

Al-, Cr-SÜTUNLU KİLLERİN VE Cr-YERLEŞTİRİLMİŞ Al-SÜTUNLU KİLLERİN GÖZENEK YAPILARININ DFT VE DR ANALİZLERİ İLE KARAKTERİZASYONU

Funda Turgut BASOGLU¹, Fatma TOMUL²

¹Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570 Ankara, TÜRKİYE

²Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Burdur TÜRKİYE

tfunda@gazi.edu.tr, ftomul@mehmetakif.edu.tr

(Geliş/Received: 21.10.2011; Kabul/Accepted: 25.04.2012)

ÖZET

Al-sütunlu kil (Al-SK), krom-alüminyum karışık sütunlu killeri (CrAl033-SK, CrAl1-SK) ve Cr-sütunlu kil (Cr-SK) Türkiye'nin Hançılı bölgesinden alınan bentonit örneği kullanılarak sentezlenmiştir. Metal yerleştirilmiş sütunlu kil örneklerinin sıvı azot sıcaklığında N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi elde edilmiş ve izoterm verileri kullanılarak gözenek yapıları Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory DFT) ve Dubinin-Radushkevich (DR) metodları ile belirlenmiştir. DFT modelinin metal yerleştirilmiş sütunlu kil örneklerinin deneysel verisiyle uyumlu olduğu gözlenmiştir. En yüksek DFT ve DR mikrogözenek hacim değerleri 573 K de kalsine edilmiş CrAl033-SK örneği için 0,080 cm³g⁻¹ ve 0,138 cm³g⁻¹ olarak elde edilmiştir. DR metot ile elde edilen mikrogözenek hacim değerlerinin SF metotla belirlenmiş mikrogözenek hacim değerleri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Cr yerleştirilmiş Al-sütunlu kil, gözenek yapısı, DFT metot, DR metot.

PORE STRUCTURE CHARACTERIZATION OF Al-, Cr-PILLARED AND Cr-INCORPORATED Al-PILLARED CLAYS BY DFT AND DR ANALYSIS

ABSTRACT

Al-pillared clay (Al-PILC), mixed-Cr/Al PILCs (CrAl033-PILC, CrAl1-PILC) and Cr-pillared clay (Cr-PILC) were synthesized using bentonite clay from the Hançılı region in Turkey. Metal incorporated sutured clay samples were synthesized and their pore structures were determined by Density Functional Theory (DFT) and Dubinin-Radushkevich (DR) methods. It was observed that The Density Functional Theory (DFT) model was consistent with the experimental data for metal-incorporated pillared clay samples. The most DFT and DR micropore volume values were obtained for CrAl033-PILC calcined at 573 K as 0.080 cm³g⁻¹ and 0.138 cm³g⁻¹. It was shown that micropore volume values obtained by DR method are consistent with the ones determined by SF method.

Key Words: Cr incorporated Al-pillared clays, pore structure, DFT method, DR method.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Son yıllarda, düzenli yapıya sahip mikro/mezogözenekli malzemelerin (mikro-mezo gözenekli moleküler elek özelliğine sahip malzemeler olarak adlandırılan) sentezi ve yapısal karakterizasyonu ile ilgili önemli gelişmeler olmuştur [1-3]. Yeni

gözenekli malzeme geliştirirken ayrıntılı gözenek yapısı bilgisi, endüstriyel uygulamalarda katalizör olarak ya da adsorbent olarak kullanılan sutured killerin performansını tahmin etmekte önemlidir.

