pillarlama sonrası kil ve yapıya entegre edilen metal oksit sütunlara ait pikler elde edilmesi yapıda bulunan nikelin amaca uygun olarak polioksikasyonlarla iyon değişimine uğradığının bir kanıtıdır. Şekil 4.11'de Al, Ti, ve Zr ye ait pillar yoğunluk çalışmaları sonucundaki spektrumlar görülmektedir. Ti-PILC-PD ait spektutmda $2\theta = \sim 26^\circ$ pik Titanyumun anatase formundaki yapıda korunmaktadır. Zr-PILC PD yapıda $2\theta = 25-30^\circ$ arasında boyun yaparak yine pillarlamamanın meydana geldiğini göstermiştir. Kilin yapısında bulunan Al kil yapısında da bulunduğundan Al-PD yapısal olarak farklı bir pik vermemektedir.



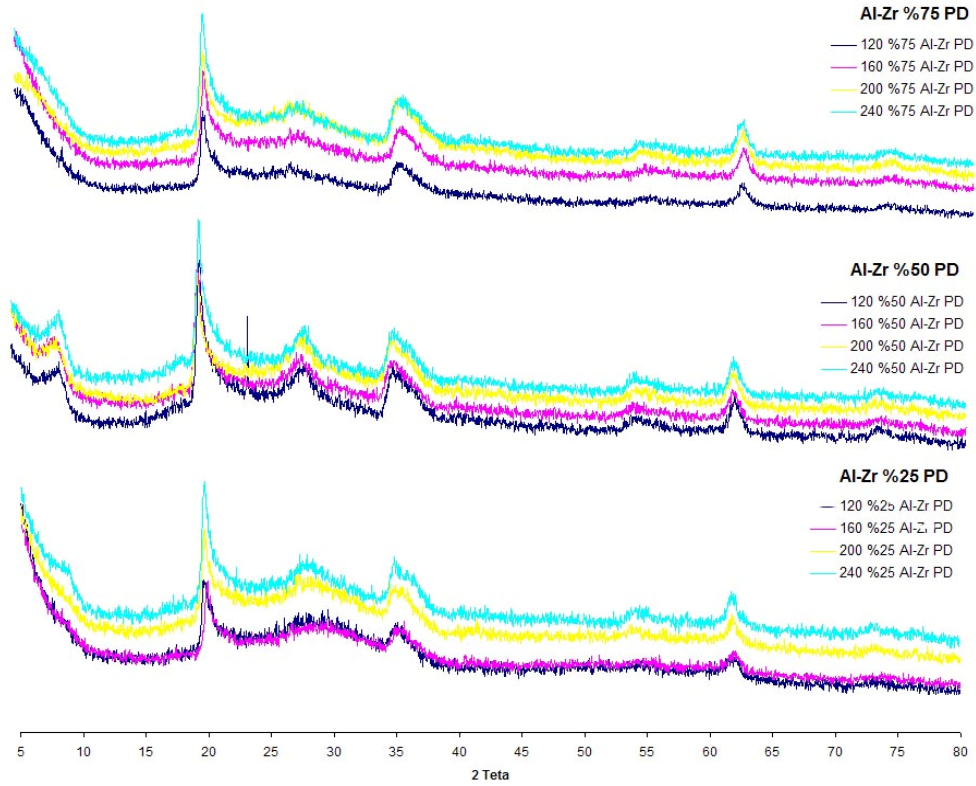
Şekil 4.11 Al, Ti, ve Zr ye ait pillar yoğunluk çalışmaları sonucundaki spektrumlar

Yine *Şekil 4.12*'de pillar yoğunluğu çalışmalarından sonra Al-Ti Multioksit PILC de olduğu gibi Al-Ti PD olarak sınıflandırılan materyalde de Ti anatase fazı olarak yapıda $2\theta = 26^\circ$ ve 47° de kendini göstermektedir.

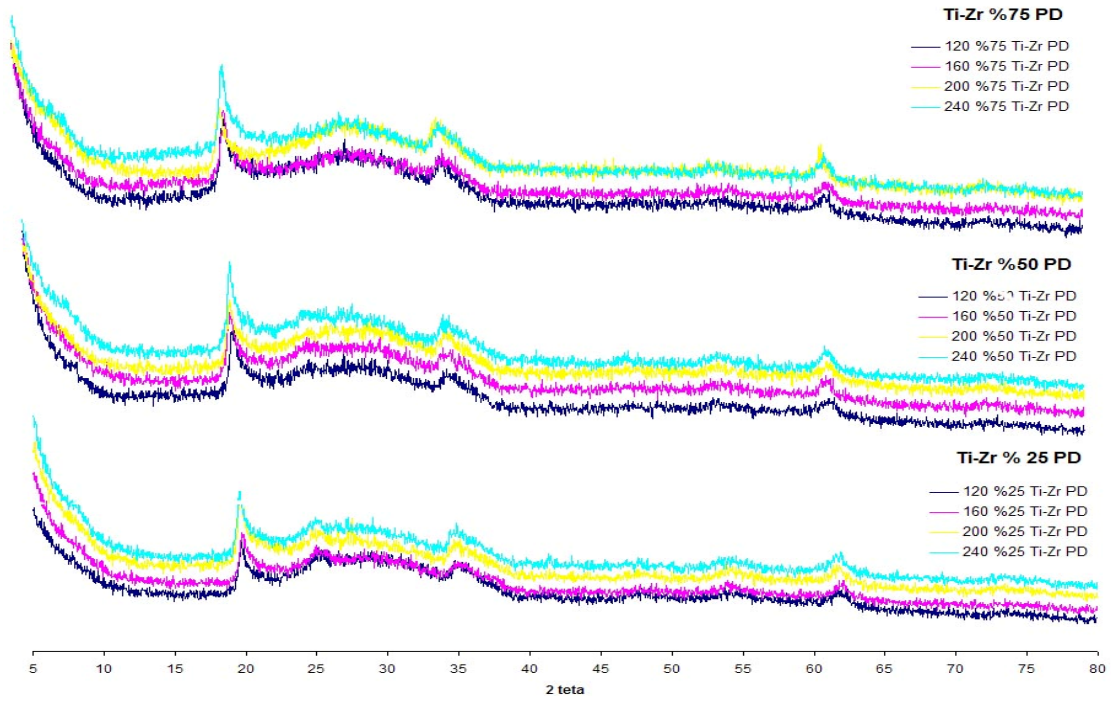


Şekil 4.12 Al-Ti Multioksit PILC'e ait pillar yoğunluk çalışmaları sonucundaki spektrumlar

Al-Zr ve Ti-Zr multioksit PILC yapılarında pillar yoğunluğu çalışmalarından sonra elde edilen spektrumlar bulunmaktadır. *Şekil 4.13*'te görülebileceği gibi Al-Zr multioksit PILC sisteminde $2\theta = 25$ ile 30° arasındaki boyun pillar yoğunluğu değişimi çalışmalarından sonrada elde edilmektedir. *Şekil 4.14*'de görülebileceği gibi Ti-Zr multioksit PILC sisteminde $2\theta = 25$ ile 30° arasındaki boyun Zr nin ve $2\theta=26^\circ$ deki pik ise yapıda Ti nin yapıya girdiğini göstermektedir.

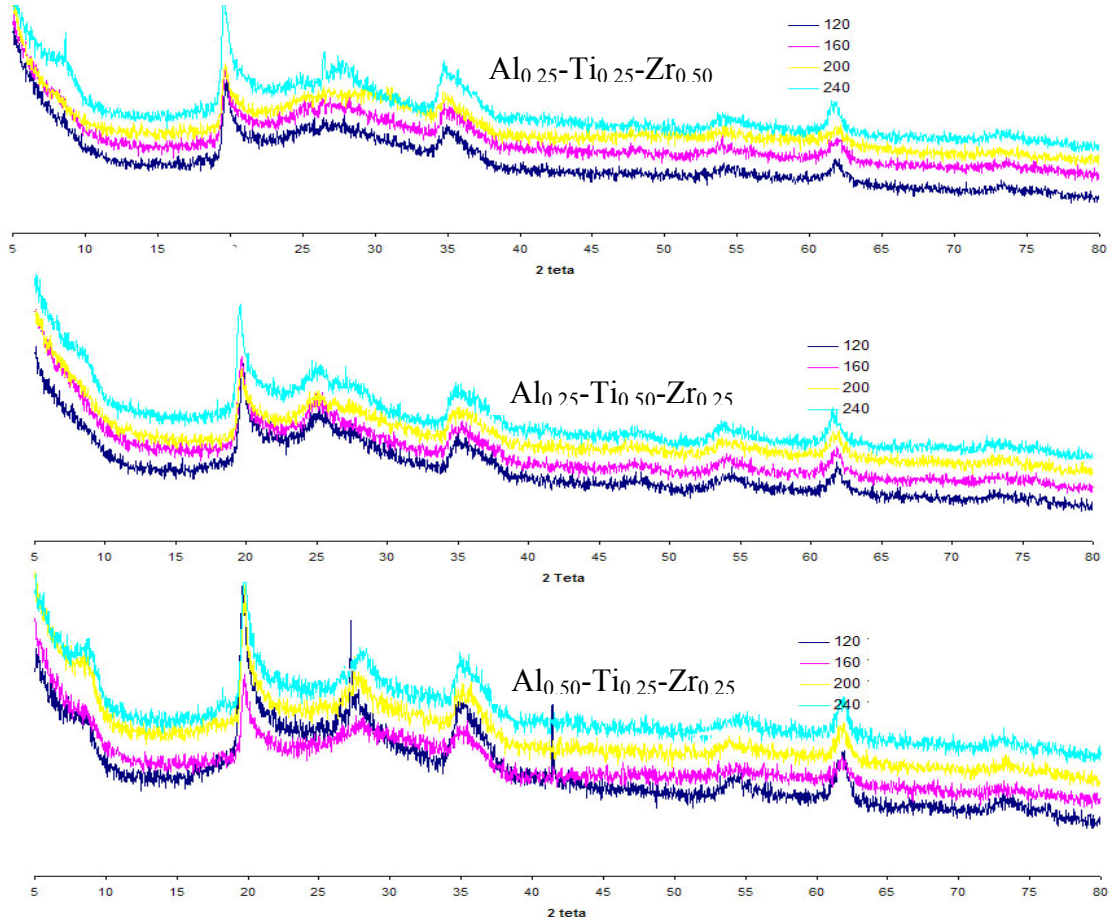


Şekil 4.13 Al-Zr Multioksit PILC'e ait pillar yoğunluk çalışmaları sonucundaki spektrumlar



Şekil 4.14 Ti-Zr Multioksit PILC'e ait pillar yoğunluk çalışmaları sonucundaki spektrumlar

Al-Zr-Ti üçlü multioksit PILC sisteminde de *Şekil 4.15*'de görüldüğü gibi pillar yoğunluğu çalışmalarından sonra alınan spektrumun da ana PILC yapısına ait pikler görülmektedir.

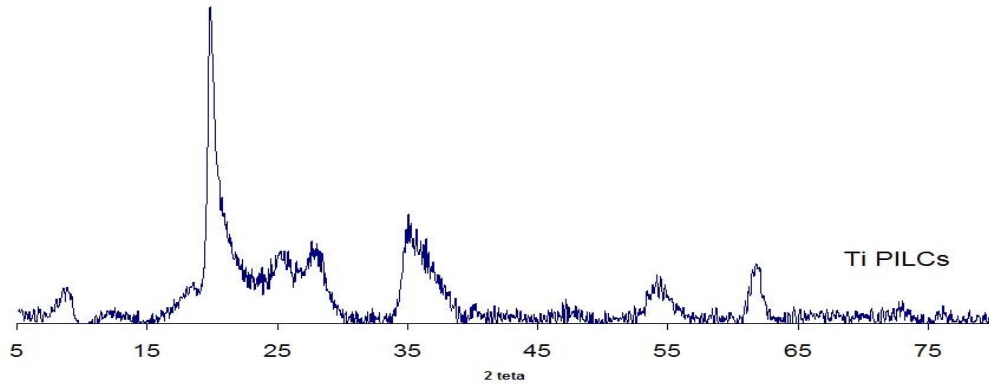


Şekil 4.15 Al-Zr-Ti üçlü multioksit PILC'e ait pillar yoğunluk çalışmaları sonucundaki spektrumlar

Pillar yoğunluğu çalışmalarından sonra alınan spektrumlarda Nikele ait piklerin görülmemesi yapıdaki nikelin tamamen uzaklaştığı anlamına gelmemektedir. Spektrumların korunması sadece pillarlama işleminin gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. Pillar yoğunluğu çalışmalarının hedefine ulaştığı ancak sorptometrik çalışmalar sonunda açıklanabilir. Sorptometrik analizler kısmında bu daha geniş şekilde anlatılmaktadır.

4.1.4 Zr-PILC, Ti-PILC, Ti-Zr-PILCs üzerine doplanan bifonksiyonel metal kombinasyonları XRD spektrumları

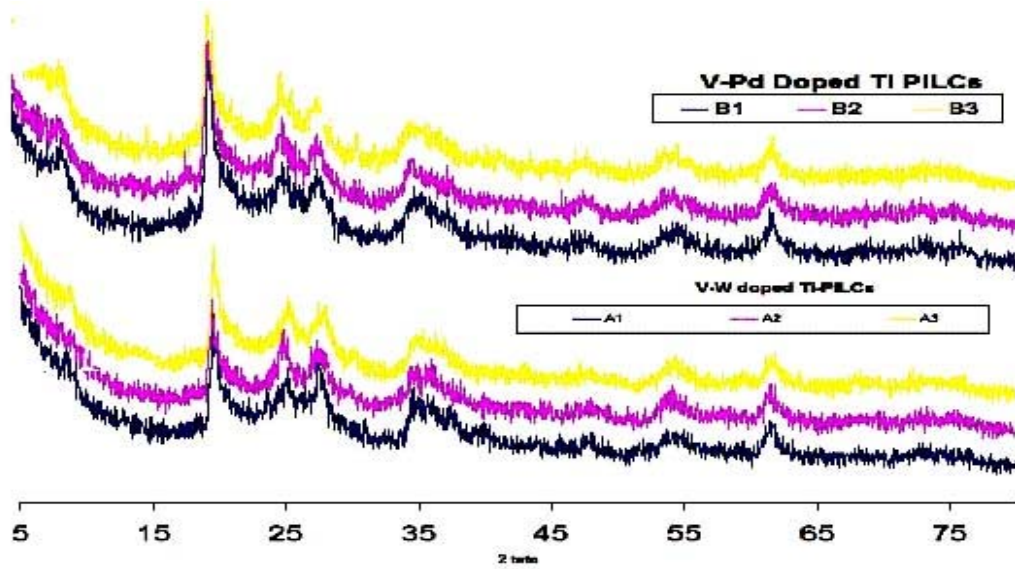
4.1.4.1 V,W ve V,Pd Doplu Ti PILCs



Şekil 4.16 Metal doplama çalışmaları öncesinde Ti-PILCs in XRD spektrumu

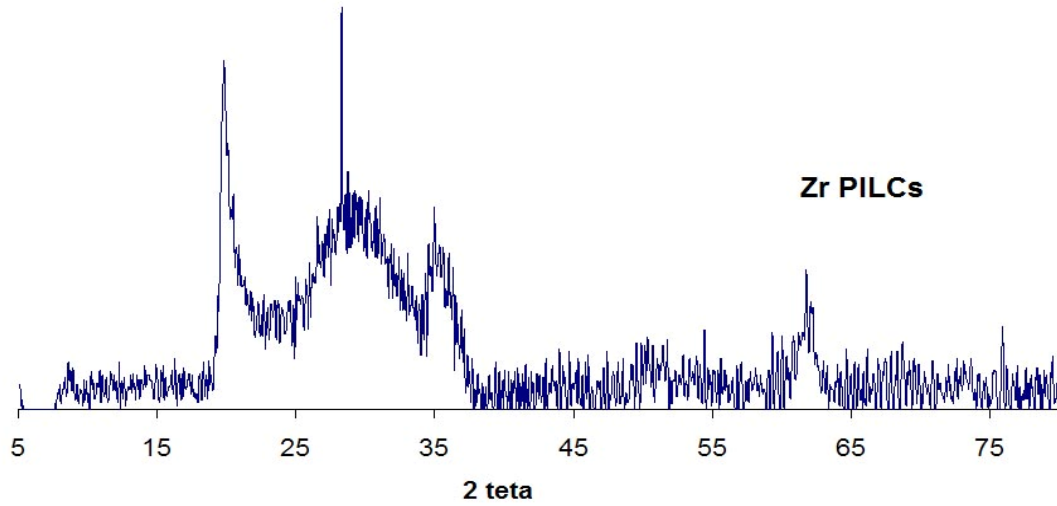
Metal doplama öncesi Ti PILCs in XRD spektrumu *Şekil 4.16* de verilmektedir. $2\theta = 19,8^\circ$, 35° , 62° montmorillonit türü killerin yapısal pikleridir. $2\theta = \sim 5^\circ$ görülen pikler kilin 001 difraksiyonunda basal aralığını belirtmektedir. $2\theta = 26,6^\circ$ kil içerisinde bulunan kuartza, $2\theta = 19,8^\circ$ bulunan pik ise cristobalite olarak literatürde nitelendirilmektedir. $2\theta = \sim 26^\circ$ pik Titanyumun anatase formundaki yapısından kaynaklanmaktadır.

Metal doplama sonrası Ti PILCs in XRD spektrumu *Şekil 4.17* de verilmektedir. Görüldüğü gibi metal doplama sonrası Ti-PILCs support yapının çoğunlukla korunmaktadır. Literatürde metal doplama sonrası doplanan metallere ait kristal yapıların görülmemesi metallerin yüzeye random şekilde amorf olarak dispers olması olarak değerlendirilmektedir. Elde edilen katalizörlerde doplanan metallere ait spektrumlarında Ti -PILCs yapı dışında pik elde edilmemesi de metallerin çok iyi şekilde support yapı üzerine dağıldığını göstermektedir.



Şekil 4.17 V,W ve V,Pd doplu Ti-PILCs yapıların XRD spektrumları

4.1.4.2 V,W ve V,Pd Doplu Zr PILCs

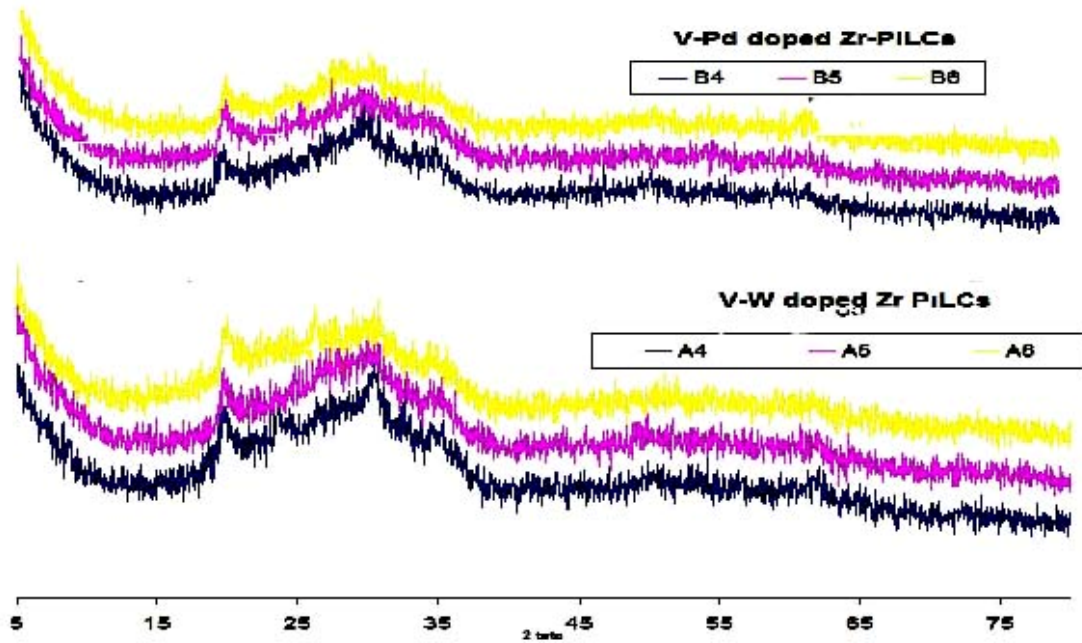


Şekil 4.18 Metal doplama çalışmaları öncesi Zr PILCs XRD spektrumu

Metal doplama öncesi Zr PILCs in XRD spektrumu Şekil 4.18 de verilmektedir. $2\theta = 19,8^\circ$, 35° , 62° montmorillonit türü killerin yapısal pikleri Zr PILCs yapısında da korunmaktadır. Zr PILCs yapısında pillarlar sonrası $2\theta = 25-30^\circ$ boyun olarak göstermektedir ve $2\theta = 29^\circ$ keskin pik gözlenmektedir.

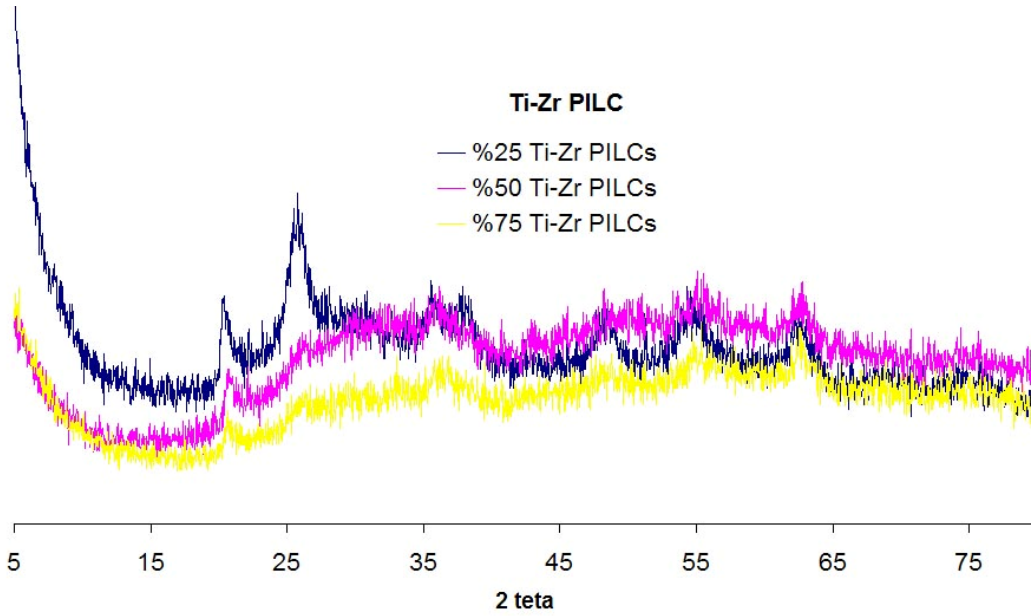
Metal doplama çalışmaları sonrasında elde edilen spektrum *Şekil 4.19* da görülmektedir. Elde edilen spektrumlar da ana kil yapısına ve Zr PILCs yapısına ait tüm pikler gözlenebilmektedir. Support yapıya ait piklerin korunması katalizör örgü yapısının stabil olduğunu göstermektedir. Metal doplama ve 550°C kalsinasyon sonucunda yapıların stabilitesini koruması oksidasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılacak bu malzemeler için önemli bir özelliktir.

Örnekler de ekstra pikler görülmemektedir. Bu yapıya doplanan metallerinin support üzerinde dağılmış olduğunu göstermektedir. Fakat bu örneklerde homejen dağılım sağlandığı söylenemez. Homojen olarak dağılım sağlanıp sağlanmadığı ve yapıya sadece porlardamı yada yüzey demi adsorplandıkları SEM-EDX çalışmaları sonucunda ortaya konula bilinir.



Şekil 4.19 V,W ve V,Pd doplu Zr-PILCs yapıların XRD spektrumları

4.1.4.3 V,W ve V,Pd Doplu Zr-Ti PILCs

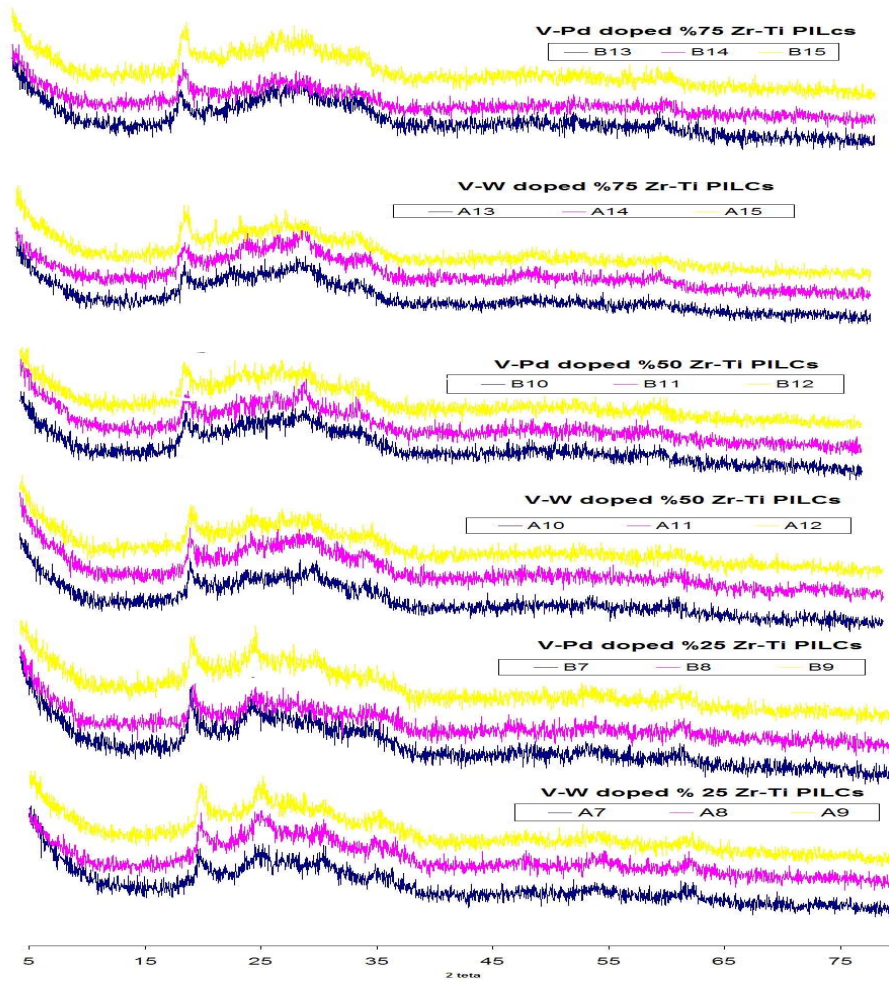


Şekil 4.20 Metal doplama çalışmaları öncesi Ti-Zr PILCs XRD spektrumu

Şekil 4.20 de Ti-Zr Multi oksit PILCs lerin metal doplama çalışmaları öncesi XRD spekturumları görülmektedir. Ti-Zr Multi oksit PILCs de Ti fazı olarak yapıda $2\theta = 26^\circ$ ve 47° de kendini göstermektedir. ZrO_2 , $ZrTiO_2$ ve $CaZr_4O_9$ yapıda $2\theta = 25-30^\circ$ de boyun yaparak kendini göstermektedir. $2\theta = 19,8, 35, 62^\circ$ deki ana kil yapısına ait piklerdir.

