

**ERZİNCAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÇEŞİTLİ METAL-SÜTUNLANMIŞ BENTONİTLERİN YAPISAL
DURUMLARININ VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

ERSİN DEMİR

KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN

YRD. DOÇ. DR. OSMAN ÇUBUK

**ERZİNCAN
2012**

Her Hakkı Saklıdır

Yrd. Doç. Dr. Osman ÇUBUK danışmanlığında, Ersin DEMİR tarafından hazırlanan bu çalışma 22/06/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Yrd. Doç. Dr. Bülent ÇAĞLAR

İmza:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nurretin KÖRÖZLÜ

İmza:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Osman ÇUBUK

İmza:

Doç. Dr. Recep POLAT

Enstitü Müdürü

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

22/06/2012

ÖZET**YÜKSEK LİSANS TEZİ****ÇEŞİTLİ METAL-SÜTUNLANMIŞ BENTONİTLERİN YAPISAL DURUMLARININ VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

ERSİN DEMİR

Erzincan Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Osman ÇUBUK

Ham, katyon değiştirilmiş ve sütunlanmış kil minerallerin kimyasal yapıları XRD (X-ışını toz kırınım), Termik Analiz (TG, DTA ve DTG) ve IR analiz metotlarıyla karakterize edildi.

Ham bentonitin XRD (X-ışını toz kırınım) spektrumunda d_{001} piki 15,80 Å; Sütunlanmış killerin d_{001} pikleri ise 16,44-18,59 Å aralığında gözlenmiştir. Bu d_{001} pikinin yüksek çıkmasının nedeni ise sütunlanmış bentonitin oluştuğunu ispatlamaktadır.

Ham bentonitin ana bileşenleri SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve MgO 'dir. Buna ilaveten diğer SrO , ZrO ve TiO_2 miktarları toplamında yaklaşık %0,19'dur ve kil dışı mineraller olarak kristobalit ve feldspar tespit edilmiştir. Numunelerin 30-250 °C sıcaklık aralığında adsorbe su ve katyona koordine suların uzaklaştığı, 250-750 °C sıcaklık aralığında ise dehidratasyon (yapısal hidroksil) gerçekleştiği belirlendi. Sütunlanmış killerin IR spektrumlarında Si-O-Si gerilmeleri keskin ve daha yüksek frekansta gözlenirken, yapısal hidroksillerden kaynaklanan pikler ise düşük frekansta gözlenmiştir. IR spektrumundaki bu piklerin değişiklikleri kil tabakalarının oluştuğu Al-sütunlarının üzerine oturduğunu kanıtlamıştır.

Katyon değiştirilmiş (Na, Fe) ve sütunlanmış bentonitlerin (Fe, Cu ve Al) Friedel-Craftsbazlı organik reaksiyonunu yaparak sadece Fe-sütunlanmış bentonitin kataliz etkisini gösterdiğini H-NMR ölçümleriyle ispatlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bentonit, Sütunlanmış kil, X-ışınları kırınımı, Yüzey alanı, Kataliz.

ABSTRACT**Master Thesis****AN INVESTIGATION OF STRUCTURAL ASPECTS AND CATALYTIC PROPERTIES OF VARIOUS METAL-PILLARED BENTONITES**

ERSİN DEMİR

Erzincan University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Osman ÇUBUK

When XRD of crude bentonite d_{001} peak is 15.80, metal-pillared bentonites d_{001} peaks clay peaks were observed in the range of 16.44 to 18.59Å. The reason for this higher peak d_{001} is to prove metal-pillared bentonite formed.

The main components of crude bentonite are SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 and MgO . In addition, the others compounds SrO , ZrO and TiO_2 are about % 19 amount of total and cristobalite and feldspar were identified as non-clay minerals. It was detected that; in the range of 30-250 °C temperature the adsorption water and the waters which are banding cation by coordina moved away, and the dehydration (structural hydroxyl) occurred in the range of 250-750 °C temperature. It was observed that while Si-O-Si stretches of metal-pillared clays are sharp and at higher frequencies in IR spectrum, peaks which are due to structural hydroxyls are at lower frequencies. The change of these peaks in IR spectrum, proved that clay coats were located on Al- pillared.

It was proved with H-NMR measurements that Cation-exchanged (Na, Fe) and the metal-pillared bentonite (Fe, Cu, and Al) by doing the following Friedel-Crafts reaction of organic-based showed the effect of catalysis of the only Fe-Pillared bentonite.

Keywords: Bentonite, Pillared clay, X-ray diffraction, Surface area, Catalysis.

TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarımnda bilgi ve tecrübeleriyle her türlü yardımını esirgemeyen danışman Hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Osman ÇUBUK en içten dileklerle teşekkür ederim.

Deneyssel ve yazım aŐamalarında yardımlarıyla destek olan sayın Yrd. Doç. Dr. Bülent ÇAĞLAR'a, sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ATIR'a, sayın AraŐ. Gör. Ekrem ADIGÜZEL, sayın Okt. Emrah ÖZBAY'a teşekkür ederim.

Tez hazırlama süresince desteğiyle yanımda olan aileme teŐekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	iiiv
1. GİRİŞ	1
1.1.Kil ve Kil Minerallerinin Yapıları.....	2
1.2. Kil Minerallerinin Kullanım Alanları	10
1.3. Bentonitin Tanımı ve Özellikleri	11
1.4. Katyon Değişirme ve Sütunlama İşlemleri	13
1.5. Kataliz Tanımı.....	16
1.5.1. Katalitik Sistemlerin Sınıflandırılması.....	17
1.5.2. Kataliz Mekanizması.....	18
1.6. Friedel-Crafts Alkillemesi ve Alçillemesi	20
1.7. Killerin Yüzey Özelliklerinin Piridin Tutunması ile İncelenmesi	21
2. LİTERATÜR BİLGİSİ.....	25
2.1. Asitle Aktifleştirilmiş ve Katyon Değişirilmiş Killer	25
2.1. İşlenmiş Killer	27
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	32
3.1. Materyal	32
3.1.1. Kullanılan Killer ve Kimyasal Maddeler	32
3.1.1. Kullanılan Cihazlar	32
3.2. Metot	33
3.2.1. Na-Bentonitlerin Hazırlanması	33
3.2.2. Fe-Bentonitlerin Hazırlanması	33
3.2.3. Al-Sütunlama Çözeltisinin Hazırlanması.....	33
3.2.4. Al/Cu Sütunlama Çözeltisinin Hazırlanması	33
3.2.5. Al/Fe Sütunlama Çözeltisinin Hazırlanması.....	34

3.2.6. Al-Sütunlanmış Bentonitin Hazırlanması	34
3.2.7. Al/Cu Sütunlanmış Bentonitin Hazırlanması.....	34
3.2.8. Al/Fe Sütunlanmış Bentonitin Hazırlanması	34
3.2.9. Piridin Tutunması.....	35
3.2.10. Katyon Değiştirilmiş ve Sütunlanmış Bentonitlerin Friedel- Crafts Alçillenme Reaksiyonu	35
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	36
4.1. Ham Bentonitin Kimyasal Analiz Sonuçları.....	36
4.2. Ham Bentonitin X-Işını Verilerin Değerlendirilmesi	36
4.3. Katyon Değiştirilmiş ve Sütunlanmış Bentonitlerin X-Işını Kırınım Verilerin Değerlendirilmesi.....	38
4.4. Ham, Katyon Değiştirilmiş ve Sütunlanmış Bentonitlerin IR Verilerinin Değerlendirilmesi	42
4.4.1. Ham Bentonitin IR Verilerinin Değerlendirilmesi.....	42
4.4.2. Katyon Değiştirilmiş ve Sütunlanmış Bentonitlerin IR Verilerinin Değerlendirilmesi	44
4.5. Ham Bentonitin Termik Analiz Verilerinin Değerlendirilmesi	46
4.5.1. Katyon Değiştirilmiş ve Sütunlanmış Bentonitlerin Termik Analiz Verilerinin Değerlendirilmesi.....	47
4.6. Çeşitli Bentonitlerin Yüzey Özelliklerinin Piridin Tutunması İle İncelenmesi	51
4.6.1. Piridin Tutunmuş Katyon Değiştirilmiş ve Sütunlanmış Bentonitlerin IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	51
4.7. Katyon Değiştirilmiş ve Sütunlanmış Bentonitlerin NMR Verilerinin Değerlendirilmesi.....	55
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	56
5.1. Sonuç.....	56
5.1. Öneriler	58
6. KAYNAKLAR	59
7.ÖZGEÇMİŞ.....	64

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Genel Olarak Kil Görünümü.....	2
Şekil 1.2. Tetrahedral Tabaka Kesiti.....	4
Şekil 1.3. Tetrahedral Tabakanın Üsten Görünümü.....	4
Şekil 1.4. Oktahedral Tabaka Kesiti	5
Şekil 1.5. TO-Tipi Tabaka Silikat Yapısı	5
Şekil 1.6. TOT-Tipi Tabaka Silikat Yapısı	7
Şekil 1.7. Bentonit Kayaçın Görünümü	12
Şekil 1.8. Al-Polimerik Türlerin Kil Tabakaları Arasına Dahil Olma İşlemleri.....	15
Şekil 1.9. Katalizlenmiş Ve Katalizlenmemiş Reaksiyonların ΔG Değişimleri	17
Şekil 1.10. Katı Yüzeyinde A'nın B'ye Dönüşümü Sırasında İzlenen Yol.....	18
Şekil 1.11. Katalitik Aktifliğin Adsorpsiyon Gücü İle Değişimi.....	19
Şekil 1.12. Friedel-Crafts alkillleme ve açilleme reaksiyonunun mekanizması	20
Şekil 4.1. Ham Ünye Bentonitin X-Işını.....	38
Şekil 4.2. Na-Bentonitin X-Işını Kırınım Deseni	39
Şekil 4.3. Fe-Sütunlanmış Bentonitin X-Işını Deseni.....	39
Şekil 4.4. Al-Sütunlanmış Bentonitin X-Işını Kırınım Deseni	40
Şekil 4.5. Cu-Sütunlanmış Bentonitin X-Işını Kırınım Deseni	40
Şekil 4.6. Karışık Metal İşli Bentonitin Temsili Gösterimi	42
Şekil 4.7. Ham Ünye Bentonit Numunesinin IR Spektrumu	44
Şekil 4.8. Na-Bentonit Numunesinin IR Spektrumu.....	44
Şekil 4.9. Fe-Sütunlanmış Bentonit Numunesinin IR Spektrumu	45

Şekil 4.10. Cu-Sütunlanmış Bentonit Numunesinin IR Spektrumu.....	45
Şekil 4.11. Ham Ünye Bentonitin Termik Analizi.....	47
Şekil 4.12. Na-Bentonitin Termik Analizi	49
Şekil 4.13. Fe-Bentonitin Termik Analizi.....	49
Şekil 4.14. Fe-Sütunlanmış Bentonitin Termik Analizi.....	50
Şekil 4.15. Al-Sütunlanmış Bentonitin Termik Analizi.....	50
Şekil 4.16. Piridin/Na bentonitin IR Spektrumu	52
Şekil 4.17. Piridin/Fe bentonitin IR Spektrumu.....	53
Şekil 4.18. Piridin/Cu sütunlanmış bentonitin IR Spektrumu.....	53
Şekil 4.19. Piridin/Fe sütunlanmış bentonitin IR Spektrumu	54
Şekil 4.20. Piridin/Al sütunlanmış bentonitin IR Spektrumu	54
Şekil 4.21. Fe-Sütunlanmış Bentonitin H-NMR Analizi	55

1. GİRİŞ

Son zamanlarda, kil ve bentonit gibi katı asidik katalizörlerin kullanılması, organik sentezlerin farklı alanlarında dikkat çekmektedir. Çeşitli organik reaksiyonlarda, $AlCl_3$ gibi geleneksel Lewis asitleri kullanıldığı zaman birçok olumsuzluk ortaya çıkmaktadır. Bunlar, zararlı ve korozif doğaları, ürünleri elde etme ve ayırma işlemlerindeki zorluklar ve atıklarıdır. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için, zeolitleri metal oksitler ve killer gibi bazı çevre dostu heterojenik katı asit katalizörleri kullanılmaktadır. Katı asitler basit bir süzme işlemi ile reaksiyon karışımından kolayca ayrılabilirler ve aktivasyondan sonra tekrar kullanılabilirler. Bu sayede proses ekonomik hale gelir. Özellikle de kil katalizörleri çevre dostu, ucuz, yüksek seçici, tekrar kullanılabilir olmaları ve işlem kolaylığında dolayı farklı organik sentezlerdeki kullanımları dikkat çekmektedir. Metal katyonları değiştirilmiş bentonitler de birçok organik reaksiyonlarda kullanılabilen hem Brønsted hem de Lewis asit merkezlerine sahip mükemmel katı asit katalizörleridir (Balogh ve Lazslo, 1992, Izumi v.d., 1992).

Asit aktifleştirilmiş ve iyon değiştirilmiş killer hem Lewis hem de Brønsted asitliğine sahiptirler ve bu özelliklerinden dolayı, regio ve stereo seçicilik ile yüksek verimlerle organik dönüşümleri sağlarlar. Smektit killer ve türevleri, açillenme ve alkillenme reaksiyonlarında katalitik aktivite gösterir. Al-yüklü montmorillonit killerinin, çeşitli reaksiyonlar için hem Brønsted hem de Lewis asit merkezlerine sahip mükemmel katı asit katalizörleridir (Balogh ve Lazslo, 1992, Izumi v.d., 1992).

Bu çalışmada, hem Ünye bentonitin 105 °C sıcaklıkta katyon değiştirilmiş (Na, Fe) bentonitleri elde edildi ve süzülünmüş bentonitleri (Fe, Cu ve Al) ise 400 °C kalsine edildi. Böylece çeşitli Lewis asitlik özelliklerine sahip kil katalizörleri elde edildi. Bu killer Friedel-Crafts reaksiyonu baz alarak yapılan benzofenon elde edilme sentezinde $AlCl_3$ katalizörü yerine kullanıldı.

1.1.Kil ve Kil Minerallerinin Yapıları

Kil doğada bol miktarda bulunan minerallerdendir. Fakat saf kil bulmak oldukça zordur. Kilin içerisinde en çok kalker, silis, mika, demir oksit bulunur. Genellikle 0,002 mm'den daha küçük taneli malzemey kil adı verilmektedir. Kil sarımtırak, kırmızımtırak, esmer gibi renklerde bulunur (Şekil 1.1). Bu özelliğini bileşiminde bulunan yanıcı maddeler verir. Kilin yapısı itibarıyla su çekme özelliği vardır. Bu nedenle kil daima nemlidir. Kili meydana getiren maddeler sulu alüminyum silikatlerdir. mAl_2O_3 , $nSiO_2$, pH_2O genel kimyasal bileşim formülü ile ifade edilen kil, çok saf olduğu zaman hidrate Alümin Silikat (kaolinit) adını alır (<http://tr.wikipedia.org/wiki/kil>).

Killer, genel olarak yüksek su tutma özelliğine sahip kristal yapılu alüminasilikatlardır. Oluşumu esnasında alüminyum kısmen demir veya magnezyum atomlarıyla yerdeğiştirebilir. Bunlara ilaveten killer kuartz, kristobalit, dolomit, kalsit, feldspat ve pirit gibi kil dışı mineralleri ihtiva eder.



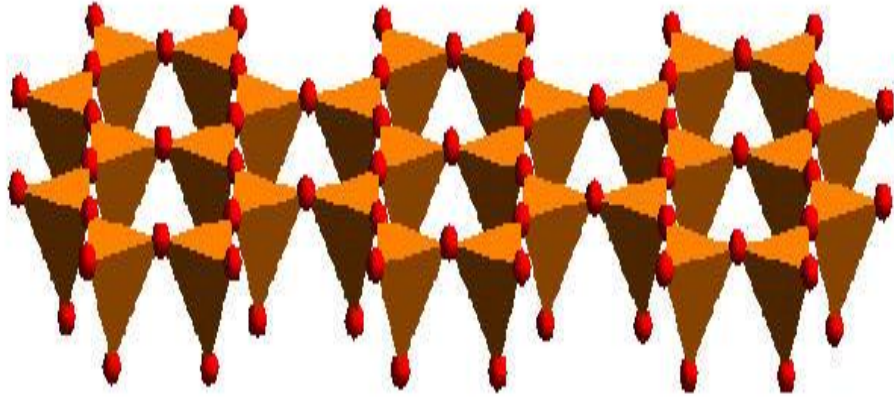
Şekil 1.1. Genel olarak bir kilin görünümü

Doğadan elde edilen kilin silisyum, demir asidi, alüminyum, magnezyum gibi insan vücuduna faydalı maddeler ve mineraller içermektedir. Kilin içinde barındırdığı maddeler sebebiyle cilde ve birçok rahatsızlığa iyi geldiğinin bilinmektedir. Kil, cildi güzelleştirir, saçlara canlılık verir ve vücuttaki yaralara iyi gelir. Bu özelliklerinden dolayı kozmetik ve cilt bakımında tercih edilen maddeler arasında yer almaktadır. Kilin sivilceleri iyileştirici, saçta canlılık verici ve kepeği önleyici özellikleri bulunmaktadır. Kil hem hamur halinde kullanılabilir hem de bir gün önceden ıslatarak suyu kullanılabilir. Günümüzde, kil ticari olarak yeni çıkan birçok kozmetik üründe de sıklıkla kullanılmaktadır. Kil, sadece güzellik ve temizlik için değil aynı zamanda selülit, pişik ve çeşitli cilt hastalıkları içinde kullanılmaktadır (<http://mucizeiksirler.blogspot.com>).

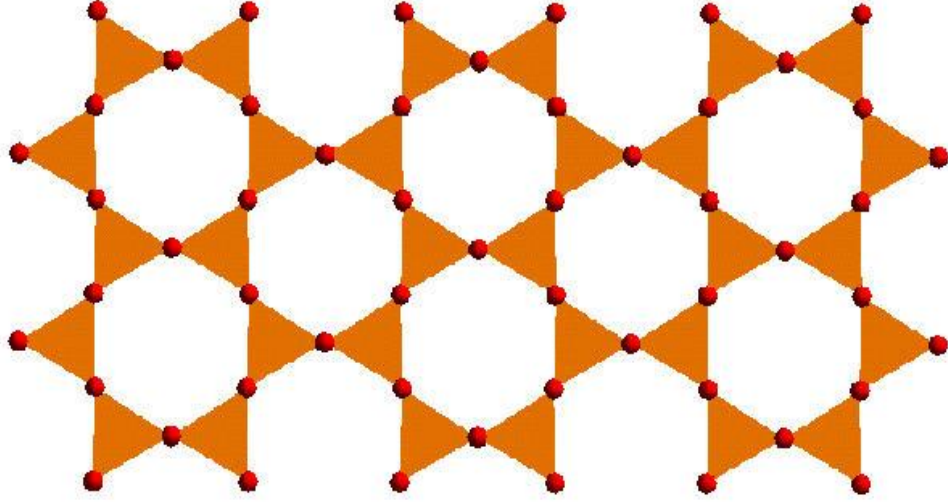
Türkiye oldukça zengin kil yataklarına sahip bir ülke olmasına rağmen bu kil yataklarının işlenmemesi ülke için ciddi ekonomik kayıplar doğuran önemli bir konudur. Endüstriyel öneme sahip olan bentonit yatakları Edirne-Enez, Çankırı, Tokat-Reşadiye, Ankara-Kalecik, Ordu-Ünye ve Giresun-Tirebolu'da bulunur (Eren, 2007).

Kil mineralleri tetrahedral (T) ve oktahedral (O) olmak üzere farklı iki tip tabakadan meydana gelirler. Tetrahedral tabaka tetrahedral birim hücrelerden, oktahedral tabaka ise oktahedral birim hücrelerden oluşur. Tetrahedral birim hücrede; merkezde silisyum atomu, köşelerde ise oksijen atomları yer alır. Tetrahedral tabaka üç komşu tetrahedral birim hücrenin üç oksijen atomu ortaklaşa kullanılarak SiO_4 tetrahedral yapının sürekli tekrarlanmasıyla oluşan bir düzlemsel tabakadır. Kil mineralleri yaprakçıklı bir yapıya sahiptirler. Yaprakçıkların her biri iki, üç veya dört tetrahedral ve oktahedralden meydana gelmişlerdir. Tetrahedral bir silisyum katyonu etrafında yer almış dört oksijen anyonundan, oktahedral ise bir alüminyum katyonunun etrafında yer almış altı oksijen anyonundan oluşurlar. Tetrahedraller ile oktahedraller üst üste gelip aralarındaki oksijen köprüleri ile birbirine bağlanmaları sonucunda tabakalı bir yaprakçık meydana gelir. Yaprakçıkların üst üste gelmesiyle de kil mineralleri oluşur (Şekil 2-3-4). Oktahedral bir tabaka ise $Mg(OH)_6^{4-}$ veya

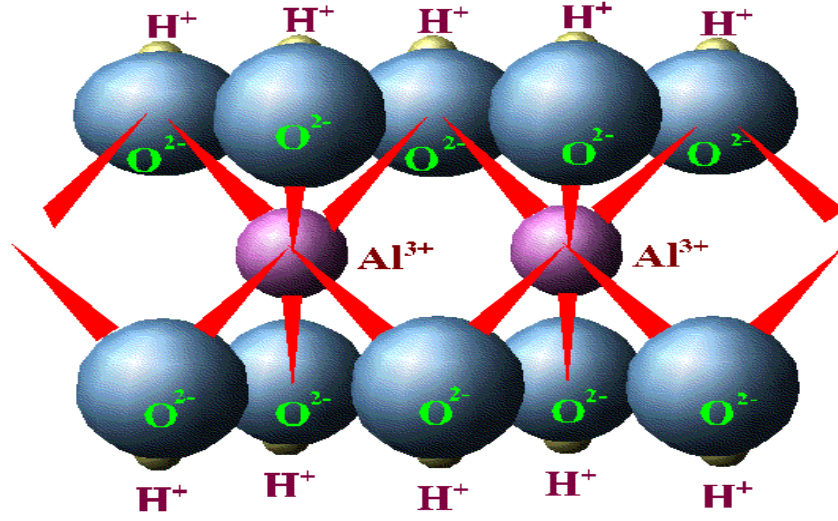
$Al(OH)_6^{3-}$ oktahedral birim hücrelerinden meydana gelir. Bu tabakada oktahedral birim yapı bir hekzagonal ağ oluşturacak şekilde düzenlenir ki bu ağ $[Mg_6O_{12}]^{12-}$ veya $[Al_4O_{12}]^{12-}$ bileşimli bir tabaka oluşturacak şekilde tekrarlanır (Şekil 1.4). Killerin jeolojik oluşumu esnasında tetrahedral tabakada yer alan silisyum atomları daha düşük yükseltgenme basamağına sahip olan alüminyum atomları ile yer değiştirebilir. Buna ilaveten oktahedral tabakada yer alan alüminyum atomları ise aynı yükseltgenme basamağına sahip demir ve daha düşük yükseltgenme basamağına sahip magnezyum gibi katyonlarla yer değiştirebilirler. Bu yer değiştirmeler gerek tetrahedral tabakaya gerekse oktahedral tabakaya negatif bir yük sağlayarak düzlemlerin yüzey özelliklerini değiştirir. Bu yük denksizliği ise kilin tabakaları arasına yerleşen değiştirilebilir katyonlar ile dengelenir.(Eren, 2007).