De Boer denklemi kullanılarak elde edilen t-grafik metodu, mikrogözenek analiz (MP), Horvath ve Kawazoe (HK) metodu, Saito-Foley (SF) metodu, Dubinin-Radushkevich (DR) metodu, Dubinin-Astakhov (DA) metodu gibi çeşitli metodlar, azot adsorpsiyon izotermine uygulanarak sütunlu killerin mikrogözenek yapı bilgilerini elde etmek için kullanılmıştır. Sütunlu killerin mezogözenek yapı bilgileri sıklıkla, Barrett, Joyner, ve Halenda (BJH) metodu yardımıyla elde edilmiştir [1-12]. Son zamanlarda, Bölgesel olmayan yoğunluk fonksiyonel teorisi (NonLocal Density Functional Theory, NLDFT), gibi mikroskopik metodlar ve aynı zamanda istatistiksel mekaniğe dayalı moleküler simülasyon metodu (örneğin, Monte-Carlo ve Moleküler Dinamik Simülasyonlar) [13-15] karbonlu örneklerin hem mikrogözenek hem de mezogözenek yapılarını belirlemek için kullanılmaktadır [16-21]. DFT metodunun temel prensibi, gözenekler için spesifik bir şekil belirlenerek (örneğin silindirik gözenekler) bu şekle uygun parametrelerin ve tutucu malzeme ile tutunan madde arasındaki etkileşimlerin hassas olarak hesaplanmasıyla örnek izoterm oluşturulmasıdır. Örnek izoterm verileri, birer birer deneysel izoterm verileriyle karşılaştırılarak deneysel sonuçlarla en iyi uyumu sağlayan izoterm seçilmekte ve bu izoterm kullanılarak gözenek dağılımı hesaplanmaktadır. Güçbilmez [22] çalışmasında, MCM-48 ve demir içerikli MCM-48 katalizörlerin gözenek yapı bilgisi için DFT metoduna başvurmuştur. Sütunlu killerin DFT metodu ile mikrogözenek yapılarının belirlenmesine yönelik çalışmalarla literatürde çok az karşılaşmıştır. Occelli ve ark. [23] tarafından yapılan çalışmada, Al₁₃SK in gözenek boyut dağılımı, yüzey alanı, gözenek hacmi, "slit-like" (bıçak sırtı) gözenek varsayımı ile DFT metodu kullanılarak elde edilmiştir. Saponitle hazırlanan Al-SK'nın mikrogözenek hacmi HK ve DA metodları ile ve aynı zamanda DFT metodu ile de belirlenmiştir. Gil ve Gandia [24] ortalama mikrogözenek genişliklerinin belirlenmesinde HK ve DFT metodlarını kullanmıştır.

Gözenek yapı özelliklerinin belirlenmesi için BJH, HK, modifiye edilmiş HK, SF ve DA metodlarıyla

DFT metodundan elde edilmiş sonuçların karşılaştırıldığı çalışmalara da rastlanılmıştır [19, 24-28]. Makroskopik termodinamik varsayımlara dayanan DR ve BJH gibi klasik metodlara rağmen, NLDFT moleküler düzeyde gözeneklerde adsorplanan moleküllerin konfigürasyonunu tanımlamaktadır. Böylelikle, BET (Brunauer, Emmett, Teller) ve BJH metodlarının kil yüzey alanlarını daha düşük olarak verdiği gözlenmiştir. Sadece DFT metodun bütün incelenen mikro ve mezo gözenek aralığı için gözenek hacim ve yüzey alan değerlerini doğru tahmin ettiği sonucuna varılmıştır [26]. Aynı şekilde orjinal HK metodu ve modifiye edilmiş HK modelleri mezogözeneklerdeki kılcal kanal yoğunlaşması öncesi gözenek duvarının ıslanmasını tanımlamamaktadır. Sonuç olarak bu modellerin, DFT ya da moleküler simülasyonlu adsorpsiyon modellerine göre daha zayıf kaldığı gözlenmiştir [28].

Bu çalışmada alüminyum ve/veya krom sütunlu killerin (Al-SK, CrAl₁₀33-SK, CrAl₁₁-SK ve Cr-SK) 77 K de azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm verileri kullanılarak, DFT ve DR metodları ile ayrıntılı gözenek yapıları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar önceki çalışmamızdaki [2] SF ve BJH metodları ile mikrogözenek ve mezogözenekler için elde edilmiş yüzey alan, hacim ve gözenek genişlik değerleriyle karşılaştırılmıştır.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

Orta Anadolu, Hançılı bölgesinden elde edilmiş bentonit örneği (Hançılı yeşil bentonit, HYB) kalsiyum iyonuna doyurulduktan sonra metal yerleştirilmiş sütunlu kil sentezinde kullanılmıştır. Doyurma işlemi için bentonit örneği 1 M CaCl₂ çözeltisi ile (1/11 g cm⁻³) 24 saat süresince oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Ca-ön doyumalı bentonit, süzüntüye gümüş nitrat ilave edildiğinde klorür iyonlarının giderildiğini gösteren çökelek oluşumu gözlenmeyinceye kadar [29] deiyonize su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. HYB kil örneğinin kimyasal analiz sonuçları ve mineralojik bileşimi Çizelge 1'de verilmiştir [30].