Metal doplama çalışmaları sonrası elde edilen spektrumlar Şekil 4.21 de görülmektedir. Ana kil yapısına ve pillarlama sonrası elde edilen support malzemeye ait pikler korunmakta olması yapının stabilitesinin korunduğunun bir ifadesidir. Metal doplama çalışmaları sonrasında aktif faz olarak doplanan metallere ait piklerin gözlenmemesi bahsi geçen metallerin yapıya amorf şekilde entegre olduğunun bir kanıtıdır. Bir başka deyişle doplanan metaller yüzeyde dağılım göstererek random şekilde yapıya girmişlerdir. Doplanan metallerin Ti ve Zr üzerinde dispersiyonları güçlü şekilde gerçekleştirilmiş olabilir. Daha detaylı sonuçlar SEM-EDX çalışmaları ile elde edilebilir. Metallerin yüzeye dispersiyonlarının güçlü ve homojen olması katalitik tüm

süreçlerde önemli bir faktördür. Dispersiyonun tüm yüzeyde ve homojen olması yüzeydeki aktif merkez sayısının çoğalmasına neden olacak ve daha verimli bir katalizör elde edilecektir. Katalitik süreçlerde bir diğer önemli unsur doplanan metallerin gözenekleri tıkamayarak sadece yüzeye adsorplanmalarıdır. Gözeneklerin tıkanması reaktanların katalizör içerisine difüzyonunu kısıtlayarak reaksiyon verimini düşürecektir. XRD verilerinden şimdilik bu konu hakkında veri almak zordur. Daha detaylı veriler ancak sorptometrik analizler sonucunda ortaya konulabilir.



Şekil 4.21 V,W ve V,Pd doplu Zr-PILCs yapıların XRD spektrumları

4.2 FTIR Analizleri

4.2.1 Yapısal analizler

Geliştirilen kataliz sistemlerinin yapısal stabilitesi hakkında bir diğer sonuç FTIR sonuçlarından alınmıştır. *Şekil 4.22-4.26*'deki FTIR sonuçlarında kalsinasyon işlemlerinden sonra tüm örneklerde yapısal bir değişim olmadığı hem hidroksil ($4000-3000\text{ cm}^{-1}$) hem de finger print ($400-1200\text{ cm}^{-1}$) spektrum bölgelerinde görülmektedir. Yine aynı şekillerde 800 cm^{-1} Al^{IV} tetrahedra titreşimini ve $526-471\text{ cm}^{-1}$ Si-O titreşimini göstermektedir. 611 ve $923-893\text{ cm}^{-1}$ deki bandlar literatürde diğer PILCs için de sahiptir. Bu titreşim bandlarının 550°C kalsinasyon sonrasında da korunduğunun görülmesi materyalin yapısal stabilitesinin bir kanıtıdır.

$3360-3480\text{ cm}^{-1}$ deki geniş bandlar Al-OH ve H bağlı OH gruplarını göstermektedir. Metal oksitlerin kil yapısına girmesiyle 3850 ve 3600 cm^{-1} deki bandlar OH gruplarının metalle bağlanması veya asidik Metal-OH gruplarıdır. Multioksit PILCs te bu bandlar biraz daha yükseğe ($3650-3500\text{ cm}^{-1}$) kaymıştır. Bazı örneklerde (5 örnekte) görülen $3360-348\text{ cm}^{-1}$ deki bandın aşağı doğru olduğu gibi aşağı kayması bu örneklerin ölçüm sırasında nem kapmasına dayandırılabilir. Literatürde ham kil ve PILCs de görülen bu temel yapısal bandlar parametrik değişimlerle bir miktar kaysada korunmuştur. XRD verilerinde olduğu gibi FTIR sonuçları da kataliz sistemlerinin yapılarının korunduğunu göstermektedir. Üç örnekte ($\text{Al}_{0,5}\text{-Ti}_{0,5}$ PILCs ve $\text{Al}_{0,5}\text{-Zr}_{0,5}$ PILC ve $\text{Al}_{0,25}\text{-Zr}_{0,5}\text{-Ti}_{25}$ PILC 160 PD) $4000-3000\text{ cm}^{-1}$ OH spektrum bölgesinin olduğu gibi aşağıya kayması ölçüm sırasında örnekte bir miktar nem bulunduğunu göstermektedir. Bu örnekler tekrar kurutulmuş ve spektrumları alınmıştır fakat aynı sonuç alınmıştır. Bu çok küçük mikroporlarda kalan nemden kaynaklanıyor olabilir.

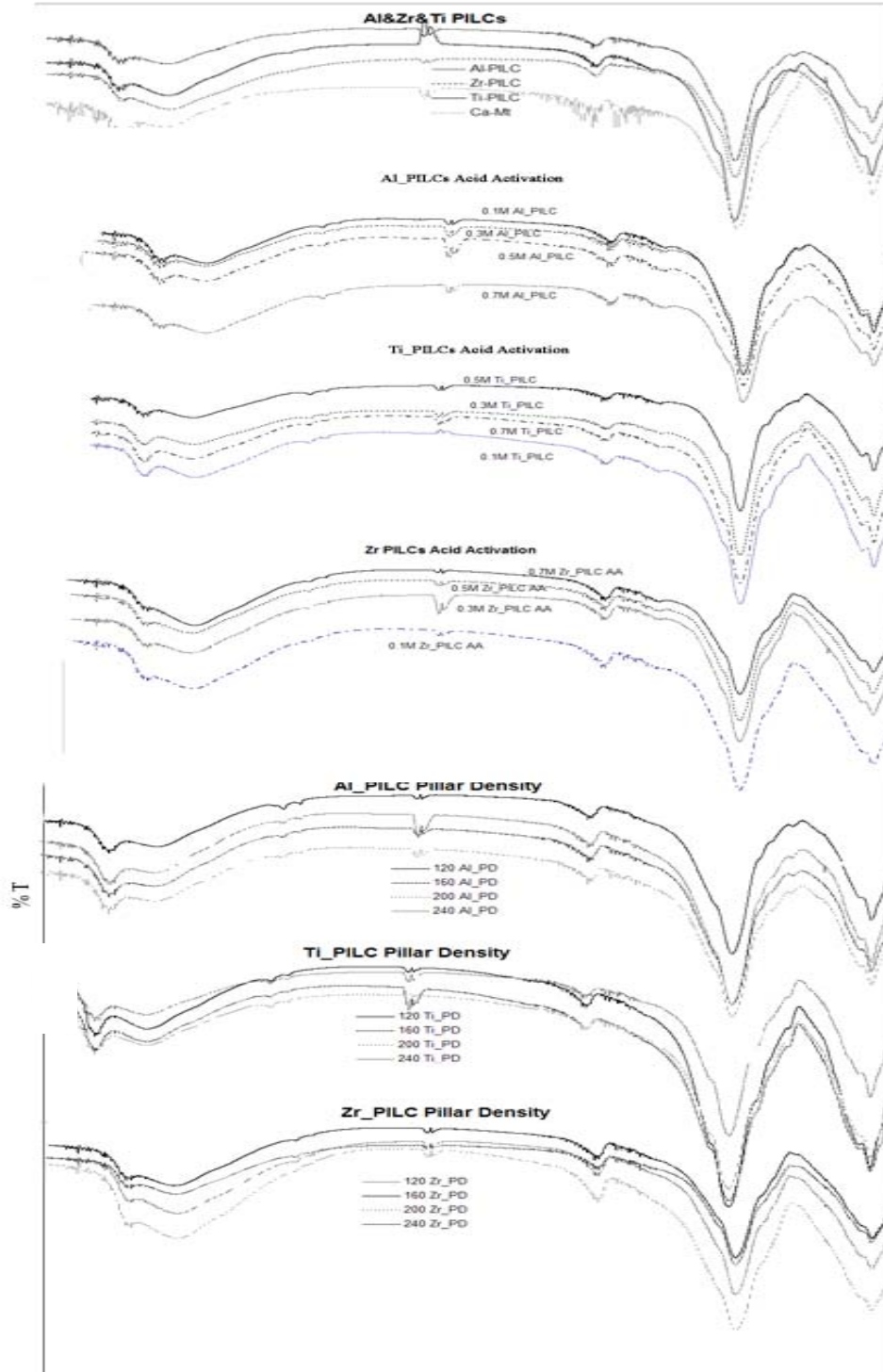
Geliştirilen metal doplu kataliz sistemlerinin yapısal stabilitesi hakkında bir diğer sonuç FTIR sonuçlarından alınmıştır. *Şekil 4.27- 4.31* deki FTIR sonuçlarında bütün örnekler için framework ($400-1200\text{ cm}^{-1}$) bölgedeki tüm piklerin temel kil katalizördeki gibi kalması kil yapısının bifonksiyonel metal doplamadan etkilenmediğini göstermektedir.

FTIR spektrumlarından 800 cm^{-1} de Al^{IV} tetrahedra titreşimi ve $526\text{-}471\text{ cm}^{-1}$ deki absorpsiyon Si-O titreşimini göstermektedir. Yine framework ($400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$) bölgesindeki 611 ve $923\text{-}893\text{ cm}^{-1}$ deki bandlar literatürde diğer PILCs için de sahiptir. Bu titreşim bandlarının bifonksiyonel metal doplama sonrasında da korunduğunun görülmesi materyalin yapısal stabilitesinin önemli bir kanıtıdır. Yine aynı bölgedeki 1060 cm^{-1} civarında görülen pik Si-O-Si yüzeyindeki asimetrik gerilim titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu bandın 1020 cm^{-1} den daha yüksek frekanslarda görülmesi, Si-O-Si yüzey simetrisinin daha pozitif yüklü metallerin sebep olduğu Si grupları civarındaki elektrik alan değişimi ile ilişkilendirilebilir. Bu bandın tüm katalizör örneklerinde görülmesi SiO_2 tetrahedra yapısının metal doplama işleminden sonra da bozulmadığını göstermektedir.

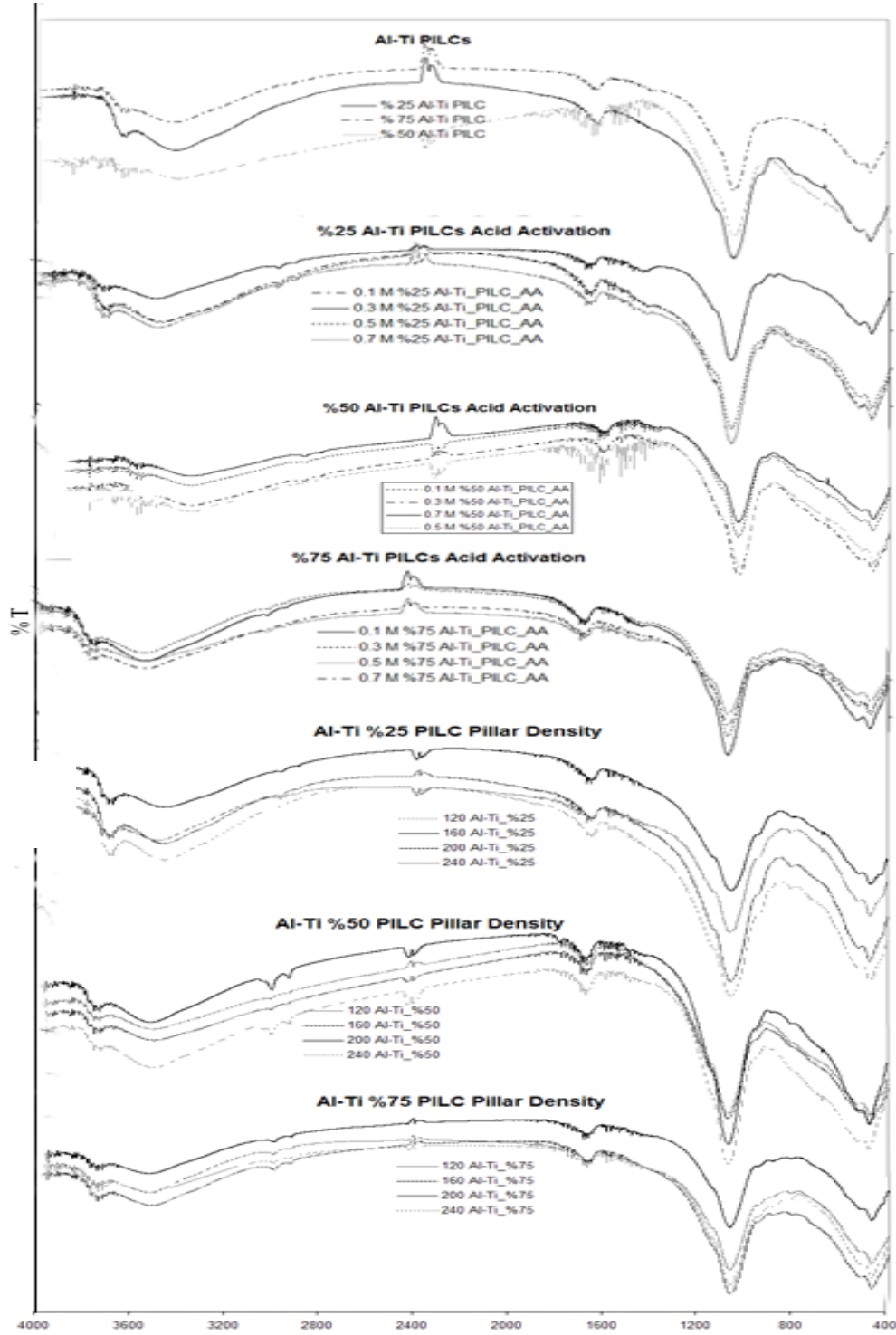
3500 cm^{-1} bölgesinde görülen bandlardan 3650 cm^{-1} deki bandın şiddetindeki düşüş bifonksiyonel metal doplama işlemlerinden sonra Al_2OH gruplarının yıkıldığının ve yapıya bifonksiyonel metallerinin girdiğinin önemli bir göstergesidir. 3500 cm^{-1} deki diğer bandın şiddetindeki düşüşün sebebi ise yapıya giren metallerin su moleküllerinin titreşim gerilimlerine katkıda bulunmasını engellemesi olarak söylenebilir.

1600 cm^{-1} civarındaki band suyun bükülme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 2400 cm^{-1} de kimi örneklerde absorpsiyon kimi örneklerde geçirgenlik olarak gözlenen küçük piklerin FTIR ölçümlerinin yapıldığı ortamdaki CO_2 miktarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

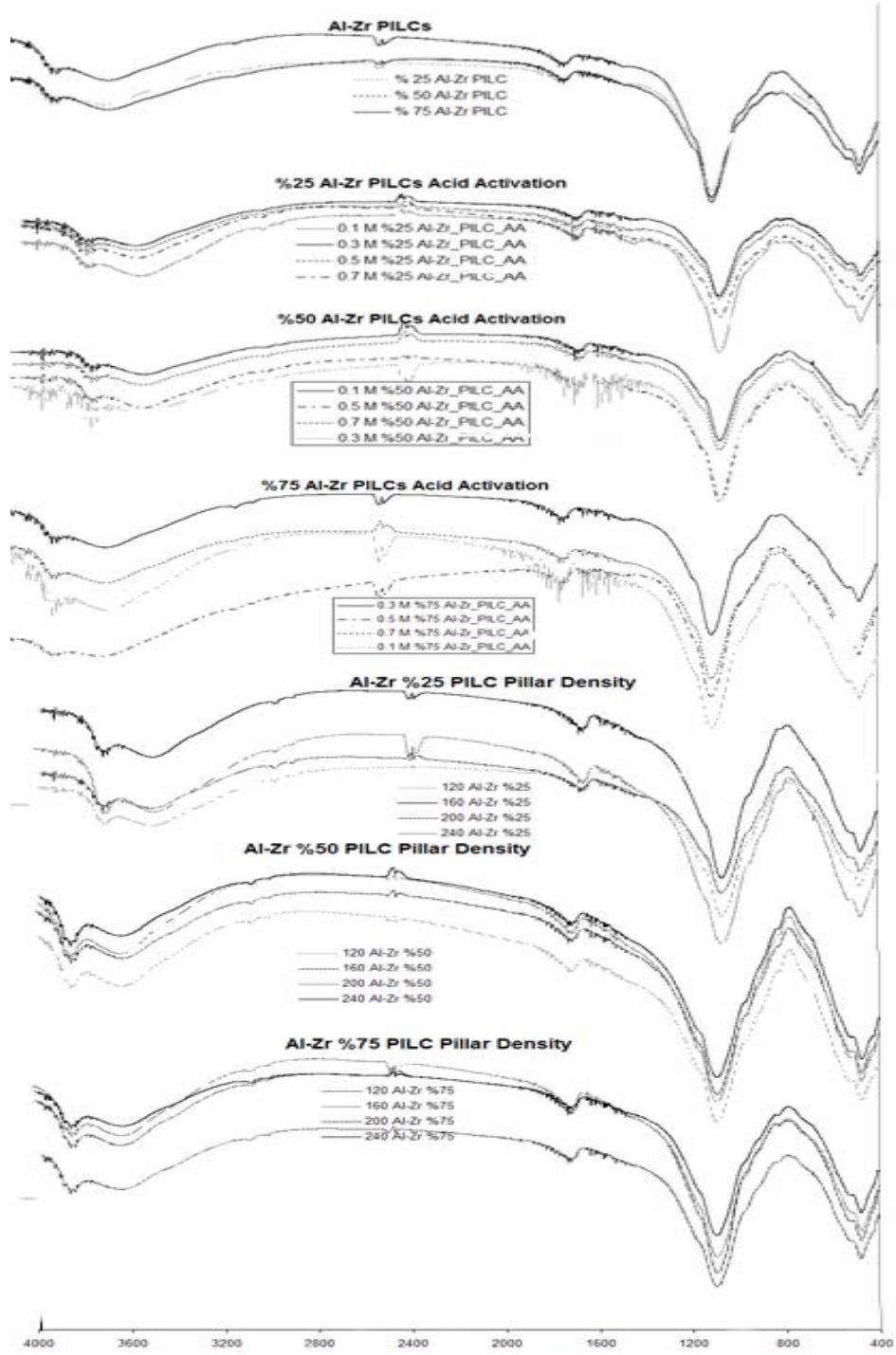
İncelenen bifonksiyonel metal doplu PILC yapılarındaki bandların literatürde ham kil ve PILCs de görülen temel yapısal bandlarla karşılaştırıldığında büyük çoğunlukla korunduğu görülmüştür.



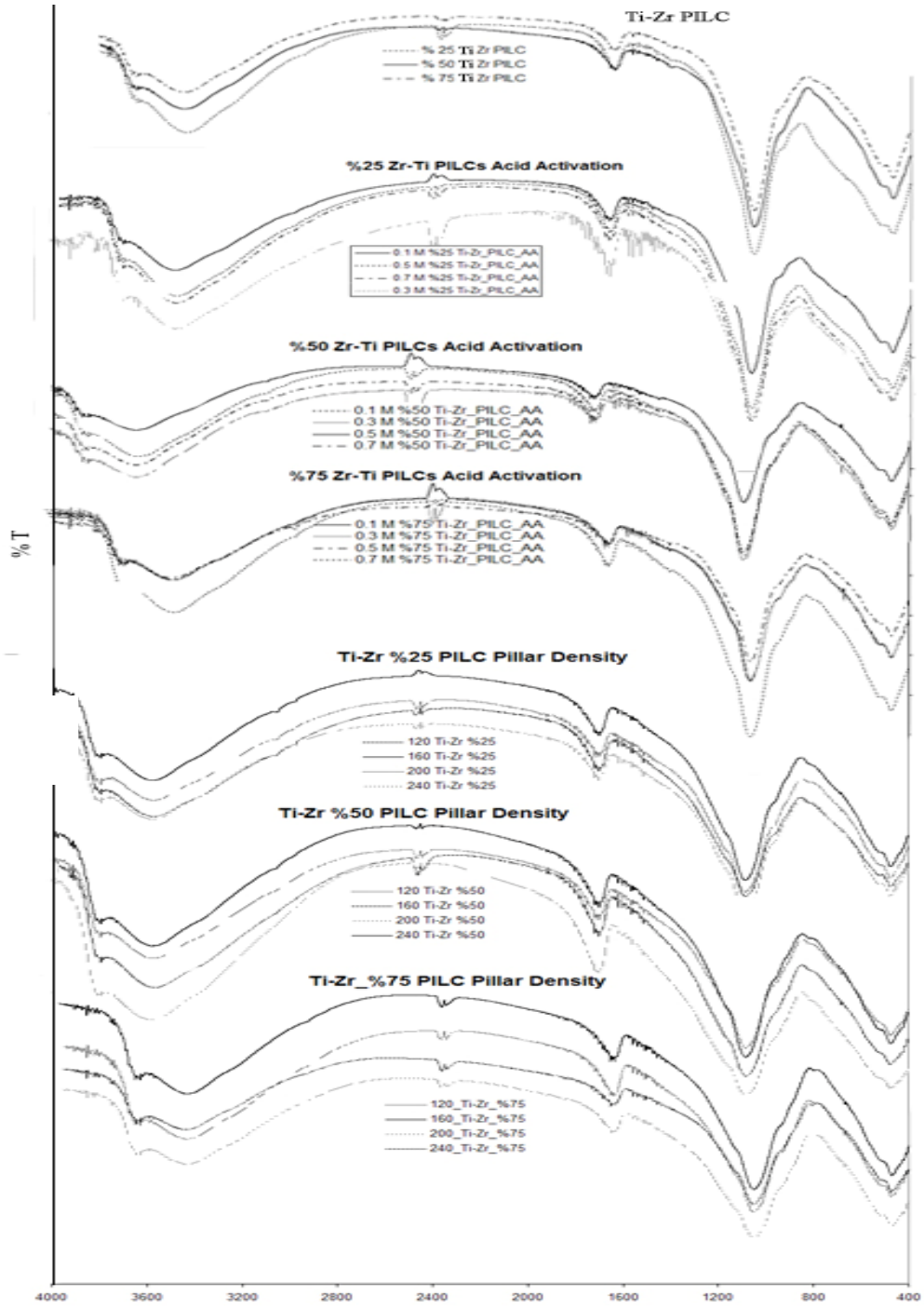
Şekil 4.22. Al, Zr, Ti Single oksit PILCs'in yapısal, Asit Aktivasyon, Pillar Yoğunluk FTIR sonuçları



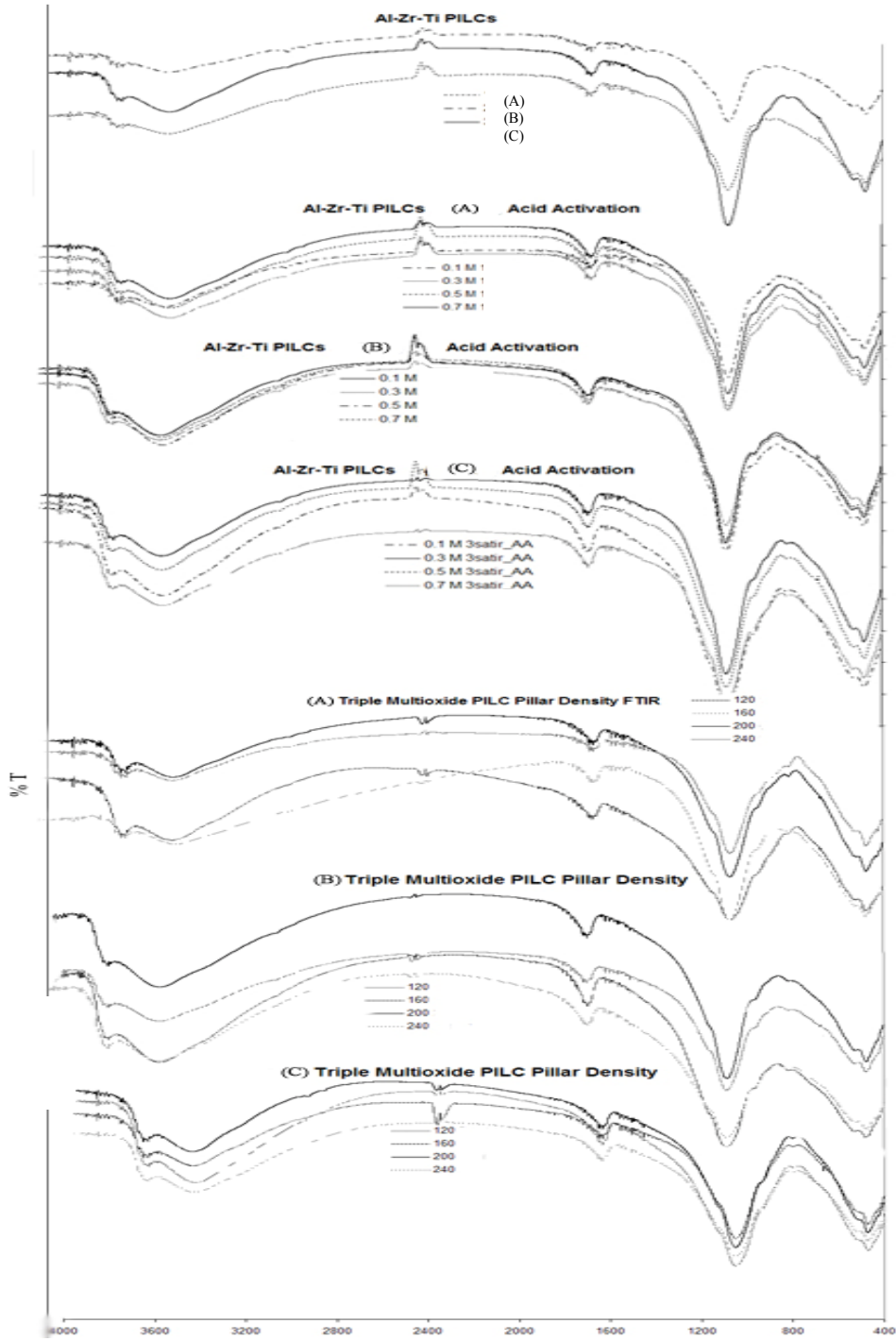
Şekil 4.23. Al-Ti Multi oksit PILCs'in yapısal, Asit Aktivasyon, Pillar Yoğunluk FTIR sonuçları