Şekil 1.2. Tetrahedral tabaka kesiti

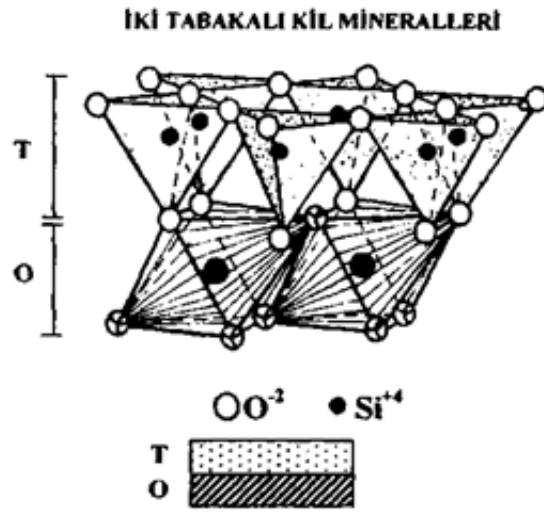


Şekil 1.3. Tetrahedral tabakanın üstten görünüm



Şekil 1.4. Oktahedral tabaka kesiti

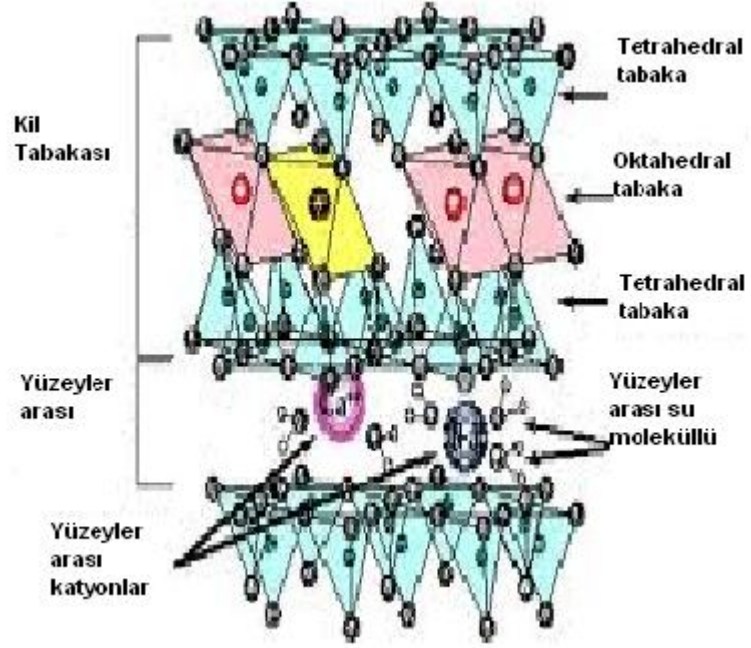
Bir oktahedral tabaka ile bir tetrahedral tabakadan meydana gelen TO-Tipi (1:1) kil mineralleri, kaolin alt grup mineralleri olarak ta bilinmektedir (şekil 1.5.). Jeolojik oluşumunda tetrahedral ve oktahedral yer değiştirmenin olmadığı veya çok az olduğu bu tür mineraller, çok düşük miktarlarda tabakalar arası değiştirilebilir kanyonlar içerir veya içermezler ve c eksenini boyunca H-bağları ile birbirine bağlıdır. Kaolin, halosit, dicit ve nakrit bu grubun en önemli kil mineralleridir (Eren, 2007).



Şekil 1. 5. TO-Tipi tabaka silikat yapısı

Bir merkezi oktahedral tabaka ve iki tetrahedral tabakadan oluşan ve birim tabaka 2:1 veya TOT olarak adlandırılan kil minerallerinin en yaygın olanları smektitlerdir (Şekil 1.6). Montmorilonit grubu olarak da bilinen smektit grup minerallerinde, talk ve propiliten farklı olarak tetrahedral tabakadaki Si atomlarının bir kısmı Al atomlarıyla ve/veya oktahedral atomlar (Al veya Mg) daha düşük yükseltgenme basamağına sahip atomlarla yer değiştirmiştir. Bunun sonucunda doğan yük eksikliği iki tabaka arasına yerleşen başlıca Na^+ , Ca^{2+} , ve Mg^{2+} gibi değiştirilebilir katyonlarla dengelenmiştir. Ayrıca su ve diğer polar moleküller tabakalar arasına yerleştiklerinde yapının dikey doğrultuda genişlemesine sebep olurlar. Bu grubun başlıca mineralleri, montmorilonit, nontronit, hektorit, beydelit ve saponittir. Bentonit ise ana bileşeni (% 80 den fazla) montmorilonit veya diğer smektitlerden ibaret olan killerdir. Tabakalar arası katyonların cinsine bağlı olarak çok şişen ve az şişen bentonit olmak üzere iki farklı bentonit vardır. Değiştirilebilir katyonu sodyum olan bentonit daha fazla su moleküllerini tabakalar arasına alarak genişlerken, değiştirilebilir katyonu kalsiyum olan bentonite ise daha az miktarda su girerek minerali daha az oranda genişletir. Bentonitler değiştirilebilir katyonlara bağlı olarak değişen yüzey özelliklerine göre farklı alanlarda kullanılabilirler. Na-bentonitler sondaj çamuru, kedi kumu, döküm kumu ve barajlarda kullanılırken, Ca-bentonitlerde ağartma işlemlerinde ağartma toprağı olarak kullanılmaktadır (Eren, 2007; Çağlar, 2008).

Diğer TOT kil mineralleri olan lületaşı ve paligorskit kanal yapılıdır. Lületaşı minerali 2:1 zincir yapısına sahip lifli bir magnezyum silikattır. Genişlemeyen ilitler ve smektitlere nispeten daha az genişleyen vermikülitler de TOT kil mineralleri arasında önemli yere sahiptirler. Tabaka tipi, grup ve alt grubuna göre sınıflandırılmış çeşitli kil mineralleri Tablo 1.1'de ve katyonların yapısal yerleri de Tablo 1.2'de gösterilmiştir (Grimshaw, 1971; Yariv, 1992, Eren, 2007; Çağlar, 2008).



Şekil 1.6. TO-Tipi tabaka silikat yapısı

Kil minareleri kristal yapılarına ve mineralojik bileşimlerine göre sınıflandırılırlar. Kil minerallerinin kristal yapılan yaprakçıklarının kalınlığını, su alıp şişme yeteneklerini, katyonların izomorf yer değiştirebilme durumunu da etkiler. Kil minerallerinin kimyasal bileşimi oluştukları ana materyalin mineralojik bileşimine bağlı olarak değişiklik gösterir. Kil minerallerinin kimyasal yapısındaki elementler ve bunların oksitlerinin oranları farklı kil mineralleri arasında belirgin bir ayırımın yapılamayacağını göstermektedir (Tablo 1.1): Bu nedenle kil minerallerinin sınıflandırılmasında daha az değişken olan kristal yapıları esas alınır (Tablo 1.2).

Tablo 1.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması

Grup	Tabaka Tipi	Alt Grup	Mineral Türleri	Tabaka Yüğü
Kaolin	1:1(TO)	Kaolin	Kaolinit	~0
			Halosit	
			Dikit	
			Nakrit	
Propilit	2:1(TOT)	Propilit	Propilit	~0
Talk	2:1	Talk	Talk	~0
Smektit	2:1	Dioktahedral smekt.	Montmorilonit	0.2-0.6
			Beydelit	
			Nantronit	
		Trioktahedral smekt.	Saponit	
			Hektorit	
			Saukonit	
Vermikülit	2:1	Dioktahedral vermik.	Dioktahedral Vermikülit	0.6-0.9
		Trioktahedral vermik.	Trioktahedral Vermikülit	
Mika	2:1	Dioktahedral mikalar	Muskovit	~1.0
			Paragonit	
			Seladonit	
		Trioktahedral mikalar	Biotit	
			Pilogopit	
			Lepidolit	
İlit	2:1	İlit	İlit	0.6-0.9
Klorit	2.1.1	Dioktahedral kloritler		Çeşitli

Tablo 1.2. Çeşitli kil minerallerinde katyonların yapısal yerleri (Olson, v.d., 2000).

Tabaka Tipi	Tetrahedral Tabaka		Oktahedral Tabaka		Tabakalarası
	Baskın	Diğer	Baskın	Diğer	Baskın
Kaolin	Si		Al		
Hallosit	Si		Al		2H ₂ O
Dikit	Si		Al		
Propilit	Si		Mg		
Talk	Si		Al		
Smektitler					
Dioktahedral					
Montmorilonit	Si	Al	Al	Mg, Fe	Ca, Na, K
Beydelit	Si	Al	Al	Fe	Na, Ca
Nontronit	Si		Fe ³⁺ , Mg	Al	Ca, K
Trioktahedral					
Saponit	Si	Al	Mg	Al	Ca, Na
Hektorit	Si	Al	Mg	Li	K
İlit	Si	Al	Al, Fe ³⁺	Fe ²⁺ , Mg	
Vermikülitler					
Dioktahedral	Si	Al	Al	Mg, Fe ³⁺	
Trioktahedral	Si	Al	Mg		
Mikalar					
Dioktahedral					
Muskovit	Si	Al	Al		K
Paragonit	Si	Al	Al		Na
Seladonit	Si	Al	Al	Fe, Mg	K, Ca
Trioktahedral					
Biotit	Si	Al	Mg, Fe, Al		K
Pillogopit	Si	Al	Mg		K
Lepidolit	Si	Al	Al	Fe, Mg	K, Ca, Na

Not: Fe yüksüz, Fe²⁺ ve Fe³⁺ ise ilgili katyonlardır.

1.2.Kil Minerallerinin Kullanım Alanları

Kil ve kil mineralleri jeoloji, ziraat, inşaat-yapı, mühendislik, endüstriyel işlemlerde ve çevre yapılandırmalarında oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Bunlar arasında en önemlileri seramik, kağıt, ilaç, yem, boya, plastik, deterjan, yangın söndürücü imalatında, dökümcülükte, sondaj çalışmalarında, petrol ve yağ rafinasyonunda adsorban ve endüstriyel işlemlerde katalizör olarak kullanılmaları sayılabilir. Özellikle kaolinler, smektitler, paligorskit ve sepiolit dünyada endüstriyel alanda kullanılan minerallerdir (Murray, 2000; Eren, 2007; Çağlar, 2008).

Tablo 1.3. Kaolinin başlıca kullanım alanları

Kağıt tabakalaştırıcı	Kırıcı katalizör
Kağıt dolgu maddesi	Cam elyaf hammaddesi
Boya yayıcı	Çimento katkı maddesi
Seramik hammaddesi	Yapıştırıcılar
Lastik dolgu maddesi	Emayelerde
Plastik dolgu maddesi	Eczacılık ve kozmetikte
Mürekkep yayıcı	Renkli kalem boya
Molekül ayırıcısı	

Tablo 1.4. Smektitlerin başlıca kullanım alanları

Sondaj çamuru	Katalizör
Döküm kumu bağlayıcı	Nem çekici
Ağartma işlemlerinde	Tarımsal ilaç adsorbanı
Yapıştırıcılarda	Hayvan yemlerinde
Eczacılık ve kozmetikte	

Tablo 1.5. Paligorskit ve lületaşının başlıca kullanım alanları

Sondaj çamuru	Eczacılık ve kozmetikte
Boya yapımında	Takviye dolgu maddesi
Tarımsal ilaç adsorbanı	Hayvan yemlerinde
Yapıştırıcılarda	Kağıt
Katalizör desteği	

1.3. Bentonitin Tanımı ve Özellikleri

Ana bileşeni en az % 80 montmorillonit olan killer bentonit olarak adlandırılmaktadır. Kolloidal özelliğe sahip bentonitler beyaz, hafif sarı, sarı, bej, pembemsi, yeşilimsi sarı veya açık pembe renklerinde olabilmektedir. Bentonit, yumuşak, kaolin kıvamında bir kayadır ve kırılmaya elverişli, ele yumuşak ve yağlı bir izlenim vermektedir.

Diğer bir deyişle bentonit, smektit grubu kil minerallerinden olup % 80'den fazla montmorillonit içerir ve üç tabakalı "Tetrahedral silika-Oktahedral alümina-Tetrahedral silika" bir kristal yapıya sahiptir. Su ile karıştırıldığında kolloidal özellik göstermesi, su ve bazı organik ortamlarda şişmesi ve yüksek plastisiteye sahip olması gibi özellikleri nedeniyle birçok kullanım alanına sahiptir (Akbulut, 1996; Grim, 1968; Grim ve Güven, 1978; Luckham ve Rossi, 1999). Bentonitlerin su içerisine konulduğunda şişmesi ve jelleşme göstermesi suyu absorbe etmelerinden kaynaklanmaktadır. İçerdikleri değişebilir nitelikteki Na ve Ca iyonlarına göre; yüksek şişme özelliğine sahip Na-bentonit, düşük şişme kapasitesine sahip Ca-bentonit ve karışık bentonit (Na ve Ca'lu bentonit) olmak üzere üç ana gruba ayrılmaktadır. Sahip oldukları doğal özelliklerine bağlı olarak yukarıdaki gibi sınıflandırılan bentonitler niteliklerini artırmak için asit, soda, organik ve inorganik bileşikler gibi katkı maddeleri ile reaksiyona sokularak "Katkılı Bentonit" veya "Aktif Bentonit" olarak adlandırılabilirler.

Bentonitin diğerk bir tanımı ise, alüminyum ve magnezyumca zengin volkanik kül, tuf ve lavların kimyasal ayrışması veya bozulmasıyla oluşmuş çok küçük kristallere sahip kil minerallerinden (başlıca montmorillonit) oluşan ve ağırlıklı olarak kolloidal silis yapıda, yumuşak, gözenekli ve kolyaca şekil verilebilen açık renkli bir kayadır (Şekil 1.7). Bilimsel olarak bentonit, yumuşak, plastik, poroz, açık renkli özellikte ana mineral olarak smektit grubu minerallerden oluşan, içinde koloidal silis bulunan ve camsal magmatik kayaların, genellikle volkanik kül ve tüflerin kimyasal ayrışmasına bağlı olarak devitrifikasyonu sonucu oluşmuştur. Türkiyede bentonit oluşumları Biga Yarımadası, Gelibolu Yarımadası, Eskişehir, Ankara, Çankırı, Ordu, Trabzon, Elazığ ve Malatya civarındaki bölgelerde bulunmaktadır.



Şekil 1.7. Bentonit Kayaçın Görünümü

Tabakaları arasında bulunan Na^+ ve Ca^{2+} iyonlarına bağlı olarak Na-bentonit ve Ca-bentonit olmak üzere iki grupta sınıflandırılmaktadır. Na-bentonitler suda hacimce şişme özelliğini gösterirken Ca-bentonitler ise bu yeteneğe sahip değildir. Bu kabiliyetlerine bağlı olarak Na- ve Ca-bentonitlerin kullanım alanları farklılık arz etmektedir. Na-bentonitler sondajda, barajların su sızdırmazlığını sağlamak üzere inşaatçılıkta, döküm kumu bağlayıcı olarak dökümcülükte ve hayvan yemlerinde katkı maddesi olarak yem sanayinde ağırlıklı olarak kullanılırken, Ca-bentonitler ise ağartma işlemlerinde, deterjanlarda, boyalarda ve yangın söndürücülerde kullanılmaktadır. Kuru bentonitin özgül ağırlığı, belirli orantıda kalite ve kökenine göre $2,5-2,8 \text{ g/cm}^3$ arasında değişiklik gösterir. Toz haline getirilen benzeri

ürünlerdeyse, hissedilecek kadar düşer ve 1,6-1,8 g/cm³ seviyesini gösterir. Bentonit için katyon değiştirme kapasitesi genel olarak 80-150 meq/100 g arasında değişmektedir (Akbulut, 1996).

1.4. Katyon Değiştirme ve Sütunlama İşlemleri

Son yıllarda hem politik hem de ekonomik yönden çevre koruma konusunda artan duyarlılık sebebiyle birçok araştırma grubu gerek endüstriyel gerekse akademik laboratuvar ortamında (tam dönüşümlü ürün, minimum maliyet ve uygulama zamanı ve tükenme zamanı) uygun sonuçlara ulaşma arayışındadırlar. İdeal sentez çalışmalarında hedef ürünün; basit, güvenilir, çevresel olarak kullanılabilir, çabukça uygulanabilir çıkış maddelerinden elde edilmesi istenmektedir. Çok adımlı reaksiyonlarda herhangi bir ara ürünü ayıklama yapmadan, zamanı azaltarak, gerek enerji gerekse para yönünden ekonomik ve çevre dostu maddeler kullanarak elde etmek hedeflenmektedir.

Sütunlu kil (SK), kil mineralinin su ile şişirilmesi ve yapıda bulunan sodyum ve kalsiyum gibi tabaklar arası değişebilir katyonların hacimli sütun elemanı ile yer değiştirmesi sonucu elde edilir. Özellikle 2:1'lik kristal üniteye sahip smektit kil mineralleri (özellikle montmorillonit minerali) (i) genişleyen kafes yapısı, (ii) şişme özelliği, (iii) yüksek katyon yer değişim kapasitesi ve (iv) katyon deformasyonunun bulunmaması nedeniyle uygun yapı malzemesidir.

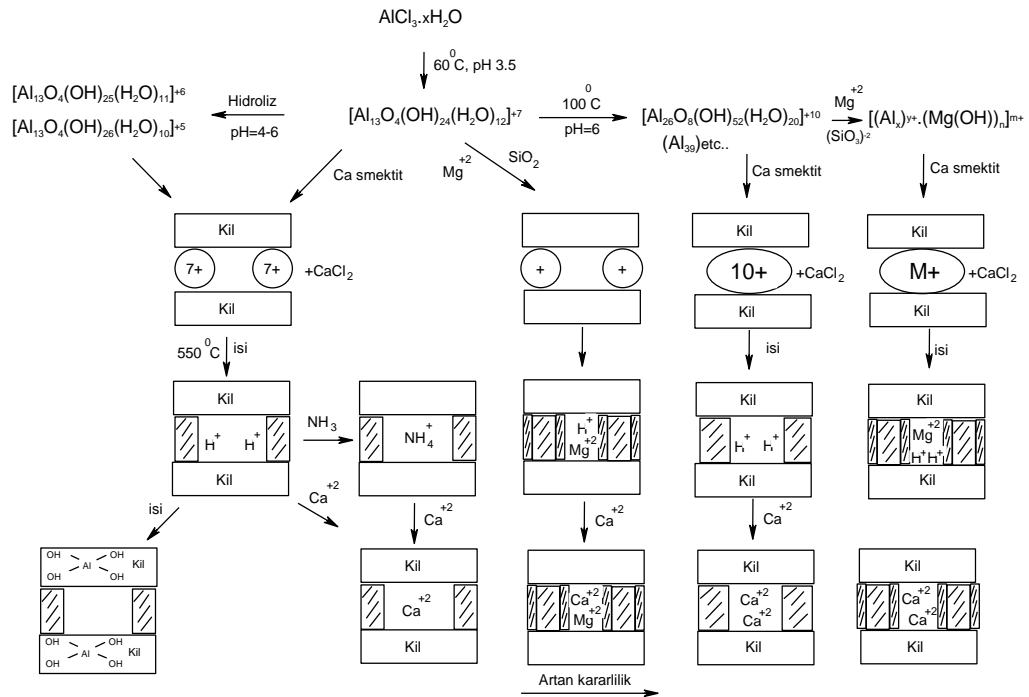
Friedel-Crafts kataliz reaksiyonu az ya da çok miktarda birçok kimyasalın sentezi için yaygın olarak kullanılan başlıca endüstriyel işlemdir. Bu reaksiyonlarda AlCl₃, HF, H₂SO₄, BF₃ gibi katalizörler kullanılır. Bu işlemlerin çoğunda ucuz, hayli aktif ve en önemli ve güçlü Lewis asidi olduğundan dolayı AlCl₃ özellikle tercih edilmektedir. Maalesef bu katalizör ve benzer halojenür katalizörler reaksiyon esnasında suda kolaylıkla hidrolizlenirler ve zor uzaklaştırılırlar ve genellikle de stokiyometrik oranda ve büyük miktarlarda kullanılmaları gereklidir. Bu maddelerin sağlık, güvenilirlik ve saklama problemleri söz konusudur. Ayrıca sıvı faz katalizinde yüksek maliyeti, reaktör aşınması, ürünlerle birlikte oluşu

(uzaklaştırılmaması), yan ürünlerle birlikte oluşması ve çevreye zarar vermesi ve yeniden kullanım zorluğu gibi sıkıntıları bilinmektedir. Bu sebeple son zamanlarda çeşitli araştırma grupları çevre dostu, ekonomik ve daha az tahriş edici endüstriyel katalizörler geliştirmeye çalışmışlardır. Zeolitler, oksitler, karışık oksitler ve killer katalizör olarak geliştirilme aşamasındadırlar. Çeşitli polihidroksi metal katyonlarıyla işleme, asitle aktiveleştirme, geçiş metalleriyle iyon değiştirme gibi zenginleştirme işlemleriyle killerin özellikleri geliştirilmektedir. (Tabak, 2003; Çağlar, 2008).

Smektit terimi 2:1 kil minerallerinin genel adıdır. Kil ve kil mineralleri (özellikle smektitler) araya-girme, genişleyebilme, katyon değiştirme ve gözenekli olma gibi katalitik fonksiyonlara sahip alüminasilikatlardır. Araya-girme kimyasındaki son gelişmeler smektitlerin katalizör veya katalizör desteği olarak kullanılabilmesine imkan sağlamıştır. Kil tabakaları arasına metal veya metal karmaşık katalizörlerinin girdirilmesiyle elde edilen katalizörlerde kil tabakaları arasında metal veya metal karmaşıklarının hareketlilikleri kısıtlanmasına rağmen katı haldeki çözelti reaksiyonlarına benzer şekilde davranabilen yüzeyler elde edilebilmekte ve homojen çözelti ortamlarında karşılaşılan teknik zorluklar en aza indirilmektedir. Reaksiyona katılan tabaka içi aktif merkezlerin (metal veya metal karmaşıkları) fiziksel ve kimyasal kuvvetlere maruz kalması homojen çözeltilere kıyasla böyle bir dönüşümün katalitik seçiciliğinin artırılmasını sağlamaktadır. Smektit kil mineralleri suda dağılarak su moleküllerini iç tabaka katyonlarına bağlamak suretiyle kolaylıkla genişleyebilir ve tabakalar arası katyonları istenilen katyonlarla rahatlıkla değiştirilebilir. Tabakalar arasındaki katyonlara bağlı su molekülleri proton oluşturmak suretiyle tabakalar arası katyonun elektronegatifliğine ve yük/yarıçap oranına bağlı olarak değişen Brønsted asitliği gösterirler. Mesela Al^{3+} iyonu yer değiştirmiş montmorilonitin katalizlediği reaksiyonların oldukça yüksek asitliğe sahip olduğu bilinmektedir. İç tabaka serbestliği azalmış durumdaki su molekülleri üzerine katyonun kısmi polarlama etkisinden dolayı kil tabakalarının su katmış katyonlarının Brønsted asitliğinde homojen sulu çözeltidekine göre bir artış vardır. İç tabaka asitliği katyonun yük/yarıçap oranıyla artar ve iç tabaka su miktarının azalmasıyla azalır. İç tabaka genişliği, genişletici reaktifin ve yer değiştirebilir

kationun özelliğine, tabaka yüküne ve yükün konumuna bağlıdır. Suyun giderilmesinin ardından da değiştirilebilir kationlar Lewis asitleri olarak hizmet edebilirler ve adsorbe olmuş bazlar da doğrudan doğruya kationlara koordine olabilirler (Eren, 2007; Çağlar, 2008).