Çizelge 1. Bentonit örneğinin (HYB) kimyasal ve mineralojik analiz sonuçları [2, 30] (Chemical and mineralogical analysis results of bentonite sample (HGB))

Metal oksit, kütlece %							Mineralojik Bileşim (%)		
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Montmorillonit	Kuvars	Feldspat
66,95	18,38	6,11	2,75	1,80	2,81	1,19	75	11	14

2.1. Sütunlu Kil Örneklerin Hazırlanması (Pillared Clay Preparation)

Al sütunlandırma çözeltisi, 0,4 M NaOH çözeltisinin hızlı bir şekilde karıştırılan 0,4 M $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ çözeltisine çok yavaş ilavesiyle ($0,5 \text{ cm}^3 \text{ dak}^{-1}$) OH^-/Al^{+3} mol oranının 2,4 olması sağlanarak ve oda sıcaklığında 14 gün bekletilerek hazırlanmıştır [31]. Cr-sütunlandırma çözeltisi, hızla karıştırılan 0,4 M $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ çözeltisine 0,4 M Na_2CO_3 çözeltisinin damla damla ilavesiyle ($0,5 \text{ cm}^3 \text{ dak}^{-1}$) pH 4,10 olacak şekilde hazırlanmıştır. Çözelti 7 gün oda sıcaklığında ve kullanmadan önce 4 saat 393 K de etüvde bekletilmiştir. CrAl-sütunlandırma çözeltisi, Cr-sütunlandırma çözeltisi Al-sütunlandırma çözeltisine Cr/Al oranları 0,33 ve 1,0 olacak şekilde ilave edilerek ve 2 saat oda sıcaklığında karıştırılarak hazırlanmıştır. Karışık metal sütunlandırma çözeltisi, Cr-sütunlandırma çözeltisinde olduğu gibi 7 gün oda sıcaklığında ve kullanmadan önce 4 saat 393 K de etüvde bekletilmiştir [2].

Ca-ön doyurmalı bentonit (HYB) demineralize su içine bırakılmıştır (% 0,3 a/a) ve bentonit süspansiyonunun pH'ı HCl ya da NaOH çözeltilerinin damla damla ilavesiyle (0,01 M) 7,10'a ayarlanmıştır. Şişmenin maksimum olması için 14 gün süresince dinlenmeye bırakılmıştır. Sütunlandırma çözeltisi oda sıcaklığında karışım halindeki bentonit süspansiyonu üzerine çok yavaş bir şekilde ilave edilmiştir. Sonuçta elde edilen çözeltide gram bentonite 3 mmol toplam metal oranı sağlanmıştır. Oda sıcaklığında 2 saat ve ardından 343 K de 2 saat daha karıştırılmıştır. Süspansiyon oda sıcaklığında 1 gece bekletilmiştir. İyon değişimli bentonit örnekleri deiyonize su ile fazla klorür iyonları giderilinceye kadar (gümüş nitrat testi ile kontrol edilerek) vakumlu filtrasyonla yıkanmıştır. Oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 573 ve 773 K de 2 saat süresince $15 \text{ }^\circ\text{C/dak}$ ısıtma hızında kül fırınında bekletilerek kalsine edilmiştir [2].