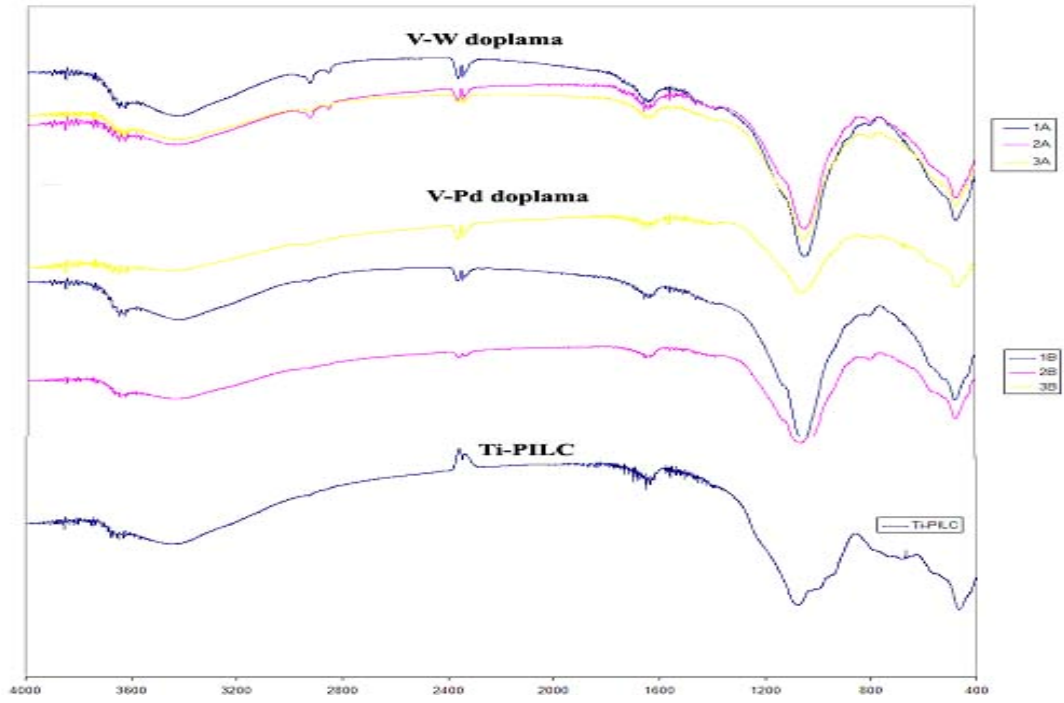
Şekil 4.24. Al-Zr Multi oksit PILCs'in yapısal, Asit Aktivasyon, Pillar Yoğunluk FTIR sonuçları



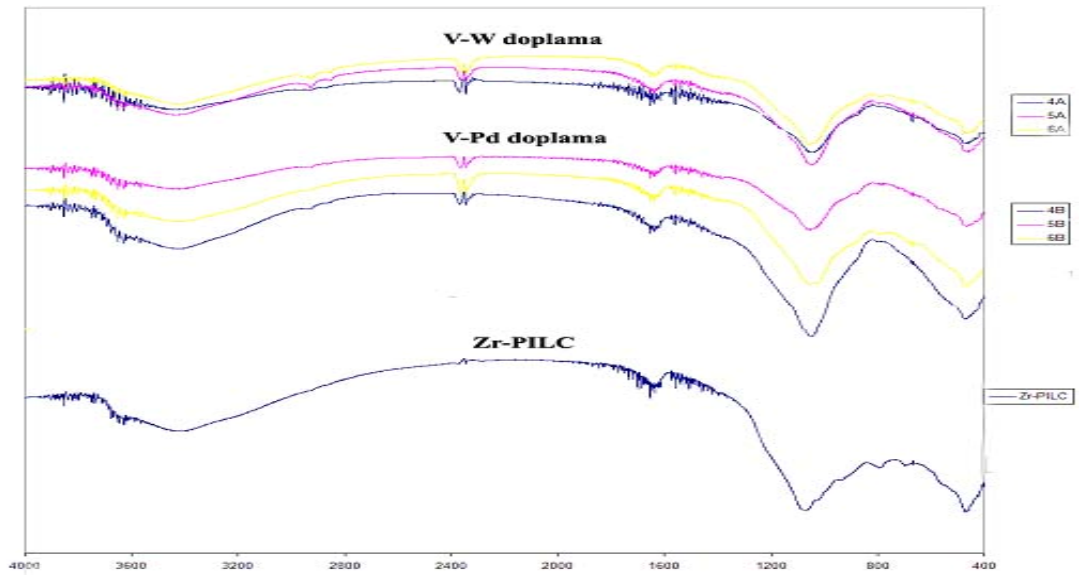
Şekil 4.25. Ti-Zr Multi oksit PILCs'in yapısal, Asit Aktivasyon, Pillar Yoğunluk FTIR sonuçları



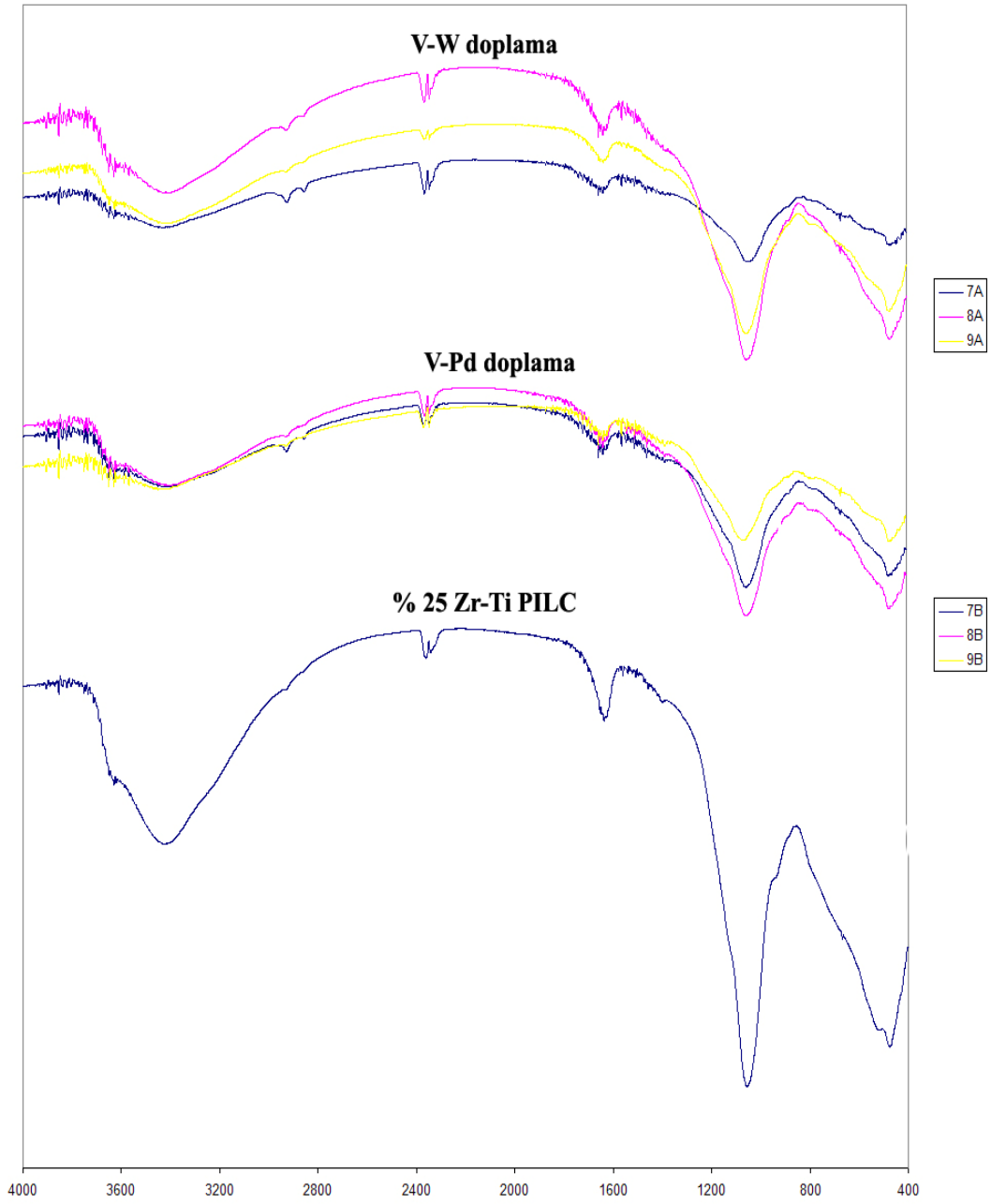
Şekil 4.26. Al-Zr-Ti üçlü oksit PILCs'in yapısal, Asit Aktivasyon, Pillar Yoğunluk FTIR sonuçları ($A = Al_{0,50}Zr_{0,25}Ti_{0,25}$ PILC; $B = Al_{0,25}Zr_{0,25}Ti_{0,50}$ PILC; $C = Al_{0,25}Zr_{0,50}Ti_{0,25}$ PILC)



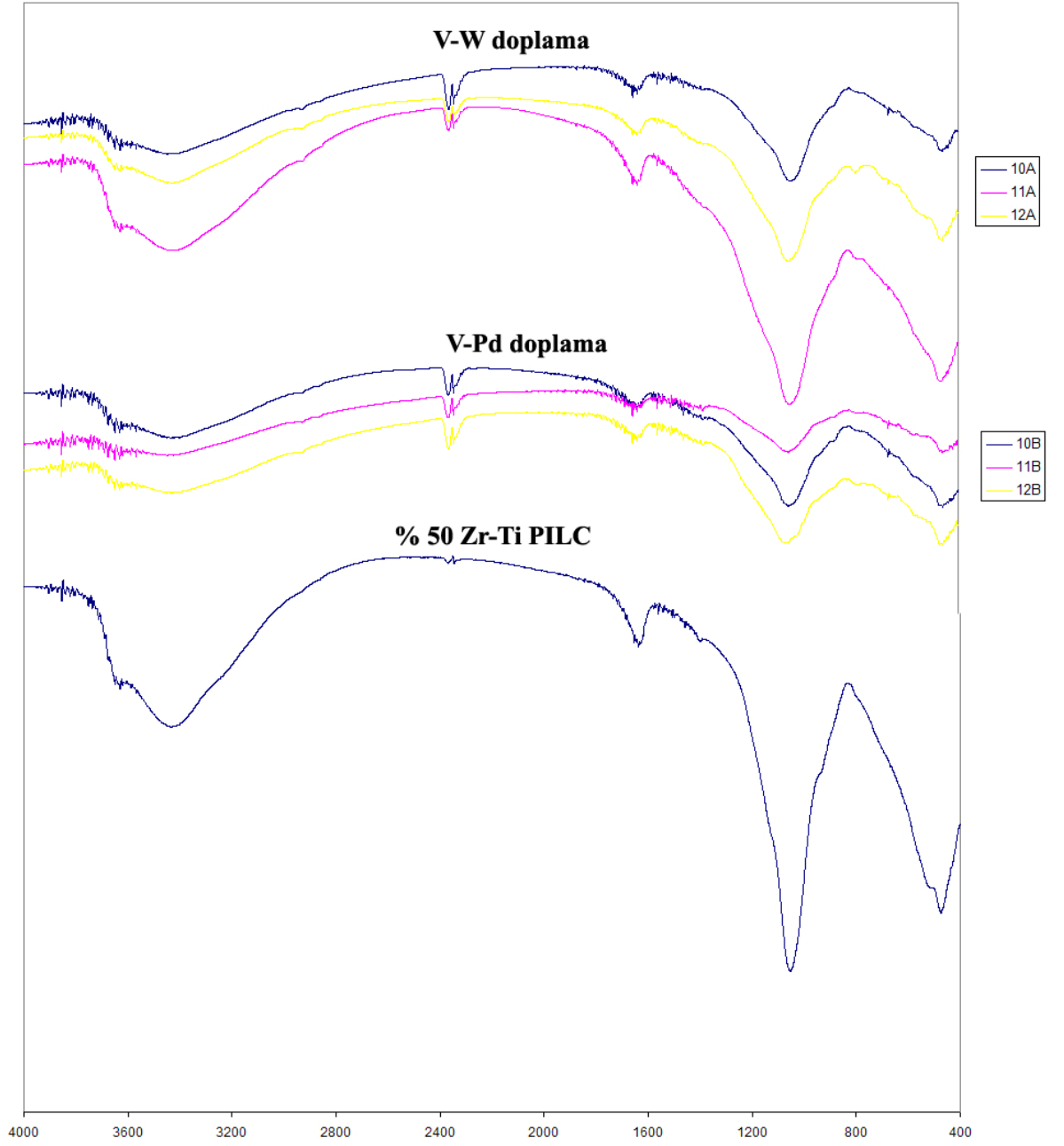
Şekil 4.27 Metal doplu Ti PILCs FTIR spektrumları



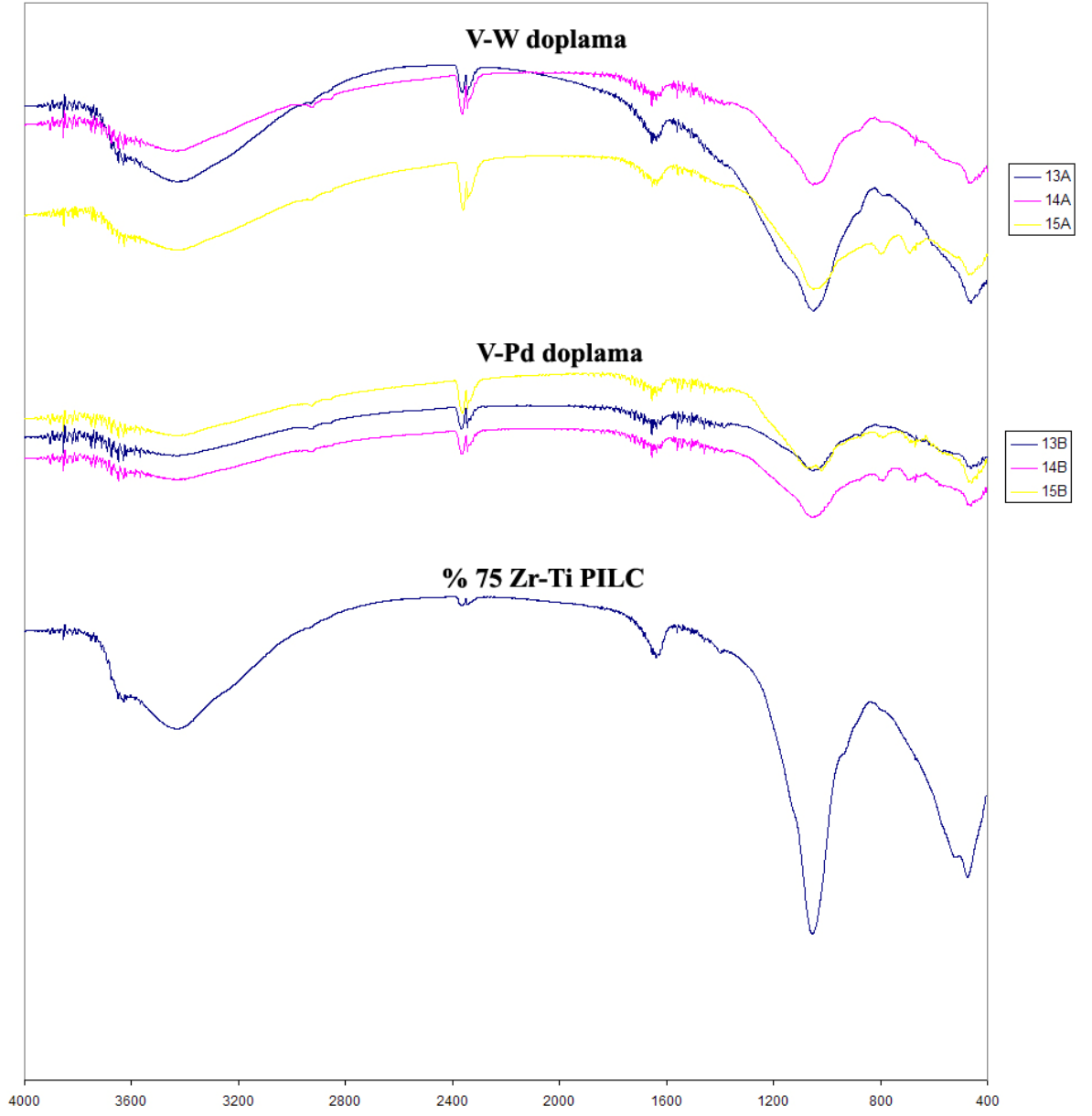
Şekil 4.28 Metal doplu Zr PILCs FTIR spektrumları



Şekil 4.29. Metal doplu $Zr_{0.25}Ti_{0.75}$ PILCs FTIR spektrumları



Şekil 30. Metal doplu $Zr_{0.5}Ti_{0.5}$ PILCs FTIR spektrumları



Şekil 31. Metal doplu $Zr_{0,75}Ti_{0,25}$ PILCs FTIR spektrumları

4.2.2 Asidite çalışmaları (Asit merkezlerinin belirlenmesi)

Tablo 4.1' de ham kil single oksit PILCs ve multi oksit PILCs'in Lewis, Brönsted asit merkez değerleri verilmektedir. Piridin adsorpsiyonu Brönsted ve Lewis asit türlerini ve yoğunluklarını ortaya çıkarmak için kullanılmaktadır. Asit türleri piridin Brönsted (1545cm^{-1}) ve Lewis ($1440\text{-}1455\text{cm}^{-1}$) asit merkezlerinin interaksiyonunda iki farklı IR bandı vermesiyle tespit edilmektedir. Pillarlama işleminden sonra metal oksitlerin oluşunu 550°C 'de kalsinasyon işlemiyle gerçekleştigiinden Brönsted asit merkezleri kuvvetle azalmakta ve elde edilen metal oksit killer esas olarak Lewis asitliği göstermektedir. Litaratürde tüm PILCs'de Lewis asitliğinin dominant olduğu kalsinasyon işleminin gereği olarak görülmektedir. Lewis asitliği metal oksit oluşumuyla ilgili, Brönsted asitliği kil matrix yapısıyla ilgilidir. Yüksek kalsinasyon sıcaklığında ($500\text{-}550^\circ\text{C}$) PILC yapısından da hidroksilasyon oluşur. PILC yapıda kalan metal atomları değişik koordinasyon durumunu içerir. Asit merkezlerin çoğu (Lewis asitliği) bu kordine olmuş metal atomlardır.

Tablo 4.1' de görüldüğü gibi single oksit PILCs'de Lewis asitliği dominant olmakla birlikte multi oksit PILCs'de bazı durumlarda Brönsted asitliğinin dominant olması metal polioksikasyonlardan katyon yapılarının kalsinasyon ile proton vermek üzere dekompoze olarak bu protonların ortohedral tabakaya geçtiğini (migration) göstermektedir. Asit aktivasyonu ve pillar yoğunluğunun değiştirilmesi ile hem Lewis hemde Brönsted asitliği kendi içinde artmıştır. Her iki durumda da kalsinasyon işlemi gereği olarak Lewis asitliği dominanttır.

Asit aktivasyon işlemiyle beklendiği gibi Brönsted asitliği zenginleşmiştir. Pillar yoğunluğunun değişmesiyle yine beklendiği gibi asitlik oldukça artmıştır. L/B oranının tüm örneklerde yüksek olması pillarmanın çok iyi olduğunun ayrıca göstergesidir.

Tablo 4.2-4.6'de ikili ve üçlü multioksitlerin Lewis Brönsted asitlik değerleri görülmektedir.

Tablo 4.7'de de single ve multi oksit PILCs'in pillar yoğunluk değişimiyle Lewis ve Brönsted asitlik değerleri görülmektedir.

Tablo 4.1 Single ve Multi oksit PILCs'in Lewis ve Brönsted asitlik değerleri

No	Materials	L	B	L&B	L/B
1	Ca Mont.	3.675	0.045	1.597	81.643
2	Al PILCs	0.036	0.089	0.325	0.409
3	Zr PILCs	2.004	0.208	1.537	9.640
4	Ti PILCs	0.628	0.025	0.864	24.939
5	Al _{0,25} Ti _{0,75} PILC	0.000	0.357	0.865	0.000
6	Al _{0,50} Ti _{0,50} PILC	0.005	0.309	0.719	0.016
7	Al _{0,75} Ti _{0,25} PILC	1.169	0.104	1.188	11.266
8	Al _{0,25} Zr _{0,75} PILC	0.200	0.340	0.696	0.588
9	Al _{0,50} Zr _{0,50} PILC	0.019	0.106	0.362	0.179
10	Al _{0,75} Zr _{0,25} PILC	0.073	0.400	0.739	0.183
11	Ti _{0,25} Zr _{0,75} PILC	5.148	0.330	4.340	15.618
12	Ti _{0,50} Zr _{0,50} PILC	3.831	0.362	2.855	10.594
13	Ti _{0,75} Zr _{0,25} PILC	3.130	0.518	3.260	6.038
14	Al _{0,50} Zr _{0,25} Ti _{0,25} PILC	0.371	0.604	1.434	0.614
15	Al _{0,25} Zr _{0,25} Ti _{0,50} PILC	1.826	0.907	4.910	2.014
16	Al _{0,25} Zr _{0,50} Ti _{0,25} PILC	0.440	0.551	2.309	0.799

Tablo 4.2 Single oksit PILCs'in asit aktivasyon değişimiyle Lewis ve Brönsted asitlik değerleri

No	Materials	L	B	L&B	L/B
1	0.1M Al PILCs AA	0.578	0.360	0.858	1.604
2	0.3M Al PILCs AA	0.565	0.228	0.852	2.475
3	0.5M Al PILCs AA	0.382	0.282	0.732	1.354
4	0.7M Al PILCs AA	0.520	0.285	0.870	1.828
5	0.1M Zr PILCs AA	3.836	0.516	2.102	7.438
6	0.3M Zr PILCs AA	3.587	0.626	1.888	5.734
7	0.5M Zr PILCs AA	3.313	0.480	1.923	6.905
8	0.7M Zr PILCs AA	3.436	0.472	1.934	7.276
9	0.1M Ti PILCs AA	1.662	0.378	1.868	4.402
10	0.3M Ti PILCs AA	1.114	0.430	1.782	2.589
11	0.5M Ti PILCs AA	1.147	0.325	1.678	3.531
12	0.7M Ti PILCs AA	1.044	0.607	2.058	1.722

Tablo 4.3 Al-Ti PILCs'in asit aktivasyon değişimiyle Lewis ve Brönsted asitlik değerleri

No	Materials	L	B	L&B	L/B
1	0.1M Al _{0,25} Ti _{0,75} PILC AA	1.830	0.444	1.700	4.120
2	0.3M Al _{0,25} Ti _{0,75} PILC AA	3.099	0.625	2.670	4.960
3	0.5M Al _{0,25} Ti _{0,75} PILC AA	1.833	0.427	2.196	4.289
4	0.7M Al _{0,25} Ti _{0,75} PILC AA	2.535	0.583	2.110	4.349
5	0.1M Al _{0,50} Ti _{0,50} PILC AA	1.842	0.686	2.523	2.686
6	0.3M Al _{0,50} Ti _{0,50} PILC AA	3.329	0.808	3.168	4.120
7	0.5M Al _{0,50} Ti _{0,50} PILC AA	3.310	1.041	3.370	3.178
8	0.7M Al _{0,50} Ti _{0,50} PILC AA	3.232	0.907	3.289	3.563
9	0.1M Al _{0,75} Ti _{0,25} PILC AA	1.981	0.516	2.223	3.842
10	0.3M Al _{0,75} Ti _{0,25} PILC AA	2.974	0.782	3.236	3.803
11	0.5M Al _{0,75} Ti _{0,25} PILC AA	2.433	0.708	2.855	3.436
12	0.7M Al _{0,75} Ti _{0,25} PILC AA	2.344	0.744	2.446	3.151

Tablo 4.4 Al-Zr PILCs'in asit aktivasyon değişimiyle Lewis ve Brönsted asitlik değerleri

No	Materials	L	B	L&B	L/B
1	0.1M Al _{0,25} Zr _{0,75} PILC AA	1.756	0.401	0.788	4.383
2	0.3M Al _{0,25} Zr _{0,75} PILC AA	1.402	0.342	0.728	4.103
3	0.5M Al _{0,25} Zr _{0,75} PILC AA	0.764	0.433	0.562	1.764
4	0.7M Al _{0,25} Zr _{0,75} PILC AA	1.685	0.370	0.799	4.553
5	0.1M Al _{0,50} Zr _{0,50} PILC AA	1.192	0.329	0.831	3.626
6	0.3M Al _{0,50} Zr _{0,50} PILC AA	0.587	0.513	0.777	1.146
7	0.5M Al _{0,50} Zr _{0,50} PILC AA	0.713	0.592	0.932	1.204
8	0.7M Al _{0,50} Zr _{0,50} PILC AA	0.781	0.755	0.945	1.034
9	0.1M Al _{0,75} Zr _{0,25} PILC AA	1.358	0.304	1.094	4.472
10	0.3M Al _{0,75} Zr _{0,25} PILC AA	0.814	0.379	0.940	2.147
11	0.5M Al _{0,75} Zr _{0,25} PILC AA	0.667	0.374	0.829	1.784
12	0.7M Al _{0,75} Zr _{0,25} PILC AA	1.060	0.320	0.872	3.307

Tablo 4.5 Ti-Zr PILCs'in asit aktivasyon değişimiyle Lewis ve Brönsted asitlik değerleri

No	Materials	L	B	L&B	L/B
1	0.1M Ti _{0,25} Zr _{0,75} PILC AA	5.962	0.926	4.829	6.437
2	0.3M Ti _{0,25} Zr _{0,75} PILC AA	8.237	1.013	4.989	8.130
3	0.5M Ti _{0,25} Zr _{0,75} PILC AA	10.136	1.305	7.147	7.769
4	0.7M Ti _{0,25} Zr _{0,75} PILC AA	6.190	0.793	3.876	7.809
5	0.1M Ti _{0,50} Zr _{0,50} PILC AA	5.212	0.908	3.647	5.740
6	0.3M Ti _{0,50} Zr _{0,50} PILC AA	6.505	0.661	3.689	9.834
7	0.5M Ti _{0,50} Zr _{0,50} PILC AA	5.536	0.607	3.056	9.116
8	0.7M Ti _{0,50} Zr _{0,50} PILC AA	6.203	0.745	3.739	8.330
9	0.1M Ti _{0,75} Zr _{0,25} PILC AA	4.910	0.858	3.584	5.726
10	0.3M Ti _{0,75} Zr _{0,25} PILC AA	3.282	0.964	2.563	3.406
11	0.5M Ti _{0,75} Zr _{0,25} PILC AA	2.895	0.866	3.499	3.343
12	0.7M Ti _{0,75} Zr _{0,25} PILC AA	5.320	0.955	3.385	5.569

Tablo 4.6 Al-Ti-Zr PILCs'in asit aktivasyon değişimiyle Lewis ve Brönsted asitlik değerleri