Kil minerallerinin (smektitlerin) bu önemli asidik özelliklere sahip olması asit-katalizli reaksiyonlarda kullanılmalarını yaygınlaştırmıştır. Fakat killerin yüksek sıcaklıkta ($>200\text{ }^{\circ}\text{C}$) yapılarının çökmesi endüstriyel termal olaylarda karşılaşılan en önemli eksikliklerdir. Bu problemi gidermek için daha termal dayanıklı ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve daha reaktif katalizör olan sütunlanmış kil mineralleri geliştirilmiştir. Sütunlanmış killer genel olarak tabakalar arası boşluğa sırasıyla hidroksi oligomerik kationik türlerin ve organo-kationik karmaşıkların sokulması ve ardından ısıtma işlemiyle elde edilirler. Bu metal hidroksi kationlarının kalsinasyonla su ve hidroksil kaybına maruz kalması sonucu iç tabaka çökmesini önleyen ve genişletici reaktifin yokluğunda dahi termal olarak kararlı kalabilen işlemeci rolündeki kararlı metal oksit odacıkları ortaya çıkar.



Şekil 1.8. Al-polimerik türlerin kil tabakaları arasında dahil olma işlemleri (Tabak, 2003)

1.5. Katalizin Tanımı

Kataliz kelimesi iki eski yunan kelimesinden gelmektedir. Ön ek kata aşağı anlamında, lysein fiili kırmak, yarmak anlamındadır. Buna göre kataliz ‘uyuyan aktiflikleri uyandırma’ veya moleküller arasındaki reaksiyonları durduran normal kuvvetleri kırmak anlamındadır. Katalizör dengeye gitmekte olan reaksiyonun hızını işlemde harcanmadan artıran maddedir, kataliz ise katalizör kullanılarak reaksiyon hızının değiştirilmesi işlemidir. (Topçu, 1998).

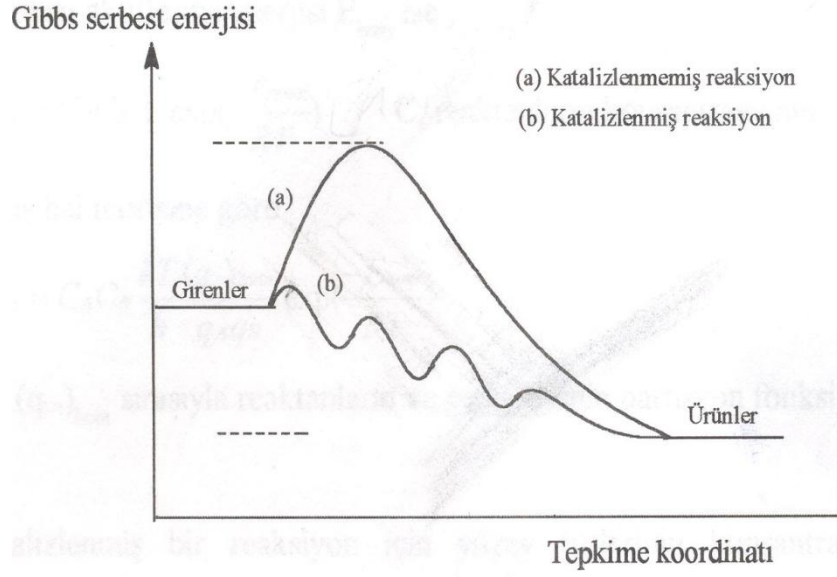
Katalizörün istenilen bir ürünü oluşturma kabiliyeti seçicilik olarak tanımlanır. Katı katalizörler üzerinde reaksiyon gerçekleşirken, yarışmalı olarak birden fazla reaksiyon gerçekleşebilir. Örneğin bir hidrokarbon ve oksijen, oksit katalizörleri üzerinde reaksiyona girdiğinde karbon oksitleri ile birlikte kısmi oksidasyon ürünleri de vermektedir. Bir A reaktifinin birden fazla paralel reaksiyona girdiğinde oluşturduğu herhangi bir kısmi ürün B ise yüzde seçiciliği;

$$S_b = \frac{B'ye\ dönüşen\ A'nın\ mol\ sayısı}{Tüketilen\ Toplam\ A'nın\ mol\ sayısı} \times 100$$

Formülü ile verilebilir. Tablo 1.6’da aynı sıcaklıklarda gerçekleşen bir reaksiyon için katalizörün cinsine göre değişen farklı ürünler gösterilmiştir.

Tablo 1.6. Etanol’ün 600 Kelvin’de Katalitik Dönüşümleri

Katalizör	Ürünler
Metalik Bakır	Asetaldehit, hidrojen
Alümina	Etilen, su
Mgo-SiO2	1,2-butadien, su
ZSM-5 Zeolit	Sentetik gaz, su



Şekil 1.9. Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş reaksiyonların ΔG Değişimleri

Katalizörün varlığı denge sabitini değiştirmedüğinden katalizör ileri ve geri yöndeki reaksiyon hızların aynı oranda artırmalıdır. Son olarak katalizörün önemi bir reaksiyonun aktifleşme enerjisini düşürmesiyle ilgilidir. Buradan katalizlenmiş reaksiyonun enerjik olarak daha uygun olan, başka bir yoldan yürüdüğü anlaşılmalıdır.

1.5.1. Katalitik Sistemlerin Sınıflandırılması

Katalitik sistemleri iki ayrı gruba ayırmak mümkündür. Katalizör reaktanlarla aynı fazda ise homojen kataliz denir, farklı fazda ise heterojen kataliz denir.

- (I) Gaz fazda, örneğin azotoksitin kükürdioksitin yükseltgenmesi
- (II) Sıvı fazda asitler ve bazların glukozun mutaratasyonu,

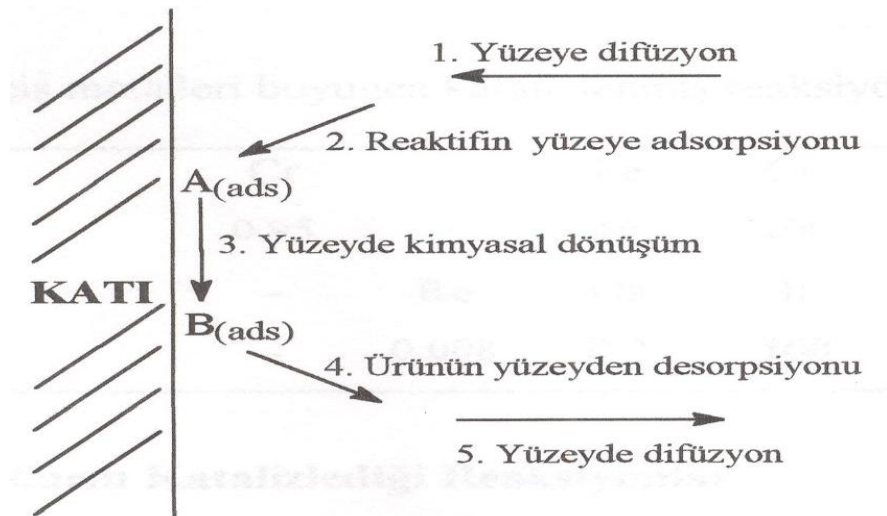
Bir faz sınırı katalizörü reaktanlardan ayırdığında, heterojen katalizörün söz edilebilir.

Tablo 1.7. Heterojen kataliz faz kombinasyonları

Katalizör	Reaktan	Örnek
Sıvı	Gaz	Fosforik asitle aklenlerin polimerizasyonun katalizler
Katı	Sıvı	H ₂ O ₂ 'in altınla bozunması
Katı	Gaz	Demirle katalizlenmiş amonyak sentezi
Katı	Sıvı+Gaz	Palladyumla nitrobenzenin aniline hidrojenasyonu

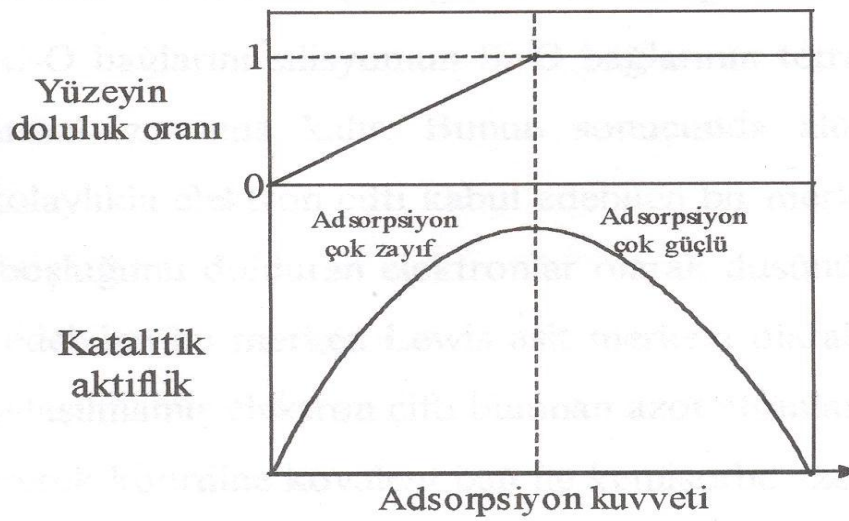
1.5.2. Kataliz Mekanizması

Heterojen katalizin ilk basamağı gaz fazındaki moleküllerin yüzeye adsorpsiyonudur. Adsorbe olduktan sonra yüzeyde bulunan reaktanlar birbirleri ile reaksiyona girerler, ürün oluştuğundan sonra oluşan ürün yüzeyden ayrılır. Bu şekil 1.8'de olduğu gibi özetlenebilir. Yüzey reaksiyonlarının genel yürüyüş mekanizması beş basamaktan oluşur.



Şekil 1.10. Katı yüzeyinde A'nın B'ye dönüşümü sırasında izlenen yol

Yüzey reaksiyonlarının hızları ve mekanizmaları adsorbe olan molekülün yüzeyde ne kadar kuvvetli tutulduğuna ve hangi tür adsorpsiyonun meydana geldiğine bağlıdır. Adsorpsiyon yüzey konstrasyonunu yüksek tutacak kadar güçlü ancak daha sonraki aşamalarda kırılabilir kadar zayıf olmalıdır. Aksi takdirde yüzeydeki bağların çok kuvvetli olması, yüzeyde adsorbe olmuş türlerin taşınma hızlarını düşürmekte ve yüzeyde gerçekleşen reaksiyon hızını azaltmaktadır, bu ise katalitik aktifliğin düşmesi anlamına gelmektedir (Şekil 1.11., Topçu, 1998).



Şekil 1.9. Katalitik aktifliğin adsorpsiyon gücü ile Değişimi

Tablo 1.8'de aynı şartlar altında geçiş metallerince katalizlenmiş reaksiyonların bağıl hızları verilerek karşılaştırılmıştır. Birinci satırda (1) verilen örnek reaksiyon etilenin hidrojenasyonu, ikinci satırda (2) verilen ise metilaminin hidrojenolizi yolu ile metan oluşumudur (Campbell, 1998).

Tablo 1.8. Geçiş metalleri boyunca katalizlenmiş reaksiyonların bağıl hızları

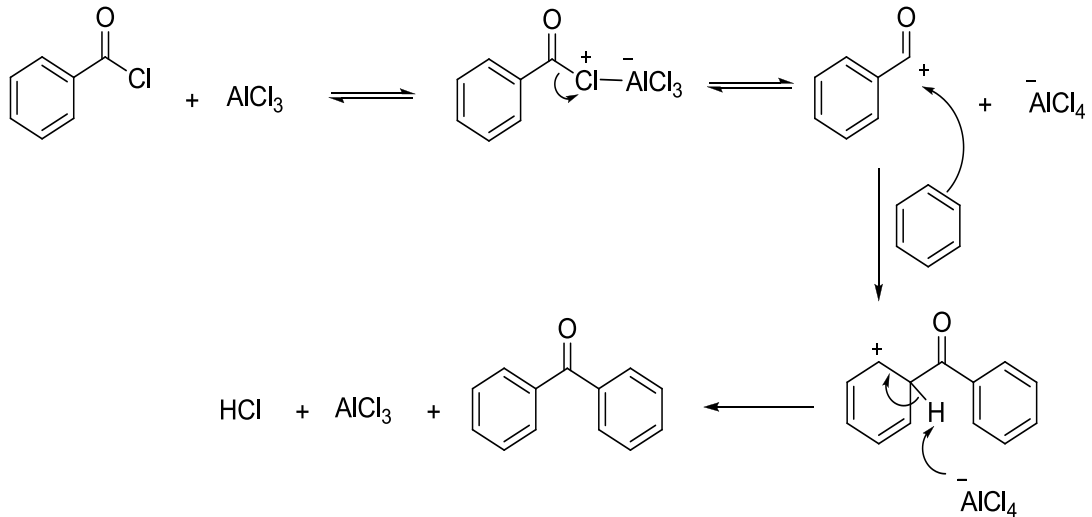
	Metal	Cr	--	Fe	Co	Ni	Cu
1	Hız	0,95	--	15	100	36	12
	Metal	--	Re	Os	Ir	Pt	Au
2	Hız	--	0,008	0,9	100	11	0,5

1.6. Friedel Crafts Alkillemesi ve Açıllemesi

1887 yılında Fransız kimyacı Charles Friedel ve Amerikalı çalışma arkadaşı James M. Crafts alkil benzenlerin (ArR) ve açıl benzenlerin (ArCOR) hazırlanması için yeni yöntemler buldular. Bu tepkimeler Friedel-Crafts alkilleme ve açılleme tepkimeleri olarak bilinir. Genel olarak Friedel-Crafts reaksiyonu aşağıdaki şekildeki gibi gösterilir.



Tepkime için mekanizma (R-X olarak izopropil klorür alındığında) karbokatyon oluşumuyla başlar. Daha sonra, karbokatyon bir elektrofil olarak davranır ve arenyum iyonu daha sonra izopropil benzeni vermek üzere bir proton kaybeder (Şekil 1.12., Solomon ve Fryhle, 2002).

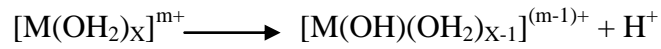


Şekil 1.12. Friedel-Crafts alkillemesi ve açılleme reaksiyonunun mekanizması

1.7. Killerin Yüzey Özelliklerinin Piridin Tutunması ile İncelenmesi

Çevre dostu heterojen katalizörlerin ılımlı şartlar altında geliştirilmesinin gitgide önem arz ettiği görülmektedir. Heterojen katalizde katı katalizörlerin reaksiyon sonucunda sadece basit bir filtre ile ayrılması, homojen katalizdeki katalizörün buharlaştırılması ya da diğer teknikler ile ayrılmasından hem daha kolay, hem de daha az maliyet gerektiren bir işlemdir. Birçok katı katalizör organik reaksiyonlarda tekrar tekrar kullanılabilir (Izumi v.d., 1992, Balogh ve Laszlo, 1992). Katyon değiştirilmiş, asitle aktifleştirilmiş ve sütunlanmış smektit kil mineralleri sentetik ve sinai organik reaksiyonları katalizleyebilme yeteneğindedirler (Varma, 2002). Katalitik aktiflik reaksiyon mekanizmalarına katkıda bulunan hem Brønsted hem de Lewis asit merkezleriyle açıklanabilir. (Eren, 2007, Çağlar, 2008).

Brønsted asit merkezleri başlıca iç tabaka bölgesi ile Lewis asit merkezleri ise kil kenar yüzeyleri ile ilişkilidir. Smektitlerin asitliği tabakalar arası su miktarından da etkilenmektedir. Değiştirilebilir katyonları kuşatan kürelerdeki su molekülleri metal katyonunun kutuplama derecesine bağlı olarak proton vericidir ve Brønsted asidi olarak davranır. Tabakalar arasındaki katyonun kutuplama etkisi altında proton aşağıdaki tepkimeye göre ayrılır:



Buna ilaveten killerde tetrahedral tabakada yer alan Si-O-Si bağlarının kırılması ile ortaya çıkan yüzey silanol grupları da (Si-OH) Brønsted asit merkezlerine katkıda bulunur.

Lewis asit merkezleri çoğunlukla kristal kenarlarındaki metal atomlarıyla ilişkili olmakla birlikte, oktahedral tabakada Al^{3+} ve Mg^{2+} katyonunun ve tetrahedral tabakada da Si^{4+} ile Al^{3+} ve Fe^{3+} katyonlarının eş-biçimli yer değiştirilmesi ile de ilişkilidir. Çünkü bu yer değiştirmeler tabakalar arasında değiştirilebilir katyonların

oluşumuna yol açar ve yüksek sıcaklıklarda suyun uzaklaştırılması bu katyonların Lewis asit merkezleri olarak hizmet etmesine sebep olur. Tabakalar arası boşlukta bulunan oksijen düzlemlerinin oksijenleri elektron çifti verici yani Lewis bazı olarak davranır. Genellikle iç tabaka boşluğundaki su türlerinden dolayı, gerek oksijen düzlemlerinin Lewis baz etkisi gerekse tabakalar arası değiştirilebilir katyonlardan kaynaklanan Lewis asit merkezlerinin etkisi tali derecededir. Bununla beraber tabakalar arasındaki katyonu kuşatmış su yerinden sökülüp bir organik maddenin takılması yoluyla da bentonitlerin asit ve baz özelliği değiştirilebilmektedir. Kil minerallerindeki asit merkezlerinin tür ve miktarını hızlı bir şekilde belirlemede Hammett asit indikatör tekniği, n-bütil amin geri titrasyon tekniği ve sikloheksilamin, n-bütilamin ve piridin gibi türlerin tutunma geometrilerinin IR tekniği ile incelenmesi esas alınabilir (Benesi, 1956, Benesi, 1957, Alemdaroğlu v.d. 2003, Melo v.d. 2000, Tabak ve Afşin, 2001). Killerin yüzey asitliğini belirlemede kullanılan bu hızlı sonuç veren tekniklere ilaveten son zamanlarda yaygın olarak kullanılan bir diğer teknik, katı kilin bazı özel reaksiyonlarda katalizör olarak kullanımınıdır. İzomerleşme, katalitik yolla su ve hidrojen giderme yaygın olarak kullanılan tipik heterojen reaksiyonlardır (Chitnis ve Sharma, 1997, Hassan ve Abdel-Khalek, 1998, Narayanan ve Deshpande, 2000). Dönüşüm ve ürün seçiciliği dikkate değer şekilde katalizörün türüne, asitlik gücüne ve aktif merkezlerin cinsine bağlıdır. Yıllardır süregelen çalışmalarda silika-alümina ve alüminasilikatlara piridin tutunmasıyla asitlik tayininde $1400-1700\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki halka titreşim pikleri temel alınmaktadır (Basila v.d., 1964, Farmer ve Mortland, 1966). Piridin montmorilonit üzerinde 4 farklı türden tutunma merkeziyle etkileştiği gözlenmiştir. Brønsted merkezleri $1490, 1540$ ve 1635 cm^{-1} 'de IR pikleri gösterir ki 1540 cm^{-1} 'deki pik piridinyuma karşılık gelir. Trikoordine alüminyum atomları serbest elektronlar içerir ve Lewis asit merkezlerine karşılık gelir. Lewis asit merkezlerine tutunan piridin $1455, 1490$ ve $1610-1625\text{ cm}^{-1}$ 'de belirleyici pikler göstermektedir. 1455 cm^{-1} 'deki pik Lewis merkezlerini tanımlayan en önemli özelliktir. Üçüncü tür merkez ise H-bağlı piridine karşılık gelip 1440 ve 1590 cm^{-1} 'deki iki pik bu yapıya aittir. Son merkeze tutunan türler ise 1575 cm^{-1} civarında belirleyici olmayan çok zayıf tutunmadan doğmaktadır. Çünkü bu pik sıvı fazdaki piridin etkileşimleriyle aynı şiddettedir. Metal yer değiştirilmiş killerde bu piklere ilaveten 1607 cm^{-1} 'de

aromatik π elektronları vasıtasıyla yer değiştirilmiş metale koordine olmuş piridine ait pikler de görülmektedir (Jankovic ve Komadel, 2003).

Ham bentonitin yüzey aktifliği asitle aktifleştirmeden sonra Hammett ölçeğine göre oldukça artmaktadır. Killerin öz yapısı ve türü, asit konsantrasyonu, sıcaklık, zaman ve uygulanan asitle aktifleştirme işlemi (yaş-kuru) aktifleştirme verimini etkileyen önemli amillerdir (Heyding v.d., 1960). Asitle muamele killerin yüzey alanını, gözenekliliğini ve değiştirilebilir katyonların miktarını değiştirir. Asitle aktifleştirilmiş kilde Brønsted asitliği hem serbest asitten, hem tabakalar arası suyun ayrışmasından, hem de tetrahedral tabakalardaki Si-O-Si bağlarının kırılması ile oluşan yüzey silanol (Si-OH) gruplarından kaynaklanır. Lewis asit merkezleri ise asidin etkisiyle oktahedral merkezlerden uzaklaşarak iç tabaka boşluğuna yerleşen su bağlamamış Fe^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} katyonlarından ve asit ile ısının etkisi altında oktahedral tabaka kenarlarında alıkonan Al^{3+} , Mg^{2+} ve Fe^{3+} katyonlarından ve tetrahedral tabakada yer alan Al atomlarından kaynaklanır (Çağlar, 2008).

Metal katyonları değiştirilmiş bentonitler de birçok organik reaksiyonlarda kullanılabilen hem Brønsted hem de Lewis asit merkezlerine sahip mükemmel katı asit katalizörleridir (Balogh ve Lazslo, 1992, Izumi v.d., 1992). Yukarıda bahsedildiği gibi Brønsted asitliği tabakalar arasına yerleşmiş değiştirilebilir katyonları kuşatmış suyun ayrışmasıyla ilişkilidir ve su miktarıyla da değişmektedir. Değiştirilebilir katyonun bu su moleküllerini kutuplama yeteneğine bağlı olarak, hidrat suyunun ayrışmasıyla proton verme eğilimi değişebilmektedir. Bu kaynaktan türeyen protonlar kilin Brønsted asitliğine katkıda bulunduğu gibi uygun organik reaksiyonlarda kil yüzeylerinin katalizör olarak kullanımını da sağlayabilirler. Lewis asitliği ise yer değiştirilmiş metal katyonunun piridin molekülünü doğrudan kuşatma özelliği ile ilişkilidir. Artan sıcaklıkla tabakalar arası katyona bağlanan piridin miktarının artmasından dolayı Lewis asitliği artmaktadır. Katyon değiştirilmiş killerde seçilen tabakalar arası katyonun cinsine bağlı olarak kontrol edilebilen asidik kuvvetlilik katalizör seçiciliğinde de ince ayar için önemlidir. (Eren, 2007, Çağlar, 2008).

İşli killerin yüzey asitliğine de hem Lewis hem de Brønsted asit merkezlerinin katkısı bulunmaktadır. İşli killerin Lewis asitliği, tabakalar arasındaki polihidroksi katyonunun hidroksilinin giderilmesi sonucu oluşan sütundaki metallere, Brønsted asitliği ise bu sütunlar arasında kalan protonlardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca işleme akabinde kalan sütunlar arası metal katyonları da Lewis asit merkezleri olarak hizmet vermektedir. İşli killerin sütunlar arası katyonları değiştirilerek Lewis asit özelliği de değiştirilebilir. İşli killerin asitlikleri, işleme esnasında kullanılan polihidroksi katyonunun türüne, oluşan sütun miktarına ve ısı işleme bağlı olarak değişmektedir (Çağlar, 2008).