2.2. Karakterizasyon Çalışmaları (Characterization Studies)

Sütunlu kil örneklerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (77 K) Quantachrome Autosorp 1C cihazı kullanılarak kaydedilmiştir. $10^{-5} \leq P/P_0 \leq 0,999$ aralığı içindeki adsorpsiyon verisi ve $10^{-2} \leq P/P_0 \leq 0,999$ aralığı içinde desorpsiyon verisi bütün sütunlu kil örnekleri için elde edilmiştir. Örnekler sorpsiyon öncesi yüksek vakum altında 5 saat 573 K de degas işlemine tabi tutulmuştur. Önceki çalışmamızda [2], örneklerin toplam gözenek hacim değerleri (V_T), P/P_0 in $\sim 0,99$ değerindeki desorpsiyon verisinden bulunmuştur. Spesifik BET yüzey alanı P/P_0 'ın 0,05 ile 0,30 aralığındaki adsorpsiyon verisinden hesaplanmıştır. Mezogözenek yüzey alanı ($S_{B,H}$), mezogözenek boyut dağılımı ve mezogözenek hacim ($V_{m,B,H}$), P/P_0 'ın 0,96 ile 0,20 aralığındaki desorpsiyon verisinden BJH metoduyla elde edilmiştir. Mikrogözenek boyut dağılımı ve mikrogözenek hacim ($V_{\mu,SF}$), Saito-Foley (SF)

metoduyla [32] tahmin edilmiştir. Çalışmada, kullanılan adsorban, adsorbent sistemi için deneysel sonuçlarla en iyi uyum göstereceği düşünülen DFT modeli (silindirik gözenek varsayımı yapılarak silika üzerinde 77 K azot adsorpsiyonu denge modeli) seçilerek her bir gözenek boyutu için adsorplanan hacim ve alan değerleri DFT model parametreleri (gaz-katı, gaz-gaz ve gaz-sıvı etkileşimleri ve gözenek geometrisi, sıcaklık, basınç, yoğunluk profilleri) dikkate alınarak Autosorb 1.55 yazılımı kullanılarak hesaplanmış ve örnek izoterm oluşturulmuştur. Örnek izoterm deneysel veri ile olan uyumu değerlendirilmiştir. DR analizinde mikrogözeneklerin dolma prensibi üzerine oluşturulan log (V) ye karşılık $\log^2(P_0/P)$ izotermi elde edilmiştir. Elde edilen izoterm doğru sallaştığı bölge (P/P_0 'ın 10^{-4} - 10^{-2} aralığı dikkate alınır) üzerindeki veri değerlendirilerek, mikrogözeneklerin toplam hacmi hesaplanmıştır. DR analizi hesaplamalarında, kısmi basınçlarda adsorplanan azot gazının hacmi, tutucu malzeme ile tutunan madde sabitleri (katı-gaz etkileşimleri) yer alırken, gözenek geometrisinin etkisi yer almamaktadır. Örneklerin mikrogözenek yüzey alanı ve mikrogözenek hacimlerinin hesaplanması için DFT ve DR metodlarına başvurulurken, mezogözenek yüzey alanı ve mezogözenek hacim değerlerinin elde edilmesinde DFT metod kullanılmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

573 K de kalsine edilmiş Al-SK, CrAl033-SK, CrAl1-SK ve Cr-SK örneklerin sıvı azot sıcaklığındaki adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 1'de verilmiştir. Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birimi, (The International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) sınıflandırmasına göre ürünlerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi "Tip 4" izoterm (mezogözenek içeren mikrogözenekli malzemeler için geçerli) çeşidine benzer olarak elde edilmiştir [32, 33]. Adsorplanan gaz hacminin düşük basınç oranlarında ($P/P_0 < 0,01$) önemli miktardaki artışı mikrogözeneklerin varlığına işaret etmektedir. Buna karşılık 0,4 ile 0,99 kısmi basınç aralığı içinde gözlenen H4 çeşit histerezis mezogözeneklerin varlığını göstermektedir (Şekil 1). Fakat CrAl033-SK ve CrAl1-SK örnekleri için gözlediğimiz dar histerezis aralığı mezogözeneklerin sayısının sınırlı olduğuna işaret etmektedir. BJH analiz sonuçları da bu durumu desteklemektedir (Çizelge 2).