No	Materials	L	B	L&B	L/B
1	0.1M Al _{0,50} Zr _{0,25} Ti _{0,25} PILC AA	6.842	0.913	4.845	7.492
2	0.3M Al _{0,50} Zr _{0,25} Ti _{0,25} PILC AA	5.073	1.081	3.857	4.692
3	0.5M Al _{0,50} Zr _{0,25} Ti _{0,25} PILC AA	3.938	0.520	2.325	7.580
4	0.7M Al _{0,50} Zr _{0,25} Ti _{0,25} PILC AA	6.255	1.343	6.356	4.659
5	0.1M Al _{0,25} Zr _{0,25} Ti _{0,50} PILC AA	6.017	0.674	4.761	8.921
6	0.3M Al _{0,25} Zr _{0,25} Ti _{0,50} PILC AA	5.453	0.552	4.316	9.872
7	0.5M Al _{0,25} Zr _{0,25} Ti _{0,50} PILC AA	5.558	0.735	4.502	7.557
8	0.7M Al _{0,25} Zr _{0,25} Ti _{0,50} PILC AA	5.903	0.661	4.766	8.924
9	0.1M Al _{0,25} Zr _{0,50} Ti _{0,25} PILC AA	2.172	0.348	2.403	6.243
10	0.3M Al _{0,25} Zr _{0,50} Ti _{0,25} PILC AA	2.048	0.586	3.154	3.496
11	0.5M Al _{0,25} Zr _{0,50} Ti _{0,25} PILC AA	3.002	0.717	3.377	4.186
12	0.7M Al _{0,25} Zr _{0,50} Ti _{0,25} PILC AA	2.528	0.526	2.616	4.801

Tablo 4.7 Single ve Multi oksit PILCs'in pillar yoğunluk değişimiyle Lewis ve Brönsted asitlik değerleri

No	Materials	L	B	L&B	L/B
1	120°C Al PILCs PD	0.210	0.203	0.349	1.034
2	160°C Al PILCs PD	0.137	0.150	0.232	0.909
3	200°C Al PILCs PD	0.175	0.137	0.243	1.272
4	240°C Al PILCs PD	0.275	0.127	0.333	2.175
5	120°C Zr PILCs PD	2.764	0.450	2.390	6.141
6	160°C Zr PILCs PD	2.060	0.784	2.120	2.626
7	200°C Zr PILCs PD	4.379	0.759	3.771	5.769
8	240°C Zr PILCs PD	2.081	0.370	1.676	5.623
9	120°C Ti PILCs PD	0.655	0.443	1.580	1.478
10	160°C Ti PILCs PD	0.483	0.222	1.206	2.175
11	200°C Ti PILCs PD	0.561	0.199	1.141	2.816
12	240°C Ti PILCs PD	0.941	0.271	1.690	3.473
13	120°C Al _{0,25} Ti _{0,75} PILC PD	1.258	0.204	1.675	6.176
14	160°C Al _{0,25} Ti _{0,75} PILC PD	1.424	0.546	2.371	2.606
15	200°C Al _{0,25} Ti _{0,75} PILC PD	1.544	0.278	1.648	5.560
16	240°C Al _{0,25} Ti _{0,75} PILC PD	0.738	0.190	1.044	3.884
17	120°C Al _{0,50} Ti _{0,50} PILC PD	2.617	0.488	1.784	5.359
18	160°C Al _{0,50} Ti _{0,50} PILC PD	1.075	0.198	0.835	5.440
19	200°C Al _{0,50} Ti _{0,50} PILC PD	2.161	0.529	1.984	4.082
20	240°C Al _{0,50} Ti _{0,50} PILC PD	2.592	0.465	2.032	5.569
21	120°C Al _{0,75} Ti _{0,25} PILC PD	1.083	0.296	0.800	3.660
22	160°C Al _{0,75} Ti _{0,25} PILC PD	1.051	0.481	0.705	2.184
23	200°C Al _{0,75} Ti _{0,25} PILC PD	0.958	0.269	0.738	3.568
24	240°C Al _{0,75} Ti _{0,25} PILC PD	1.064	0.356	1.155	2.991
25	120°C Al _{0,25} Zr _{0,75} PILC PD	1.584	0.249	1.038	6.368
26	160°C Al _{0,25} Zr _{0,75} PILC PD	1.582	0.249	1.017	6.362
27	200°C Al _{0,25} Zr _{0,75} PILC PD	1.279	0.286	0.765	4.472
28	240°C Al _{0,25} Zr _{0,75} PILC PD	2.007	0.240	1.396	8.379
29	120°C Al _{0,50} Zr _{0,50} PILC PD	0.539	0.301	0.637	1.792
30	160°C Al _{0,50} Zr _{0,50} PILC PD	0.666	0.285	0.624	2.334
31	200°C Al _{0,50} Zr _{0,50} PILC PD	0.807	0.277	0.674	2.915
32	240°C Al _{0,50} Zr _{0,50} PILC PD	0.367	0.571	0.620	0.642
33	120°C Al _{0,75} Zr _{0,25} PILC PD	1.302	0.228	0.765	5.706
34	160°C Al _{0,75} Zr _{0,25} PILC PD	0.855	0.129	0.474	6.633
35	200°C Al _{0,75} Zr _{0,25} PILC PD	0.782	0.096	0.519	8.135
36	240°C Al _{0,75} Zr _{0,25} PILC PD	0.571	0.179	0.407	3.183
37	120°C Ti _{0,25} Zr _{0,75} PILC PD	3.655	0.418	2.232	8.743
38	160°C Ti _{0,25} Zr _{0,75} PILC PD	3.858	0.436	2.352	8.841
39	200°C Ti _{0,25} Zr _{0,75} PILC PD	5.175	0.374	2.772	13.843
40	240°C Ti _{0,25} Zr _{0,75} PILC PD	2.323	0.224	1.524	10.392

No	Materials	L	B	L&B	L/B
41	120°C Ti _{0,50} Zr _{0,50} PILC PD	4.037	0.413	3.017	9.780
42	160°C Ti _{0,50} Zr _{0,50} PILC PD	5.379	0.465	3.240	11.557
43	200°C Ti _{0,50} Zr _{0,50} PILC PD	4.096	0.385	2.562	10.653
44	240°C Ti _{0,50} Zr _{0,50} PILC PD	4.752	0.479	3.387	9.917
45	120°C Ti _{0,75} Zr _{0,25} PILC PD	2.508	0.233	1.624	10.742
46	160°C Ti _{0,75} Zr _{0,25} PILC PD	3.336	0.215	1.630	15.507
47	200°C Ti _{0,75} Zr _{0,25} PILC PD	3.011	0.272	1.514	11.087
48	240°C Ti _{0,75} Zr _{0,25} PILC PD	2.409	0.246	1.297	9.774
49	120°C Al _{0,50} Zr _{0,25} Ti _{0,25} PILC PD	1.569	0.259	0.995	6.050
50	160°C Al _{0,50} Zr _{0,25} Ti _{0,25} PILC PD	2.901	0.385	1.556	7.546
51	200°C Al _{0,50} Zr _{0,25} Ti _{0,25} PILC PD	1.439	0.286	0.874	5.029
52	240°C Al _{0,50} Zr _{0,25} Ti _{0,25} PILC PD	2.862	0.289	1.814	9.897
53	120°C Al _{0,25} Zr _{0,25} Ti _{0,50} PILC PD	3.680	0.470	2.139	7.831
54	160°C Al _{0,25} Zr _{0,25} Ti _{0,50} PILC PD	4.663	0.422	2.797	11.052
55	200°C Al _{0,25} Zr _{0,25} Ti _{0,50} PILC PD	2.562	0.431	1.564	5.943
56	240°C Al _{0,25} Zr _{0,25} Ti _{0,50} PILC PD	3.716	0.404	2.357	9.208
57	120°C Al _{0,25} Zr _{0,50} Ti _{0,25} PILC PD	2.541	0.197	1.337	12.907
58	160°C Al _{0,25} Zr _{0,50} Ti _{0,25} PILC PD	2.512	0.271	1.541	9.273
59	200°C Al _{0,25} Zr _{0,50} Ti _{0,25} PILC PD	1.466	0.169	0.871	8.692
60	240°C Al _{0,25} Zr _{0,50} Ti _{0,25} PILC PD	2.747	0.214	1.430	12.861

4.2.3 Ti, Zr ve Zr-Ti PILCs yapılar üzerine V,W ve V,Pd bi fonksiyonel Metal doplama sonrası Asidite çalışmaları

Hazırlanan katalizörler üzerine piridin adsorpsiyonu ile yapının asitliği hakkında fikir yürütülebilir. Doplanan metallerin yüzey yükü ve gruplarına olan etkisi, metallerin oksitleri üzerine adsorplanan yada bağlı durumdaki su ve OH gruplarının durumu asiditeyi etkileyecektir. Piridin adsorpsiyonu sonucu FTIR spektrumundan elde edilen bronsted ve Lewis asit merkezlerine bağlı piridinine ait piklerin yükseklik değerleri *Tablo 4.8-4.10* da verilmektedir. Bu piklerin yükseklikleri piridin adsorplanma miktarına göre artıp azalmaktadır.

Geliştirilen tüm katalizör malzemelerde Lewis asitliği düşüş gösterirken Bronsted asitliği artmaktadır. Metal doplama yapılmış katalizörlerde doplanan metalin türüne ve support malzememin türüne göre artmanın miktarları da değişim göstermektedir.

Örnek olarak Ti PILCs sisteminde en yüksek asidite Cu-Cr ve V-Pd doplu katalizörlerde görülmektedir. Tüm Ti PILCs supportu üzerine metal doplanarak hazırlanan katalizörlerde Bronsted asit merkezleri artarken Lewis asit merkezleri

azalmaktadır. Dolayısı ile L/B oranı azlamaktadır. Oksidasyon reaksiyonunun Bronsted asitliğine göre seçimliliğin de değiştiği belirtilmiş ve bu şekilde Bronsted asit merkezlerinin çoğunlukta bulunduğu katalizör sistemlerinin oksidasyon reaksiyonlarında olumlu sonuçlar verebileceği düşünülmektedir.

Tüm katalizörlerin metal doplama öncesi yüzeylerinin lewis asit karakterine sahip oldukları düşünülürse Lewis asit merkezlerinin azalmasındaki temel faktör bu merkezlerin Bronsted asit karakterindeki metallerin amorf şekilde bu yapıların üzerini kapladığı düşünülmektedir.

Geliştirilen tüm katalizlerin asidite konusunda oksidasyon reaksiyonu için uygun olduğu görülmektedir.

Tablo 4.8 V,W ve V,Pd doplu Ti PILCs Lewis ve Brönsted asitlik değerleri

No	Materyal	L	B	L/B	L&B
	Ti PILCs	0.628	0.025	24.939	0.864
1A	%1V-%4W doplu Ti PILCs	0.281	0.957	0.293	0.688
2A	%2.5V-%2.5W doplu Ti PILCs	0.252	0.891	0.283	0.629
3A	%4V-%1W doplu Ti PILCs	0.256	0.562	0.457	0.702
1B	%1V-%0.5Pd doplu Ti PILCs	0.197	0.774	0.254	0.714
2B	%3V-%0.5Pd doplu Ti PILCs	0.288	1.117	0.258	0.887
3B	%5V-%0.5Pd doplu Ti PILCs	0.163	0.729	0.224	0.424

Tablo 4.9 V,W ve V,Pd doplu Ti PILCs Lewis ve Brönsted asitlik değerleri

No	Materyal	L	B	L/B	L&B
	Zr PILCs	2.004	0.208	9.640	1.537
4A	%1V-%4W doplu Zr PILCs	0.339	0.771	0.440	0.639
5A	%2.5V-%2.5W doplu Zr PILCs	0.418	1.039	0.402	0.815
6A	%4V-%1W doplu Zr PILCs	0.308	0.812	0.380	0.822
4B	%1V-%0.5Pd doplu Zr PILCs	0.349	0.909	0.384	0.722
5B	%3V-%0.5Pd doplu Zr PILCs	0.401	1.413	0.284	0.932
6B	%5V-%0.5Pd doplu Zr PILCs	0.499	1.164	0.429	1.294

Tablo 4.10 V,W ve V,Pd doplu Zr-Ti PILCs'in Lewis ve Brönsted asitlik değerleri

No	Materyal	L	B	L/B	L&B
	Zr _{0,25} Ti _{0,75} PILCs	3.130	0.518	6.038	3.260
7A	%1V-%4W doplu Zr _{0,25} Ti _{0,75} PILCs	0.366	0.876	0.418	1.053
8A	%2.5V-%2.5W doplu Zr _{0,25} Ti _{0,75} PILCs	0.471	0.958	0.492	1.109
9A	%4V-%1W doplu Zr _{0,25} Ti _{0,75} PILCs	0.345	1.022	0.337	0.764
7B	%1V-%0.5Pd doplu Zr _{0,25} Ti _{0,75} PILCs	0.386	1.341	0.288	1.031
8B	%3V-%0.5Pd doplu Zr _{0,25} Ti _{0,75} PILCs	0.301	1.273	0.236	1.016
9B	%5V-%0.5Pd doplu Zr _{0,25} Ti _{0,75} PILCs	0.394	1.927	0.204	1.476
	Zr _{0,50} Ti _{0,50} PILCs	3.831	0.362	10.594	2.855
10A	%1V-%4W doplu Zr _{0,50} Ti _{0,50} PILCs	0.415	0.786	0.528	0.809
11A	%2.5V-%2.5W doplu Zr _{0,50} Ti _{0,50} PILCs	0.323	0.714	0.453	0.577
12A	%4V-%1W doplu Zr _{0,50} Ti _{0,50} PILCs	0.482	0.896	0.538	0.911
10B	%1V-%0.5Pd doplu Zr _{0,50} Ti _{0,50} PILCs	0.334	1.175	0.284	0.793
11B	%3V-%0.5Pd doplu Zr _{0,50} Ti _{0,50} PILCs	0.299	1.205	0.248	0.732
12B	%5V-%0.5Pd doplu Zr _{0,50} Ti _{0,50} PILCs	0.317	1.160	0.274	0.995
	Zr _{0,75} Ti _{0,25} PILCs	5.148	0.330	15.618	4.340
13A	%1V-%4W doplu Zr _{0,75} Ti _{0,25} PILCs	0.206	0.926	0.222	0.520
14A	%2.5V-%2.5W doplu Zr _{0,75} Ti _{0,25} PILCs	0.235	1.009	0.233	0.626
15A	%4V-%1W doplu Zr _{0,75} Ti _{0,25} PILCs	0.223	0.864	0.258	0.537
13B	%1V-%0.5Pd doplu Zr _{0,75} Ti _{0,25} PILCs	0.244	1.018	0.240	0.580
14B	%3V-%0.5Pd doplu Zr _{0,75} Ti _{0,25} PILCs	0.349	1.312	0.266	0.977
15B	%5V-%0.5Pd doplu Zr _{0,75} Ti _{0,25} PILCs	0.224	1.318	0.170	0.775

4.3 Sorptometrik Analizler

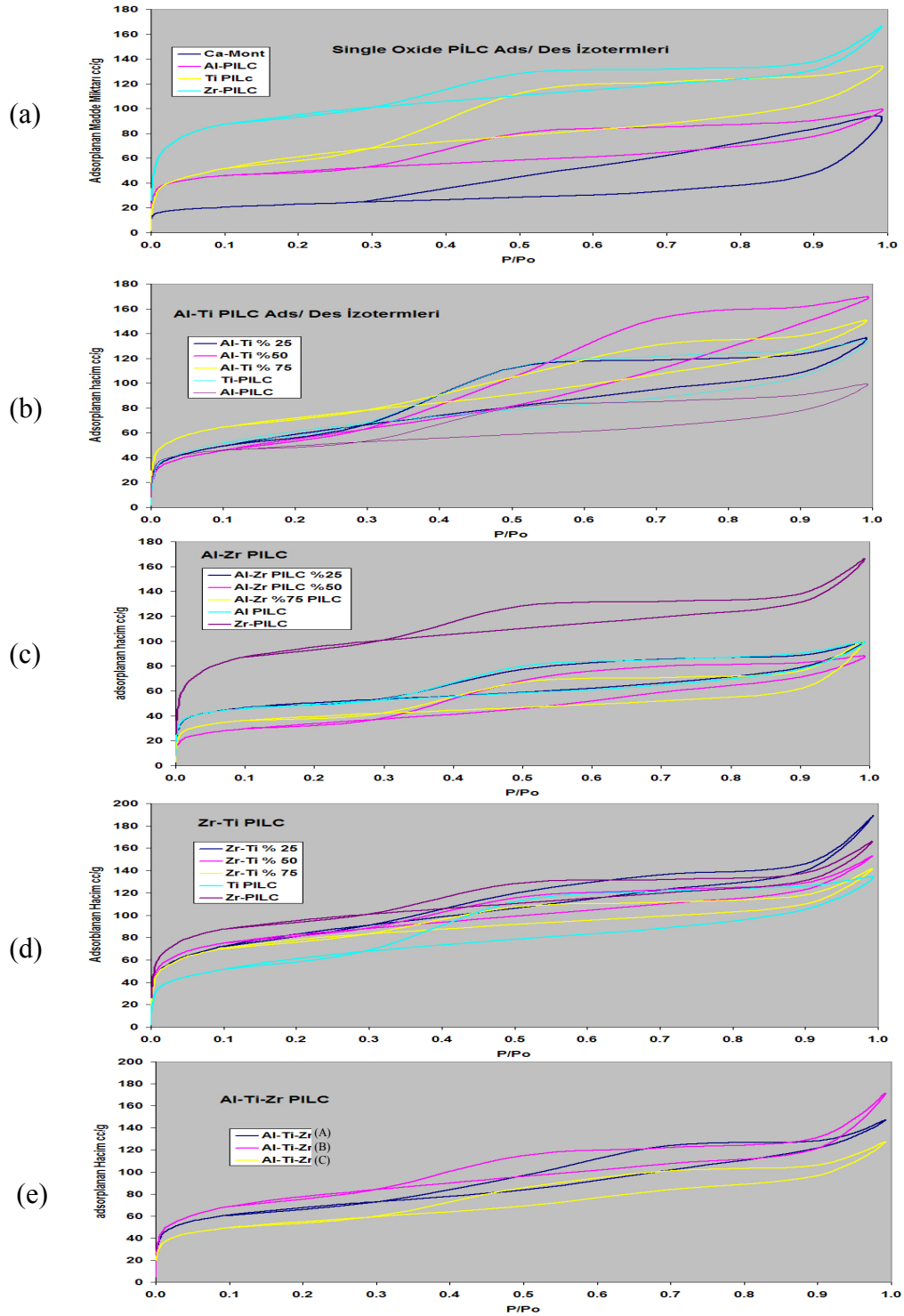
4.3.1 Single ve multi oksit PILCs Yapılar:

Sorptometrik ölçümlerden alınan single oksit ve Multioksit PILCs yapılarına ait adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek dağılımları Şekil 4.32-4.33'de görülmektedir. Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermilerinden elde edilen BET yüzey alanları, mikro gözenek yüzey alanları ve ortalama gözenek çapı ve boyutları Tablo 4.11'de verilmektedir. Yüzey alanı ve gözenek dağılımları geliştirilen PILCs de beklenen değerlerde ve XRD sonuçları (d=001 basal aralık) değerleri ile uyum içindedir.

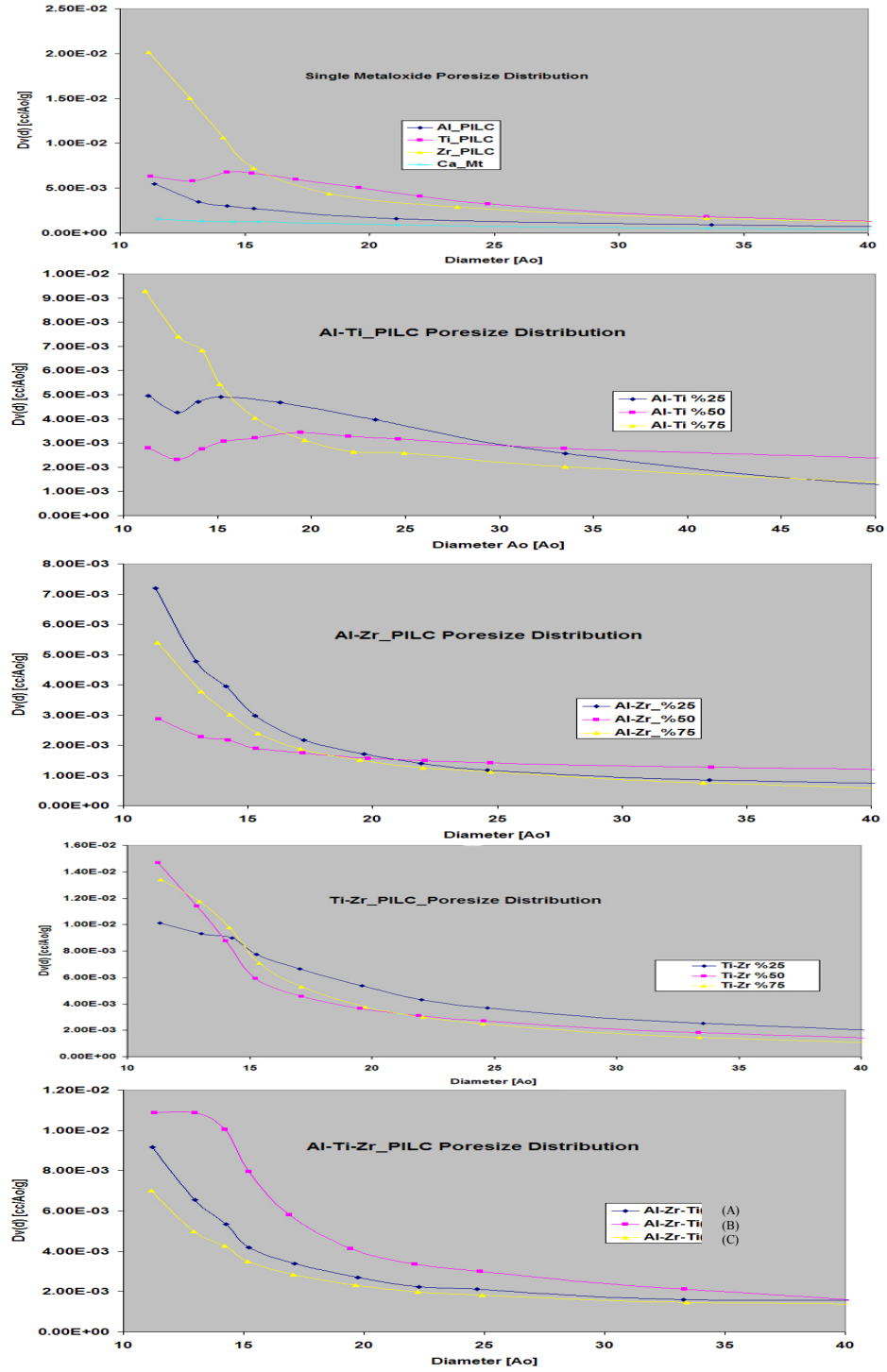
Tablo 4.11 Bazı PILCs'in yüzey analiz değerleri

No	Materials	BET (m ² /g)	Micropore surface Area m ² /g	Pore Volume (cm ³ /g)	Av. Pore Diameter(A°)
1	Ca Mont.	83.24	17.62	0.1436	69.01
2	Al PILCs	182	104.2	0.1540	33.85
3	Zr PILCs	354.7	224.4	0.2579	29.08
4	Ti PILCs	222.8	104.4	0.2072	37.19
5	Al _{0,25} Ti _{0,75} PILC	210.9	98.53	0.2115	40.12
6	Al _{0,50} Ti _{0,50} PILC	195.7	32.88	0.2623	53.63
7	Al _{0,75} Ti _{0,25} PILC	266.2	135	0.2341	35.18
8	Al _{0,25} Zr _{0,75} PILC	186	105.5	0.1545	33.23
9	Al _{0,50} Zr _{0,50} PILC	122.3	51.5	0.1362	44.54
10	Al _{0,75} Zr _{0,25} PILC	145	68.5	0.1554	42.87
11	Ti _{0,25} Zr _{0,75} PILC	305.2	144.5	0.2935	38.47
12	Ti _{0,50} Zr _{0,50} PILC	305	176	0.2375	31.14
13	Ti _{0,75} Zr _{0,25} PILC	291.5	173.3	0.2200	30.19
14	Al _{0,50} Zr _{0,25} Ti _{0,25} PILC	247.4	121.3	0.2289	37.01
15	Al _{0,25} Zr _{0,25} Ti _{0,50} PILC	290.4	148.2	0.2659	36.63
16	Al _{0,25} Zr _{0,50} Ti _{0,25} PILC	201	100.2	0.1979	39.38

Braunerin tanımına göre I. tür izoterm mikro gözenekli, IV. Tip izoterm ise mezo gözenekli yapıların karakteristiğidir (Storck et al, 1998). Aşağıda görülen izotermelere göre PILCs yapıların I. tip izotermelere uyduğu açıkça görülmektedir. İzotermelerden elde edilen sonuçlara göre PILCs yapılar mikrogözenek yapılarıdır



Şekil 4.32 a) Single oxide PILCs'in izotermi, b) Al-Ti PILC izotermi, c) Al-Zr PILC izotermi, d) Ti-Zr PILC izotermi, e) Al-Zr-Ti PILC izotermi ($A = Al_{0,50}Zr_{0,25}Ti_{0,25}$ PILC; $B = Al_{0,25}Zr_{0,25}Ti_{0,50}$ PILC; $C = Al_{0,25}Zr_{0,50}Ti_{0,25}$ PILC)



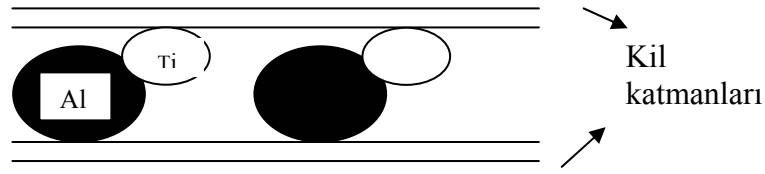
Şekil 4.33 Single ve multi oksit PILCs'in gözenek dağılım grafikleri ($A = Al_{0,50}Zr_{0,25}Ti_{0,25}$ PILC; $B = Al_{0,25}Zr_{0,25}Ti_{0,50}$ PILC; $C = Al_{0,25}Zr_{0,50}Ti_{0,25}$ PILC)

Bu verilerin ışığı altında pillarlamamanın tüm örneklerde gerçekleştiğini söyleyebiliriz ve pillarlamamanın yüzey alanı ve gözenek dağılımının yanında gözenek tipinde değiştirdiği izotermelerden açıkça görülmektedir.