2. LİTERATÜR BİLGİSİ

2.1. Asitle Aktifleştirilmiş ve Katyon Değiştirilmiş Killer

Asitle aktifleştirilmiş ve katyon değiştirilmiş killer kataliz tepkimelerinde önem arz ederler. Asit aktifleştirilmiş killerin çeşitli hazırlanma şartlarına bağlı olarak değişen asitlik şiddeti genellikle ham killere göre daha büyük katalitik aktifliğe yol açar, fakat asitle aktifleştirme işlemi ürün seçiciliğini azaltabilir. Katyon değiştirilmiş killerde ise seçilen tabakalar arası katyonun cinsiyle kontrol edilebilen yüzey asit merkezlerin türü ve sayısı, katalizör seçiciliğinde önemlidir.

Choudary v.d. (1994) ve Cornelis ve Laszlo, (1985) tarafından bulunan sırasıyla Fe(III) ve Cu(II)-nitrat değiştirilmiş K-10 montmorillonitleri Clayfen ve Claycop ismiyle ticarileştirilmiştir. Clayfen alkollerin yükseltgenmesinde kullanılırken, bu katalizörden daha az reaktif olmasına rağmen daha büyük kararlılığa sahip claycop ise karbonil gruplarının yenilenmesinde kullanılır. Zn(II)-nitrat değiştirilmiş K-10 montmorillonit olan Clayzic ise Fridel-Crafts alkillenmesinde kullanılan önemli bir destek maddesidir (Clarck v.d., 1994).

Brown ve Rhodes (1997), asitle aktifleştirilmiş ve bir seri katyon değiştirilmiş bentonitlerin yüzey asitliklerini, bu yüzeylere amonyak tutunmasını mikroklorimetrik metot ile piridin tutunmasını IR tekniği ile inceleyerek belirlemişlerdir. Buna ilaveten α -pirenin Brønsted asit merkezlerinde camphene, Lewis asit merkezlerinde ise camphenin HCl ile izobornyl klorüre dönüşüm reaksiyonunu da model kullanarak killerin yüzey asitliklerini teyit etmişlerdir. Sonuç olarak asitle aktifleştirilmiş bentonitin Brønsted asitliğinin 150 °C'de azami değere ulaştığını, katyon değiştirilmiş bentonitlerin ise hem Lewis hem de Brønsted asit merkezlerine sahip olduklarını ve özellikle Al^{3+} -bentonitin Brønsted asit merkezlerince zengin, Lewis asit merkezlerince ise yoksul olduğunu belirlemişlerdir.

Akyüz v.d. (1999), ham ve katyon değiştirilmiş bentonit yüzeyine 2-amino piridin (2AP) molekülünün tutunmasını IR ve Raman teknikleriyle incelemişler ve hem ham hem de katyon değiştirilmiş bentonitlerde Lewis merkezlerinin baskın olduğunu tespit etmişlerdir. 2AP molekülünün tabakalar arasına girerek ortaklanmamış elektronları vasıtasıyla Lewis asit merkezlerine bağlandığını, buna ilaveten 2AP molekülünün amino grubu üzerinden de su molekülleriyle H-bağı yaptığını belirtmişlerdir.

Jankovic ve Komadel (2003), çeşitli metal değiştirilmiş yerel kil ile ve ticari asitle aktifleştirilmiş kil olan K-10 ve KSF montmorilonitlerinin katalitik etkilerini aromatik aldehytlerin asetik anhidrit ile olan tepkimesinde araştırmışlardır. Killerin yüzey asidik özelliklerini piridin tutturup IR spektrumundaki belirleyici pikler yardımıyla belirlemişler ve katyonun polarlama gücüne bağlı olan Brønsted asit merkezlerinin tepkimeye etkili olduğunu ve killerin aktifliğinin $Al^{3+}>K10\sim KSF>Zn^{2+}>Na^{+}$ sırasını izlediğini tespit etmişlerdir.

Akçay (2005), Fe^{3+} -değiştirilmiş Reşadiye bentonit yüzeyine farklı oranlarda ve farklı sıcaklıklarda piridin tutunmasını ve uzaklaşmasını IR tekniğiyle incelemiş ve Brønsted ve Lewis asit merkezlerinde tutunmuş piridin molekülüne ait teşhis piklerinin alanlarını hesaplayarak kilin yüzey asitlik özelliklerini belirlemiştir. Böylelikle Fe^{3+} -bentonitin hem Lewis hem de Brønsted asit merkezlerine sahip olduğu ifade edilmiş ve bu merkezlere bağlanma şekli için önerilerde bulunulmuştur.

Tyagi v.d. (2006), hidrotermal olarak hazırlanan asitle aktifleştirilmiş montmorilonite ilaveten ultrason ve mikrodalga yöntemleriyle de hazırlanan asitle aktifleştirilmiş montmorilonitlerin yüzey asitliğini piridin molekülü tutturarak FTIR spektroskopisi yardımıyla incelemişler ve mikrodalga ile 80 °C'de 10 dakikada, ultrason ile oda sıcaklığında 1 saatte hazırlanan asitle aktifleştirilmiş montmorillonitlerin yüzey asitliğinin klasik 80 °C'de 4 saatte hidrotermal olarak hazırlanan asitle aktifleştirilmiş killer ile aynı olduğunu tespit etmişlerdir. Reedy v.d. (2007) tarafından yapılan çalışmada bir seri katyon değiştirilmiş ve HCl ile aktifleştirilmiş montmorilonitlere

piridin tutunması IR tekniğiyle incelenerek Lewis ve Brønsted asit merkezleri tanımlanmıştır. Bu killerin süksinik asit ile izobütanolün tepkimesinde katalitik aktifliği araştırılmış ve Brønsted asit merkezlerinin reaksiyon mekanizmasına olan etkisi açıklanmıştır. Ballini v.d. (2000), tetrahidrokinollerin, dihidropirimidinlerin ve kromenlerin sulu ortamda KSF montmorilonitin varlığında çok kolaylıkla sentez edildiğini görmüşlerdir.

2.2. İşlenmiş Killer

Gerek uygun gözenek boyutları gerekse ısıya dayanıklı ürünler olması sebebiyle ilk zamanlarda petrokimyada kullanılmak üzere üretilen işli killer; smektitlerin tabakaları arasına alüminyum klorohidrol, uzun zincirli amonyum katyonları, $[\text{Si}(\text{OH})_4]$, $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{1+7}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_{3-x}]_n^{\text{nx}+}$ gibi yüksek hacimli katyonların sokularak ve yüksek sıcaklıklarda kalsine edilerek hazırlanır. En çok Keggin iyonu olarak da bilinen $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{1+7}$ katyonu kullanılır. Tabakalar arasına bu katyon yerleştirilir ve öncelikle ~ 100 °C’de su kaybı sağlanır ve sonra ~ 450 °C’de ise kalsine edilir ve tabakaların çökmesini engelleyen alümina sütunları oluşturulur. Oluşan mikrogözenekler, gözenek boyutu, sütunların yüksekliği ve sütunlar arası mesafe gibi birçok özellik değiştirilebilir. Büyük yüzey alanlarına, asidik yüzey merkezlerine, ısıl kararlılığa sahip olmalarının yanında elle tutulabilmeleri, ucuz olmaları, basit bir filtre ile ayrılabilmesi, çevre dostu olmaları, kolay ve yeniden kullanılabilirlikleri işli killerin adsorplayıcı ve heterojen katalizde katalizör olarak kullanılmasını tercih ettiren diğer önemli özellikleri olup bu maddeler bir çok araştırma grubu tarafından çalışılmaktadır.

Molina v.d. (2010), Rh içeren Al-Sütunlu kil bazlı katalizör kullanılarak 4-klorofenol hidrodeklorlama (HDC) (4-CP) kataliz özelliğini incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda Rh-Al Sütunlu killerin kataliz özelliğine bakılarak kataliz reaksiyon için optimum sıcaklığı belirlemişler.

Kurian ve Sugunan (2005), Fe ve Fe/Al-işli bentonitler ile katyon değiştirilmiş işli bentonitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini XRD, ³⁹Si ve ²⁷Al NMR ve IR teknikleriyle inceleyerek Fe ve FeAl-işli bentonitlerin temel boşluğunun 9,80 Å'den sırasıyla 19,20 ve 17,80 Å' çıktığını, yüzey alanlarının ve gözenekliliklerinin de arttığını, termal kararlılıklarının ise Fe-Al-işli-bentonit > Fe-işli-bentonit şeklinde olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca kümen parçalama reaksiyonunda işli killerin Lewis asit merkezlerinin, siklohekzanol bozunması tepkimesinde ise bazik merkezlerinin etkili olduğunu ve artan metal iyonlarıyla bu aktifliğin arttığını ortaya koymuşlardır.

ZUO v.d. (2011), Al-Sütunlanmış kil benzenin düşük oksidasyonu belirlemek için katalitik özelliğinden yararlanarak belirlemişler. Katalitik özelliği taşıyan kilin kimyasal yapısını belirlemek için de XRD, N₂ adsorpsiyon / desorpsiyon, FTIR spektroskopisi, HRTEM ve H₂-TPR teknikleri ile karakterize etmişler.

Vidal v.d. (2006), farklı OH/Al oranlarında hazırladıkları Cu ve Fe'li karışık Al-işli bentonitlerin 12,0-17,6 Å aralığında d₀₀₁ kırınımına sahip olduğunu, yüzey alanlarının % 200'den fazla artarak ham bentonitte 66 m²g⁻¹'den 202 m²g⁻¹'e çıktığını tespit etmişlerdir. Ayrıca elementel analiz ile ham kilde 4,91 olan Si/Al oranının işleme ile 3,72'ye düştüğü ve mikro gözenekliliğin de 0,1-0,8 cm³/g aralığında değişen bir artış gösterdiğini belirtmişlerdir.

Belaroui v.d. (2010), çalışmalarında kataliz olarak Fe-Sütunlu kili kullanıp oda sıcaklıkta benzen aldehitin oksidasyon reaksiyon verimliliğini araştırmışlardır. Fe-Sütunlu kilin bu reaksiyonda çok yüksek kataliz özelliğine sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Chae v.d. (2001), Al, Ti ve Zr-işli montmorilonitlerin yüzey asitliklerini NH₃ tutunmasını sıcaklık programlı desorpsiyon ve piridin tutunmasını IR tekniği ile, killerin özelliklerini ise X-ışınları toz kırınım, elementel analiz ve termal analiz metotları ile incelemişlerdir. Al-işli montmorilonitin Zr-işli ve Ti-işli montmorilonitten daha fazla mikrogözenekliliğe ve yüzey asitliğine sahip olduğunu,

fakat bu yapıların termal karalılığının zayıf olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca La, Ce ve Y ile hazırlanan karışık Al-işli montmorilonitlerin daha kararlı olduğu ve bunların yüzey asitliklerinin de Al-işli montmorilonitle hemen hemen aynı olduğu belirtilmiştir.

Herney-Ramirez v.d. (2010), Killerin birçok kullanım alanlarında özellikler kataliz özelliklerini araştırarak atık sularda, ırmak ve göllerde H₂O₂, pH, sıcaklık ve bileşiklerin konsantrasyonlarında ki değişimlerini incelemişlerdir.

Sapag ve Mendioroz (2001), alüminyum klorohidrat kullanılarak hazırlanan Al-işli montmorilonit ve OH/Al oranı 2 olan Keggin iyonu ile hazırlanan Al-işli montmorilonitlerin temel boşluklarında, yüzey alanlarında ve mikro-mezo gözenekliliklerinde farklılıklar olduğunu tespit etmişlerdir. Buna ilaveten yine bu killerden hazırlanan Fe, Co ve Rh karışık Al-işli killerin temel boşluklarının 17-19 Å, yüzey alanlarının ise 120-340 m²g⁻¹ aralığında değiştiğini gözlemişlerdir.

Bineesh v.d. (2010), Ti-PILC ve Zr-PILC sütunlanmış killerin sentezleyip X-ray, XRF, FTIR, BET, XPS, UV-vis-DRS, NH₃-TPD, TG analizleri yapmışlardır. Elde edilen sonuçta Ti-PILC ve Zr-PILC sütunlanmış killerin yüzeylerinde Brönsted and Lewis asid özelliğine sahip olduğunu göstermişlerdir ve böylece bu kil Lewis asidi gerektiren kataliz reaksiyonlarda kullanabilirliğini ispatlamışlardır. Bu killerin kataliz özelliği elemental kükürdün H₂S oksidasyonunda kullanmışlardır.

Dorado v.d. (2006), farklı pH'larda hazırlanan Cu²⁺ değiştirilmiş Fe-Al-işli bentonitlerin yapısal özelliklerini ve propenli ortamda NO_x'leri seçici katalitik indirgeme verimliliklerini araştırmışlardır. Azalan pH'larda katalitik aktifliğin azaldığı, artan pH'larda ise katalitik aktifliğin arttığı gözlenmiştir. Önerilen reaksiyon mekanizmasında başlıca asetatların ve organik nitro bileşiklerinin ara-hal ürünleri olarak oluştuğu ifade edilmiştir.

Timofeeva v.d. (2011), çalışmalarında Zr ve Al sütunlu pillarları sentezlenip X-ray, elemental analiz, FT-IR ve N₂-adsorpsiyon/desorpsiyon analiz, NMR(MAS) analizi yaparak pillarların karakterestik özelliklerini belirlemişlerdir. Daha sonra bu pillarların kataliz özelliğine araştırmışlar ve Zr,Al-PIL'ların yüksek kataliz özelliğine sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Vicente v.d. (2004), klasik metotla 500 °C'de kalsine ederek elde ettikleri Al-işli smektitleri (saponit ve montmorilonit) oda sıcaklığında Co ve Mn'ın etilendiaminli, asetatlı, asetilasetonatlı ve klorürlü bileşiklerinin çözeltileriyle karıştırarak hazırladıkları ürünlerin yüzey alanlarının işli bentonitlere nispeten oldukça düşerek 4-67 m²g⁻¹ aralığına gerilediğini, fakat bu ürünlerin tekrar 500 °C'de kalsine edilmesiyle yüzey alanlarının tekrar arttığını görmüşlerdir.

Timofeeva v.d. (2011), çalışmalarında Na kation değiştirici kil alıp üzerine Al çözeltilisiyle ekleyip yaklaşık 14 gün boyunca muamele ettikten sonra Al-sütunlu pillar elde etmişlerdir. Bu Al-sütunlu pillar kimyasal özelliklerini belirlenmesi için DRS-UV-vis, XRD, FT-IR ve N₂-adsorpsiyon/desorpsiyon analizlerini yapmışlardır. Al-sütunlu pilların katalitik özelliklerini incelemişlerdir.

Chmielarz v.d. (2003), Al ve Ti-işli montmorilonitlerle Cu²⁺ ve Co²⁺ kationlarını değişen miktarları barındıran karışık işli montmorilonitler hazırlayarak bu kationlerin amonyaklı ortamda NO'un indirgenmesine katkısını araştırmışlardır. Cu/Ti-işli montmorilonitin bu tepkime için 250-450 °C aralığındaki sıcaklıklarda en iyi aktifliğe sahip olduğunu, Co²⁺ içeren işli kationlerin ise 400 °C'nin üzerinde daha iyi aktiflik gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Li, v.d. (2011), Bu çalışmalarında bakır-iyon değişen titanyum sütunlu kilin (Cu-Ti-PILC) kataliz özelliklerini araştırmışlardır. Kataliz reaksiyon için NO'nun N₂ dönüştüğü reaksiyonu temel almışlardır. Ti/kil oranlarına kıyaslanarak kataliz verimliliğini en fazla Ti/kil=10 oranında elde edildiğini gözlemişler.

SunKau v.d. (2003), farklı oranlara sahip Cu-işli ve Zr-işli bentonitlerin metanol dönüşümündeki aktifliklerini incelemişler ve Zr-işli bentonitlerin asitlik ve gözenekliliklerinden ötürü metanolü dimetil etere ve hidrokarbon türlerine, Cu-işli bentonitin ise metanolü hidrojen gidererek metil formata dönüştürdüğünü bulmuşlardır.

Nogueira v.d. (2011), bu çalışmalarında kilinlerin kataliz özellikleri araştırmışlardır. Öncelikler kilin kimyasal yapısını belirlemek için X-ray, XRD, IR, TPR, SEM/EDS analizlerini yapmışlardır. Tolunenin oksidayonu için yüksek oranda katalizör olarak kullanıldığını belirlemişlerdir.

Tabak v.d. (2007), OH/Al oranları 1,8, 2,0 ve 2,2 olan hem ticari hem de yöresel bentonitler farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek elde edilen Al-işli bentonitlerin özelliklerini incelemişler. 400 °C'de kalsine edilmiş bentonitlerin temel boşluklarının 17,80-19,76 Å aralığında değiştiğini ve sıcaklığın 500 ve 600 °C'ye artırılması ile temel boşluğun tedricen azaldığını tespit etmişlerdir. Ayrıca bu killerin farklı katyon değiştirme kapasitelerine ve farklı kil dışı minerallerine sahip olmalarından ötürü hem termal kararlılıklarının hem de yüzey alanlarının farklılık arz ettiğini tespit etmişlerdir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Killer ve Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan bentonit Ordu ilinin Ünye ilçesinden sağlandı. Katyon değiştirilmiş killerin eldesinde $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck, % 99,9), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, % 98), $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, % 99), kullanıldı. İşlemeli bentonitlerin hazırlanmasında susuz AlCl_3 (Merck, >% 98), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck, % 99,9), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, % 98), NaOH (Merck, % 99,9), NaOH'in ayarlanmasında HCl (Merck, % 37) kullanıldı. Tutunma deneylerinde piridin (Fluka, %98) kullanıldı. Benzen(sigma-aldrich), Benzenil klörür(sigma-aldrich), sadyum sülfat(sigma-aldrich) kurutucu olarak, Dietil eter(sigma-aldrich, % 99) organik madde çözücüsü olarak, Sadyum bikarbonat(sigma-aldrich, %99) kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Kil numunelerinin x-ışınları toz kırınım desenleri $\lambda=1,54050 \text{ \AA}$ dalga boylu Cu $K\alpha/40 \text{ kV}/40 \text{ mA}$ RIGAKU 2200 difraktometresi ile alındı. Ham ve organik veya anorganik maddelerle etkileştirilmiş kil numunelerinin termik analiz eğrileri elde edilirken PRIS Diamond marka TG/DTA termik analiz cihazı kullanıldı. Numunelerin termik analiz eğrileri $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında, 5-10 mg numune Pt kroze içerisine konularak hava atmosferinde, 20-1000 ve 20-1200 $^\circ\text{C}$ aralığında sinterleşmiş $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ referansına karşı alındı. Ham ve organik veya anorganik maddelerle etkileştirilmiş kil numunelerinin ATR spektrumları KBr ile disk hazırlamadan vakum altında Bruker Vertex 80V spektrometresiyle $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedildi. Karıştırma ve tartım işlemlerinde sırasıyla Heidolph Mr Hei-Standard ısı kontrollü manyetik karıştırıcılar ve Sartotius 0.0001g duyarlıklı teraziler kullanıldı.

3.2. Metot

3.2.1. Na- -Bentonitlerin Hazırlanması

Çalışmada ilk olarak Ünye yöresi bentoniti NaCl ve çözeltisiyle muamele edilerek eş-iyonlu hale dönüştürüldü. 105 °C'de kurutulmuş, 5g Ünye bentoniti 0,1 M 100 ml NaCl çözeltisi ile oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Elde edilen süspansiyonlar süzüldü ve süzüntüye AgNO₃ damlatılarak AgCl çökeleği kalmayana kadar katı ürünler saf su ile iyice yıkandı. Ürün 105 °C'de kurutuldu, havanda öğütüldü ve diğer işlemler ve spektroskopik ölçümler için saklandı.

3.2.2. Fe-Bentonitin Hazırlanması

105 °C'de kurutulmuş Na-bentonit 0,1 M 100 ml FeNO₃.nH₂O çözeltisiyle 1 gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Süzüntüye AgNO₃ testi yapılarak ürünler iyice yıkandı ve 105 °C'de kurutuldu. Öğütülerek diğer işlemler ve spektroskopik ölçümler için saklandı.

3.2.3. Al-Sütunlama Çözeltisinin Hazırlanması

0,1 M AlCl₃.6H₂O çözeltisi üzerine 0,1 M NaOH çözeltisi OH/Al=2,2 olacak şekilde oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Çözelti yavaş karıştırma altında 40 °C'de 30 gün yaşlandırıldı.

3.2.4. Al/Cu-Sütunlama Çözeltisinin Hazırlanması

0,1 M AlCl₃.6H₂O çözeltisi ve 0,1 M Cu(NO₃)₂ çözeltileri 9/1 Al/Cu mol oranında birbiriyle karıştırıldı ve üzerine oda sıcaklığında OH/Al+Cu oranı 2,2 olacak şekilde 0,1 M NaOH çözeltisi damla damla ilave edildi ve karışım 30 gün yaşlandırıldı.

3.2.5. Al/Fe- Sütunlama Çözeltisinin Hazırlanması

0,1 M $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0,1 M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri 9/1 Al/Fe mol oranında karıştırıldı ve üzerine oda sıcaklığında OH/Al+Fe oranı 2,2 olacak şekilde 0,1 M NaOH çözeltisi damla damla ilave edildi ve karışım 40°C 'de 30 gün yaşlandırıldı.

3.2.6. Al-Sütunlanmış Bentonitin Hazırlanması

Kurutulmuş ve elenmiş Ca-bentonit eş-kilinin % 2'lik süspansiyonuna Al-sütunlama çözeltisi 1/9 gkil/mmolAl oranında eklendi. İşleme çözeltisi kil süspansiyonuna damla damla 60°C 'de geri soğutucu altında ilave edilerek karışım 4 gün karıştırıldı. Ardından süspansiyon süzüldü ve süzüntünün iletkenliği $10\ \mu\text{S}$ 'den daha az oluna kadar katı ürün saf su ile yıkandıktan sonra 80°C 'de kurutuldu. Kurutulan numune 400°C 'de 4 saat kalsine edilerek Al- sütunlama bentonit numuneleri elde edildi.

3.2.7. Al/Cu-Sütunlanmış Bentonitin Hazırlanması

% 2'lik Ca-bentonit eş-kilinin süspansiyonuna Al-Cu- sütunlama çözeltisi 1/9 gkil/mmol (Al+Cu) oranında eklendi. Sütunlama çözeltisi kil süspansiyonuna damla damla 60°C 'de geri soğutucu altında ilave edilerek karışım 4 gün karıştırıldı. Ardından süspansiyon süzüldü ve süzüntünün iletkenliği $10\ \mu\text{S}$ 'in altına düşene kadar katı ürün saf su ile yıkandı ve 80°C 'de kurutuldu. Kurutulan numune 400°C 'de 4 saat kalsine edilerek Al-Cu-işli bentonit numuneleri elde edildi.

3.2.8. Al/Fe- Sütunlanmış Bentonitin Hazırlanması

% 2'lik Ca-bentonit eş-kilinin süspansiyonuna Al-Fe- sütunlama çözeltisi 1/9 gkil/mmol (Al+Fe) oranında eklendi. Sütunlama çözeltisi kil süspansiyonuna damla damla 60°C 'de geri soğutucu altında ilave edilerek karışım 4 gün karıştırıldı.

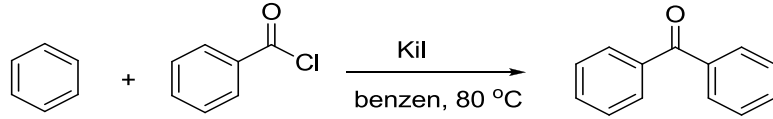
Ardından süspansiyon süzüldü ve süzüntünün iletkenliği 10 μS 'den daha az olana kadar katı ürün saf su ile yıkandı ve sonra 80 °C'de kurutuldu. Kurutulan numune 400 °C'de 4 saat kalsine edilerek Al-Fe-sütunlanmış bentonit numuneleri elde edildi.