DFT modelin deneysel veri ile uyumu azot izotermi ile birlikte Şekil 1' de verilmiştir. DFT modeline azot adsorpsiyon izotermi deneysel verisinin histeresis başlangıcına kadar ($P/P_0 \sim 0,5$) adsorpsiyon noktaları, yaklaşık $P/P_0 \sim 0,5$ değerinden sonra ise desorpsiyon noktaları uygunluk göstermektedir. DFT modelle deneysel veri arasındaki "gerçek uyum hatası" karışık metal yerleştirilmiş sütunlu kil örnekleri için % 0,5 e yakın olarak, Al-SK için ise % 1,7 olarak gözlenmiştir. Çalışmamızda, mikrogözenek, mezogözenek yüzey alan ve gözenek hacim değerleri DFT ve DR metodlarla elde

edilmiş, ortalama gözenek dağılım eğrileri DFT metoduyla oluşturulmuştur. Elde edilen değerler, önceki çalışmamızda belirlenmiş [2], d_{001} bazal aralık değerleri, S_{BET} ve S_{BJH} yüzey alan değerleri, V_{SF} , V_{BJH} , V_T hacim değerleri, d_{SF} ve d_{BJH} ortalama gözenek genişlikleri ile birlikte Çizelge 2’de verilmiştir. 573 K de kalsine edilmiş CrAl033-SK örneğinin BET yüzey alan değeri $257 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak diğer örneklerin yüzey alan değerlerinden daha yüksek olarak elde edilmiştir. Bu sonuç her iki katyonu içeren sütun elemanı çözeltisinde alüminyum içeriğinin artması ile daha büyük boyutlu CrAl sütun elemanlarının oluştuğu ve sütun elemanlarının katmanlar arasındaki dağılımının, yüzey alan değerlerinin artışı ile sonuçlanacak gözenek yapısı oluşumuna neden olması ile açıklanabilir. Her iki katyonu içeren çözeltilerle sütunlandırılmış örneklerde alüminyum içeriğinin artışı ile yüzey alan değerlerindeki artış, katmanlar arası uzaklık değerlerinin artışı ile de uyumludur. Buna karşılık, kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla Cr içeren bütün sütunlu killerin BET yüzey alan değerlerinde yarıdan fazla azalma olduğu görülmüştür. BET yüzey alan değerlerindeki azalma, sıcaklık etkisiyle Cr- ve CrAl-sütun elemanlarının boyutunun azalması (OH gruplarının uzaklaşmasının sonucu olarak) ve sütunlu killerin mikrogözenek yapısının bozulmasına yol açacak şekilde katmanlar arasında dağılması ile ilişkilendirilebilir.

Bütün sütunlu kil örnekleri için BET, DR ve DFT metot ile belirlenen mikrogözenek yüzey alan değerleri karşılaştırıldığında, DR metoduyla belirlenen mikrogözenek yüzey alan değerlerinin diğer yöntemlerle belirlenen mikrogözenek yüzey alan değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Diğer taraftan BJH ve DFT metoduyla belirlenen mezogözenek yüzey alan değerlerinin ise özellikle karışık sütunlu kil örnekleri için birbirine yakın olduğu görülmektedir. BET, DFT ve DR metodları ile hesaplanan yüzey alan değerlerinin farklı olması model yaklaşımlarının farklı olmasından dolayı beklenen bir davranıştır [32, 34, 35].

Farklı metodlar kullanılarak belirlenen mikrogözenek hacim değerleri karşılaştırıldığında, DFT metoduyla elde edilmiş $V_{\mu,DFT}$ ile BJH metoduyla elde edilmiş $V_{m,BJH}$ değerlerinin toplamının, $V_{\mu+m,DFT}$ değerine, $V_{\mu,SF}$ değerlerinin ise $V_{\mu,DR}$ değerlerine (Cr-SK dışında) yakın olduğu, $V_{\mu,DFT}$ değerlerinin $V_{\mu,SF}$ ve $V_{\mu,DR}$ değerlerinin her ikisinden de daha düşük olduğu gözlenmiştir.