Tablo 4.11'de geliştirilen materyallerden standart volumetrik yöntem ile elde edilen izotermelerden BET metoda göre yüzey alanları, Metal Oksit PILC yapılarında ve ham Ca-Kili göre artmıştır. Yüzey alanı en yüksek Zr-PILC yapılarında elde edilmiştir. PILC türüne göre yüzey alanları $Zr-PILC > Ti-PILC > Al-PILC > Ca-Kili$ şeklindedir. Ca-Kilin yüzey alanı $83 \text{ m}^2/\text{g}$ pillarlama işleminden sonra $180-355 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında oldukça yüksek değerlerde artmıştır. XRD verilerini destekleyecek şekilde basal aralığın artması ($15-17 \text{ A}^\circ$) (Ham kilin 9.8 A° geriye kalan polioksikasyonların molekül boyutu parametreye göre değişim gösterecek şekilde boyutun değişmesi) ve yüzey alanınının 2-5 kat arası artması pillarlama işleminin gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. Zr-PILCs de elde edilen $354,6 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanı elde edilmiştir. Toplam gözenek hacimleri ve Mikropor yüzey alanları PILC türüne göre yine yüzey alanları ile orantılı bir şekilde $Zr-PILC > Ti-PILC > Al-PILC > Ca-Kili$ şeklindedir. Mikro gözenek yüzey alanı kataliz uygulamalarında kullanılacak materyaller için reaksiyon türüne göre çok önemli bir özelliktir. Ortalama gözenek çapının dağılımı ise PILC türüne göre $Zr-PILC < Ti-PILC < Al-PILC < Ca-Kil$ şeklindedir. Gözenek çapının küçülmesi ve toplam gözenek hacminin artması PILC yapılarında gözenekliliğin arttığına bir göstergesidir.

Elde edilen Multioksit PILC yapılarında yüzey alanı ve gözeneklilik ana Metal Oksit yapılarının (Al- PILC, Ti- PILC ve Zr PILC) özellikleri yanında farklı özelliklerde göstermişlerdir. Al-Ti multioksit PILC yapılarında yüzey özellikleri ana Metal oksit yapıların yüzey özellikleri arasında kullanılan Al ve Ti miktarına göre değişmektedir. Yüzey alanları sırasıyla $Al-PILC < \%50 \text{ Al-Ti PILC} < \%25 \text{ Al-Ti PILC} < Ti-PILC < \%75 \text{ Al-Ti PILC}$ şeklindedir. Verilerden anlaşılacağı gibi Al-Ti multioksit PILC sisteminde ikinci bir katyon eklenmesi katyon oranlarına dolayısıyla ortam pH ına bağlı olarak Multioksit PILC yapının özelliklerini değiştirmiştir. XRD verilerinden alınan basal aralık değerlerinden de anlaşılacağı gibi Al miktarının artmasına göre basal aralık artmıştır. Ancak $\%25 \text{ Al-Ti PILC}$ ve $\%50 \text{ Al-Ti PILC}$ de Al-PILC yapısına göre basal

aralık azalmaktadır. Bunun sebebi Ti-PILC için pillarlama çözeltisi hazırlanırken kullanılan HCl Al-polioksikasyonlarının oluşumunu azda olsa etkilemiş olmasıdır. % 75 Al-Ti PILC yapısında en yüksek yüzey alanı ve en yüksek basal aralık değerleri elde edilmiştir. Basal aralığın artması Al ve Ti polioksi katyonların etkileşerek daha büyük polioksikasyonlar oluşturduğu söylenebilir. Aşağıda, tahmin edilen etkileşim *Şekil 4.34* de verilmektedir.



Şekil4.34 Al-Ti PILCs sistemine ait tahmini Pillar oluşumu

XRD analizlerinde belirtildiği gibi Ti miktarının artmasıyla $2\theta = 26^\circ$ ve 47° de görülen Ti anatase fazına ait intensitenin artış göstermesi ve ortalama gözenek çapının artması titanyumun polioksikasyonların sadece tabakalar arasında değil ayrıca kristal şeklinde taktoidler arasında bulunduğunu düşündürmektedir (Yuan et al, 2006). Bu yapıda iki farklı boyutta Ti polioksikasyonların bulunduğuna kanıt olabilir. Al-Ti Multi Oksit PILC yapısında ortalama gözenek çapı % 75 Al-Ti PILC < % 25 Al-Ti PILC < %50 Al-Ti PILC şeklindedir. % 75 Al-Ti PILC' in BET yüzey alanı en yüksek ve mikro gözenek yüzey alanı en yüksek PILC sistemidir. Bu özellikleriyle daha önce bahsedilen sebeplerden dolayı reaksiyon uygulamaları için ümit verici özelliklere sahiptir. % 50 Al-Ti PILC ise yüzey alanı diğer PILC lere göre düşük yüzey alanına sahip olmasına rağmen metal yüklemesi sırasında mikroporların tıkanma ihtimali ve mesoporların daha önemli rol alması durumunda önem kazanabilecek katalizör desteğidir.

Al-Zr multioksit PILC sisteminde *Tablo 4.8*'de de görülebileceği gibi ana PILCs sistemlerinden daha düşük yüzey alanları ve mikro gözenek yüzey alanları değerleri elde edilmiştir. Bu daha önce belirtildiği gibi Zr polioksikasyonların pH sensitive

olmalarından dolayı olabilir. Al-Zr Multioksit PILC diğer PILC sistemlerine göre daha düşük yüzey alanlarına sahip olmalarına rağmen yinede önemli derecede yüzey alanına ve mikro gözenek yüzey alanına sahip olmasından dolayı ümit vericidir. Ortalama gözenek çapı diğer PILC lere göre yüksek olması metal yükleme çalışmalarında gözeneklerin tıkanmaması açısından göz önüne alınması gereken bir özelliktir.

Zr-Ti PILC sisteminde diğer Multioksit PILCs sistemlerine göre en yüksek yüzey alanı ve mikro gözenek hacim değerleri elde edilmiştir. Tablodan da görülebileceği gibi Ti miktarının en yüksek olduğu % 25 Zr-Ti PILC sisteminde yüzey alanı ve mikro gözenek yüzey alanı en yüksek değerdedir. Diğer tüm Multi Oksit PILC türlerinde de görüldüğü gibi % 50 Zr-Ti PILC en düşük yüzey alanına ve mikro gözenek yüzey alanına sahiptir. Tabloda görülen bir diğer ilginç sonuç tüm multi oksit PILC türlerinde % 50 olarak nitelendirilen örnekler kendi multi oksit PILC türü içinde en düşük yüzey alanı ve mikro gözenek yüzey alanına sahiptirler. Bu verilerden PILCs sentezi sırasında istenilen özelliklere göre ana PILC yapısının yanında düşük miktarda ikinci bir katyon ilavesinin daha yararlı olacağı sonucuna ulaşılmıştır. XRD verilerinden de basal aralığın % 50 Zr-Ti PILC yapısında % 75 Zr-Ti PILC e göre küçük değerdedir. Zr-Ti PILC sistemi yüzey alanının yüksek ve ortalama gözenek çapının düşük olmasından dolayı şekil-seçimli reaksiyonlar için uygun kataliz sistemleri oldukları düşünülmektedir.

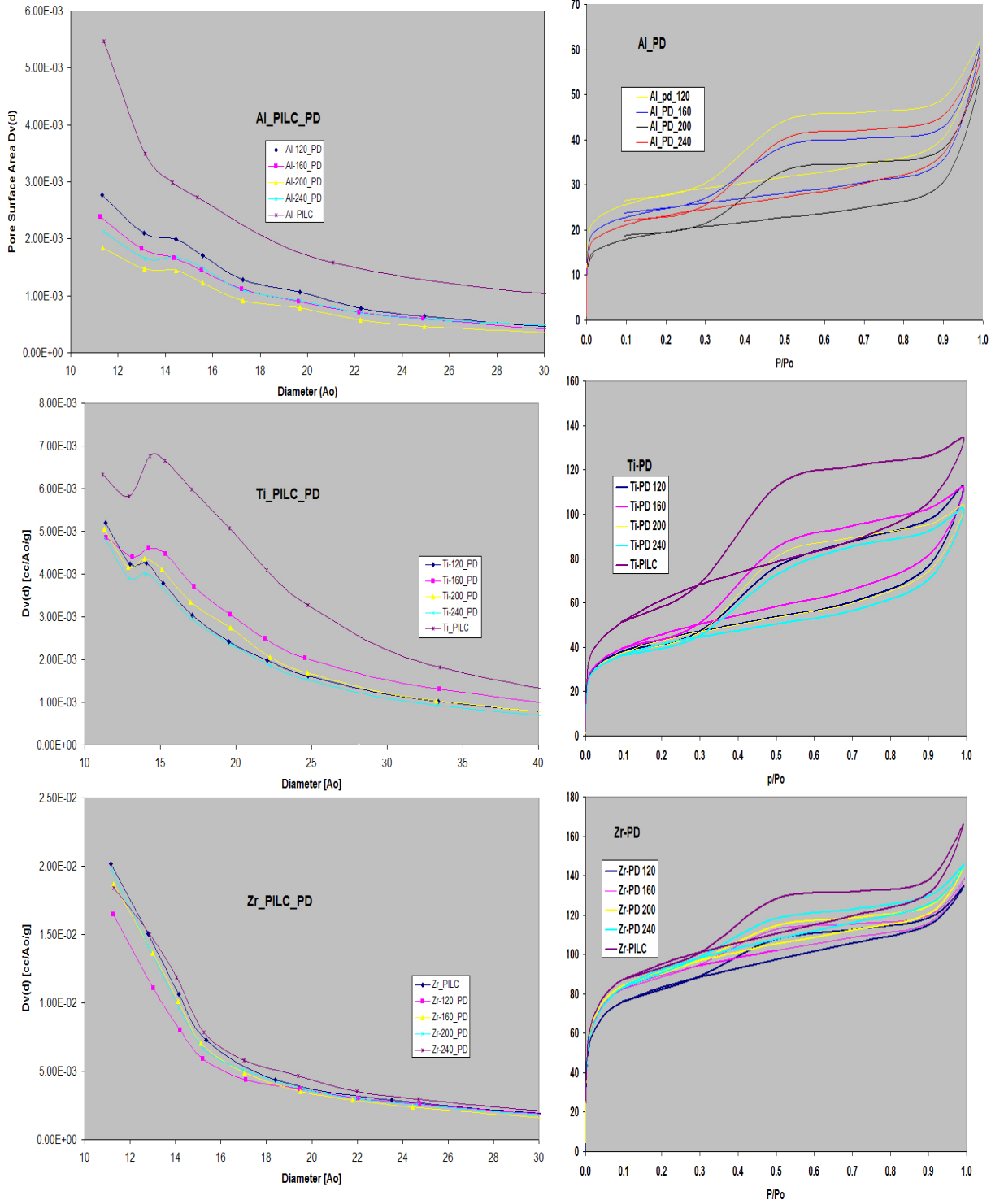
Al-Ti-Zr üçlü multi oksit PILC sisteminde ana metal oksit PILC sistemlerinin miktarlarına göre değişik özellikler göstermektedir. Yüzey alanları Al ve Ti yüksek miktarda bulunduğu sistemlerde 240 -250 m² civarında iken Zr nin yüksek miktarda bulunduğu örnekte 195m² civarındadır. Bu Zr nin daha önce belirtildiği gibi pH sensitive olmasından kaynaklanmaktadır. Sistem yüksek yüzey alanı ve düşük ortalama gözenek çapı ile ümit verici kataliz sistemlerindedir.

4.3.2 Pillar yoğunluğu çalışmaları sonrası single oksit ve multi PILCs yapılar

Pillar yoğunluğu çalışmalarında ana PILC yapısından tüm yapılarda daha düşük değerlerde yüzey alanları elde edilmiştir. Bu verinin ışığı altında amaca uygun olarak polioksikasyonların kil tabakası arasına girmesinin zorlaştırılmasıyla pillar yoğunluğunun değiştirildiği kanısına varılabilmektedir. Al ve Ti PILC yapılarda sıcaklık ile yüzey alanının ters orantılı şekilde azaldığı *Tablo 4.12*'de görülmektedir. Al ve Ti PILC yapılarda amaca uygun olarak ortalama gözenek çapının arttığı görülmektedir. Ayrıca Ti ve Al metal oksit PILC yapılarda mikro gözenek alanının toplam yüzey alanına oranı azalmış olması yapının mezo gözenekliliğe doğru kaydığının bir kanıtıdır. Zr elde edilen verilerin tutarlı olmaması Zr nin Al ve Ti e göre daha küçük olmasından kaynaklanıyor olabilir. Gözenek dağılım grafikleri *Şekil 4.35*'de verilmektedir.

Tablo 4.12 Pillar Yoğunluğu değiştirme çalışmalarından single oksit PILC yapıların yüzey analiz değerleri

Materials	BET (m ² /g)	Micropore surface Area m ² /g	Pore Volume (cm ³ /g)	Av. Pore Diameter(A ^o)
120°C Al PILCs PD	101.7	56.5	0.0955	37.57
160°C Al PILCs PD	90.34	47.12	0.0944	41.81
200°C Al PILCs PD	71.59	37.4	0.0840	46.96
240°C Al PILCs PD	84.72	41.19	0.0900	42.49
120°C Zr PILCs PD	306.5	191.4	0.2097	27.36
160°C Zr PILCs PD	333.3	227.7	0.2151	25.81
200°C Zr PILCs PD	341	219.1	0.2247	26.36
240°C Zr PILCs PD	343.3	231.9	0.2263	26.37
120°C Ti PILCs PD	159.1	74.46	0.1745	43.86
160°C Ti PILCs PD	167.8	80.78	0.1730	41.25
200°C Ti PILCs PD	157.4	71.02	0.1605	40.77
240°C Ti PILCs PD	151.4	67.83	0.1582	41.80

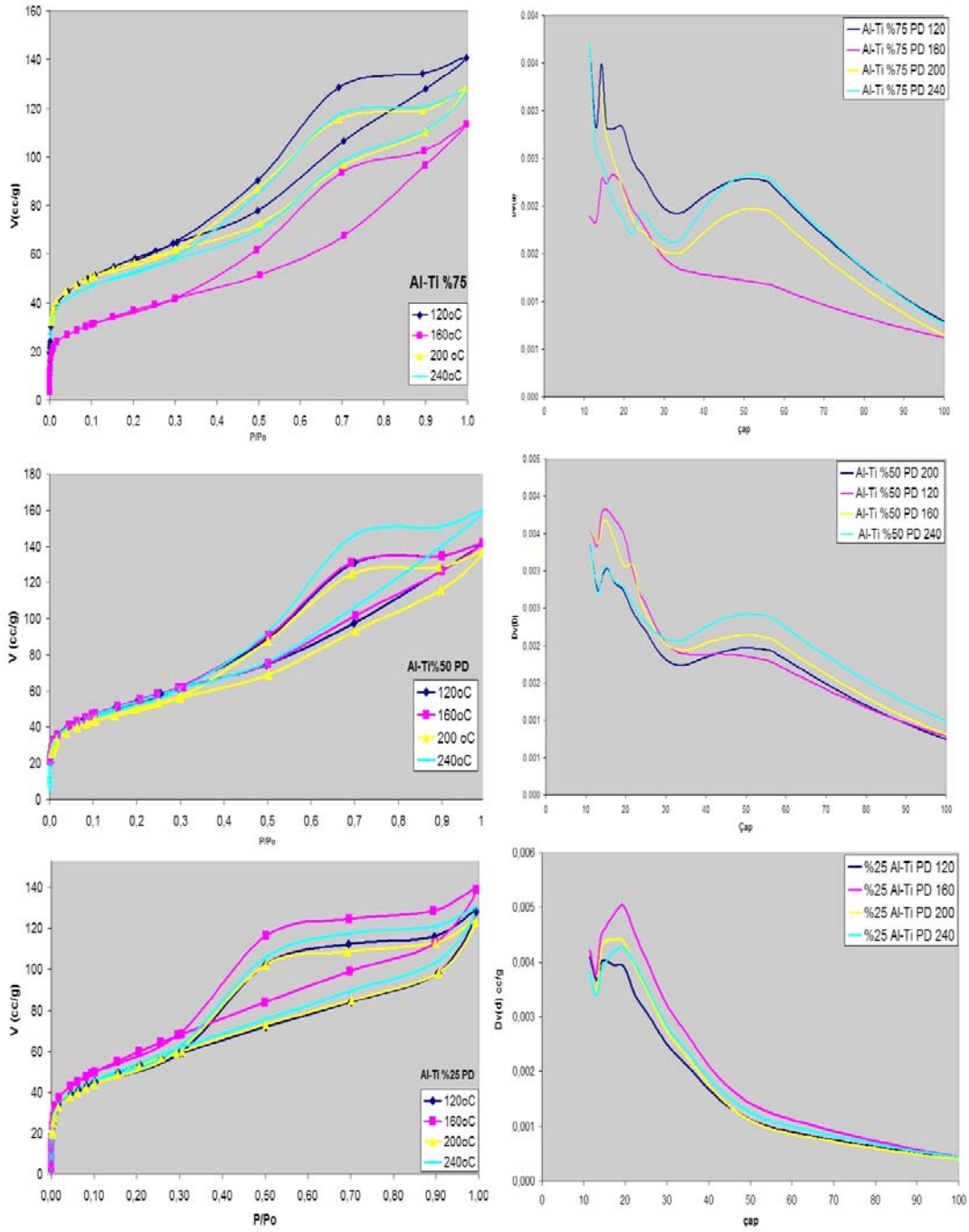


Şekil 4.35 Pillar yoğunluğu çalışmalarından sonra Single oksit PILCs'in gözenek dağılım ve Ads/Des izoterm grafikleri

Tablo 4.13 Pillar Yoğunluğu değiştirme çalışmalarından Al-Ti Multi Oksit PILC yapıların yüzey analiz değerleri

Materials	BET (m ² /g)	Micropore surface Area m ² /g	Pore Volume (cm ³ /g)	Av. Pore Diameter(A°)
120°C Al _{0,25} Ti _{0,75} PILC PD	188.7	89.02	0.1990	42.17
160°C Al _{0,25} Ti _{0,75} PILC PD	211.9	86.57	0.2156	40.69
200°C Al _{0,25} Ti _{0,75} PILC PD	188.1	86.07	0.1915	40.74
240°C Al _{0,25} Ti _{0,75} PILC PD	192.7	77.93	0.2012	41.76
120°C Al _{0,50} Ti _{0,50} PILC PD	196.9	73.58	0.2197	44.63
160°C Al _{0,50} Ti _{0,50} PILC PD	197.5	74.86	0.2199	44.54
200°C Al _{0,50} Ti _{0,50} PILC PD	181.0	70.12	0.2122	46.88
240°C Al _{0,50} Ti _{0,50} PILC PD	194.3	49.28	0.2473	50.91
120°C Al _{0,75} Ti _{0,25} PILC PD	205.8	81.60	0.2182	42.42
160°C Al _{0,75} Ti _{0,25} PILC PD	131.9	32.96	0.1756	53.27
200°C Al _{0,75} Ti _{0,25} PILC PD	204.4	10.88	0.1985	38.83
240°C Al _{0,75} Ti _{0,25} PILC PD	190.2	88.81	0.1970	41.44

Tablo 4.13’de Al-Ti multi oksit PILC sisteminin pillar yoğunluğu çalışmalarından sonra elde edilen yüzey özellikleri görülmektedir ayrıca gözenek dağılımı ve izotermeler Şekil 4.36’de görülmektedir. Elde edilen verilerden tüm örneklerde 240°C Al_{0,75}Ti_{0,25} PILC PD nitelendirilen örnek hariç mikro gözenek yüzey alanı Ni değişiminden sonra uygulanan sıcaklıkla doğru orantılı olarak azaldığı görülmektedir. Al_{0,25}Ti_{0,75} PILC sisteminin pillar yoğunluğu değiştirme çalışmaları sonrası BET yüzey alanı çok az miktarda değişim göstermiştir. Fakat mikro gözenek yüzey alanı azalma göstermesi ve ortalama gözenek çapının artış göstermesi yapının mezo gözenekliliğe doğru yöneldiğini göstermektedir. Al₅₀Ti₅₀ PILC sisteminde Pillar yoğunluğu değiştirme işleminden önce ve sonra yüzey alanı büyük ölçüde değişim göstermemektedir fakat mikro gözenek yüzey alanı artış göstermektedir. Ortalama gözenek hacmi ve çapı tüm örneklerde azalmıştır. Al₇₅Ti₂₅ PILC sisteminde pillar yoğunluğu değişiminden sonra dramatik şekilde yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve mikro gözenek yüzey alanı düşüş göstermektedir fakat ortalama gözenek çapı artış göstermiştir. Bu yine yapının mezo gözenekliliğe yöneldiğini göstermektedir.



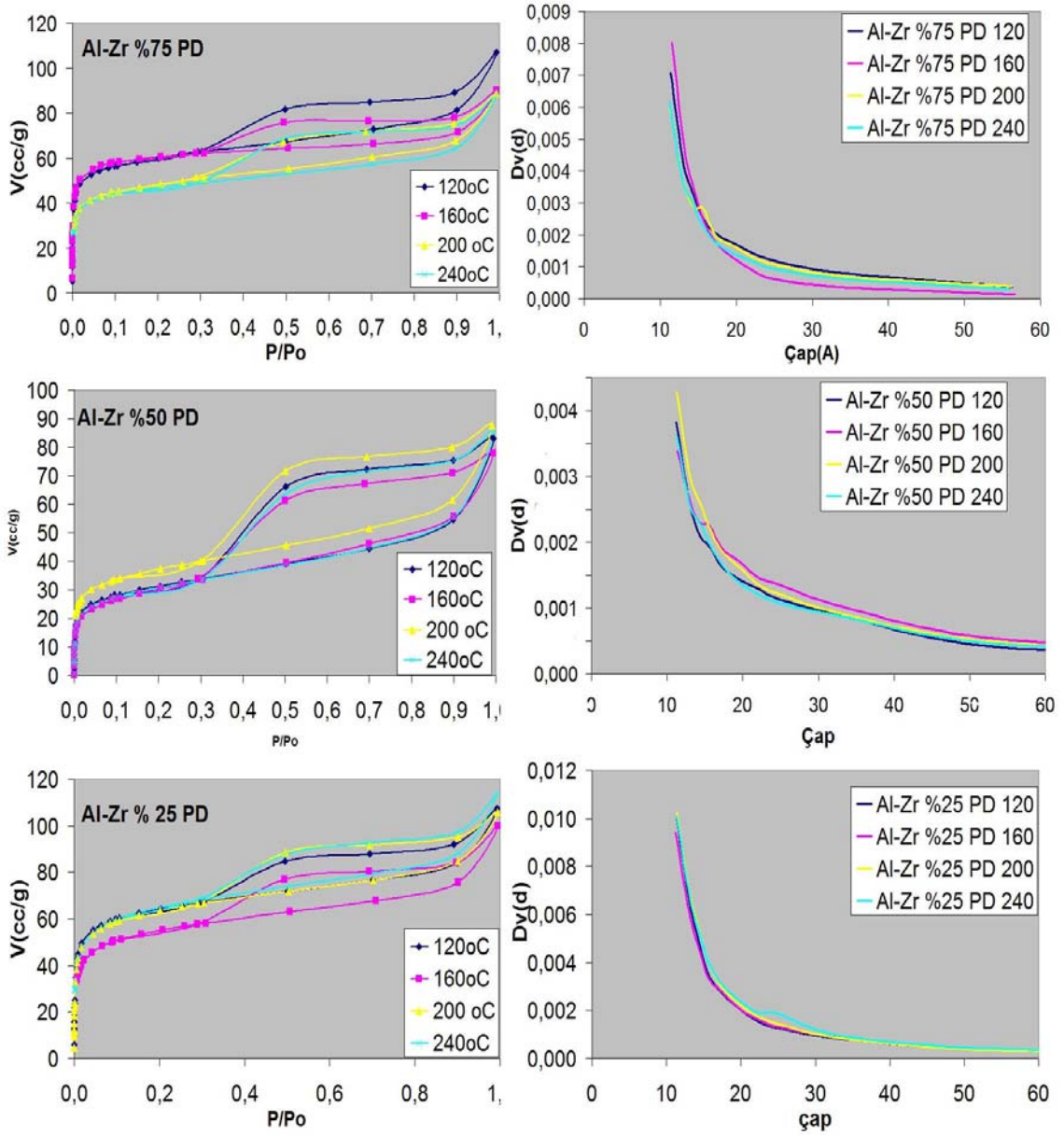
Şekil 4.36 Pillar yoğunluğu çalışmalarından sonra Al-Ti Multi oksit PILCs'in gözenek dağılım ve Ads/Des izoterm grafikleri

$Al_{0,25}Ti_{0,75}$ PILCs, $Al_{50}Ti_{50}$ PILCs ve $Al_{75}Ti_{25}$ PILCs sistemlerinde izotermlerden gözenek şeklinin değişmediği açıkça görülmektedir. Gözenek dağılım grafiklerinden görülebileceği gibi gözenekler mezo gözenekliliğe doğru yönelmiştir.

Tablo 4.14 Pillar Yoğunluğu değiştirme çalışmalarından Al-Zr Multi Oksit PILC yapıların yüzey analiz değerleri

Materials	BET (m ² /g)	Micropore surface Area m ² /g	Pore Volume (cm ³ /g)	Av. Pore Diameter(A ^o)
120°C $Al_{0,25}Zr_{0,75}$ PILC PD	235.9	151.9	0.1664	28.21
160°C $Al_{0,25}Zr_{0,75}$ PILC PD	200.9	141.5	0.1550	30.86
200°C $Al_{0,25}Zr_{0,75}$ PILC PD	234.7	151.2	0.1641	27.96
240°C $Al_{0,25}Zr_{0,75}$ PILC PD	238.0	159.5	0.1770	29.74
120°C $Al_{0,50}Zr_{0,50}$ PILC PD	113.3	47.55	0.1289	45.51
160°C $Al_{0,50}Zr_{0,50}$ PILC PD	110.3	45.33	0.1209	43.85
200°C $Al_{0,50}Zr_{0,50}$ PILC PD	135.2	75.77	0.1361	40.26
240°C $Al_{0,50}Zr_{0,50}$ PILC PD	111.8	44.11	0.1319	47.18
120°C $Al_{0,75}Zr_{0,25}$ PILC PD	218.9	139.9	10.658	30.30
160°C $Al_{0,75}Zr_{0,25}$ PILC PD	221.6	158.5	0.1397	25.21
200°C $Al_{0,75}Zr_{0,25}$ PILC PD	176.1	120.8	0.1378	31.28
240°C $Al_{0,75}Zr_{0,25}$ PILC PD	171.2	116.3	0.1367	31.93

Tablo 4.14’de Al-Zr multi oksit PILC sisteminin pillar yoğunluğu çalışmalarından sonra elde edilen yüzey özellikleri görülmektedir ayrıca gözenek dağılımı ve izotermeler Şekil 4.37’de görülmektedir. $Al_{0,25}Zr_{0,75}$ PILC sisteminde yüzey alanı, mikro gözenek yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi artış göstermektedir. Ortalama gözenek çapı düşüş göstermiştir. Amaçlananın aksine gözeneklilik mikro gözenekliliğe doğru yönelmiştir. $Al_{0,5}Zr_{0,50}$ PILC sisteminde 200°C $Al_{0,50}Zr_{0,50}$ PILC PD nitelendirilen örnek hariç yüzey alanı mikro gözenek yüzey alanı azalma göstermektedir. $Al_{0,75}Zr_{0,25}$ PILC sisteminde pillar yoğunluğu değiştirme çalışmalarından sonra tüm örneklerde yüzey alanı artış göstermektedir. Mikro gözenek hacminin artması önemli derecede arttığı tüm örneklerde görülmektedir. Tüm örneklerde mikro gözeneklilik artış göstermektedir.