3.2.9. Piridin Tutunması

0,01 g ham, kation değiştirilmiş ve sütunlanmış bentonit numuneleri üzerine 5 ml piridin ilave edildi. Numuneler basınçlı kaptta 120 °C'de 4 saat piridin buharına maruz bırakılarak piridin tutunması gerçekleştirildi. Bu numuneler aynı sıcaklıkta 1 saat daha kurutularak zayıf tutunmuş piridinler yüzeyden uzaklaştırıldı.

3.2.10. Kation Değiştirilmiş ve Sütunlanmış Bentonitlerin Friedel Crafts Alçillenme Reaksiyonu

Friedel Crafts reaksiyon mekanizması temel alarak oluşturduğumuz reaksiyonda; 0,5 gram kation değiştirilmiş ve sütunlanmış bentonitlerden alınıp üzerine aşırı miktarda benzen (yaklaşık 10 ml) eklendi. Sonra bu karışımın üzerine 8 mmol benzil klorür eklendi. Geri soğutucu altında yaklaşık 80 °C'lıkta 12 saat karıştırıldı. Sonra oluşan çözelti önce ekstrasyon yapıldı. Daha sonra da kurutucu yardımıyla safsızlıklar giderildi.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Ham Bentonitin Kimyasal Analiz Sonuçları

Ham Ünye bentonitinin kimyasal analiz sonuçları Tablo 4.1.'de verilmiştir. SiO₂ miktarının yüksek çıkması tetrahedral tabakalarda çoğunlukla Si atomunun yer aldığını ve tetrahedral yer değiştirmenin çok fazla olmadığını gösterirken, Al₂O₃, Fe₂O₃ ve MgO miktarları ise oktahedral tabakada çoğunlukla Al merkez atomlarının ve az miktarda Fe ve Mg atomlarının da yer aldığını göstermektedir. MgO miktarının Fe₂O₃ miktarından dikkate değer ölçüde fazla çıkması oktahedral tabakada Fe atomlarından daha çok miktarda Mg atomlarının bulunduğunu belirtmektedir. Buna ilaveten diğer SrO, ZrO ve TiO₂ miktarları toplamıda yaklaşık %0,19'dur.

Tablo 4.1. Ham Ünye bentonitinin kimyasal analiz verileri

(%)SiO ₂	(%)Al ₂ O ₃	(%)Fe ₂ O ₃	(%)CaO	(%)MgO	(%)Na ₂ O	(%)K ₂ O	(%)CO ₂
69,00	12,90	0,93	1,25	2,40	0,25	0,28	12,80

4.2. Ham Bentonitin X-ışını Verilerinin Değerlendirilmesi

Ham Ünye bentonitin x-ışını deseni Şekil 4.1.'de ve verileri Tablo 4.2'de gösterilmiştir. 5,59, 19,75, 35,05 ve 61,83(2θ) değerlerinde ana montmorilonit bileşeninden kaynaklanan ve 15,80, 4,49, 2,55 ve 1,50 Å'lük uzaklığa sahip ve sırasıyla d₀₀₁, d₀₂₀₋₁₁₀, d₁₃₀₋₂₀₀ ve d₀₆₀ kırınımlarına karşılık gelen pikler gözlenmiştir. Bunlara ilaveten 21,65 ve 28,11(2θ) açılarında ve 4,10 ve 3,17 Å'de sırasıyla kristobalit ve felspar kil dışı bileşenlerine ait pikler gözlenmiştir. Ayrıca 9,85(2θ) açısında smektit kilinden kaynaklanan pik 8,97 Å değerindedir ve bu uzaklık smektit minerallerinin oktahedral ve tetrahedral tabaka toplam uzunluğuna eşittir.. Tabakalar

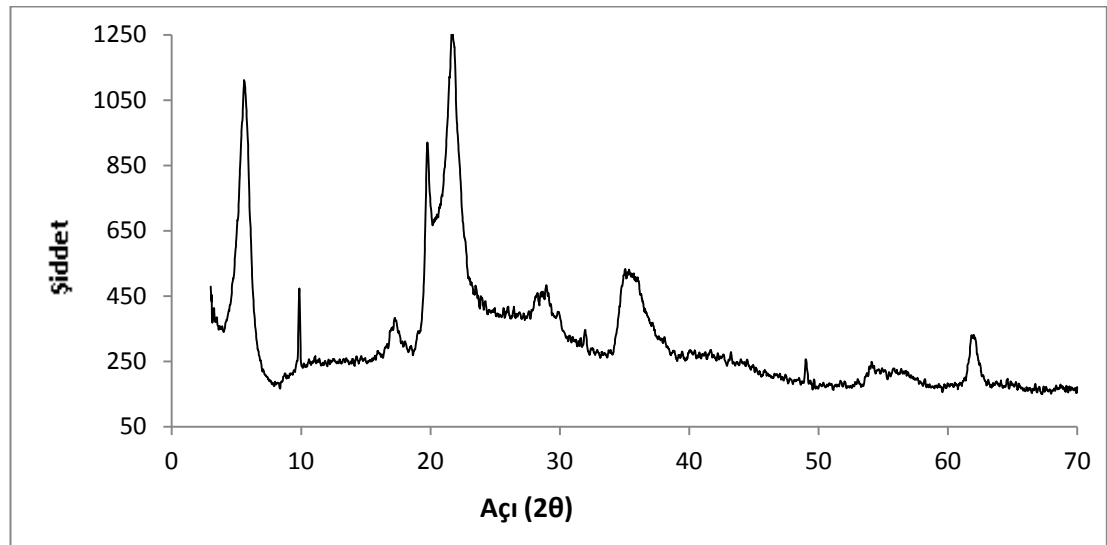
arasında Ca^{2+} katyonlarının varlığından dolayı, bentonitin d_{001} uzaklığı 15,80 Å değerindedir (Çağlar, B., 2008). Çünkü bentonitin elementel analizinden sodyumun çok az miktarda olduğu tespit edilmiştir. Bu verilere göre bentonitin çok fazla miktarda montmorilonit, buna mukabil az miktarda kristobalit ve feldspar kil dışı bileşenleri barındırdığı sonucuna varılabilir.

Smektitlerin d_{060} kırınım piki killerin türü hakkında bilgi vermesi açısından önemli bir piktir. Alüminyumca çok zengin dioktahedral 2:1 killeri için (montmorilonit, beydelit, Al-zengin mika v.s.) 060 kırınım piki 1,499-1,505 Å aralığındadır. Demirce zengin dioktahedral 2:1 kil mineralleri (nontronit, Fe-ilit v.s.) için 060 kırınım piki 1,51-1,52 Å aralığındadır. Trioktahedral magnezyumca zengin klorit için 060 kırınım piki 1,549 Å'de, trioktahedral demirce zengin klorit ve berterin için ise 1,55-1,56 Å aralığında yer alır (Srodon v.d., 2001).

Asıl Ünye bentonit kilinde bu pik 1,50 Å'de olup, bu değer kilin içerisindeki montmorilonitin alüminyumca zengin dioktahedral montmorilonit olduğunu göstermektedir. Ayrıca ATR spektrumunda da 915 cm^{-1} 'de gelen Al-Al-OH eğilme titreşiminden kaynaklanan şiddetli pikler bentonitin ana bileşeninin alüminyumca zengin (oktahedral merkezlerde Al miktarı fazla) montmorilonit olduğu görüşünü desteklemektedir. Sonuç olarak asıl Ünye bentonitinin oktahedral merkezlerinin 2/3'ünden fazlası Al tarafından doldurulmuş dioktahedral montmorilonit olup, Mg atomu Fe atomundan çok fazla oranda oktahedral yer değiştirmeye maruz kalmaktadır ve kristobalit ve feldspar kil dışı bileşenlerini barındırmaktadır (Chiper ve Bish, 2001).

Tablo 4.2. Ünye bentonitin x-ışını toz kırınım verileri

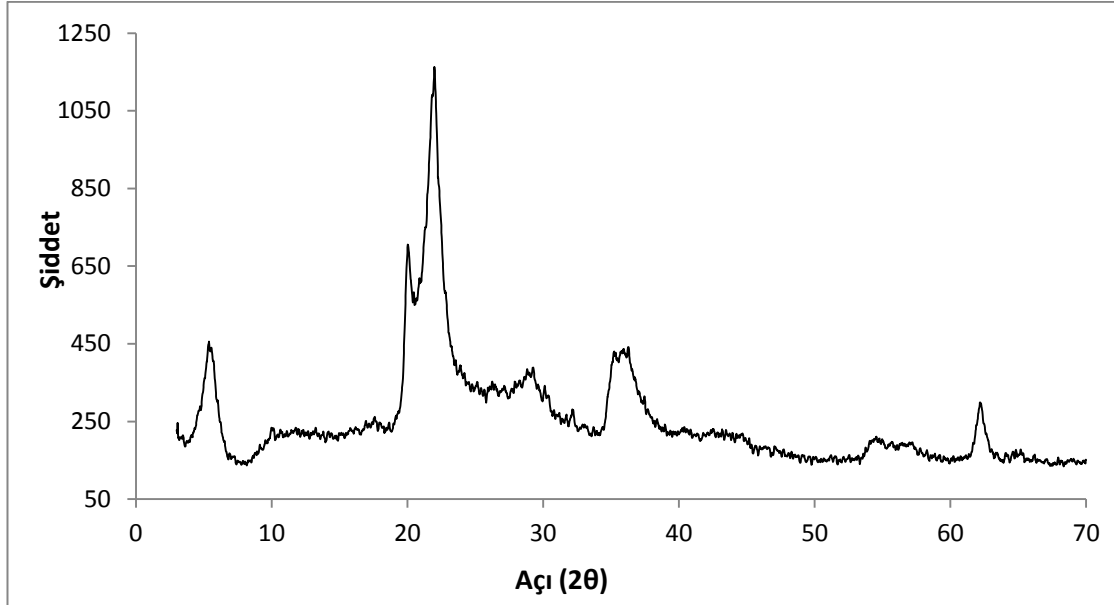
Kırınım	2 θ	d (Å)
001	5,59	15,80
Smektit	9,85	8,97
020-110	19,75	4,49
Kristobalit	21,65	4,10
Feldspar	28,11	3,17
130-200	35,05	2,55
060-033	61,83	1,50

**Şekil 4.1.** Ham Ünye bentonitin x-ışını

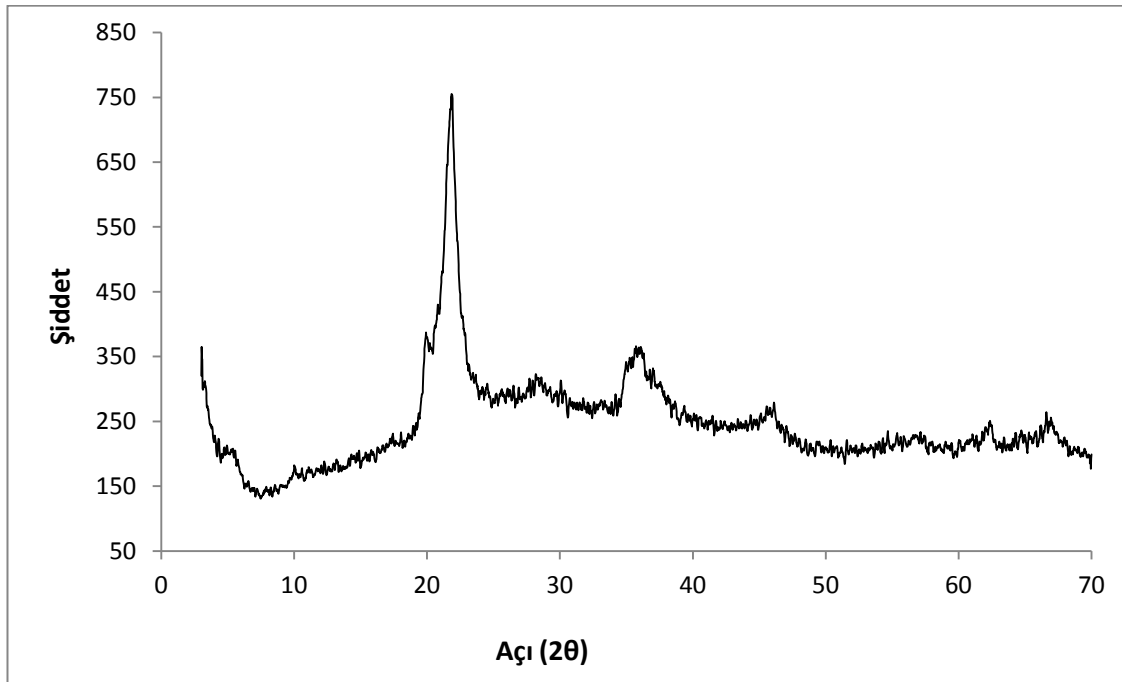
4.3. Katyon Değiştirilmiş ve Sütunlanmış Bentonitlerin X-ışını Verilerinin Değerlendirilmesi

Na-bentonitin x-ışını kırınım deseni Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Tabakalar arasında Na^+ katyonunun girmesiyle asıl Ünye bentonitte 5,59(2 θ)’da gelen 15,80 Å’deki d_{001} piki 5,37(2 θ)’ya kayarken d_{001} uzaklığı 16,44 Å’e değerine yükselmiştir. Fe^{3+} -

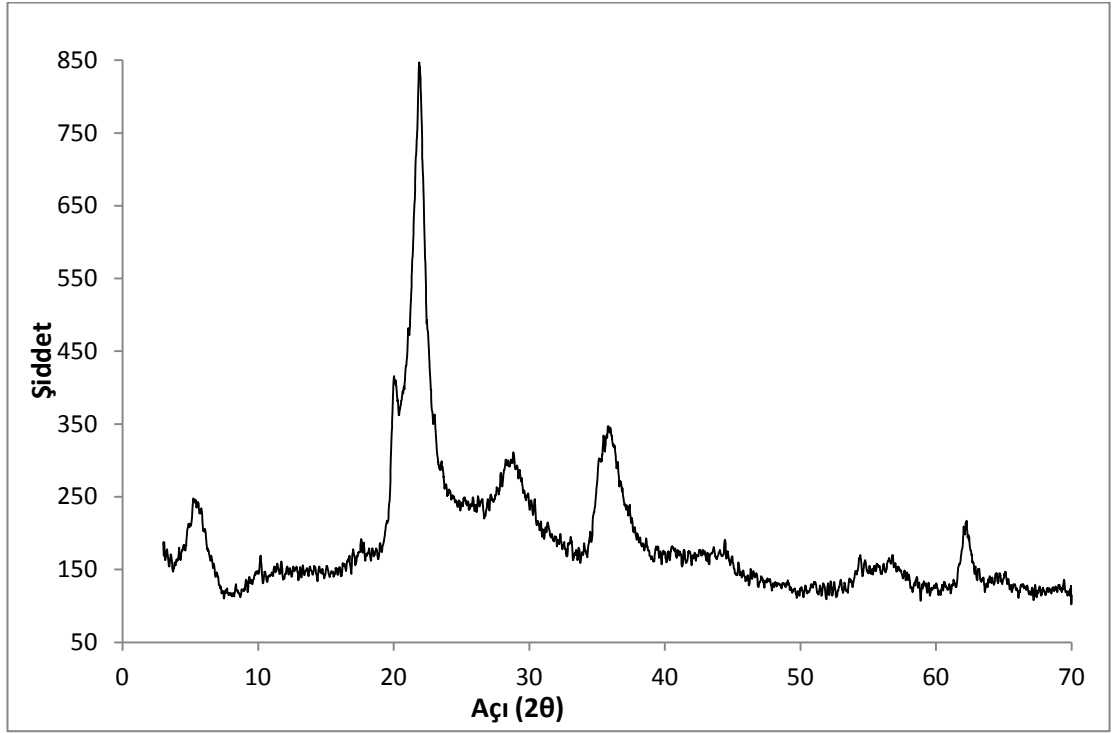
bentonitin x-ışını toz kırınım spektrumu Şekil 4.3.'de verilmiştir. Fe^{3+} katyonlarının tabakalar arasına dâhil olması tabakalar arası mesafeyi daraltarak $6,62(2\theta)$ açısında $13,10 \text{ \AA}$ d uzaklığına sahip bir pikin doğmasına yol açmıştır.



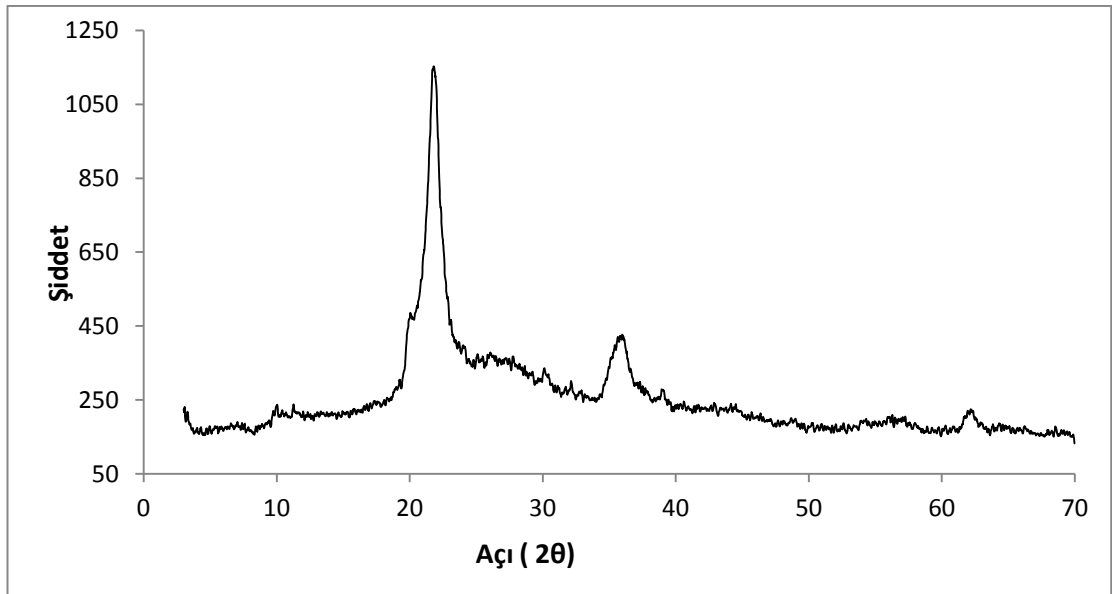
Şekil 4.2. Na-bentonitin x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.3. Fe-sütunlanmış bentonitin x-ışını kırınım deseni

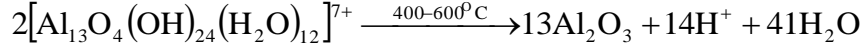


Şekil 4.4. Al-sütunlanmış bentonitin x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.5. Cu-sütunlanmış bentonitin x-ışını kırınım deseni

Sütunlanmış bentonit numunelerinde genel olarak x-ışını verileri sayesinde sütunlu killerin oluşup oluşmadığı, işlemenin ne kadar verimli olduğu hakkında bilgi edinilebilir. İşleme esnasında önce uygun pH ve OH/Metal oranına ve diğer değişkenlere bağlı olarak oluşturulan büyük boyutlu anorganik polimerik oksihidroksi katyonu (metal Al ise Keggin iyonu = $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ katyon değiştirilmesi sağlanarak kil tabakaları arasına sokulur ve daha sonra yüksek sıcaklık (400-600 °C) aralığında termal etki ile su ve hidroksil giderilerek kil tabakalarında destek tutucu olan oksit/hidroksit sütunları oluşturulur. Bu ürünler gözenek boşlukları zeolitlere benzer, sıcaklığa dayanıklı maddelerdir. Temel boşluklar, sütunların kimyasal bileşimleri, gözenek boyutları ve yüzey alanları bu sütunlu killeri tanımlayan en önemli ayırt edici özelliklerdir. İlk olarak petrol kimyasında ısıya dayanıklı ürünler elde edilmesi amacıyla üretilen sütunlu killer gerek gözenek boyutları ve yüksek yüzey alanları, gerekse barındırdıkları asit merkezleri sebebiyle katalizör ve adsorplayıcı olarak çeşitli alanlarda yaygın biçimde kullanılmaktadır (Tanabe ve Hölderich, 1999, Varma, 2002).

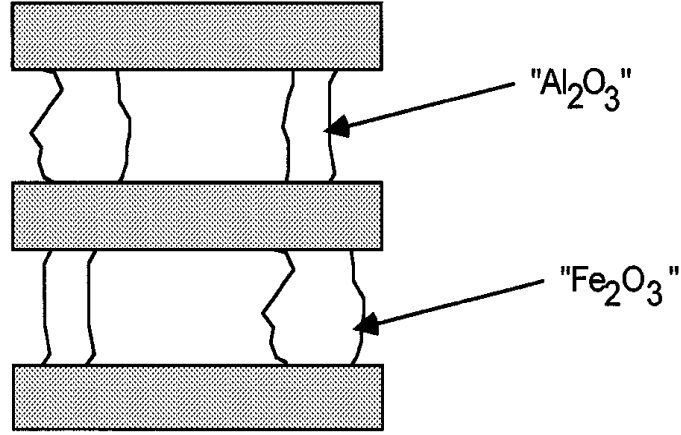


400 °C'ye ısıtılan asıl Ünye bentonit numunesinin d_{001} piki bu sıcaklıkta tamamen kaybolmaktadır (Eren, 2007; Çağlar, 2008). Bu olay yüksek sıcaklıkta z eksenini boyunca kil tabakalarının dizilişini koruyamaması, çökmesi ve dağılması ile açıklanır. Yüksek sıcaklıklarda tabakalı yapılarını koruyamamaları killerin bilinen bir özelliği olup bu zaafiyeti gidermek üzere ısıya dayanıklı sütunlu killerin geliştirilmesine yönelik çalışmalara gidilmektedir. Çeşitli sütunlu killerin x-ışını toz kırınım desenleri Şekil 4.2., 4.3., 4.4. ve 4.5.'de, temel kırınım açıları ve uzaklıkları ise Tablo 4.2.'de gösterilmiştir. 400 °C'ye ısıtılmayla ham bentonit tabakalarının çökmesine rağmen, sütunlu bentonitlerde bunun olmaması ve 18,59-16,95 Å aralığında değişen boşlukların oluşması sütunlama olayının başarıyla gerçekleştiğini ispatlamaktadır. Sütunlu killerin x-ışınları toz kırınım ana pikleri genelde keskin bir

görünüm arz etmeyen yayvan bir yapıdadır. Bu durum sütunlu killerin yarı kristal yapıda olduğunu, uzun aralıklı sütunların oluştuğunu ve sütunlamanın kenarlardan içe doğru yayıldığını göstermektedir (Şekil 4.6).