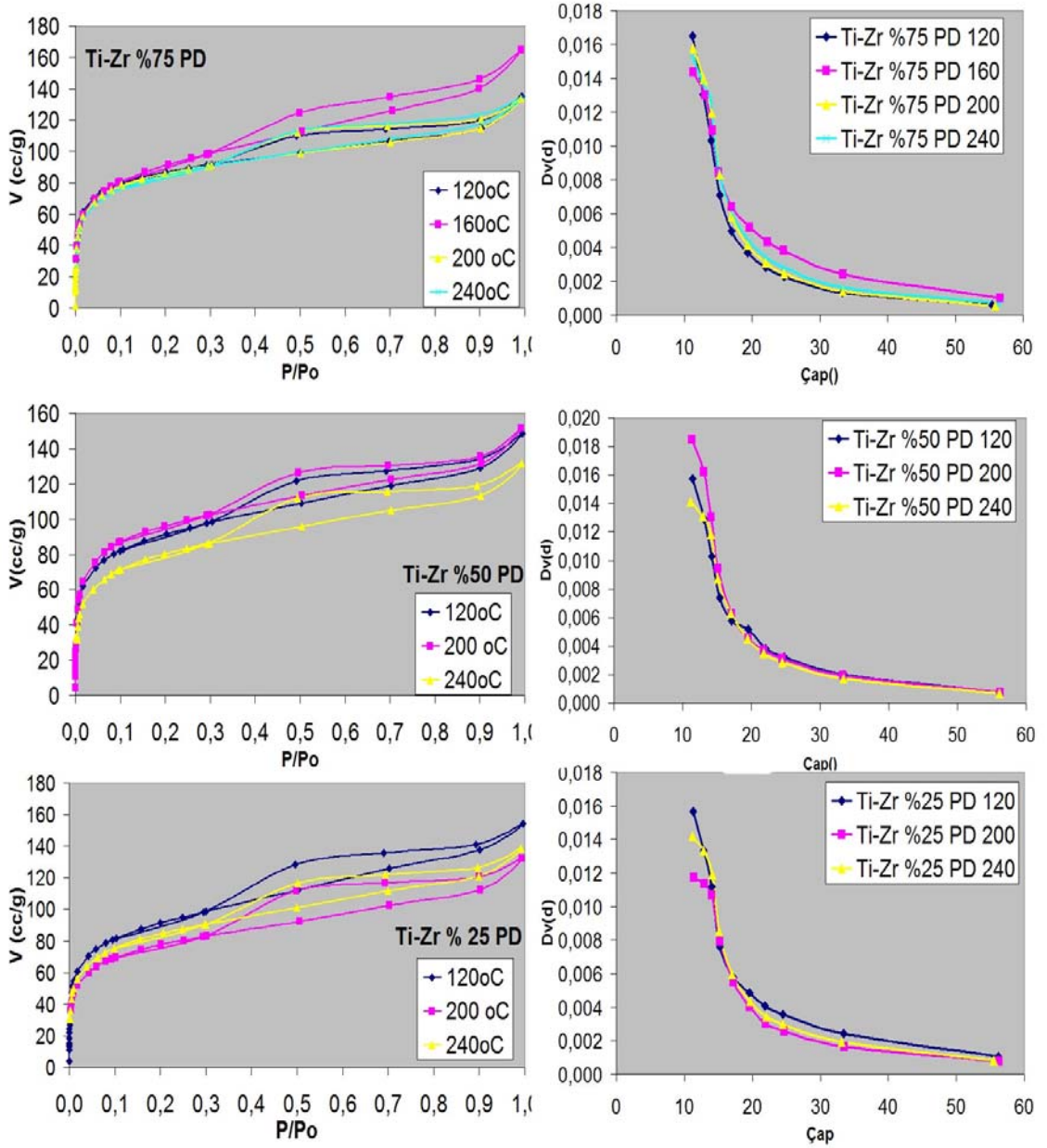
Şekil 4.37. Pillar yoğunluğu çalışmalarından sonra Al-Zr Multi oksit PILCs'in gözenek dağılım ve Ads/Des izoterm grafikleri

Gözenek dağılım ve İzoterm grafiklerinden öncelikle gözenek şekillerinin değişmediği görülmektedir. Sistemlerde mikro gözeneklilik baskındır.

Tablo 4.15 Pillar Yoğunluğu değiştirme çalışmalarından Ti-Zr Multi Oksit PILC yapıların yüzey analiz değerleri

Materials	BET (m ² /g)	Micropore surface Area m ² /g	Pore Volume (cm ³ /g)	Av. Pore Diameter(A°)
120°C Zr _{0,25} Ti _{0,75} PILC PD	337.7	203.1	0.2390	28.31
200°C Zr _{0,25} Ti _{0,75} PILC PD	290.2	194.1	0.2050	28.26
240°C Zr _{0,25} Ti _{0,75} PILC PD	316.2	206.8	0.2149	27.18
120°C Zr _{0,50} Ti _{0,50} PILC PD	337.1	229.5	0.2302	27.32
200°C Zr _{0,50} Ti _{0,50} PILC PD	360.6	228.3	0.2351	26.08
240°C Zr _{0,50} Ti _{0,50} PILC PD	301.5	201.7	0.2038	27.04
120°C Zr _{0,75} Ti _{0,25} PILC PD	323.8	222.9	0.2095	25.89
160°C Zr _{0,75} Ti _{0,25} PILC PD	326.8	192.8	0.2557	31.30
200°C Zr _{0,75} Ti _{0,25} PILC PD	322.3	207.9	0.2075	25.74
240°C Zr _{0,75} Ti _{0,25} PILC PD	317.9	211.6	0.2083	26.21

Tablo 4.15’de Ti-Zr multi oksit PILC sisteminin pillar yoğunluğu çalışmalarından sonra elde edilen yüzey özellikleri görülmektedir. Ayrıca gözenek dağılımı ve izoterm grafikleri *Şekil 4.38’de* görülmektedir. Tüm örneklerde yüksek yüzey alanı ve amaçlananın aksine mikro gözenek hacmi yüksek derecede artmış ve ortalama gözenek çapında azalma gözlemlenmiştir. Ads-Des izotermelerinden gözenek şeklinin değişmediği ve gözenek dağılımı grafiklerinden yapıların mikro gözenekli olduğu görülmektedir. Toplam gözenek hacmi tüm örneklerde azalma göstermesi bir diğer önemli veri olarak karşımıza çıkmaktadır. Mikro gözenekliliğin artması ve gözenek hacminin azalması Ni atomlarının yapıdan çıkmadığına bir işaret olabilir.

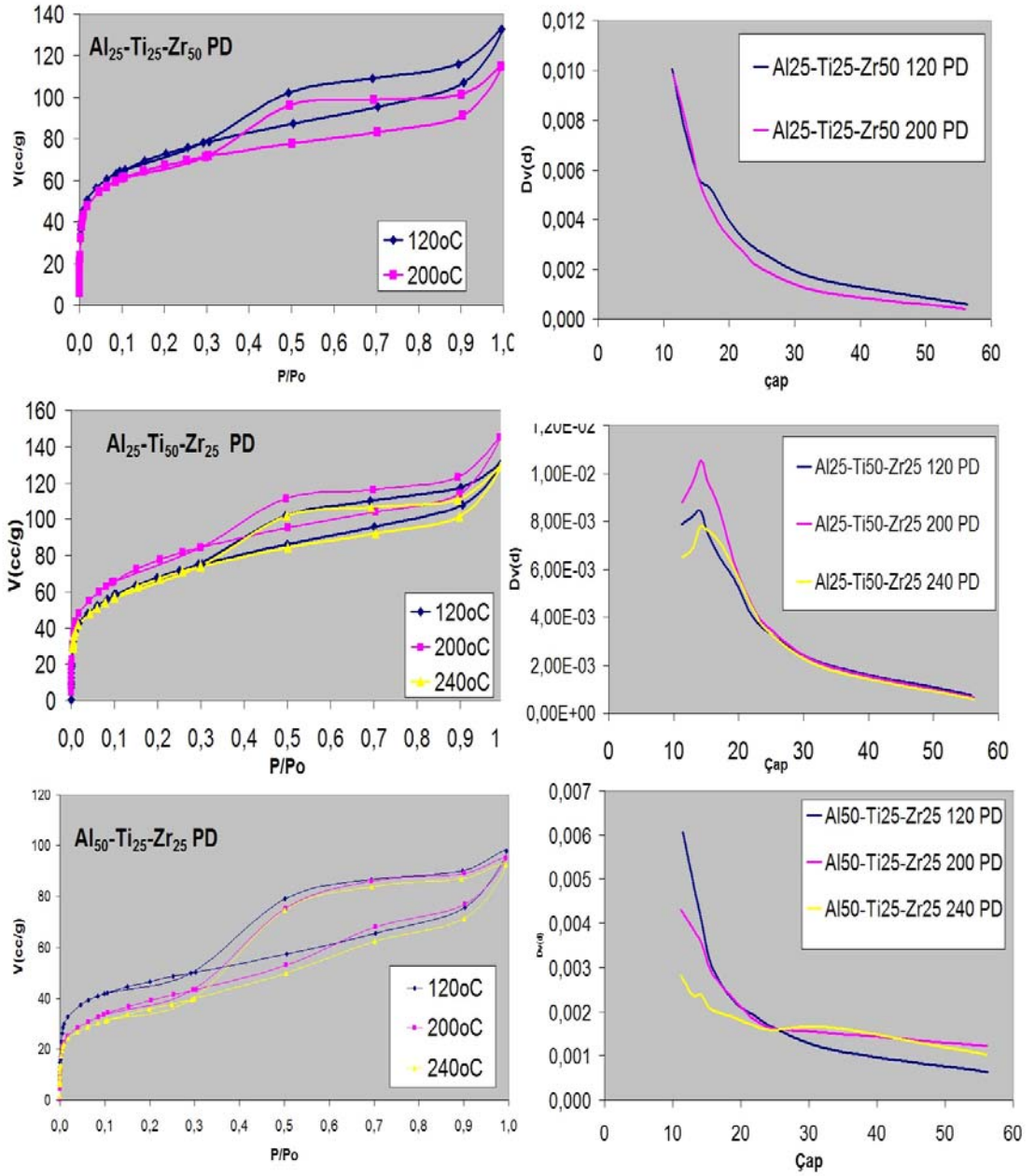


Şekil 4.38 Pillar yoğunluğu çalışmalarından sonra Ti-Zr Multi oksit PILCs'in gözenek dağılım ve Ads/Des izoterm grafikleri

Tablo 4.16 Pillar Yoğunluğu değiştirme çalışmalarından Al-Ti-Zr Multi Oksit PILC yapıların yüzey analiz değerleri

Materials	BET (m ² /g)	Micropore surface Area m ² /g	Pore Volume (cm ³ /g)	Av. Pore Diameter(A°)
120°C Al _{0,50} Zr _{0,25} Ti _{0,25} PILC PD	170.2	89.05	0.1517	35.66
200°C Al _{0,50} Zr _{0,25} Ti _{0,25} PILC PD	142.6	57.83	0.1474	41.33
240°C Al _{0,50} Zr _{0,25} Ti _{0,25} PILC PD	129.2	50.03	0.1433	44.38
120°C Al _{0,25} Zr _{0,50} Ti _{0,25} PILC PD	249.4	134.2	0.2022	32.43
200°C Al _{0,25} Zr _{0,50} Ti _{0,25} PILC PD	285.5	159.6	0.2249	31.52
240°C Al _{0,25} Zr _{0,50} Ti _{0,25} PILC PD	243.4	146.0	0.2000	32.86
120°C Al _{0,25} Zr _{0,25} Ti _{0,50} PILC PD	264.1	173.3	0.2060	31.20
200°C Al _{0,25} Zr _{0,25} Ti _{0,50} PILC PD	247.0	154.5	0.1778	28.79
240°C Al _{0,25} Zr _{0,25} Ti _{0,50} PILC PD				

Tablo 4.16'da Al-Ti-Zr multi oksit PILC sisteminin pillar yoğunluğu çalışmalarından sonra elde edilen yüzey özellikleri görülmektedir. Ayrıca gözenek dağılımı ve izoterm grafikleri *Şekil 4.39*'de görülmektedir. Al_{0,25}Zr_{0,50}Ti_{0,25} PILC sistemi hariç diğer iki sistemde Ni değişimi ile pillar yoğunluğu değiştirme çalışmalarından sonra yüzey alanında azalma görülmektedir. Al nin çoğunlukta bulunduğu Al_{0,50}Zr_{0,25}Ti_{0,25} PILC sisteminin dışında diğer sistemlerde ortalama gözenek çapı ve mikro gözenek yüzey alanında yükselme görülmektedir. Bu iki sistemin mikro gözenekliği arttığı söylenebilir. Al_{0,25}Zr_{0,50}Ti_{0,25} PILC sistemi hariç tüm sistemlerde toplam gözenek hacmi azalma göstermektedir. Gözenek şeklinin değişmediği ve yapının mikro gözenekli olduğu gözenek dağılımı ve İzoterm grafiklerinden görülmektedir.



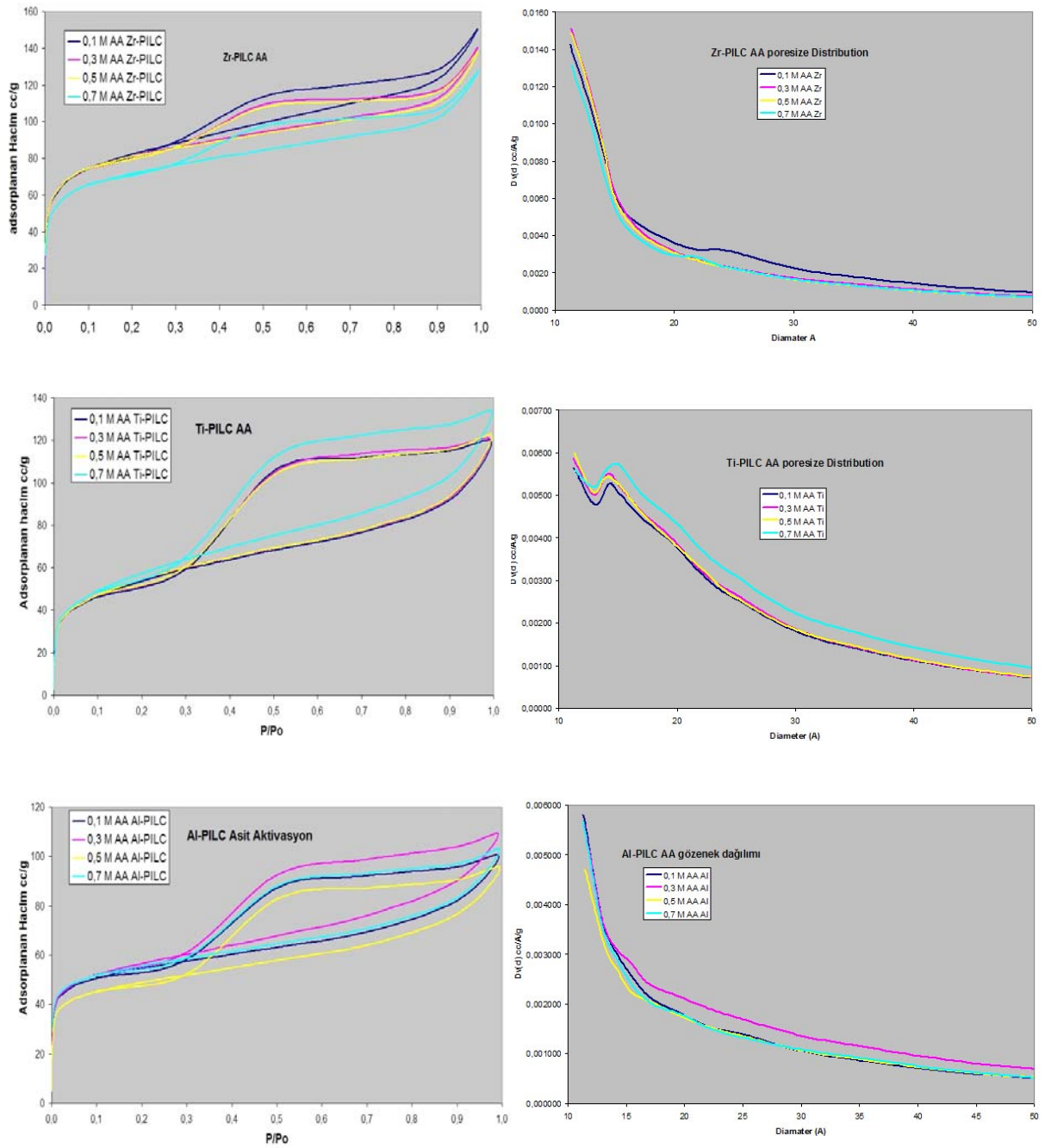
Şekil 4.39. Pillar yoğunluğu çalışmalarından sonra Al-Ti-Zr Multi oksit PILCs'in gözenek dağılım ve Ads/Des izoterm grafikleri

4.3.3 Asit Aktivasyon çalışmaları sonrası Single oksit PILCs yapılar

Asit aktivasyon çalışmaları sonucu single oksit PILC materyallerde sorptometrik analizler sonucu elde edilen veriler *Tablo 4.17*'te ve *Şekil 4.40*'da verilmektedir. Bu verilerden asit aktivasyon sonucunda Al-PILC de yüzey artışı görülürken diğer materyallerde yüzey alanında düşüş görülmektedir. Ortalama gözenek çapının değişmemesi Asit aktivasyonu sonucunda pırlarların asit aktivasyondan en az biçimde etkilendiğini göstermektedir. İzotermlerden gözenek şeklinin de değişmediği görülmektedir. Asit aktivasyon sonucunda yapının stabilitesini koruyarak asitliğini artırmak amaçlanmıştır ve yüzey analizleri sonucu bu amaca ulaşıldığı düşünülmektedir.

Tablo 4.17 Asit Aktivasyon çalışmalarından sonra Single Oksit PILC yapıların yüzey analiz değerleri

Materials	BET (m ² /g)	Micropore surface Area m ² /g	Pore Volume (cm ³ /g)	Av. Pore Diameter(A ^o)
0.1M Al PILCs AA	199.7	121.8	0.1553	31.11
0.3M Al PILCs AA	207.6	119.6	0.1690	32.56
0.5M Al PILCs AA	180.3	105.9	0.1478	32.80
0.7M Al PILCs AA	202.1	135.8	0.1592	31.52
0.1M Ti PILCs AA	191.2	97.94	0.1847	38.65
0.3M Ti PILCs AA	193.4	96.19	0.1857	38.40
0.5M Ti PILCs AA	198.3	95.35	0.1888	38.09
0.7M Ti PILCs AA	208.4	94.37	0.2060	39.53
0.1M Zr PILCs AA	304.6	177.1	0.2337	30.69
0.3M Zr PILCs AA	307.2	199.4	0.2182	28.41
0.5M Zr PILCs AA	300.8	197.8	0.2147	28.54
0.7M Zr PILCs AA	264.5	169.4	0.1979	29.92



Şekil 4.40 Single oksit PILCs'in Asit aktivasyon Sonrası gözenek dağılım ve İzoterm grafikleri

4.3.4 Single ve multi oksit PILCs sistemlerinin basal aralıkları

Single ve Multi oksit PILCs sistemlerine ait basal aralık değerleri *Tablo 4.18*'de görülmektedir. Tüm PILCs sistemlerinde ham kile göre basal aralık değerlerinin artış göstermesi sorptometrik ölçümleri destekleyecek şekilde tüm örneklerde pillarlamamanın başarıyla gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. Basal aralığın artış miktarı pillarlama çözeltisinin içeriğine ve kullanılan metal oksitlerin kendi aralarında etkileşip etkileşmediğine bağlıdır. Ortalama olarak $2\theta = 5$ te alınan basal aralık değerleri ve gözenek dağılım grafiklerinden elde edilen ortalama mikro gözenek çapı uyumlu değerler vermektedir $d = 15 \text{ \AA}$.

Basal aralık miktarı ayrıca Asit aktivasyon ve Pillar yoğunluğu çalışmalarından sonrada değişim göstermektedir. Bu değişimler aşağıda *Tablo 4.19-4.20*'de özetlenmiştir. Basal aralık değerlerinin asit aktivasyon ve Pillar yoğunluğunu değiştirme çalışmalarından sonrada ham kile göre yüksek olması pillarların çalışmalardan sonrada varlığını yani yapıda herhangi bir çökme yada bozulma olmadığını göstermiştir.

Tablo 4.18 Single Oksit ve Multi Oksit PILCs Basal Aralıkları

PILC türü	2θ	Basal aralık
Al-PILCs	5,58	15,838
Zr PILCs	5,31	13,63
Ti PILCs	-	-
Ca-Mont	5,22	10,3
Al _{0,25} Ti _{0,75} PILC	5,02	13,810
Al _{0,50} Ti _{0,50} PILC	5,25	14,060
Al _{0,75} Ti _{0,25} PILC	5,26	16,803
Al _{0,25} Zr _{0,75} PILC	-	-
Al _{0,50} Zr _{0,50} PILC	7,45	11,865
Al _{0,75} Zr _{0,25} PILC	5,32	16,592
Ti _{0,25} Zr _{0,75} PILC	5,31	16,617
Ti _{0,50} Zr _{0,50} PILC	5,52	16,009
Ti _{0,75} Zr _{0,25} PILC	6,09	14,493
Al _{0,50} Zr _{0,25} Ti _{0,25} PILC	5,35	16,512
Al _{0,25} Zr _{0,25} Ti _{0,50} PILC	-	-
Al _{0,25} Zr _{0,50} Ti _{0,25} PILC	5,36	16,474

Tablo 4.19 Single Oksit ve Multi Oksit PILCs Asit Aktivasyon Sonucu Basal Aralıkları

PILC türü	2θ	Basal aralık
0.1M Ti AA	5,46	16,171
0.3M Ti AA	5,21	16,940
0.5M Ti AA	5,54	15,950
0.7M Ti AA	5,17	17,065
0.1M Al AA	7,12	12,412
0.3M Al AA	5,52	16,004
0.5M Al AA	5,59	15,806
0.7M Al AA	5,18	17,046
0.1M Zr AA	5,80	15,239
0.3M Zr AA	6,55	13,486
0.5M Zr AA	5,48	16,128
0.7M Zr AA	5,09	17,347
0.1M Al _{0,25} Ti _{0,75} PILC AA	5,15	17,146
0.3M Al _{0,25} Ti _{0,75} PILC AA	5,51	16,025
0.5M Al _{0,25} Ti _{0,75} PILC AA	5,06	17,452
0.7M Al _{0,25} Ti _{0,75} PILC AA	5,66	15,592
0.1M Al _{0,50} Ti _{0,50} PILC AA	5,66	15,596
0.3M Al _{0,50} Ti _{0,50} PILC AA	5,84	15,134
0.5M Al _{0,50} Ti _{0,50} PILC AA	5,96	14,829
0.7M Al _{0,50} Ti _{0,50} PILC AA	5,43	16,278
0.1M Al _{0,75} Ti _{0,25} PILC AA	5,48	16,124
0.3M Al _{0,75} Ti _{0,25} PILC AA	5,31	16,620
0.5M Al _{0,75} Ti _{0,25} PILC AA	5,52	16,000
0.7M Al _{0,75} Ti _{0,25} PILC AA	5,87	15,035
0.1M Al _{0,25} Zr _{0,75} PILC AA	6,10	14,467
0.3M Al _{0,25} Zr _{0,75} PILC AA	6,49	13,619
0.5M Al _{0,25} Zr _{0,75} PILC AA	5,14	17,174
0.7M Al _{0,25} Zr _{0,75} PILC AA	6,78	13,028
0.1M Al _{0,50} Zr _{0,50} PILC AA	8,74	10,115
0.3M Al _{0,50} Zr _{0,50} PILC AA	5,64	15,645
0.5M Al _{0,50} Zr _{0,50} PILC AA	5,28	16,723
0.7M Al _{0,50} Zr _{0,50} PILC AA	6,45	13,700
0.1M Al _{0,75} Zr _{0,25} PILC AA	5,88	15,012
0.3M Al _{0,75} Zr _{0,25} PILC AA	6,87	12,862
0.5M Al _{0,75} Zr _{0,25} PILC AA	5,35	16,517
0.7M Al _{0,75} Zr _{0,25} PILC AA	5,35	16,492
0.1M Ti _{0,25} Zr _{0,75} PILC AA	5,87	15,056
0.3M Ti _{0,25} Zr _{0,75} PILC AA	5,09	17,349
0.5M Ti _{0,25} Zr _{0,75} PILC AA	5,15	17,152
0.7M Ti _{0,25} Zr _{0,75} PILC AA	7,34	12,032
0.1M Ti _{0,50} Zr _{0,50} PILC AA	5,10	17,304
0.3M Ti _{0,50} Zr _{0,50} PILC AA	5,69	15,515
0.5M Ti _{0,50} Zr _{0,50} PILC AA	5,57	15,868
0.7M Ti _{0,50} Zr _{0,50} PILC AA	6,47	13,652

PILC türü	20	Basal aralık
0.1M Ti _{0,75} Zr _{0,25} PILC AA	5,48	16,108
0.3M Ti _{0,75} Zr _{0,25} PILC AA	5,48	16,105
0.5M Ti _{0,75} Zr _{0,25} PILC AA	5,38	16,417
0.7M Ti _{0,75} Zr _{0,25} PILC AA	5,18	17,053
0.1M Al _{0,50} Zr _{0,25} Ti _{0,25} PILC AA	5,32	16,609
0.3M Al _{0,50} Zr _{0,25} Ti _{0,25} PILC AA	5,28	16,716
0.5M Al _{0,50} Zr _{0,25} Ti _{0,25} PILC AA	5,55	15,905
0.7M Al _{0,50} Zr _{0,25} Ti _{0,25} PILC AA	5,75	15,369
0.1M Al _{0,25} Zr _{0,25} Ti _{0,50} PILC AA	5,30	16,650
0.3M Al _{0,25} Zr _{0,25} Ti _{0,50} PILC AA	5,72	15,438
0.5M Al _{0,25} Zr _{0,25} Ti _{0,50} PILC AA	5,44	16,221
0.7M Al _{0,25} Zr _{0,25} Ti _{0,50} PILC AA	6,72	13,146
0.1M Al _{0,25} Zr _{0,50} Ti _{0,25} PILC AA	5,44	16,230
0.3M Al _{0,25} Zr _{0,50} Ti _{0,25} PILC AA	6,65	13,283
0.5M Al _{0,25} Zr _{0,50} Ti _{0,25} PILC AA	6,09	14,512
0.7M Al _{0,25} Zr _{0,50} Ti _{0,25} PILC AA	5,10	17,325

Tablo 4.20 Single Oksit ve Multi Oksit PILCs Pillar Yoğunluğu Basal Aralıkları

PILC türü	20	Basal aralık
120 Al PD	5.43	16.258
160 Al PD	5.77	15.312
200 Al PD	5.33	16.581
240 Al PD	6.31	14.006
120 Ti PD	6.01	14.701
160 Ti PD	6.00	14.731
200 Ti PD	5.91	14.951
240 Ti PD	5.96	14.819
120 Zr PD	5.80	15.225
160 Zr PD	5.63	15.679
200 Zr PD	5.20	16.999
240 Zr PD	6.53	13.525
120°C Al _{0,25} Ti _{0,75} PILC PD	5.65	15.632
160°C Al _{0,25} Ti _{0,75} PILC PD	5.48	16.109
200°C Al _{0,25} Ti _{0,75} PILC PD	5.22	16.915
240°C Al _{0,25} Ti _{0,75} PILC PD	5.21	16.962
120°C Al _{0,50} Ti _{0,50} PILC PD	5.08	17.375
160°C Al _{0,50} Ti _{0,50} PILC PD	5.52	15.985
200°C Al _{0,50} Ti _{0,50} PILC PD	5.90	14.979
240°C Al _{0,50} Ti _{0,50} PILC PD	5.08	17.395
120°C Al _{0,75} Ti _{0,25} PILC PD	5.39	16.398
160°C Al _{0,75} Ti _{0,25} PILC PD	5.14	17.176
200°C Al _{0,75} Ti _{0,25} PILC PD	5.71	15.455
240°C Al _{0,75} Ti _{0,25} PILC PD	7.39	11.955

PILC türü	20	Basal aralık
120°C Ti _{0,25} Zr _{0,75} PILC PD	6.12	14.434
160°C Ti _{0,25} Zr _{0,75} PILC PD	5.50	16.056
200°C Ti _{0,25} Zr _{0,75} PILC PD	5.11	17.279
240°C Ti _{0,25} Zr _{0,75} PILC PD	5.99	14.750
120°C Ti _{0,50} Zr _{0,50} PILC PD	5.72	15.453
160°C Ti _{0,50} Zr _{0,50} PILC PD	5.49	16.085
200°C Ti _{0,50} Zr _{0,50} PILC PD	5.25	16.829
240°C Ti _{0,50} Zr _{0,50} PILC PD	5.41	16.310
120°C Ti _{0,75} Zr _{0,25} PILC PD	6.14	14.388
160°C Ti _{0,75} Zr _{0,25} PILC PD	5.52	15.987
200°C Ti _{0,75} Zr _{0,25} PILC PD	7.21	12.257
240°C Ti _{0,75} Zr _{0,25} PILC PD	6.11	14.463
120°C Al _{0,25} Zr _{0,75} PILC PD	5.75	15.358
160°C Al _{0,25} Zr _{0,75} PILC PD	5.60	15.774
200°C Al _{0,25} Zr _{0,75} PILC PD	5.91	14.949
240°C Al _{0,25} Zr _{0,75} PILC PD	5.29	16.689
120°C Al _{0,50} Zr _{0,50} PILC PD	5.68	15.540
160°C Al _{0,50} Zr _{0,50} PILC PD	5.58	15.834
200°C Al _{0,50} Zr _{0,50} PILC PD	6.08	14.526
240°C Al _{0,50} Zr _{0,50} PILC PD	5.42	16.302
120°C Al _{0,75} Zr _{0,25} PILC PD	5.46	16.179
160°C Al _{0,75} Zr _{0,25} PILC PD	5.22	16.918
200°C Al _{0,75} Zr _{0,25} PILC PD	5.44	16.230
240°C Al _{0,75} Zr _{0,25} PILC PD	8.99	9.831
120°C Al _{0,50} Zr _{0,25} Ti _{0,25} PILC PD	5.10	17.320
160°C Al _{0,50} Zr _{0,25} Ti _{0,25} PILC PD	5.48	16.111
200°C Al _{0,50} Zr _{0,25} Ti _{0,25} PILC PD	5.77	15.308
240°C Al _{0,50} Zr _{0,25} Ti _{0,25} PILC PD	5.70	15.495
120°C Al _{0,25} Zr _{0,25} Ti _{0,50} PILC PD	5.28	16.720
160°C Al _{0,25} Zr _{0,25} Ti _{0,50} PILC PD	5.49	16.082
200°C Al _{0,25} Zr _{0,25} Ti _{0,50} PILC PD	5.49	16.099
240°C Al _{0,25} Zr _{0,25} Ti _{0,50} PILC PD	5.71	15.476
120°C Al _{0,25} Zr _{0,50} Ti _{0,25} PILC PD	5.46	16.185
160°C Al _{0,25} Zr _{0,50} Ti _{0,25} PILC PD	5.88	15.019
200°C Al _{0,25} Zr _{0,50} Ti _{0,25} PILC PD	5.35	16.420
240°C Al _{0,25} Zr _{0,50} Ti _{0,25} PILC PD	5.985	14.756

4.4 XRF Ölçümleri

4.4.1 Single ve multi oksit PILCs metal oksit miktarları

Tablo 4.21 Single Oksit ve Multi Oksit PILCs XRF ölçüm sonuçları

Element % w	Ham Kil	Al-PILCs	Zr PILCs	Ti PILCs	%25 Al-Ti PILCs	%50 Al-Ti PILCs	%75 Al-Ti PILCs	%25 Zr-Ti PILCs	%50 Zr-Ti PILCs	%75 Zr-Ti PILCs	%25 Al-Zr PILCs	%50 Al-Zr PILCs	%75 Al-Zr PILCs	Al ₅₀ -Zr ₂₅ -Ti ₂₅ PILCs	Al ₂₅ -Zr ₂₅ -Ti ₅₀ PILCs	Al ₂₅ -Zr ₅₀ -Ti ₂₅ PILCs
Na ₂ O	2,1	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0
MgO	5,8	5,4	3,4	5,1	4,1	3,2	3,9	3,2	3,5	3,6	4,7	4,2	4,4	5,0	3,5	4,0
Al ₂ O ₃	17,9	30,3	10,0	16,1	13,3	11,7	21,8	9,5	10,0	10,4	23,7	16,0	12,9	26,8	10,7	13,2
SiO ₂	60,1	52,7	36,9	53,5	43,2	31,0	36,7	34,2	36,4	37,5	45,3	40,7	45,4	48,1	37,8	40,8
K ₂ O	0,44	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0
CaO	2,0	0,2	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2
TiO ₂	0,30	0,3	0,2	14,2	29,1	44,6	27,4	23,9	7,6	9,1	0,2	0,2	0,2	3,2	21,6	7,8
Fe ₂ O ₃	3,7	3,6	2,2	3,4	2,6	2,0	2,5	2,1	2,2	2,4	3,0	2,5	2,8	3,2	2,5	2,7
ZrO ₂	0	0,1	31,9	0,1	0,0	0,0	0,0	18,9	26,9	24,9	14,9	27,4	25,7	5,8	15,5	23,0
Al/Si	0,3	0,6	0,27	0,3	0,31	0,38	0,59	0,3	0,28	0,28	0,52	0,39	0,3	0,6	0,28	0,3

Single ve Multi Oksit PILCs yapıların yapısında bulunan metallerin oksit türlerine göre 1 grama göre XRF den alınan verilere göre kütlece yüzde miktarları *Tablo 21 de* verilmektedir. Pillarlama çözeltisinin türüne göre Al, Ti ya da Zr oksit miktarının PILCs yapısında artması pillarlamanın gerçekleştiğinin bir diğer kanıtı olarak karşımıza çıkmaktadır. Tüm yapılarda Si miktarının sabit olduğu düşünülürse single oksit PILC yapılarda pillarlama sonrası ana kil yapısında her hangi bir bozulma olmadığı düşünülmektedir. Ti PILC yapılarda ana kil yapısına aşağı yukarı eşit miktarda Al olduğu Al/Si oranı (0,3) sabit kalmasından anlaşılmaktadır. Zr PILCs yapıda azda olsa Al miktarındaki azalma yapıda oktahedral tabakadan Al azaldığı sonucunu doğurmaktadır.

Multi oksit PILC yapılarda Al polioksikasyonunun diğer Ti ve Zr polioksikasyonlarıyla birlikte kullanıldığında yapıya istenilen oranda girmediği anlaşılmaktadır özellikle üçlü kombinasyonlarda Zr ve Ti nin çoğunlukta bulunduğu sistemlerde neredeyse yapıya hiç girmediği görülmektedir.

Ti-Zr PILCs sisteminde yapıya Ti polioksikasyonların pillarlama çözeltisinde bulunan oranla doğru orantılı biçimde girmediği ve Zr'nin de yine farklı oranlarda girdiği görülmektedir. Toplam yüzde olarak Ti ve Zr nin yapıya girmesi en az % 50 Ti-Zr PILC sisteminde elde edilmiştir. Bu sistemde Ti çok az miktarda yapıya entegre olabilmıştır. Yine bu sistemde en fazla Zr yapıya girmiştir. 3 lü Multi oksit PILCs sistemlerinde Al polioksikasyonlarının yanında kullanılan polioksikasyonun miktarı arttıkça bozulduğu ve yapıya girmediği görülmektedir.

Al-Zr Multi oksit PILCs sisteminde Zr miktarının PILC sistemlerindeki miktarı Pillarlama çözeltisinde kullanılan oranlardan farklıdır. En fazla Zr içeren sistem sistemin %25 Al-Zr PILC sistemi olması gerekirken %50 Al-Zr PILC sisteminde en yüksek Zr miktarı elde edilmiştir. Al/Si oranının %25 Al-Zr ve %50 Al-Zr PILCs sistemlerinde ham kile göre yüksek çıkması yapıya Al polioksikasyonlarının girdiğini göstermektedir. %75 Al-Zr PILCs sisteminde Al/Si oranı artmamış olması yapıya Al nin girmediğini göstermektedir.

Al-Ti multioksit PILCs sisteminde de yapıdaki Ti miktarı kullanılan pillarlama çözeltisinde bulunan metal miktarıyla doğru orantılı olarak artmamıştır. %50 Al-Ti Multi oksit PILC türünde en yüksek Ti miktarı elde edilmiştir. Bu veriden Titanyum bazik ortamda yapıya daha fazla oranda entegre olduğu düşünülebilir.

4.4.2 Asit aktivasyon sonrası single oksit ve multi oksit PILCs metal oksit miktarları

Tablo 4.22 Asit aktivasyon sonrası Single Oksit PILCs XRF ölçüm sonuçları

Oksit türü	Ti PILCs			Al-PILCs			Zr-PILCs		
	0,1 M	0,5 M	0,7 M	0,1 M	0,5 M	0,7 M	0,1 M	0,5 M	0,7 M
Na ₂ O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MgO	5,4	5,4	5,4	5,3	5,2	5,2	3,6	3,3	3,4
Al ₂ O ₃	16,5	16,7	16,7	29,4	29,2	29,1	10,0	9,6	9,8
SiO ₂	56,2	56,0	56,0	53,8	54,0	54,2	37,5	36,7	37,4
K ₂ O	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
CaO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
TiO ₂	10,8	10,7	10,7	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
Fe ₂ O ₃	3,7	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	2,1	2,2	2,2
ZrO ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	29,7	31,7	32,3
Al/Si	0,3	0,3	0,3	0,55	0,54	0,54	0,3	0,26	0,26

Single Oksit PILCs yapıların asit aktivasyon sonrasında yapısında bulunan metallerin oksit türlerine göre 1 grama göre XRF den alınan verilere göre kütlece yüzde miktarları *Tablo 422*'de verilmektedir. Asit aktivasyon sonrasında Single oksit PILC yapılarda Al-PILC ve Zr PILC yapısında asit aktivasyondan önceki duruma göre Al/Si oranının azaldığı görülmektedir. Zr ve Ti nin Si miktarlarına oranının sabit kalması Zr ve Ti pillar yapıların asit aktivasyondan etkilenmediğini göstermiştir. Al PILC sisteminde Al/Si oranı ham kile göre azalması fakat yüzey alanının artması yine pillarların en az şekilde etkilendiğinin bir kanıtıdır. Bunun yanı sıra okta hedral tabakada bulunan Mg ve Fe yapıdan asit aktivasyonu sonrası yapıdan azda olsa çıkması Aktivasyonun pillar üzerinde değil çoğunlukla kil ana yapısında olduğunu göstermektedir. PILCs yapılarda asit aktivasyon sonrası değişebilir katyonlardan Ca, Na ve K eser miktarlarda kalmıştır.

Tablo 4.23 Asit aktivasyon sonrası Al-Ti Multi Oksit PILCs yapısına ait XRF ölçüm sonuçları

Element %w	0.1M %25 Al-Ti AA	0.5M %25 Al-Ti AA	0.7M %25 Al-Ti AA	0.1M %50 Al-Ti AA	0.5M %50 Al-Ti AA	0.7M %50 Al-Ti AA	0.1M %75 Al-Ti AA	0.5M %75 Al-Ti AA	0.7M %75 Al-Ti AA
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	3,94	3,94	3,95	3,14	3,16	3,16	3,69	3,73	3,71
Al ₂ O ₃	13,10	13,06	13,08	11,39	11,36	11,48	21,41	21,37	21,23
SiO ₂	42,94	43,03	42,94	31,37	31,56	31,85	37,46	37,89	37,75
K ₂ O	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
CaO	0,09	0,09	0,08	0,09	0,08	0,08	0,07	0,08	0,07
TiO ₂	29,71	29,65	29,68	44,60	44,28	43,98	27,33	26,87	27,13
Fe ₂ O ₃	2,69	2,73	2,71	2,04	2,05	2,07	2,51	2,57	2,55
NiO	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZrO ₂	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03
Al/Si	0,305	0,304	0,305	0,36	0,36	0,36	0,57	0,564	0,562

Al-Ti Multi Oksit PILCs yapıların asit aktivasyon sonrası yapısında bulunan metallerin oksit türlerinin 1 gram örnek için XRF den alınan verilere göre kütlece yüzde miktarları *Tablo 4.23* de verilmektedir. Al-Ti Multi oksit PILC yapılarda asit aktivasyon sonrası Ti miktarının azalmadığı gözlenmektedir. Ancak tüm Al-Ti AA sistemlerinde asit aktivasyon sonrası Al/Si oranı aktivasyon öncesi duruma göre azalmıştır. Ti PILC ve Al-Ti PILC yapılarda Ti miktarının artmasıyla asit aktivasyon sonrası metal oksit türlerinin miktarının sabit kalması ile yapının asitliğe karşı dayanımının arttığı söylenebilir. Kil oktahedral tabakada bulunan Fe ve Mg miktarının değişmemesi yine asit aktivasyon sonrası kil ana yapısının bozulmadığının bir diğer örneği olarak görülmektedir.

Tablo 4.24 Asit aktivasyon sonrası Al-Zr multi Oksit PILCs yapısına ait XRF ölçüm sonuçları

Element %w	0.1M %25 Al-Zr AA	0.5M %25 Al-Zr AA	0.7M %25 Al-Zr AA	0.1M %50 Al-Zr AA	0.5M %50 Al-Zr AA	0.7M %50 Al-Zr AA	0.1M %75 Al-Zr AA	0.5M %75 Al-Zr AA	0.7M %75 Al-Zr AA
Na ₂ O	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2
MgO	4,6	4,6	4,7	4,2	4,2	4,2	4,3	4,3	4,3
Al ₂ O ₃	23,4	23,5	23,4	16,0	15,9	15,9	12,9	12,9	12,9
SiO ₂	45,4	45,9	45,6	40,9	41,0	41,0	45,4	45,0	45,2
K ₂ O	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
CaO	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
TiO ₂	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Fe ₂ O ₃	2,9	3,0	2,9	2,5	2,5	2,5	2,7	2,7	2,8
NiO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ZrO ₂	15,4	14,7	15,1	27,5	27,5	27,5	25,9	26,0	26,0
Al/Si	0,515	0,512	0,513	0,392	0,388	0,388	0,285	0,286	0,284
Zr/Si	0,34	0,321	0,331	0,672	0,671	0,671	0,571	0,579	0,576

Al-Zr Multi Oksit PILCs yapıların yapısında bulunan metallerin oksit türlerine göre 1 gramı için XRF den alınan verilere göre kütlece yüzde miktarları *Tablo 4.24*'de verilmektedir. Al/Si oranları asit önceki duruma göre azalma göstermesi yapıdan asit aktivasyon sonrası Al miktarının azaldığını göstermiştir. Zr miktarı asit aktivasyon sonrası değişim göstermemiştir. Zr in Al polioksikasyonlara karşı asit dayanımının daha yüksek olduğu görülmektedir.

Ti-Zr Multi Oksit PILCs yapıların asit aktivasyon sonrasında yapısında bulunan metallerin oksit türlerine göre 1 gramı için XRF den alınan verilere göre kütlece yüzde miktarları *Tablo 4.25*'de verilmektedir. Tüm PILCs sistemlerinde asit konsantrasyonunun artmasına göre yapıda Al miktarı azalma göstermiştir. Ti oranları asit aktivasyon öncesi ve sonrası tüm PILCs sistemlerde korunmuş fakat Zr miktarı olarak PILCs sistemlerinde azalma göstermiştir. Bu azda olsa pillar yapıların asit

aktivasyonundan etkilendiğini göstermektedir. Yapıda aside karşı dayanımı Ti polioksikasyonun Zr den daha yüksek olduğunu göstermiştir.

Tablo 4.25 Asit aktivasyon sonrası Ti-Zr multi Oksit PILCs yapısına ait XRF ölçüm sonuçları

Element %w	0.1M %25 Zr-Ti AA	0.5M %25 Zr-Ti AA	0.7M %25 Zr-Ti AA	0.1M %50 Zr-Ti AA	0.5M %50 Zr-Ti AA	0.7M %50 Zr-Ti AA	0.1M %75 Ti-Zr AA	0.5M %75 Ti-Zr AA	0.7M %75 Ti-Zr AA
Na ₂ O	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,0
MgO	3,1	3,0	3,1	3,3	3,4	3,3	3,5	3,5	3,5
Al ₂ O ₃	9,5	9,5	9,5	9,9	9,9	9,8	10,3	10,3	10,2
SiO ₂	34,5	34,5	34,4	36,7	36,6	36,4	37,5	37,7	37,4
K ₂ O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CaO	0,2	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TiO ₂	24,3	24,3	24,2	7,1	7,0	7,3	8,0	7,9	7,3
Fe ₂ O ₃	2,1	2,1	2,1	2,2	2,2	2,2	2,3	2,3	2,3
NiO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ZrO ₂	18,3	18,5	18,6	27,7	27,1	27,5	26,0	25,3	25,7
Al/Si	0,28	0,274	0,277	0,27	0,27	0,269	0,2745	0,273	0,273
Ti/Si	0,71	0,706	0,7039	0,195	0,19	0,202	0,2143	0,21	0,194
Zr/Si	0,53	0,537	0,5402	0,754	0,74	0,757	0,6946	0,672	0,687

Al-Ti-Zr Multi Oksit PILCs yapıların asit aktivasyon sonrasında yapısında bulunan metallerin oksit türlerine göre 1 gramı için XRF den alınan verilere göre kütlece yüzde miktarları *Tablo 4.26*'da verilmektedir. Tüm yapılarda asit aktivasyon sonrası Al/Si oranının ham kil yapısına eşit ve yüksek olması ana kil yapısının korunduğunu göstermektedir. Al₂₅-Zr₂₅-Ti₅₀ PILCs sisteminde Al/Si oranını ham kile göre düşük çıkması azda olsa yapının etkilendiğini göstermiştir. Al₅₀-Zr₂₅-Ti₂₅ PILCs sisteminde asit aktivasyon sonrası Al/Si oranının dramatik şekilde düşmesi PILC yapısından önemli miktarda Al polioksikasyonun çıktığına işaretir.

Tablo 4.26 Asit aktivasyon sonrası Al-Ti-Zr multi Oksit PILCs yapısına ait XRF ölçüm sonuçları

Element %w	0.1M Al50-Ti25-Zr25 AA	0.5M Al50-Ti25-Zr25 AA	0.7M Al50-Ti25-Zr25 AA	0.1M Al25-Ti50-Zr25 AA	0.5M Al25-Ti50-Zr25 AA	0.7M Al25-Ti50-Zr25 AA	0.1M Al25-Ti25-Zr50 AA	0.5M Al25-Ti25-Zr50 AA	0.7M Al25-Ti25-Zr50 AA
Na₂O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MgO	3,4	3,4	3,3	3,6	3,6	3,6	3,9	3,9	3,9
Al₂O₃	11,6	11,4	11,6	11,0	10,9	11,1	13,9	13,8	13,6
SiO₂	34,2	34,1	33,4	38,9	39,7	39,0	40,1	40,2	39,4
K₂O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
CaO	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2
TiO₂	11,0	11,0	11,5	18,3	18,2	18,1	8,5	8,3	8,5
Fe₂O₃	2,2	2,2	2,1	2,4	2,4	2,4	2,5	2,5	2,5
NiO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ZrO₂	24,5	25,0	25,3	17,6	17,2	17,7	22,7	23,1	23,5
Al/Si	0,339	0,3343	0,35	0,2827	0,2759	0,284103	0,34721	0,34237	0,34408
Ti/Si	0,321	0,3226	0,34	0,4707	0,458	0,464615	0,21097	0,20542	0,21561
Zr/Si	0,716	0,7331	0,76	0,452	0,4325	0,45359	0,5658	0,5731	0,59706

4.4.3 Pillar yoğunluğu çalışmaları sonrası single ve multi oksit PILCs Metal oksit miktarları

Tablo 4.27 Pillar yoğunluğu değiştirme çalışmaları sonrası Al, Ti, Zr single Oksit PILCs yapılarına ait XRF ölçüm sonuçları

Element %w	120 Al PD	200 Al PD	240 Al PD	120 Ti PD	200 Ti PD	240 Ti PD	120 Zr PD	200 Zr PD	240 Zr PD
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0	0,0	0,00
MgO	5,10	5,17	5,19	5,49	5,46	3,37	3,56	3,59	3,81
Al ₂ O ₃	32,65	31,07	31,64	17,02	16,93	12,01	10,44	10,56	10,99
SiO ₂	49,74	50,33	50,13	56,55	56,25	48,51	38,12	38,69	40,09
K ₂ O	0,06	0,07	0,05	0,08	0,08	0,00	0,04	0,02	0,04
CaO	0,13	0,10	0,11	0,07	0,07	0,12	0,00	0,00	0,00
TiO ₂	0,24	0,24	0,24	9,08	8,64	11,94	0,54	0,20	0,20
Fe ₂ O ₃	3,38	3,46	3,42	3,66	3,65	9,31	2,31	2,37	2,45
NiO	1,25	2,12	1,69	0,63	1,43	6,34	0,03	0,07	0,14
ZrO ₂	0,04	0,04	0,04	0,06	0,10	0,25	30,32	30,84	29,23
Al/Si	0,66	0,62	0,63	0,30	0,30	0,25	0,27	0,27	0,27
Zr/Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,80	0,80	0,73
Ti/Si	0,00	0,00	0,00	0,16	0,15	0,25	0,01	0,01	0,01
Ni/Si	0,025	0,042	0,034	0,011	0,025	0,131	0,001	0,002	0,004

Al, Ti ve Zr single Oksit PILCs yapıların pillar yoğunluğu çalışmaları sonrasında yapısında bulunan metallerin oksit türlerine göre 1 gramı için XRF den alınan verilere göre kütlece yüzde miktarları *Tablo 4.27*'de verilmektedir. Al PILCs sisteminde ham kile göre Al/Si oranının artması yapıya Al polioksikasyonların Ni iyonlarının yüzeyde olmasına rağmen girdiğini göstermektedir. Aynı şekilde Zr ve Ti' nin de yapıda artması tüm örneklerde pillarlamının gerçekleştiğini göstermektedir. Al, Zr ve Ti single oksit PILCs sisteminde Ni/Si oranı en düşük Zr PILCs sisteminde elde edilmiştir. Zr nin Ni iyonlarını diğer polioksikasyonlara göre daha fazla yapıdan uzaklaştırdığı görülmektedir. Pillar yoğunluğu değiştirme çalışmalarından önce yapıdaki Zr/Si oranı 0,87 dir. Çalışmaların yapılmasından sonra bu oranın 0,80 civarında olması yapıya Zr nin daha az

girdiğini göstermiştir. Zr PILCs sistemi hariç tüm örneklerde pillarlama işleminden önce 200°C tabii tutulmuş örneklerde Ni miktarı pillarlama işleminden sonra diğer sıcaklıklara maruz bırakılmış örneklere göre daha yüksek değerlerdedir.

Tablo 4.28 Pillar yoğunluğu değiştirme çalışmaları sonrası Al-Ti Multi Oksit PILCs yapılarına ait XRF ölçüm sonuçları

Element %w	120 %25 Al-Ti PD	200 %25 Al-Ti PD	240 %25 Al-Ti PD	120 %50 Al-Ti PD	200 %50 Al-Ti PD	240 %50 Al-Ti PD	120 %75 Al-Ti PD	200 %75 Al-Ti PD	240 %75 Al-Ti PD
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	4,74	4,74	4,70	3,52	4,01	3,52	4,16	4,40	4,37
Al ₂ O ₃	15,30	14,76	15,45	16,81	17,14	16,15	25,94	23,21	23,21
SiO ₂	49,13	48,43	50,04	33,43	39,16	34,06	39,72	41,73	40,69
K ₂ O	0,02	0,03	0,05	0,01	0,03	0,00	0,02	0,06	0,05
CaO	0,09	0,09	0,08	0,09	0,08	0,09	0,09	0,08	0,08
TiO ₂	20,04	20,84	18,37	35,93	28,32	35,35	19,01	18,94	19,61
Fe ₂ O ₃	3,13	3,11	3,21	2,24	2,64	2,31	2,71	2,69	2,82
NiO	0,05	0,53	0,67	0,62	1,24	1,17	0,85	1,59	1,71
ZrO ₂	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03
Al/Si	0,31	0,30	0,31	0,50	0,44	0,47	0,65	0,56	0,57
Ti/Si	0,41	0,43	0,37	1,07	0,72	1,04	0,48	0,45	0,48
Ni/Si	0,001	0,011	0,013	0,018	0,032	0,034	0,022	0,038	0,042

Al-Ti Multi Oksit PILCs yapıların pillar yoğunluğu çalışmaları sonrasında yapısında bulunan metallerin oksit türlerine göre 1 gramı için XRF den alınan verilere göre kütlece yüzde miktarları *Tablo 4.28*'de verilmektedir. Ni değişimi pillarlama çözeltisinde kullanılan Al nin kullanım oranı ile doğru orantılı şekilde azlamıştır. Single oksit PILCs sistemlerine göre Ni' nin yapıdan daha az uzaklaştığı görülmektedir. Tüm PILCs sistemlerinde Al/Si oranı ve Ti/Si oranının artması polioksikasyonların yapıya girdiğini göstermektedir. % 50 Al-Ti PD PILCs sistemlerinde Ti/Si oranı çok yüksek oranda artmıştır.