Tablo 4.3. Çeşitli işli bentonitlerin temel kırınım uzaklıkları

Numune	Açı (2θ)	$d_{001}(\text{Å})$
Ham bentonit	5,59	15,80
Na-bentonit	5,37	16,44
Al-sütunlu-bentonit	5,21	16,95
Al-Cu-sütunlu-bentonit	4,95	17,84
Al-Fe-sütunlu-bentonit	4,75	18,59



Şekil 4.6. Karışık metal işli bentonitin temsili gösterimi

4.4. Ham, Katyon Değiştirilmiş ve Sütunlanmış Bentonitlerin IR Verilerinin Değerlendirilmesi

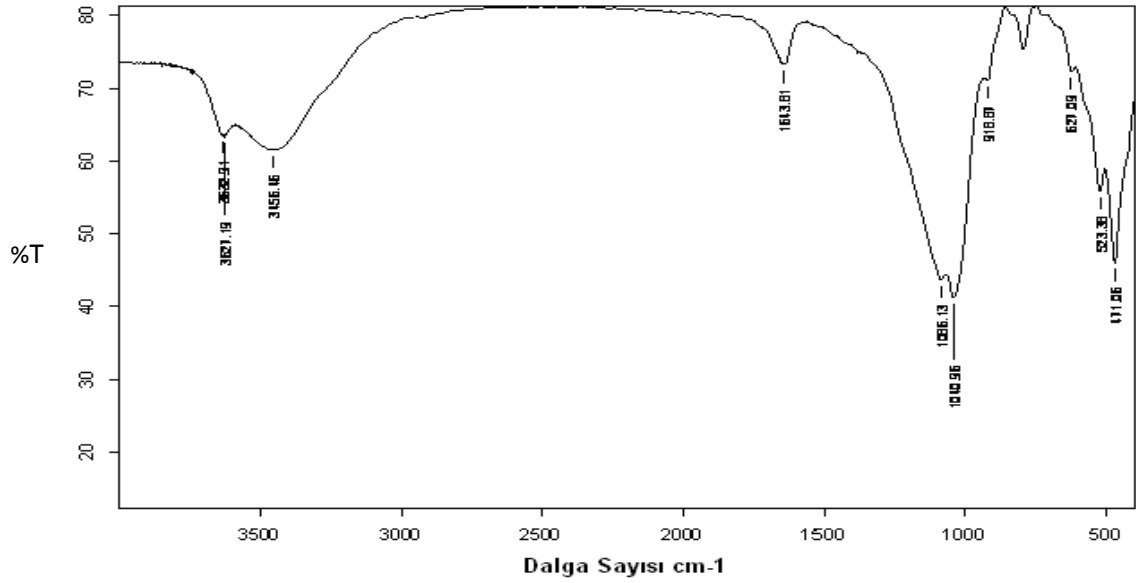
4.4.1. Ham Bentonitin IR Verilerinin Değerlendirilmesi

Ham Ünye bentonit numunesinin IR spektrumu Şekil 4.7.'de, karşılık gelen titreşim pikleri ve dalgasayıları da Tablo 4.3'de gösterilmiştir. 3700-3200 cm^{-1} aralığında kil yapısına ait OH gerilme pikleri, 1300-440 cm^{-1} aralığında ise Si-O gerilme pikleri ve OH eğilme pikleri yer almaktadır (Madejova v.d., 1998a, Madejova, 2003). 3632 ve

3627 cm^{-1} 'de gelen pikler OH gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. H-bağlı suyun OH gerilmesi 3400 cm^{-1} 'de geniş ve yayvan pik olarak gözlenmiştir. Bentonitte bulunan kuartz, dolomit kil dışı bileşenlerinden kaynaklanan pikler 1730, 1643 cm^{-1} 'deki pik suyun OH biçim bozulması, 1086 cm^{-1} 'deki pik ise kristobalitin Si-O-Si geriliminin pikidir. Tetrahedral tabakanın Si-O-Si gerilme piki ve Al-O-Si gerilme pikleri de sırasıyla 1041 ve 523 cm^{-1} 'de şiddetli olarak gözlenmiştir. Ayrıca oktahedral tabakanın OH eğilme pikleri 918, 885 ve 842 cm^{-1} 'dedir. Oktahedral yer değiştirmenin göstergesi olan AlAlOH ve AlMgOH eğilme pikleri sırasıyla 915 ve 840 cm^{-1} 'de belirgin haldeyken, AlFeOH eğilme piki ise 885 cm^{-1} 'de omuz şeklindedir. Ham bentonitin bu pikleri esas alındığında oktahedral tabaka merkezlerine ağırlıklı olarak alüminyum atomlarının yerleştiği, bunun yanında magnezyum atomlarının da dikkate değer miktarda, demir atomlarının ise cüz'i miktarda bulunduğu görülmektedir. Hem x-ışını kırınım desenleri hem de IR spektrumları ham bentonit numunesinin alüminyumca zengin dioktahedral montmorilonit ana bileşeninden ibaret olduğunu ortaya koymaktadır.

Tablo 4.4. Ham Ünye bentonitin IR titreşim pikleri

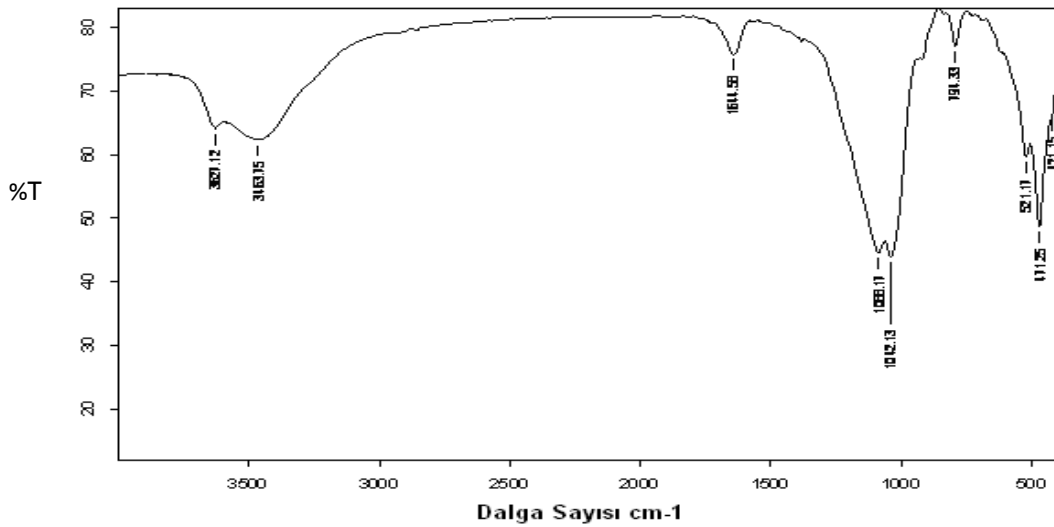
Dalga sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3632	Yapısal OH gerilmesi (AlAlOH)
3627	Yapısal OH gerilmesi (AlMgOH)
3456	H-bağlı suyun OH gerilmesi
1643	Suyun OH biçim-bozulması
1086	Kristobalitin Si-O-Si gerilmesi
1041	Si-O-Si gerilmesi
919	AlAlOH biçim-bozulması
885	Al FeOH biçim-bozulması
840	Al MgOH biçim-bozulması
794	Silika Si-O gerilmesi
627	Si-O gerilmesi ve kristobalitin Si-O
523	Al-O-Si biçim-bozulması
471	Si-O-Si biçim-bozulması



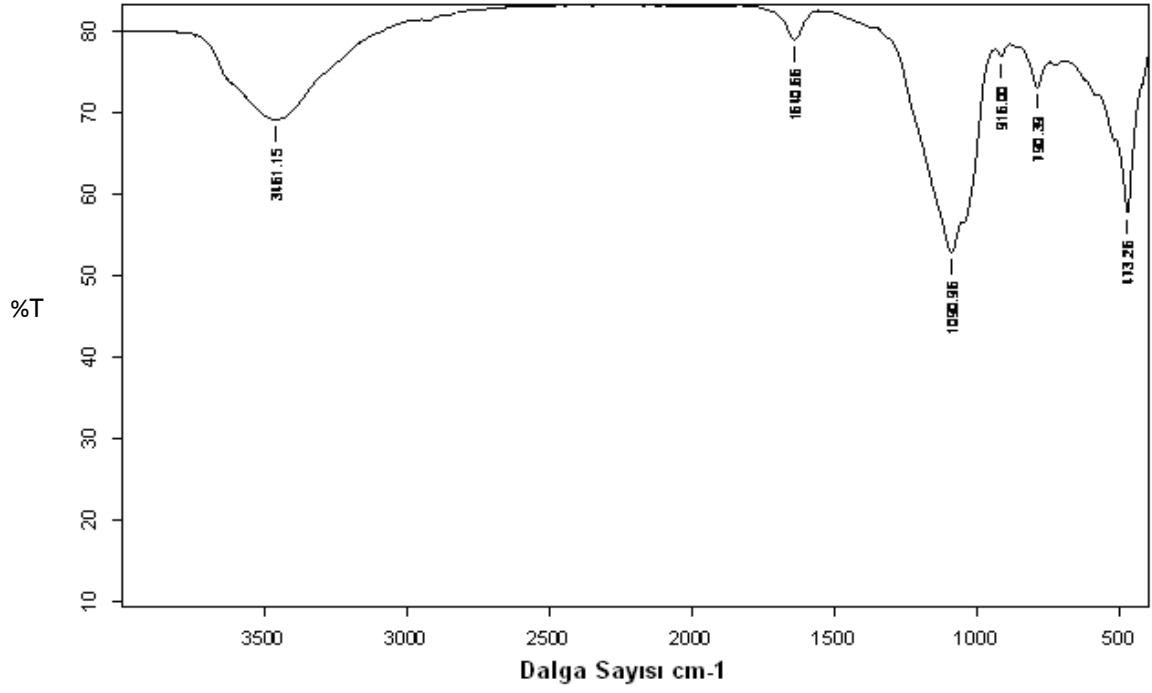
Şekil 4.7. Ham Ünye bentonit numunesinin IR spektrumu

4.4.2. Katyon Değiştirilmiş ve Sütunlanmış Bentonitlerin IR Verilerinin Değerlendirilmesi

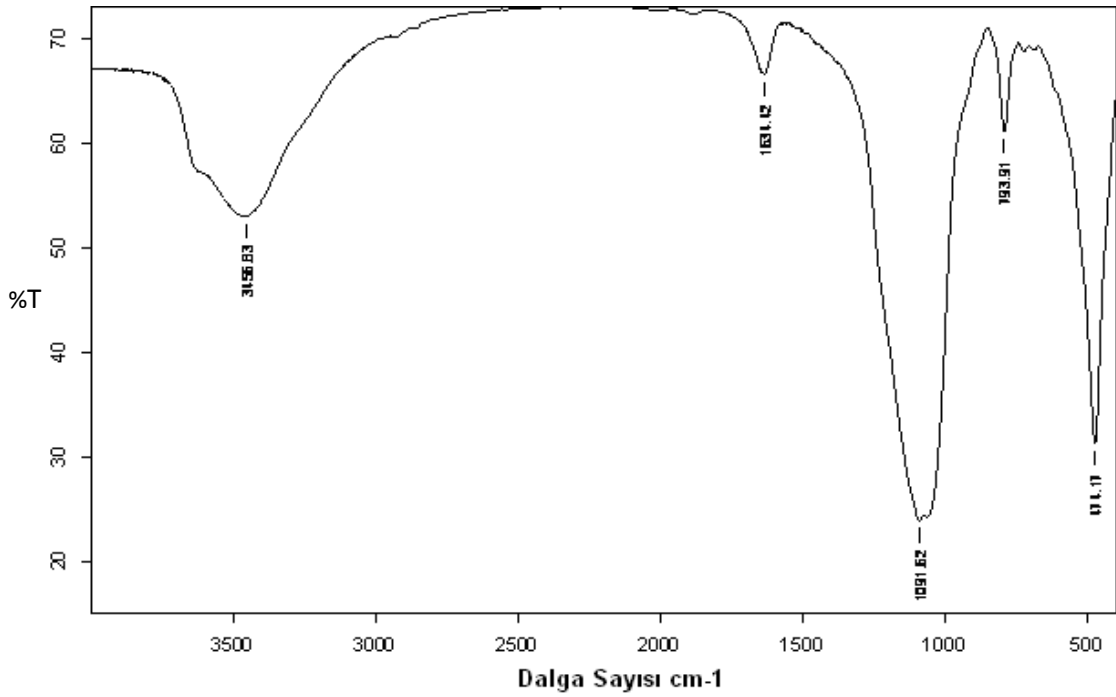
Katyon değiştirilmiş bentonit numunelerin IR spektrumları Şekil 4.8, 4.9. ve 4.10.'da gösterilmiştir. Genel olarak bentonitin iç tabaka boşluğunda yer alan katyonların bir başka katyon ile yer değiştirmesi, kilin IR spektrumlarında bariz değişiklikler yapmamaktadır.



Şekil 4.8. Na-bentonit numunesinin IR spektrumu



Şekil 4.9. Fe-sütunlanmış bentonit numunesinin IR spektrumu



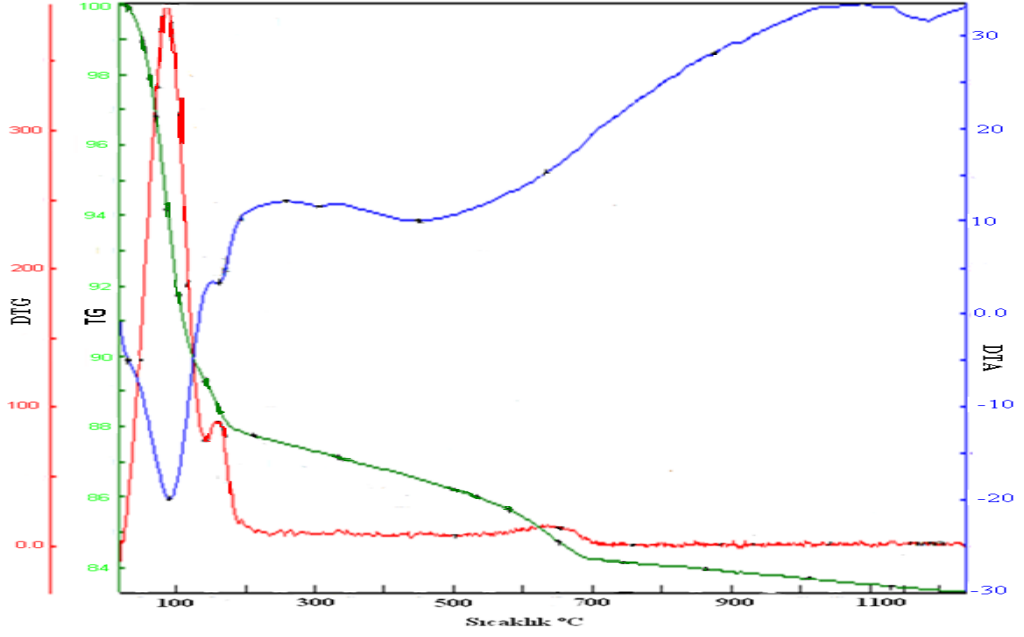
Şekil 4.10. Cu-sütunlanmış bentonit numunesinin IR spektrumu

4.5. Ham Bentonitin Termik Analiz Verilerinin Değerlendirilmesi

Kil minerallerinin termik analiz eğrilerinde genelde düşük sıcaklıklarda su kaybı, onu izleyen yüksek sıcaklıklarda hidroksil kaybı ve sonra da faz dönüşüm olayları olmaktadır. Buna ilaveten kilde bulunan kil dışı bileşenler ve safsızlıklar da termik bozunmaya uğrayabilirler. Ünye bentonitinin termik analiz verileri Şekil 4.11. ve Tablo 4.4’de gösterilmiştir. Bentonitin TG eğrisinde 31-212 °C aralığında toplam % 12,14’lük kütle azalmasına karşılık gelen iki adet su kaybı basamağı yer almaktadır. TG eğrisinde 31-142 °C aralığında % 10,61’lik kütle azalması ile gözlenen ve tutunmuş suyun uzaklaştırılmasından kaynaklanan ilk basamak, DTA eğrisinde 90 °C maksimumlu endotermik bir pik vermektedir. Tabakalar arasındaki katyonlara bağlı suların uzaklaştırılmasından kaynaklanan ve TG eğrisinde 142-212 °C aralığında % 1,53’lük kütle azalması gösteren ikinci basamağa ise DTA eğrisinde 163 °C maksimumlu endotermik bir pik karşılık gelmiştir. TG eğrisinde 212-744 °C aralığında gözlenen % 4,30’luk kütle azalması DTA eğrisinde 633 °C’de endotermik pike tekabül etmiştir. Bu endotermik pikler düzensiz yapıdaki smektitlerden hidroksil kaybindan kaynaklanır. Smektit tabakalarının yapısındaki demir miktarı artıca bu hidroksil kaybı pikleri daha düşük sıcaklıklara kaymaktadır (Hassan ve Abdel-Khalek, 1998).

Tablo 4.5. Ham Ünye bentonitin termik analiz verileri

Sıcaklık aralığı(°C)	Kütle kaybı(%)	DTA _{mak.} (°C)	Karşılık gelen olay
25-129	8,09	99 (endo)	Adsorbe su uzaklaşır
129-220	3,12	166 (endo)	Katyona bağlı su uzaklaşır
300-720	4,30	509 (endo) 658 (endo)	Hidroksil kaybı (yapısal hidroksil ve su uzaklaşır)
	0,00	910 (ekzo)	Faz dönüşümü olur



Şekil.4.11. Ham Ünye bentonitin Termik Analizi

4.5.1. Katyon Değiştirilmiş ve Sütunlanmış Bentonitlerin Termik Analiz Verilerinin Değerlendirilmesi

Na⁺-bentonitin termik analiz verileri Şekil 4.12 ve Tablo 4.5.'de gösterilmiştir. Su kaybı TG eğrisinde 37-185 °C aralığında % 8,10'luk kütle azalmasıyla, DTA'da 91 °C maksimumlu endotermik pik olarak gözlenmiştir. Ham bentonitte iki basamakta gerçekleşen su kaybı, Na⁺-bentonitte tek basamaklıdır. TG eğrisinde 185-710 °C aralığında % 2,90'lik bozunma basamağı bentonitin hidroksil kaybına karşılık gelir ve DTA'da 453-554 °C'de arasında yayvan şekilde endotermik pik verir.

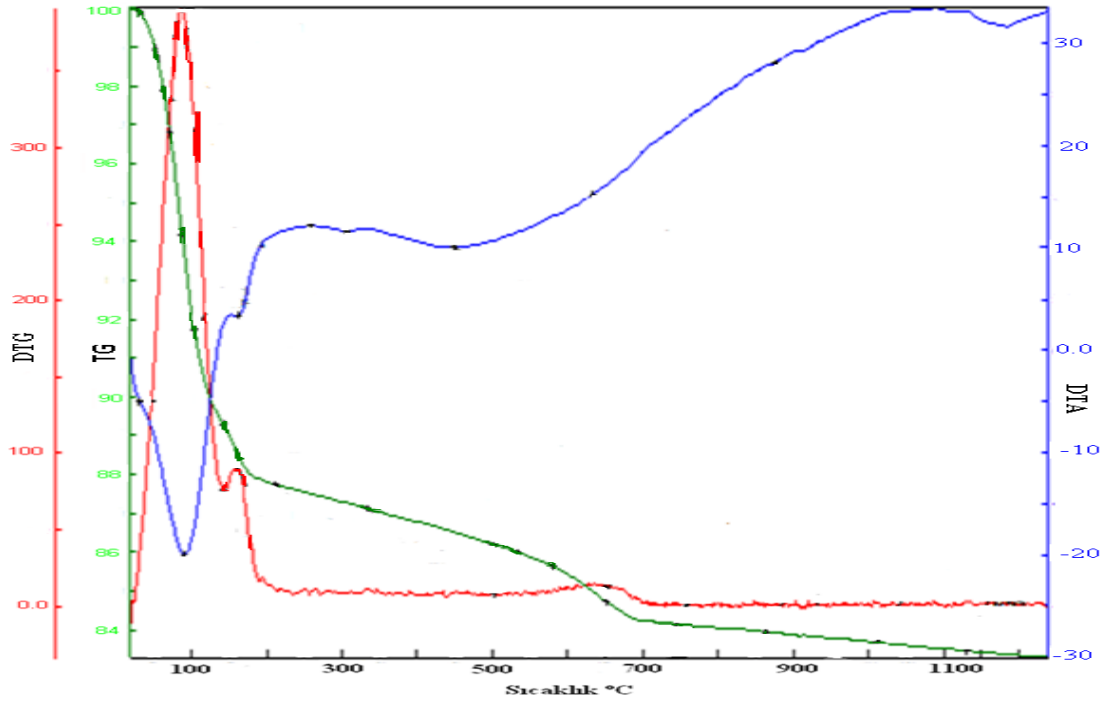
Fe-bentonitin termik analiz verileri incelendiğinde (Şekil 4.13 ve Tablo 4.5.) TG eğrisinde 36-245 °C aralığında su kaybindan kaynaklanan % 9,80'lik bir kütle azalması gözlenmiştir. DTA eğrisinde bu su kaybı 74°C maksimumlu pik vermiştir. Fe²⁺-bentonitte hidroksil giderilme basamağı daha düşük sıcaklıklarda başlamakta ve 245-531 ve 531-724 °C aralığında toplam % 6,74'lük bir kütle kaybı ile gerçekleşmektedir. Bu hidroksil kaybını DTA'da 417, 547 °C'de olmak üzere 2 adet endotermik pik temsil edilmektedir.

Fe-sütunlanmış bentonitin termik analiz verileri Şekil 4.14 ve Tablo 4.5.'da gösterilmiştir. Su kaybı TG eğrisinde 34-200 °C aralığında % 10,00'lük kütle azalmasıyla, DTA'da 77 °C maksimumlu endotermik pik olarak gözlenmiştir. Ham bentonitte iki basamakta gerçekleşen su kaybı, Fe sütunlanmış bentonitte tek basamaklıdır. TG eğrisinde 200-731 °C aralığında % 3,59'lik bozunma basamağı bentonitin hidroksil kaybına karşılık gelir. DTA'da 446 °C'de endotermik pik verir.

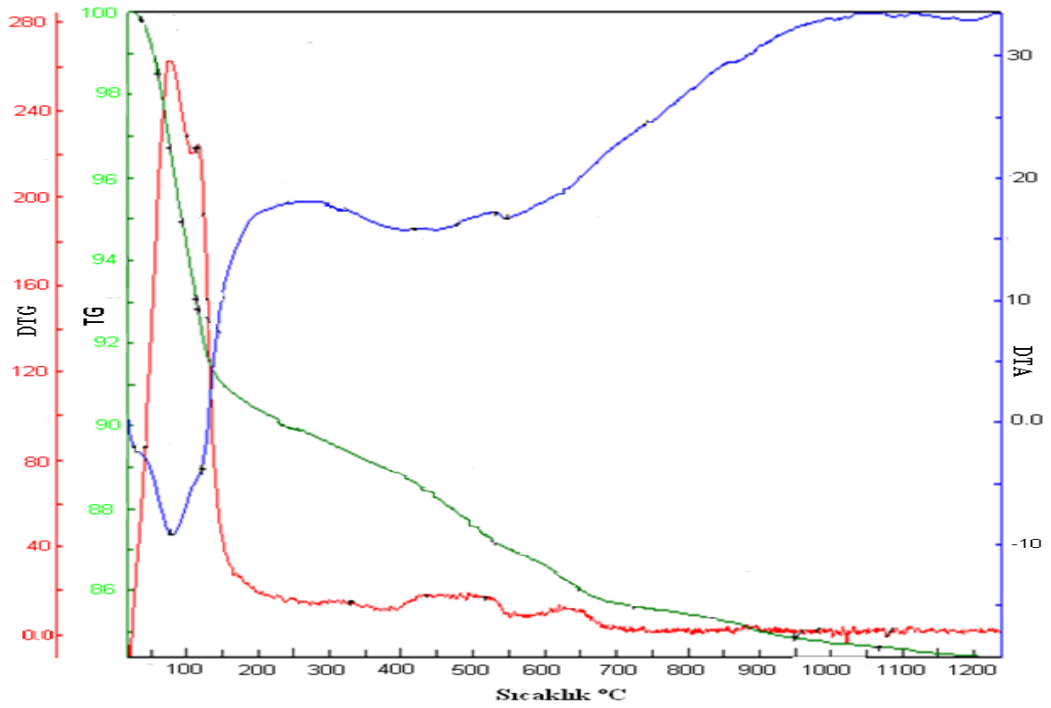
Al sütunlanmış bentonitin TG eğrisinde 1-259 °C % 8,10'lük su kaybı gözlenmiştir (Şekil 4.14. ve Tablo 4.5). TG eğrisinde 259-723 °C aralığında % 3,20'lik bozunma basamağı Al sütunlanmış bentonitin hidroksil kaybına karşılık gelir ve DTA'da 468-656°C'de arasında yayvan şekilde endotermik pik verir.