Tablo 4.29 Pillar yoğunluğu değiştirme çalışmaları sonrası Al-Zr Multi Oksit PILCs yapılarına ait XRF ölçüm sonuçları

Element %w	120 %25 Al-Zr PD	200 %25 Al-Zr PD	240 %25 Al-Zr PD	120 %50 Al-Zr PD	200 %50 Al-Zr PD	240 %50 Al-Zr PD	120 %75 Al-Zr PD	200 %75 Al-Zr PD	240 %75 Al-Zr PD
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	4,32	4,60	4,88	5,10	4,89	4,99	4,99	5,10	5,27
Al ₂ O ₃	12,76	13,64	14,22	17,83	17,26	17,51	23,52	22,83	22,62
SiO ₂	45,06	47,14	49,40	50,27	48,62	49,31	48,36	49,56	50,93
K ₂ O	0,06	0,07	0,04	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,08
CaO	0,19	0,19	0,16	0,15	0,16	0,16	0,15	0,13	0,14
TiO ₂	0,22	0,20	0,22	0,25	0,21	0,22	0,24	0,23	0,23
Fe ₂ O ₃	2,85	2,99	3,21	3,25	3,17	3,20	3,20	3,29	3,40
NiO	0,10	0,58	1,49	1,06	1,27	1,74	1,25	2,04	2,32
ZrO ₂	26,03	22,31	18,28	14,11	16,34	14,79	10,51	9,04	7,35
Al/Si	0,28	0,29	0,29	0,35	0,35	0,36	0,49	0,46	0,44
Zr/Si	0,58	0,47	0,37	0,28	0,34	0,30	0,22	0,18	0,14
Ti/Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ni/Si	0,002	0,012	0,030	0,021	0,026	0,035	0,026	0,041	0,046

Al-Zr Multi Oksit PILCs yapıların pillar yoğunluğu çalışmaları sonrasında yapısında bulunan metallerin oksit türlerine göre 1 gramı için XRF den alınan verilere göre kütlece yüzde miktarları *Tablo 4.29*'da verilmektedir. Tüm örneklerde Ni iyonlarının kil yapısından uzaklaşması sıcaklıkla ters orantılı şekilde olduğu görülmektedir. %25 Al-Zr PILCs sistemi hariç Al ve Zr nin pillarlama çözeltisinde kullanılan miktarıyla doğru orantılı şekilde yapıya girdiği görülmektedir. %25 Al-Zr PILCs sisteminde Al/Si oranı ham kilin Al/Si oranına çok yakın bir değer olması Al polioksikasyonların yapıya girmediğini göstermektedir. % 50 Al-Zr PILCs PD sstemi hariç tüm sistemlerde sıcaklıkla ters orantılı şekilde yapıya girmiştir. Bu verilerin ışığı altında ortam pH ı nın pillarlama işlemini ve Ni değişimini etkilediği düşünülebilir.

Tablo 4.30 Pillar yoğunluğu değiştirme çalışmaları sonrası Ti-Zr Multi Oksit PILCs yapılarına ait XRF lm sonuçları

Element %w	120 %25 Ti-Zr PD	200 %25 Ti-Zr PD	240 %25 Ti-Zr PD	120 %50 Ti-Zr PD	200 %50 Ti-Zr PD	240 %50 Ti-Zr PD	120 %75 Ti-Zr PD	200 %75 Ti-Zr PD	240 %75 Ti-Zr PD
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	3,42	3,96	3,94	3,77	3,70	4,02	3,81	4,02	4,22
Al ₂ O ₃	9,92	11,47	11,63	10,77	10,47	10,94	11,11	11,71	12,43
SiO ₂	36,09	40,94	41,35	38,98	37,74	38,52	40,11	41,66	44,13
K ₂ O	0,03	0,04	0,05	0,03	0,03	0,04	0,03	0,04	0,06
CaO	0,01	0,18	0,19	0,01	0,01	0,17	0,00	0,00	0,21
TiO ₂	9,78	8,74	9,07	6,72	6,15	8,11	3,06	2,91	2,19
Fe ₂ O ₃	2,17	2,56	2,54	2,45	2,40	2,71	2,53	2,61	2,78
NiO	0,02	0,36	0,51	0,09	0,15	0,77	0,08	0,49	0,80
ZrO ₂	25,16	23,37	22,54	25,11	27,45	26,26	26,72	24,35	24,95
Al/Si	0,27	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
Zr/Si	0,70	0,57	0,55	0,64	0,73	0,68	0,67	0,58	0,57
Ti/Si	0,27	0,21	0,22	0,17	0,16	0,21	0,08	0,07	0,05
Ni/Si	0,001	0,009	0,012	0,002	0,004	0,020	0,002	0,012	0,018

Ti-Zr Multi Oksit PILCs yapıların pillar yoğunluğu çalışmaları sonrasında yapılarında bulunan metallerin oksit türlerine göre 1 gramı için XRF den alınan verilere göre kütlece yüzde miktarları *Tablo 4.30*'da verilmektedir. Sıcaklıkla ters orantılı olarak amaca uygun olacak şekilde tüm sistemlerde yapıdan ayrılan Ni miktarı azalmaktadır. Tüm PILC yapılarda sıcaklıkla ters orantılı şekilde yapıya giren Ti miktarı azalmaktadır. Yapıya giren Zr miktarıda aynı şekilde %50 Ti-Zr PILCs sistemi hariç aynı sonuç elde edilmiştir. Yapıda Al/Si oranının sabit kalması pillarlama sonrası kil yapısının bozulmadığını göstermektedir.

Tablo 4.31 Pillar yoğunluğu değiştirme çalışmaları sonrası Ti-Zr Multi Oksit PILCs yapılarına ait XRF ölçüm sonuçları

Element %w	120°C Al _{0,50} Zr _{0,25} Ti _{0,25} PILC PD	200°C Al _{0,50} Zr _{0,25} Ti _{0,25} PILC PD	240°C Al _{0,50} Zr _{0,25} Ti _{0,25} PILC PD	120°C Al _{0,25} Zr _{0,25} Ti _{0,50} PILC PD	200°C Al _{0,25} Zr _{0,25} Ti _{0,50} PILC PD	240°C Al _{0,25} Zr _{0,25} Ti _{0,50} PILC PD	120°C Al _{0,25} Zr _{0,50} Ti _{0,25} PILC PD	200°C Al _{0,25} Zr _{0,5*} Ti _{0,25} PILC PD	240°C Al _{0,25} Zr _{0,5*} Ti _{0,25} PILC PD
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	4,80	4,03	4,22	4,19	3,98	4,29	4,30	4,44	4,75
Al ₂ O ₃	16,80	14,63	15,12	12,57	11,73	12,86	12,52	13,17	13,96
SiO ₂	47,68	39,76	41,06	43,03	40,78	43,94	43,75	45,20	48,32
K ₂ O	0,06	0,05	0,05	0,04	0,03	0,03	0,04	0,06	0,06
CaO	0,14	0,18	0,18	0,13	0,13	0,13	0,16	0,17	0,15
TiO ₂	6,81	10,59	9,70	18,64	20,18	18,69	8,52	7,28	6,42
Fe ₂ O ₃	3,15	2,58	2,61	2,66	2,63	2,84	2,82	2,89	3,13
NiO	0,96	1,16	1,42	0,46	0,71	1,32	0,49	0,97	1,60
ZrO ₂	11,84	19,02	17,50	10,70	12,19	8,39	19,37	17,85	13,78
Al/Si	0,35	0,37	0,37	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
Zr/Si	0,25	0,48	0,43	0,25	0,30	0,19	0,44	0,39	0,29
Ti/Si	0,14	0,27	0,24	0,43	0,49	0,43	0,19	0,16	0,13
Ni/Si	0,020	0,029	0,035	0,011	0,017	0,030	0,011	0,021	0,033

Al-Ti-Zr Multi Oksit PILCs yapıların pillar yoğunluğu çalışmaları sonrasında yapılarında bulunan metallerin oksit türlerine göre 1 gramı için XRF den alınan verilere göre kütlece yüzde miktarları *Tablo 4.31*'de verilmektedir. Tüm Al-Ti-Zr PILCs sistemlerinde sıcaklıkla daha önceki PILCs sistemlerine benzer şekilde yapıdan ayrılan Ni miktarı sıcaklıkla ters orantılı şekilde azalmaktadır. İşleme tabi tutulmamış kil ile pillarlama sisteminde olduğu gibi Al sadece Al_{0,50}Zr_{0,25}Ti_{0,25} PILC PD sisteminde yapıya girmiştir. Diğer PILCs sistemlerinde ham kildeki Al/Si oranlarına yakın sonuçlar elde edilmiştir. Bu yapıya Al nin bu PILCs sistemlerinde girmediğini göstermektedir. Zr ve Ti Pillarlama çözeltisinde kullanılan miktarlarıyla doğru orantılı şekilde yapıya girmiştir.

5 SONUÇ

Amaçlar doğrultusunda kil minerallerinden yolla çıkararak kataliz ve adsorbent olarak kullanmak için Single ve Multi Oksit PILCs yapılar tez kapsamında geliştirilmiştir. Geliştirilen sistemlerde kataliz uygulamaları için yapının yüzey asitliliğini ve türünü değiştirmek amacıyla HCl ile asit aktivasyon işlemi uygulandı. Yapının gözenekliliğini değiştirmek amacıyla ana kil yapısında bulunan Na ve K göre iyon değişimi daha farklı olan Ni iyonu değişimi yapılarak değişik sıcaklıklara maruz bırakılmış kil ile pillarlama işlemi yapılmıştır. Ayrıca kataliz olarak kullanılacak suport malzemelerden Zr,Ti, Zr-Ti multi oksit PILCs yapılar üzerine aktif faz olarak V,W ve V,Pd bifonksiyonel metal doplama işlemi uygulanmıştır.

Bu işlemler sonucunda:

a) Single oksit PILCs yapılar

Pillarlarlama işlemi sonucunda tüm PILCs sistemlerinde BET yüzey alanı artmış ve ana kil yapısının gözenek şekli değişerek silindirik gözenek şekli kazanılmaktadır. Tüm PILCs sistemlerinde mikro gözeneklilik artmaktadır. Zr PILCs te en yüksek değerde yüzey alanı ve mikro gözenek yüzey alanı elde edilmektedir. Zr PILCs literatürde şimdiye kadar elde edilmemiş $354 \text{ m}^2/\text{g}$ değeri elde edilmektedir. Bu değere en yakın değer (**Baksh et al, 1992**) 322 olarak elde edilmiştir. Al ve Ti PILCs lerde elde edilen yüzey alanları yine literatürle karşılaştırılabilir olmasına karşın daha yüksek değerler elde edilmiştir. Al ve Ti PILCs sistemlerinde de mikro gözeneklilik artmış ve kataliz ve adsorbent uygulamaları için uygun yapılar oldukları elde edilen deneysel verilerden anlaşılmaktadır. Yapının gözenekliliği pillarlama kullanılan metal oksidin türüne göre değişiklik göstermektedir. Zr-PILCs yapısı ortalama gözenek çapı ve mikro gözenek yüzey alanı Al ve Ti PILCs yapısına göre yüksek derecede mikro gözeneklilik gözlenmektedir. TiCl_4 hidrolizi ile elde edilen Ti-PILCs meso gözenekli karakter gösterdiği (**P. Yuan et al., 2006**) literatürde de belirtilmektedir. Ayrıca yine literatürde Ti' nin sadece kil ara tabakalarında değil kil taktoidler etrafında büyük kristaller şeklinde yapıya girdiği belirtilmektedir.

Single oksit PILCs yapılarında yapılan FTIR sonuçlarından tüm yapıların ana kil yapısını en az etkileyecek şekilde yapıya girdiği spektrumlardan görülmektedir. Ayrıca asit merkezlerinin belirlenmesinde piridin adsorpsiyonu ve takiben FTIR analizi kullanılmıştır. Tüm PILCs yapılarında lewis asitliğinin dominant olduğu görülmektedir. Single oksit PILCs yapısında asit aktivasyon çalışmaları sonucunda asitliğin arttığı ve yapısal XRD, XRF ve FTIR analizleri sonucunda yapının asit aktivasyonundan en az şekilde etkilendiğini göstermiştir. Asit aktivasyon sonrası Al-PILCs yapıda yapıya giren Al miktarı azalmasına rağmen yüzey alanı artmaktadır. Zr ve Ti PILCs uygulanan asit aktivasyon yüzey alanının azalmasına neden olmuşsa da yüzeyin asitliği önemli derecede arttığı görülmektedir.

Single oksit PILCs yapısında pillar yoğunluğu değişimi çalışmaları sonrasında özellikle Al-PILCs yapısında yüzey alanı azalma göstermektedir. Mikro gözenek yüzey alanının azalması ve gözenek dağılım grafiklerinden gözenekliliğin mezo gözenekliliğe doğru yöneldiğini göstermektedir.

Sonuç olarak single oksit PILCs yapılarında yapılan modifikasyonların elde edilen son ürünlerin PILCs yapısının özelliklerini olumlu yönde etkilediği düşünülmektedir.

b) Multi oksit PILCs yapılar

Al, Ti ve Zr nin ikili ve üçlü kombinasyonları ile pillarlama işlemi yapılarak elde edilen Multi Oksit PILCs sistemlerinin Single oksit PILCs sistemlerine göre değişimleri incelendi ve yapıların gözeneklilikleri ve asitliklerinin değişimleri incelendi. Yapılan sorptometrik çalışmalar sonucunda ham kile göre yüzey alanının artması pillarlama işleminin başarılı olduğunu göstermektedir. Yüzey alanı kullanılan pillarlama çözeltisinde kullanılan Al, Ti ve Zr oranına göre değişiklik göstermektedir.

Literatürde değişik polioksikasyonlar kullanarak birçok multi oksit PILCs sistemleri incelenmektedir (Yang, S. Hana et al., 1998 ; M.F. Molina et al., 2005; F. Belkhadem et al. 2007). Yapıda ikinci bir katyon ilavesinin gözenekliliği ve termal dayanımı arttırdığı gözlenmiştir (M.F. Molina et al., 2005). Litaratürde Al- Zr ve Al-Ti multi oksit PILCs sistemleri incelenmiş ve elde edilen verilerden sistemlerin yüzey alanları

single oksit PILCs sistemlerinin arasında değerler elde edilmiştir. Deneysel verilerden literatürü destekleyecek şekilde sonuçlar elde edilmiştir. Al-Zr multioksid PILCs sisteminde yüzey alanı Al-PILCs ve Zr-PILCs yüzey alanından düşük sonuçlar elde edilmiştir. Zr-PILCs sisteminin asidik bir yapıya sahip olması ve eklenen Al-polioksidasyonuk çözeltinin bazik olmasından kaynaklanabilir. Pillarlama çözeltisine ikinci katyon ilavesi yapının asitliliğini de arttırmaktadır. Eklenen ikinci katyonun miktarı asitlikte etkili olmaktadır. Al-Ti multi oksit PILCs sisteminde Ti miktarı arttıkça Bronsted Asit karakteri artarken Lewis asitliği azalma göstermektedir. Literatürde Al-Ti PILCs sisteminin Al ve Ti single oksit PILCs sistemine göre daha asidik yapıda olduğu gözlenmektedir (F. Belkhadem et al., 2007). Al-Zr PILCs sistemi Zr PILCs e göre daha düşük miktarda asitlik göstermesine karşın Bronsted asit merkezlerinin miktarı artmıştır. Ti-Zr PILCs sistemi multioksid PILCs sistemleri içinde hem asidite hem de asit merkezlerinin miktarı bakımından diğer PILCs sistemlerine göre daha yüksek değerler elde edildi. Zr ve Ti pillarlama çözeltilerinin asidik yapıda olması bunun başlıca sebebi olabilir. Al-Zr-Ti multioksid PILCs sistemi daha önce literatürde incelenmemiştir. Asitlik ve yüzey alanı yine artmış ve katalizör olarak kullanmak amacıyla ümit verici değerler elde edilmektedir.

Multioksid PILCs sistemlerinde pillar yoğunluğu değiştirme çalışmaları Al-Zr, Ti-Zr ve Al-Ti ve Al-Zr-Ti PILCs sistemlerinde daha önce çalışılmamıştır. Elde edilen verilerden gözeneklilik mezo gözenekliliğe doğru değişmektedir.

Elde edilen verilerden PILCs sistemlerinin asidik ve textural analizleri sonucunda sistemlerin katalizör ve adsorbent olarak ümit verici yapılar oldukları sonucuna varılmıştır. Gözenekliliğin mikro ve meso olması seçimlilik açısından elde edilen PILCs sistemlerinin önemli özelliklerindedir. Ayrıca yapıda asitliliğin eklenen ikinci katyon ve asit aktivasyon ile değiştirilebilmesi yine asit karakterinden etkilenen reaksiyonlar için önemlidir.

c) Metal doplama çalışmaları:

XRD ve FTIR sonuçlarından metal doplama ile tüm support yapıların stabilitesi korunduğu anlaşılmaktadır. XRD ve FTIR çalışmaları sonrasında support materyallerin üzerine bimetalik dağılımın amorf ve düzgün olduğu düşünülmektedir. Bu durumun kataliz yüzeylerinin Bronsted asit karakterini artırması nedeniyle oksidasyon reaksiyonu için ümit vericidir. Geliştirilen tüm metal doplu kataliz sistemlerinde Lewis asitliği azalırken Bronsted asit karakterinin artması oksidasyon reaksiyonları için önemlidir

Sonuç olarak:

Tez kapsamında yapılan çalışmalar sonrasında elde edilen veriler sıralanacak olursa

- XRD ve FTIR analizlerinden tüm katalizlerin yapısal stabilitesi korunduğu görülmektedir.
- Pillarlama sonucu aratabaka açıklıkları (basal spacing) literatürde incelenen single oksit PILCs ve Multi oksit PILCs uygun olarak 15-17 Å arasındadır. Bu durum pillarlama işleminin başarıyla tamamlandığını göstermektedir.
- Pillarlama sonrası yapılan asit aktivasyonu ile PILCs ve Multi oksit PILCs 'in Brönsted asitlikleri kendi içinde ~4 katına çıkmıştır.
- Tekstural analiz sonuçlarından PILCs ve Multi oksit PILCs in yüzey alanları ham Kile göre oldukça fazladır.
- Gözenek boyut dağılımları incelendiğinde Mikropor ağırlıkta olmak üzere mikro-mezopor dağılımı söz konusudur. Mikropor boyutunun çok düşük olmaması ve mezo gözenek dağılımların da olması oksidasyon reaksiyonu için, polimerleşmenin engellenmesi ve istenmeyen yan ürünlerin oluşmaması için istenen bir durumdur.
- Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermeleri gözeneklerin silindir tip olduğunu göstermektedir. Ham Kile göre gözenek tipinin değişmesi Pillarlamanın başarılı olduğunun bir başka kanıtıdır.
- XRD ve FTIR çalışmaları sonrasında support materyallerin üzerine bimetalik dağılımın amorf ve düzgün olduğu düşünülmektedir Bu durumun kataliz

yüzeylerinin Bronsted asit karakterini arttırması nedeniyle oksidasyon reaksiyonu için ümit vericidir.

- XRF sonuçlarından, kil ara tabakalarının d-001 açılımına paralel olarak tüm örneklerde pillarlama işlemi tam olarak gerçekleştiği iyon değişiminden anlaşılmaktadır.
- Pillarlama işleminde yapıya giren Multi (mixed) oksit yapıların incelenen parametrik oranlara paralel gerçekleştiği ancak üçlü multi oksit PILCs sisteminde Ti ve Zr nin belli oranlarında Al nin yapıya girmediği gözlenmiştir.
- Pillar yoğunluğu değişiminin PILCs ve mixed oksit PILCs de genel olarak mezogözenkliliği arttırmıştır. Zr'nin çoğunluk olduğu mixed oksit PILCslerde yüzey alanının yüksek ve de mikro gözenek dağılımı baskındır.
- Geliştirilen metal doplu kataliz sistemlerinde Lewis asitliği azalırken Bronsted asit karakterinin artmaktadır.

KAYNAKLAR

Baksh, M. S., Kikkinides E S., Yang, R. T., 1992 “Characterization by Physisorption of a New Class of Microporous Adsorbents: Pillared Clays” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 2181-2189.

Benito I., Del Riego, A., Martinez, M., Blanco, C., Pesquera, C., Gonzalez, F., 1999 “Toluene Methylation on Al13- and Ga Al12- Pillared Clay Catalysts” , *Appl. Catal. A*, vol. 180 pp. 175–182,

Binitha N.N., Sugunan S., 2006 “Preparation, characterization and catalytic activity of titania pillared montmorillonite clays” *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 93, Issues 1-3,, Pages 82-89

Canizares, P., Valverde, J.L., Sun Kou, M.R., Molina C.B., 1999 “Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars prepared from two different bentonites: A comparative study” *Microporous and Mesoporous Materials* 29 ()267–281

Carriazo, J.G. , Centeno, M. A., Odriozola J.A., Moreno S., Molina R., 2007 “Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions” *Applied Catalysis A: General* 317 120–128

Centi, G, Perathoner S; 2008 “Catalysis by layered materials: A review” *Microporous and Mesoporous Materials* 107 3–15

Chang, L. S., Yang,. R. T., 1997 “Tailoring micropore dimensions in pillared clays enhanced gas adsorption” *Microporous and Mesoporous Materials* 8 177-186

Ding Z., Klopogge, J. T., Frost R.L.,2002 “ Porous Clays And Pillared Clays-Based Catalyst. Part 2: A Review of the Catalytic and Molecular Sieve Applications” *Journal Of Porous Materials* 8; 273-293

Grim Ralph E 1968 “Clay Mineralogy” . McGraw-Hill, USA

F. Belkhadem, A. Maldonado, B. Siebenhaar, J.-M. Clacens M.J. Perez Zurita , A. Bengueddach , F. Figueras 2008 “Microcalorimetric measurement of the acid properties of pillared clays prepared by competitive cation exchange” *Applied Clay Science*

F. Bertinchamps, A. Attianese, M.M. Mestdagh and E.M. Gaigneaux 2006 "Catalysts for chlorinated VOCs abatement: Multiple effects of water on the activity of VO_x based catalysts for the combustion of chlorobenzene" *Catalysis Today* 112 165–168

Heike Ehrich, Heinz Berndt, Marga-Martina Pohl, Klaus Jähnisch, Manfred Baerns 2002 "Oxidation of benzene to phenol on supported Pt-VO_x and Pd-VO_x catalysts" *Applied Catalysis A: General* 230 271–280

Issaadi R, Garin F, Chitour C. E., 2006 "Study of the acid character of some palladium-modified pillared clay catalysts: Use of isopropanol decomposition as test reaction" *Catalysis Today* 113 166–173

J. Arfaoui, Boudali, L. K., Ghorbel A., 2006 "Vanadia-doped titanium-pillared clay: Preparation, characterization and reactivity in the epoxidation of allylic alcohol (E)-2-hexen-1-ol" *Catalysis Communications* 7 86–90

Kim, S. C., Lee, D. K., 2004 "Effects of Cu on the catalytic wet peroxide oxidation of reactive dye solutions with Al-Cu pillared clays" *Recent Advances In The Science And Technology Of Zeolites And Related Materials, PTS A - C* Volume: 154 Pages: 2958-2965 Part: Part A-C

Kurian, M., S. Sugunan., 2006 "Wet peroxide oxidation of phenol over mixed pillared montmorillonites" *Chemical Engineering Journal* 115 139–146

Lambert J. F., Poncelet G., 1997 "Acidity in Pillared Clays : origin and catalytic manifestations" *Topics in catalysis* 4 43-56

Leofantia, G., Padovanb, M., Tozzolac, G., Venturellic, B., 1998 "Surface area and pore texture of catalysts" *Catalysis Today* 41 207-219

Louloudi, A., Papayannakos, N., 2004 "Hydrogenation of benzene on Ni/Al-Pillared montmorillonite catalyst" *Applied Catalysis A: General* 204 167-176

Mishra, B. G., Rao G. R., 2004 "Physicochemical and catalytic properties of Zr-pillared montmorillonite with varying pillar density" *Microporous And Mesoporous Materials* 70 (1-3): 43-50

Molina, C.B., Casas, J.A., Zazo, J.A., Rodruguez, J.J., 2006 "A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation" *Chemical Engineering Journal* 118 29–35

Ooka, C, Yoshida, H., Horio, M., 2003 “Adsorptive and photocatalytic performance of TiO₂ pillared montmorillonite in degradation of endocrine disruptors having different hydrophobicity” Applied Catalysis B-Environmental Volume: 41 Issue: 3 Pages: 313-321

ÖZBEN E, 2003 “Akhisar (Manisa) Güneyinin Killeri Ve Ekonomik Önemi” Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ekonomik Jeoloji Anabilim Dalı, İzmir

Pushpaletha, P., Rugmini S., Lalithambika M. 2005 “Correlation between surface properties and catalytic activity of clay catalysts” Applied Clay Science 30 141– 153

Salerno, P., Asenjo M. B., Mendioroz S. (2001) “Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs” Thermochemica Acta, Volume 379, Issues 1-2, 22 November, Pages 101-109

Sharma, M. M., Chitnis, S. R., 1997 “Industrial applications of acid-treated clays as catalysts” Reactive & Functional Polymers 32 93-115

Stefanis, A. De, Tomlinson, A.A.G. (2006) “Towards designing pillared clays for catalysis” Catalysis Today 114 126–141

Storck, S., Bretinger H., Maie W. F., 1998 “Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis” Applied Catalysis A: General 174 137-146

Vicente M. A., Belver C., Trujillano R., Bañares-Muñoz M. A., Rives, V., Korili S., Gil, A., Gandía L. M., Lambert J. F., 2003 “Preparation and characterisation of vanadium catalysts supported over alumina-pillared clays” Catalysis Today, Volume 78, Issues 1-4, , Pages 181-190

Yang-Su Han, Shoji Yamanaka, Jin-Ho Cho 1998 “A new thermally stable SiO₂±Cr₂O₃ sol pillared montmorillonite with high surface area” Applied Catalysis A: General 174 (1998) 83±90

Yuan, P., Yin X., He, H., Wang D. Y. L., Zhu, J., 2006 “Investigation on the delaminated-pillared structure of TiO₂-PILC synthesized by TiCl₄ hydrolysis method” Microporous and Mesoporous Materials 93 240–247

Yurdakoc M., Akcay, M., Tonbul, Y., Yurdakoc K., 1999 “Acidity of Silica-Alumina Catalysts By Amine Titration Using Hammett Indicators and FT-IR Study of Pyridine Adsorption” Turk J Chem 23 , 319 - 327.

ÖZGEÇMİŞ

İlyas Deveci 26.08.1981 tarihinde Gaziantep'te doğdu. İlk ve orta öğretimini Gaziantep'te tamamladı. 1999 yılında Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümünü kazandı. 2005 yılında lisans öğrenimini tamamladıktan sonra aynı yıl Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim dalında Yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya bölümü Fiziko Kimya Anabilim dalında Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır. Yabancı dili İngilizcedir.