Tablo 4.6. Katyon değiştirilmiş ve Sütunlanmış bentonitlerin termik analiz verileri

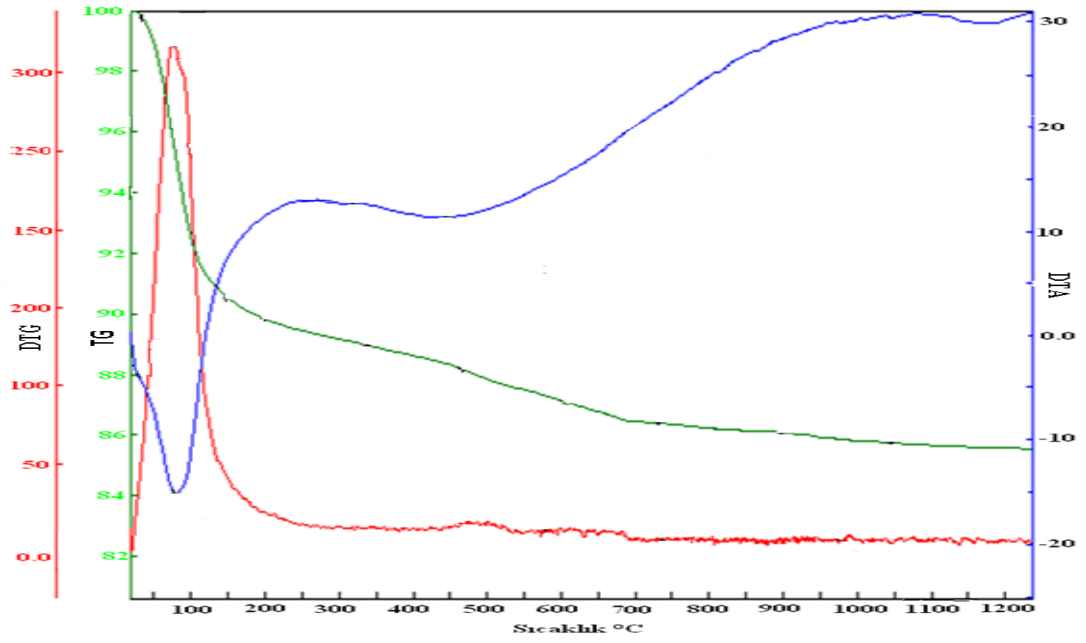
Madde	SıcaklıkAralı (°C)	KütleKaybı (%)	DTA _{mak.} (endo)	DTG _{mak.} (endo)
Bentonit	31-142	10,54	90	87
	142-212	1,53	163	163
	212-744	3,58	449-633	651
Al-Sütunlanmış bentonit	1-259	8,10	91	91
	259-723	3,20	468-656	656
Na-Bentonit	37-185	8,10	96	96
	185-710	2,90	453-554	652
Fe-Bentonit	36-245	9,80	77	77
	245-531	3,94	417	455
	531-724	2,80	547-743	627
Fe-Sütunlanmış Bentonit	34-200	10,00	77	77
	200-731	3,59	446	468



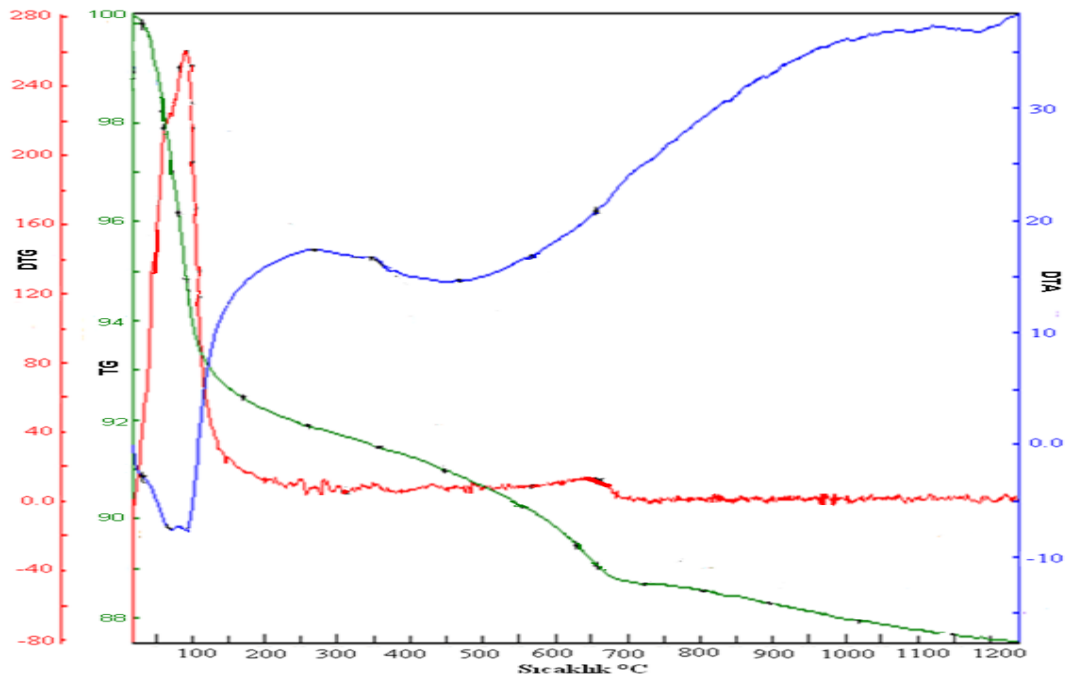
Şekil.4.12. Na- bentonitin Termik Analizi



Şekil.4.13. Fe- bentonitin Termik Analizi



Şekil.4.14. Fe-sütunlanmış bentonitin Termik Analizi



Şekil.4.15. Al-sütunlanmış bentonitin Termik Analizi

4.6. Çeşitli Bentonitlerin Yüzey Özelliklerinin Piridin Tutunması İle İncelenmesi

4.6.1. Piridin tutunmuş katyon değiştirilmiş ve sütunlanmış bentonitlerin IR spektrumlarının değerlendirilmesi

Na-bentonit, Fe-bentonit, Fe-sütunlanmış bentonit, Cu-sütunlanmış bentonit ve Al-sütunlanmış bentonit numunelerine piridin tutunmasının ardından 1700-1350 cm^{-1} aralığında kaydedilen IR spektrumları Şekil 4.16-20'de gösterilmiştir.

Şekil 4.16'da gösterilen piridin tutunmuş Na^+ -bentonitin IR spektrumunda 1639, 1598, 1492 ve 1443 cm^{-1} 'de pikler gözlenmiştir. 1598 ve 1443 cm^{-1} 'deki pikler H-bağlı piridine ait iken, 1550 cm^{-1} 'deki pikin yok denecek kadar zayıf şiddette oluşu ve 1639 cm^{-1} 'deki pikin varlığı, 1492 cm^{-1} 'deki pikin Lewis merkezlerine koordine olmuş piridin ve H-bağlı piridin türlerinden kaynaklandığını göstermektedir. Brønsted asit merkezlerinin varlığını gösteren 1550 cm^{-1} 'deki pikin şiddeti temel alındığında, Na^+ -bentonitte Brønsted merkezlerinin çok az sayıda olduğu sonucuna varılabilir. Alkali ve toprak alkali metal değiştirilmiş bentonit numunelerinde katyonların koordine suyu kutuplama etkisi hesaba katıldığında Brønsted merkezlerine rastlanmaması veya bu merkezlerin yok denecek kadar az sayıda olması beklenen bir durumdur (Jankovich ve Komadel, 2003).

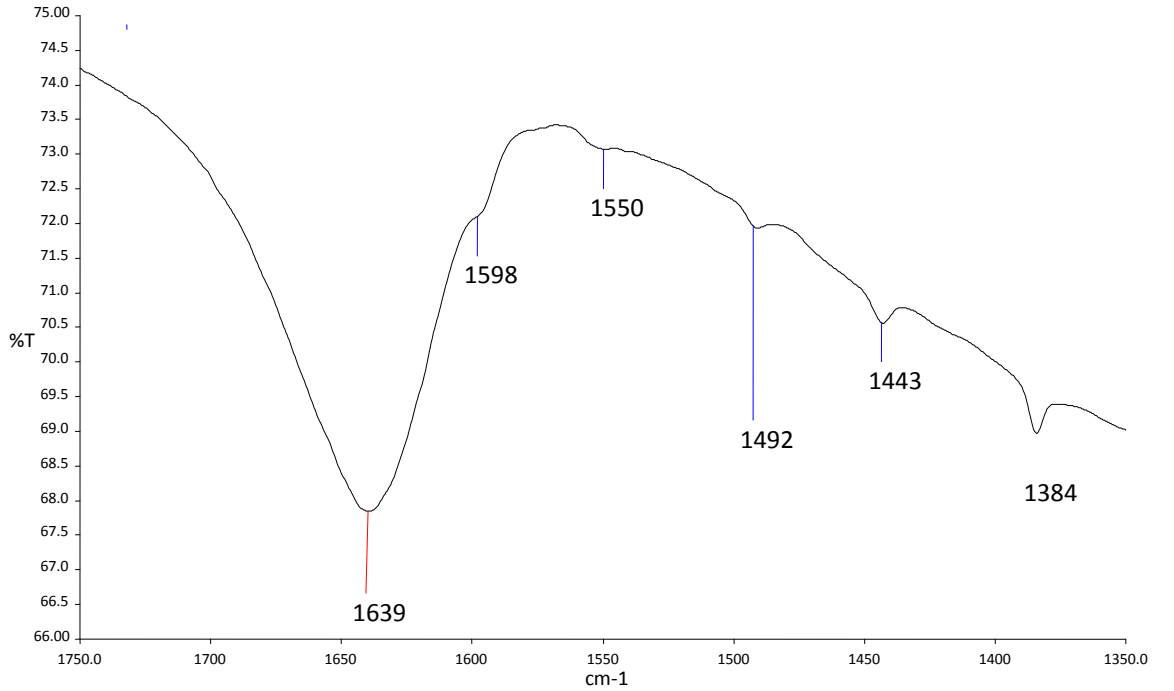
Piridin tutunmuş Fe^{3+} -bentonitinin IR spektrumunda 1602 ve 1442 cm^{-1} 'de H-bağlı piridin türlerini ve 1637, 1539 ve 1490 cm^{-1} 'de ise Brønsted asit merkezlerinde piridinyum katyonunun oluştuğunu gösteren pikler yer almaktadır (Şekil 4.17).

Şekil 4.18'de gösterilen piridin tutunmuş Cu-sütunlanmış bentonitin IR spektrumunda 1637, 1555, 1489 ve 1448 cm^{-1} 'de pikler gözlenmiştir. 1443 ve 1384 cm^{-1} 'deki pikler H-bağlı piridine ait iken, 1554 cm^{-1} 'deki pikin yok denecek kadar zayıf şiddette oluşu ve 1637 cm^{-1} 'deki pikin varlığı, 1489 cm^{-1} 'deki pikin Lewis

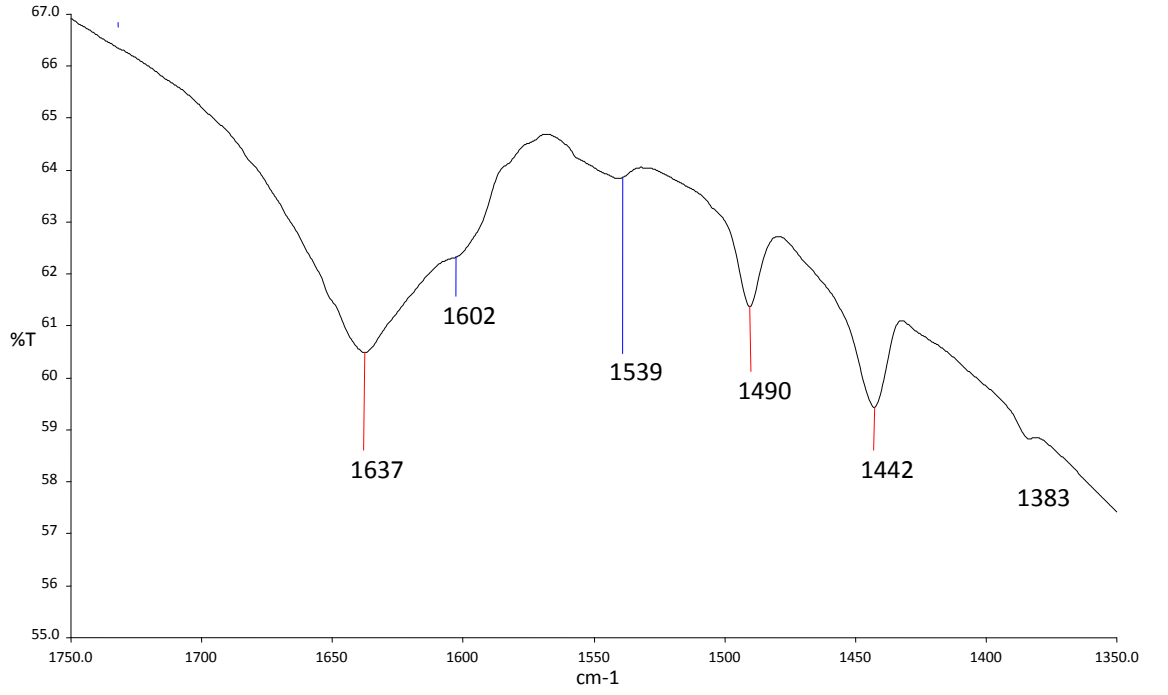
merkezlerine koordine olmuş piridin ve H-bağlı piridin türlerinden kaynaklandığını göstermektedir.

Şekil 4.19'da gösterilen piridin tutunmuş Fe-sütunlanmış bentonitin IR spektrumunda 1638, 1553, 1491 ve 1442 cm^{-1} 'de pikler gözlenmiştir. 1445 ve 1384 cm^{-1} 'deki pikler H-bağlı piridine ait iken, 1553 cm^{-1} 'deki pikin yok denecek kadar zayıf şiddette oluşu ve 1638 cm^{-1} 'deki pikin varlığı, 1491 cm^{-1} 'deki pikin Lewis merkezlerine koordine olmuş piridin ve Fe-sütunlanmış bentoniti ile Al-sütunlanmış bentonitinin IR spektrumları karşılaştırıldığında 1637, 1539 ve 1490 cm^{-1} 'deki piklerin Fe-sütunlanmış bentonitte daha kuvvetli olduğu görülmektedir.

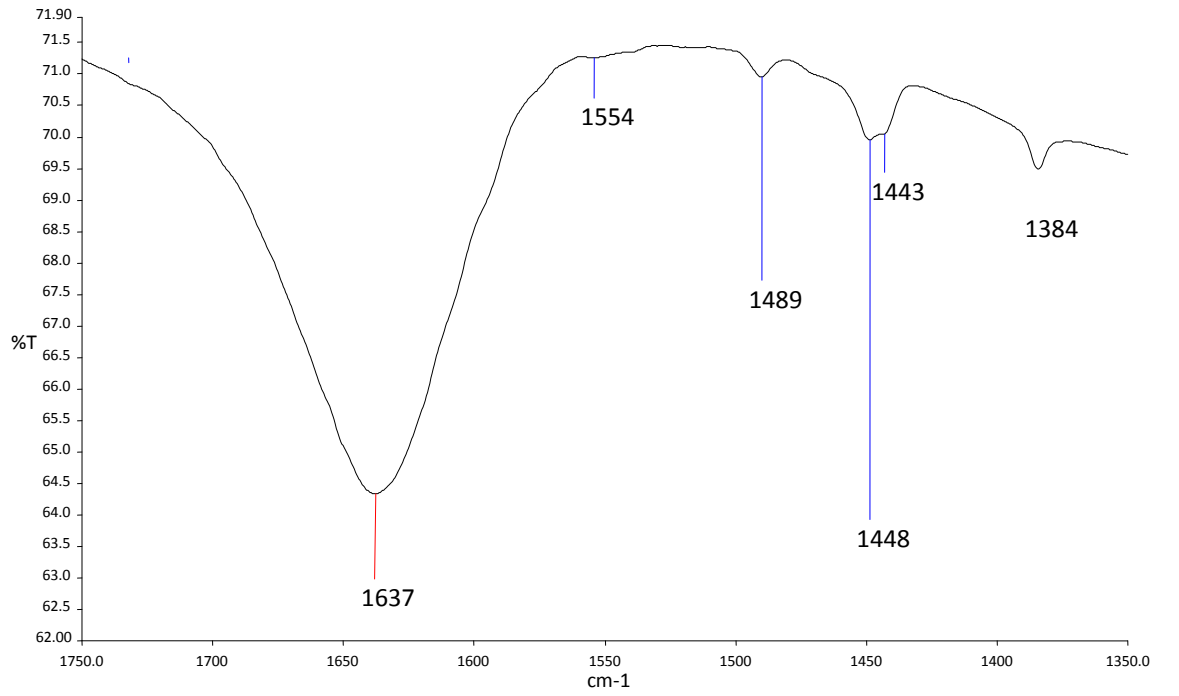
Şekil 4.20'de gösterilen piridin tutunmuş Al sütunlanmış bentonitin IR spektrumunda 1637, 1539, 1490 ve 1442 cm^{-1} 'de pikler gözlenmiştir. 1384 cm^{-1} 'deki pik H-bağlı piridine ait iken, 1539 cm^{-1} 'deki pikin yok denecek kadar zayıf şiddette oluşu ve 1637 cm^{-1} 'deki pikin varlığı, 1490 cm^{-1} 'deki pikin Lewis merkezlerine koordine olmuş piridin ve H-bağlı piridin türlerinden kaynaklandığını göstermektedir.



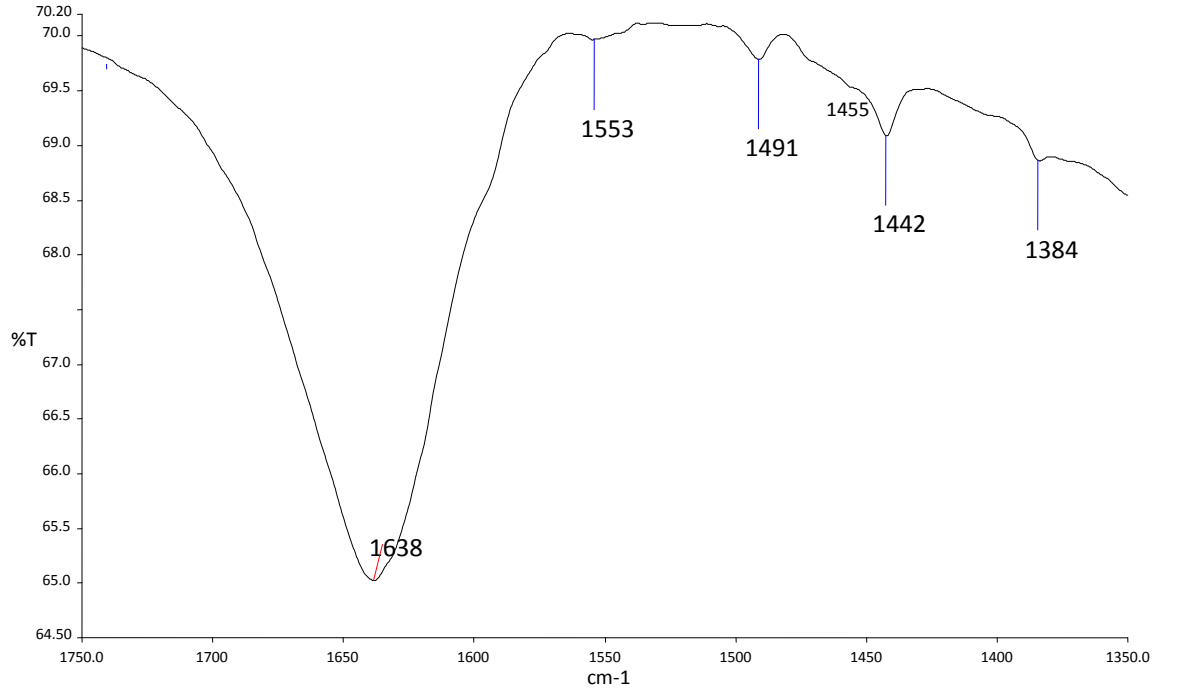
Şekil 4.16. Piridin/Na bentonitin IR Spektrumu



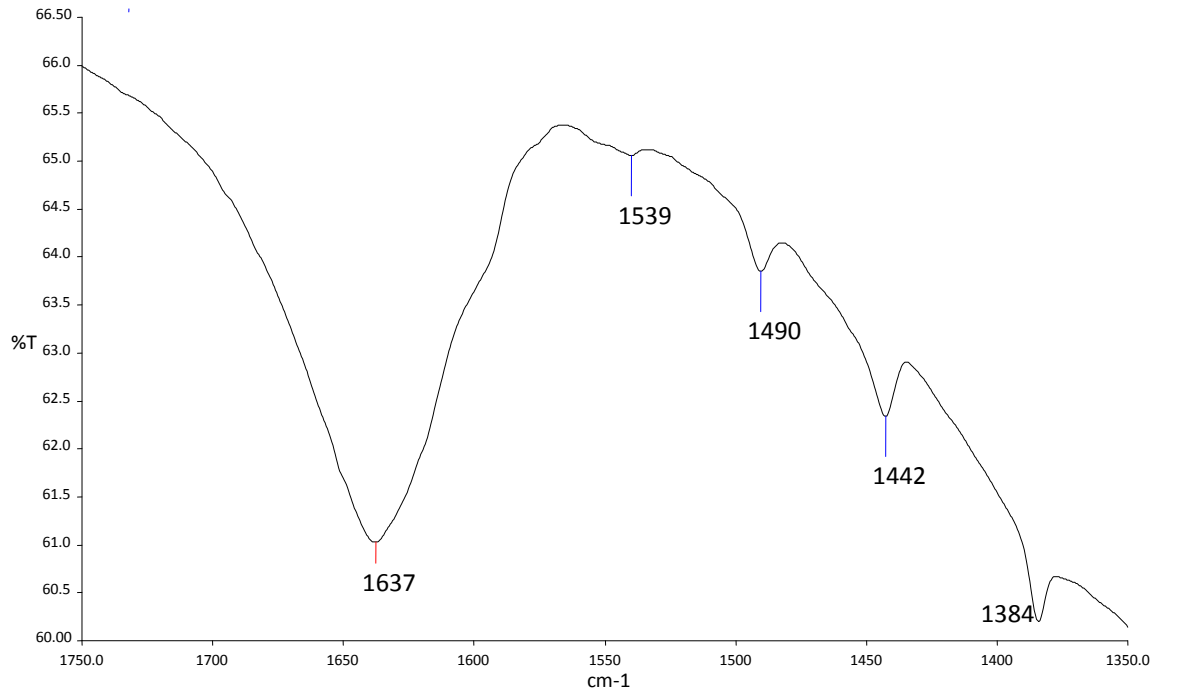
Şekil 4.17. Piridin/Fe bentonitin IR Spektrumu



Şekil 4.18. Piridin/Cu sütunlanmış bentonitin IR Spektrumu



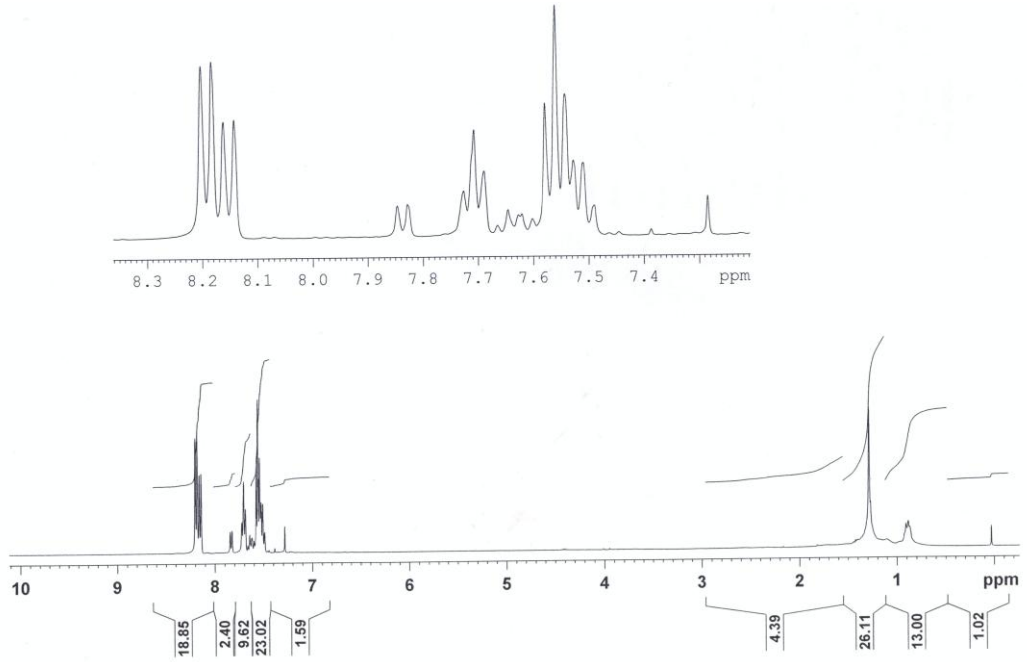
Şekil 4.19. Piridin/Fe sütunlanmış bentonitin IR Spektrumu



Şekil 4.20. Piridin/Al sütunlanmış bentonitin IR Spektrumu

4.7. Katyon Değiştirilmiş ve Sütunlanmış Bentonitlerin NMR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Katyon değiştirilmiş (Na, Fe) ve sütunlanmış bentonitlerin (Al, Cu, Fe) kataliz reaksiyonları sonucunda sadece bir tanesinde organik reaksiyon gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Şekil 4.21’de görüldüğü gibi beklenen ürün (benzofenon) oluşmuştur. Fe sütunlu bentonit diğer katyon değiştirilmiş ve sütunlanmış bentonitler ile karşılaştırıldığında Fe-sütunlu bentonitin kataliz özelliğinin daha üstün olduğu söylenebilir. Bu sonuçtan, Fe-sütunlu bentonitlerin yüzeylerindeki Lewis asidik özelliğın katyon değiştirilmiş ve sütunlanmış bentonitlere göre çok daha fazla olduğu söylenebilir. Şekil 4.21’de görüldüğü gibi 7,5-8,2 ppm deki pikler benzofenon varlığını göstermektedir. Standart madde olarak bromoform kullanılarak oluşan ürünün miktarı hesaplanmıştır. 1 g kil başına 1,900 gram katalizleme kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.21. Fe-sütunlu bentonit NMR sonucu

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Ham Ünye bentonitinin kimyasal analiz sonuçlarına göre Ünye bentonitin en fazla % 69.00 SiO₂ yer aldığını ve % 12.90 Al₂O₃, % 0,93 Fe₂O₃, %2.40 MgO ve % 12.80 CO₂ maddeleri de yüzde bileşenleri yüksek olduğu göstermektedir. Buna ilaveten diğer SrO, ZrO ve TiO₂ miktarları toplamıda yaklaşık %0,19'dur.

Ham Ünye bentonitin x-ışını deseni göre 5,59, 19,75, 35,05 ve 61,83(20) değerlerinde ana montmorilonit bileşeninden kaynaklanan ve 15,80, 4,49, 2,55 ve 1,50 Å'lük uzaklığa sahip ve sırasıyla d₀₀₁, d₀₂₀₋₁₁₀, d₁₃₀₋₂₀₀ ve d₀₆₀ kırınımlarına karşılık gelen pikler gözlenmiştir. Bunlara ilaveten 21,65 ve 28,11(20) açılarında ve 4,10 ve 3,17 Å'de sırasıyla kristobalit ve feldspar kil dışı bileşenlerine ait pikler gözlenmiştir. Ayrıca 9,85(20) açısında smektit kilinden kaynaklanan pik 8,97 Å değerindedir. Bu verilere göre bentonitin çok fazla miktarda montmorilonit, buna mukabil az miktarda kristobalit ve feldspar kil dışı bileşenleri barındırdığı sonucuna varılabilir. Sonuç olarak asıl Ünye bentonitinin oktahedral merkezlerinin 2/3'ünden fazlası Al tarafından doldurulmuş dioktahedral montmorilonit olup, Mg atomu Fe atomundan çok fazla oranda oktahedral yer değiştirmeye maruz kalmaktadır ve kristobalit ve feldspar kil dışı bileşenlerini barındırmaktadır.

Ham Ünye bentonit numunesinin IR spektrumunda karşılık gelen titreşim pikleri 3700-3200 cm⁻¹ aralığında kil yapısına ait OH gerilme pikleri, 1300-440 cm⁻¹ aralığında ise Si-O gerilme pikleri ve OH eğilme pikleri yer almaktadır. 3632 ve 3627 cm⁻¹'de gelen pikler OH gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. H-bağlı suyun OH gerilmesi 3400 cm⁻¹'de geniş ve yayvan pik olarak gözlenmiştir. Bentonitte bulunan kuartz, dolomit kil dışı bileşenlerinden kaynaklanan pikler 1730, 1643 cm⁻¹'deki pik suyun OH biçim bozulması, 1086 cm⁻¹'deki pik ise kristobalitin Si-O-Si geriliminin pikidir. Tetrahedral tabakanın Si-O-Si gerilme piki ve Al-O-Si gerilme pikleri de sırasıyla 1041 ve 523 cm⁻¹'de şiddetli olarak gözlenmiştir. Ayrıca

oktahedral tabakanın OH eğilme pikleri 918, 885 ve 842 cm^{-1} 'dir. Oktahedral yer değiştirmenin göstergesi olan AlAlOH ve AlMgOH eğilme pikleri sırasıyla 915 ve 840 cm^{-1} 'de belirgin haldeyken, AlFeOH eğilme piki ise 885 cm^{-1} 'de omuz şeklindedir. Ham bentonitin bu pikleri esas alındığında oktahedral tabaka merkezlerine ağırlıklı olarak alüminyum atomlarının yerleştiği, bunun yanında magnezyum atomlarının da dikkate değer miktarda, demir atomlarının ise cüz'ü miktarda bulunduğu görülmektedir. Hem x-ışını kırınım desenleri hem de IR spektrumları ham bentonit numunesinin alüminyumca zengin dioktahedral montmorilonit ana bileşeninden ibaret olduğunu ortaya koymaktadır.

Bentonitin TG eğrisinde 31-212 °C aralığında toplam % 12,14'lük kütle azalmasına karşılık gelen iki adet su kaybı basamağı yer almaktadır. TG eğrisinde 31-142 °C aralığında % 10,61'lik kütle azalması ile gözlenen ve tutunmuş suyun uzaklaştırılmasından kaynaklanan ilk basamak, DTA eğrisinde 90 °C maksimumlu endotermik bir pik vermektedir. Tabakalar arasındaki katyonlara bağlı suların uzaklaştırılmasından kaynaklanan ve TG eğrisinde 142-212 °C aralığında % 1,53'lük kütle azalması gösteren ikinci basamağa ise DTA eğrisinde 163 °C maksimumlu endotermik bir pik karşılık gelmiştir. TG eğrisinde 212-744 °C aralığında gözlenen % 4,30'lük kütle azalması DTA eğrisinde 633 °C'de endotermik pike tekabül etmiştir. Bu endotermik pikler düzensiz yapıdaki smektitlerden hidroksil kaybindan kaynaklanır.

Na^+ -bentonitin termik analiz verileri göre su kaybı TG eğrisinde 37-185 °C aralığında % 8,10'lük kütle azalmasıyla, DTA'da 91 °C maksimumlu endotermik pik olarak gözlenmiştir. TG eğrisinde 185-710 °C aralığında % 2,90'lik bozunma basamağı bentonitin hidroksil kaybına karşılık gelir ve DTA'da 453-554 °C'de arasında yayvan şekilde endotermik pik verir. Fe-bentonitin termik analiz verileri incelendiğinde TG eğrisinde 36-245 °C aralığında su kaybindan kaynaklanan % 9,80'lik bir kütle azalması gözlenmiştir. DTA eğrisinde bu su kaybı 74°C maksimumlu pik vermiştir. Fe^{2+} -bentonitte hidroksil giderilme basamağı daha düşük sıcaklıklarda başlamakta ve 245-531 ve 531-724 °C aralığında toplam % 6,74'lük bir kütle kaybı ile gerçekleşmektedir. Bu hidroksil kaybını DTA'da 417, 547 °C'de

olmak üzere 2 adet endotermik pik temsil edilmektedir. Fe-sütunlanmış bentonitin termik analiz verilerine bakıldığında su kaybı TG eğrisinde 34-200 °C aralığında % 10,00'lük kütle azalmasıyla, DTA'da 77 °C maksimumlu endotermik pik olarak gözlenmiştir. TG eğrisinde 200-731 °C aralığında % 3,59'lik bozunma basamağı bentonitin hidroksil kaybına karşılık gelir ve DTA'da 446 °C'de endotermik pik verir. Al sütunlanmış bentonitin TG eğrisinde 1-259 °C % 8,10'lük su kaybı gözlenmiştir. TG eğrisinde 259-723 °C aralığında % 3,20'lik bozunma basamağı Al sütunlanmış bentonitin hidroksil kaybına karşılık gelir ve DTA'da 468-656°C'de arasında yayvan şekilde endotermik pik verir.

Katyon değiştirilmiş (Na, Fe) ve sütunlanmış bentonitlerin (Al,Cu,Fe) kataliz reaksiyon sonucu sadece iki tanesinde organik reaksiyon gerçekleşti. Fe-bentonitin Fe sütunlu bentonite göre karşılaştırıldığında Fe-Sütunlu bentonitin kataliz özelliği Fe-bentonite göre çok çok üstündür. Bunun nedeni ise Fe-sütunlu bentonitlerin yüzeylerinde ki Lewis asidik özelliğın Fe-bentonite göre çok fazla olmasıdır. 1 gr kil başına 1,900 gram katalizleme kapasitesine sahip olduğu tespit edildi.

5.2. Öneriler

Katyon değiştirilmiş ve sütunlanmış bentonitin Mg, Ca v.b. gibi farklı metallerle muamele edilip kataliz özelliğine bakılabilir. Bentonitin piridin ile reaksiyona sokulup bentonitin Lewis asidi veya bazı olduğu tespit edilebilir. Friedel-Crafts alçılleme reaksiyonu yerine Friedel-Crafts alkillenme reaksiyonlarında katalizör özelliğine sahip olup olmadığı bakılabilir. Ham bentonit, Katyon değiştirilmiş bentonit ve Sütunlanmış bentonitlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri araştırılabilir. Yaptığımız reaksiyonda Fe-sütunlanmış bentonitin gram başına düşen katalizlediği madde miktarı yerine, Fe.sütunlanmış bentonitin katalizör dönüşümü hesaplanabilir.

6. KAYNAKLAR

Akbulut, A., Bentonit, MTA Yayını., s. Eğitim Serisi, 1996.

Akçay, M., 2005. The Surface Acidity and Characterization of Fe-Montmorillonite Probed by in situ FT-IR Spectroscopy of Adsorbed Pyridine. *Appl. Catal.*, 294, 156-160.

Akyüz, S., Akyüz, T., Davies, J.E.D., 1999. FT-IR and FT-Raman Spectroscopic Investigations of Adsorption of 2-Aminopyridine on Natural and Ion-Exchanged Bentonites. *J. Mol. Struc.*, 482-483, 49-52.

Alemdaroğlu, T., Akkuş, G., Önal, M., Sarıkaya, Y., 2003. Investigation of the Surface Acidity of a Bentonite Modified by Acid Activation and Thermal Treatment. *Turk. J. Chem.*, 27, 675-681.

Ballini, R., Bigi, F., Conforti, M.L., Santis, D.D., Maggi, R., Oppici, G., Sartori, G., 2000. Multicomponent Reactions under Clay Catalysis. *Catal. Today*, 60, 305-309.

Balogh, M., Laszlo, P., 1992. Organic Chemistry Using Clays. Springer-Verlag Press, New York, 1-177.

Basila, M.R., Kantner, T.R., Rhee, K.H., 1964. The Nature of the Acidic Sites on a Silica-Alumina. Characterization by Infrared Spectroscopic Studies of Trimethylamine and Pyridine Chemisorption. *J. Phys. Chem.*, 68, 3197-3207.

Benesi, H.A., 1956. Acidity of Catalyst Surfaces I. Acid Strength from Colors of Adsorbed Indicators. *J. Phys. Chem.*, 78, 5490-5494.

Benesi, H.A., 1957. Acidity of Catalyst Surfaces II. Amine Titration Using Hammett Indicators. *J. Phys. Chem.*, 61, 970-973.

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

Campbell, I.M., 1988. Catalysis at surfaces, Chapman and Hall New York 163p.

Chae, H.J., Nam, I., Ham, S.W., Hong, S.B., 2001. Physicochemical Characteristics of Pillared Interlayered Clays. *Catal. Today*, 68, 31-40.

Chipera, S.J., Bish, D.L., 2001. Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Powder X-ray Diffraction Analyses. *Clays Clay Miner.*, 49, 5, 398-409.

Chitnis, S.R., Sharma, M.M., 1997. Industrial Applications of Acid-Treated Clays as Catalyst. *React. Funct. Polym.*, 32, 93-115.

Chmielarz, L., Kustrowski, P., Zbroja, M., Lasocha, A.R., Dudek, B., Dziembaj, R., 2003. SCR of NO by NH₃ on Alumina or Titania-Pillared Montmorillonite Various Modified with Cu or Co Part I. General Characterization and Catalyst Screening. Appl. Catal. B. Environmental, 45, 103-116.

Choudary, B.M., Sarma, M.R., Kumar, K.V., 1994. Fe³⁺-Montmorillonite Catalyst for Selective Nitration of Chlorobenzene. J. Mol. Catal., 87, 33-38.

Clarck, J.H., Cullen, S.R., Barlow, S.J., Bastock, T.W., 1994. Environmentally Friendly Chemistry Using Supported Reagent Catalysts: Structure-Property Relationships for Clayzic. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1117-1130.

Cornelis, A., Laszlo, P., 1985. Clay-Supported Copper(II) and Iron(III) Nitrates: Novel Multi-Purpose Reagents for Organic Synthesis. Synthesis, 10, 909-918.

C.B. Molina, A.H. Pizarro, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, 2010. Hydrodechlorination Of 4-chlorophenol in water using Rh-Al Pillared Clays: Original Research Article Chemical Engineering Journal, Volume 160, Issue 2, 1 June 2010, Pages 578-585.

Çağlar, B., 2001. Asitle Aktifleştirilmiş-,Metal-, ve Karışık Metal-İşli bentonitlerin Brosnted ve Lewis asitliklerinin Çeşitli Yüzey Analiz Teknikleriyle İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Dorado, F., Lucas, A., Garcia, P.B., Valverde, J.L., Romero, A., 2006. Preparation of Cu-ion-Exchanged Fe-PILCs for the SCR of NO Propene. Appl. Catal. B. Environmental, 65, 175-184.

Eren, E., 2007. Ham ve Ön-İşlem Görmüş Kil Numunelerinin Boyarmadde, Ağır-metal, Proton, Piridin ve Formik Asit Moleküllerini Alıkoyma Davranışlarının XRD, FTIR, Termik Analiz (DTA, TG-DTG), Atomik Absorbsiyon, UV-gör. Spektroskopisi ve Yüzey Alanı Ölçüm Teknikleriyle İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Farmer, V.C., Mortland, M.M., 1966. An Infrared Study of the Coordination of Pyridine and Water to Exchangeable Cations in Montmorillonite and Saponite. J. Chem. Soc., 344-351.

Francisco G.E. Nogueira, João H. Lopes, Adilson C. Silva, Rochel M. Lago, Jose D. Fabris, Luiz C.A. Oliveira., 2011. Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene Applied Clay Science, Volume 51, Issue 3, February 2011, Pages 385-389.

Grimshaw, R. W., 1971. The chemistry and physics of clays, Ernest Benn Ltd., London, 232-257, 446-449, 968-979.

Hassan, M.S., Abdel-Khalek, N.A., 1998. Benefication and Applications of an Egyption Bentonite. Appl. Clay Sci., 13, 99-115.

Heyding, R.D., Ironside, R., Norris, A.R., ve Prysiazniuk, R.Y., 1960. Acid Activation of Montmorillonite. *Can. J. Chem.*, 38, 1003-1016.

Izumi, Y., Urabe, K., Onaka, M., 1992. Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions, VCH press, New York, 49-95.

Jankovic, L, Komadel, P, 2003. Metal cation-exchanged montmorillonite catalyzed protection of aromatic aldehydes with Ac_2O . *J. Catal.*, 218, 227-233.

J. Herney-Ramirez, Miguel A. Vicente, Luis M. Madeira., 2010. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review Review Article *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 98, Issues 1-2, 20 July 2010, Pages 10-26.

Kanattukara Vijayan Bineesh, Dong-Kyu Kim, Han-Jun Cho, Dae-Won Park., 2010. Synthesis of metal-oxide pillared montmorillonite clay for the selective catalytic oxidation of H_2S Original Research Article *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 16, Issue 4, 25 July 2010.

Kurian, M., Sugunan, S. 2005. Characterization of the Acid-Base Properties of Pillared Montmorillonites. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 83, 25-34.

Lala Setti Belaroui, Alexander B. Sorokin, François Figueras, Abdelkader Bengueddach, Jean-Marc M. Millet, 2010. Comparative Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone on Fe-pillared clays and iron tetrasulfophthalocyanine covalently supported on silica Original Research Article *Comptes Rendus Chimie*, Volume 13, Issue 4, Pages 466-472.

Madejová, J., Bujdák, J., Janek, M., Komadel, P., 1998a. Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. *Spectrochimica Acta Part A-Mol. Biomolec. Spec.*, 54, 1397-1406.

Madejová, J., 2003. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vib. Spec.*, 31, 1, 1-10.

Melo, D.M.A., Ruiz, J.A.C., Melo, M.A.F., Sobrinho, E.V., Schmall, M., 2000. Preparation and Characterization of Terbium Palygorskite Clay as Acid Catalyst. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 38, 345-349.

M.N. Timofeeva, V.N. Panchenko, A. Gil, V.P. Doronin, A.V. Golovin, A.S. Andreev, V.A. Likhobolov., 2011. Effect of the acid-base properties of Zr,Al-pillared clays on the catalytic performances in the reaction of propylene oxide with methanol Original Research Article *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 104, Issues 1-2, 27 April 2011, Pages 54-63.

M.N. Timofeeva, V.N. Panchenko, A. Gil, V.P. Doronin, A.V. Golovin, A.S. Andreev, V.A. Likhobolov., 2011. Synthesis of propylene glycol methyl ether from methanol and propylene oxide over alumina-pillared clays: Original Research Article

Applied Catalysis B: Environmental, Volume 102, Issues 3-4, 22 February 2011, Pages 433-440.

Murray, H.H., 2000. Traditional and New Applications for Kaolin, Smectite and Palygorskite: A General Overview. Appl. Clay Sci., 17, 207-221.

Narayanan, S., Deshpande, K., 2000. Aniline Alkylation over Solid Acid Catalyst. Appl. Catal. A General, 199, 1-31.

Reddy, C. R., Nagendrappa, G., Jai Prakash, B. S., 2007. Surface acidity study of M^{n+} -montmorillonite clay catalysts by FT-IR spectroscopy: correlation with esterification activity. Catal. Commun., 8, 241-246.

Sapag, K., Mendioroz, S., 2001. Synthesis and Characterization of Micro-Mesoporous Solids: Pillared Clays. Coll. Surface A: Physicochem. Eng. Aspects, 187-188, 141-149.

Shufeng ZUO, Renxian ZHOU, Chenze QI ,2011. Synthesis and characterization of aluminum and Al/REE pillared clays and supported palladium catalysts for benzene oxidation Original Research Article Journal of Rare Earths, Volume 29, Issue 1, January 2011, Pages 52-5.

Solomon, T.W.G., Fryhle, C. 2002. Organik Kimya,7. baskı, sayfa 617-724., Literatür Yayıncılık, İstanbul

Sun Kou, M.R., Mendioroz, S., Salerno, P., Munoz, V., 2003. Catalytic Activity of Pillared Clays in Methanol Conversion. Appl. Catal. A: General, 240, 273-285.

Tabak, A., Afsin, B., 2001. Firmly Adsorbed Ammonia and Pyridine Species at Activated Kaolinite Surfaces. Ads. Sci. Technol., 18, 673-679.

Tabak, A., 2003. Çeşitli Organo- ve Anorgano-killerin Ara-Yüzey Özelliklerinin FTIR, XRD, BET, UV-Gör, HPLC ve Termik Analiz Teknikleriyle İncelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 37.

Tabak, A., Afsin, B., Caglar, B., Koksall, E. 2007. Characterization and Pillaring of a Turkish Bentonite (Resadiye). J. Coll. Interface Sci., 313, 5-11.

Topçu, S.,1998. Aktifleştirilmiş Bentonit Yüzeyleri Üzerinde Formik Asit ve Formamidin Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 37.

Tyagi, B., Chudasama, C.D., Jasra, R.V., 2006. Characterization of Surface Acidity of an Acid Montmorillonite Activated with Hydrothermal, Ultrasonic and Microwave Techniques. Appl. Clay Sci., 31, 16-28.

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

Vidal, H.P., Garcia, E.C., Alejandro, E.L., Hidalgo, J.M., 2006. Characterization of Pillared Clays Containing Fe^{3+} and Cu^{2+} . *Solar Ener. Mat. Solar Cells*, 90, 841-846.

Vicente, M.A., Belver, C., Trujillano, R., Rives, V., Alvarez, A.C., Lambert, J.F., Korili, S.A., Gandia, L.M., Gil, A., 2004. Preparation and Characterization of Mn- and Co-supported Catalysts Derived from Al-Pillared Clays and Mn- and Co-complexes. *Appl. Catal. A: General*, 267, 47-58.

Xinyong Li, Guang Lu, Zhenping Qu, Dongke Zhang, Shaomin Liu., 2011. The role of titania pillar in copper-ion exchanged titania pillared clays for the selective catalytic reduction of NO by propylene: Original Research Article *Applied Catalysis A: General*, Volume 398, Issues 1-2, 15 May 2011, Pages 82-87.

Yariv, S., 1992. Wettability of Clay Minerals, *Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications*. Plenum Press, New York, 301-319.

7. ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Malatya’da doğdu. 2003 yılında Amiral Vehbi Ziya Dümer Lisesi’sini bitirdi. 2010 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi (KTÜ), Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’nden mezun oldu. Erzincan Üniversite Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Eylül 2010’da başladığı yüksek lisans çalışmalarına başladı.