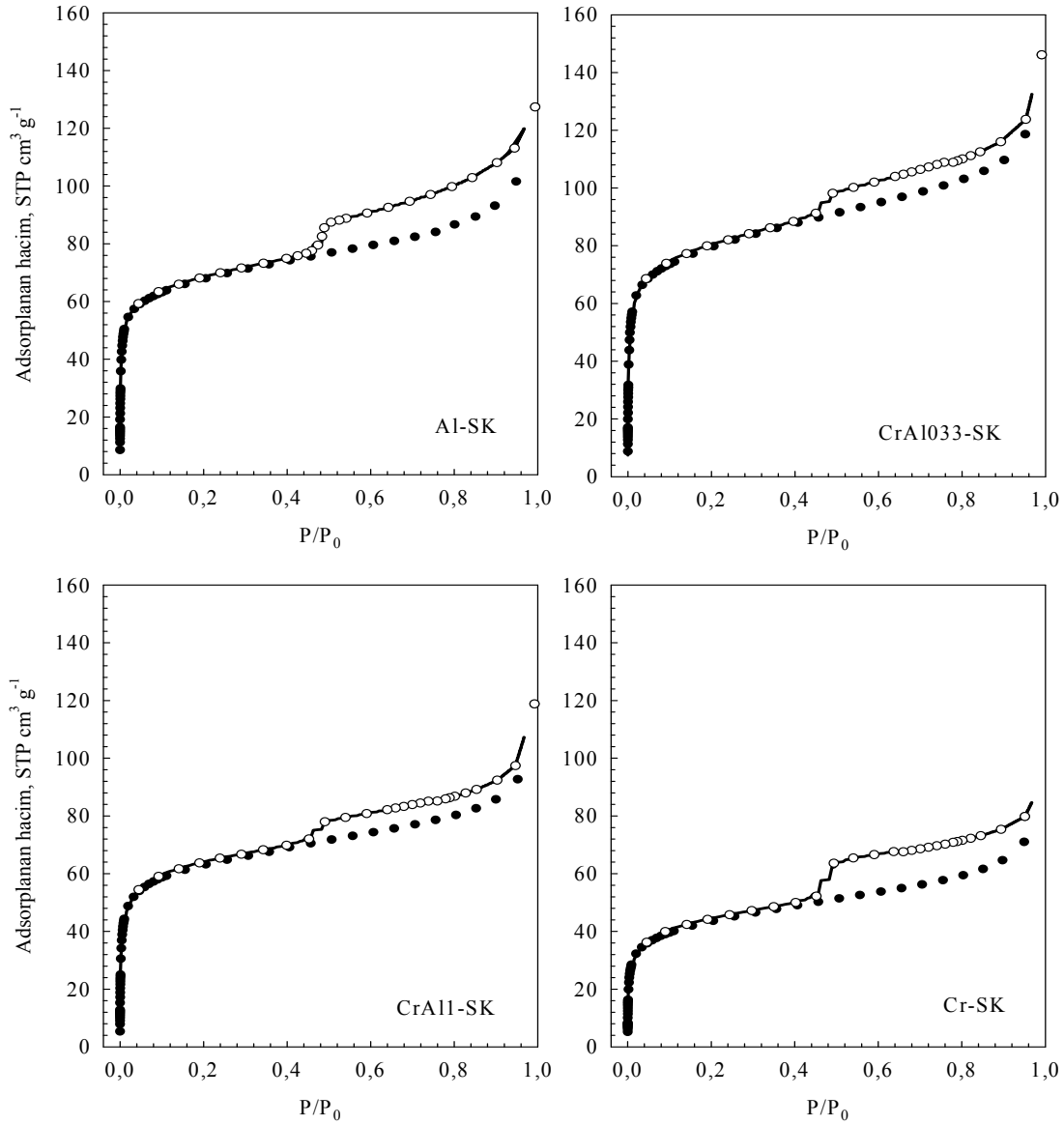
Diğer taraftan bütün sütunlu killer için elde edilen mikro gözenek hacim değerleri karşılaştırıldığında yüzey alan değerlerinde olduğu gibi 573 K de kalsine edilmiş CrAl033-SK örneğinin DFT ve DR metodları ile belirlenen $V_{\mu,DFT}$ ve $V_{\mu,DR}$ değerleri $0,080 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ve $0,138 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ olarak diğer örneklerin mikrogözenek hacim değerlerinden daha yüksek olarak elde edilmiştir (Çizelge 2). Bu sonuçlar, CrAl033-SK örneğinin tabakaları arasında alınan CrAl sütunlama elemanlarının

mikrogözenek sayısında artışa yol açacak şekilde dağıldığını göstermektedir. Ayrıca, bu sonuçlar literatürde belirtildiği gibi karışık metal kullanılması gözenek yapısında iyileşmeye neden olduğunu da desteklemektedir [36].

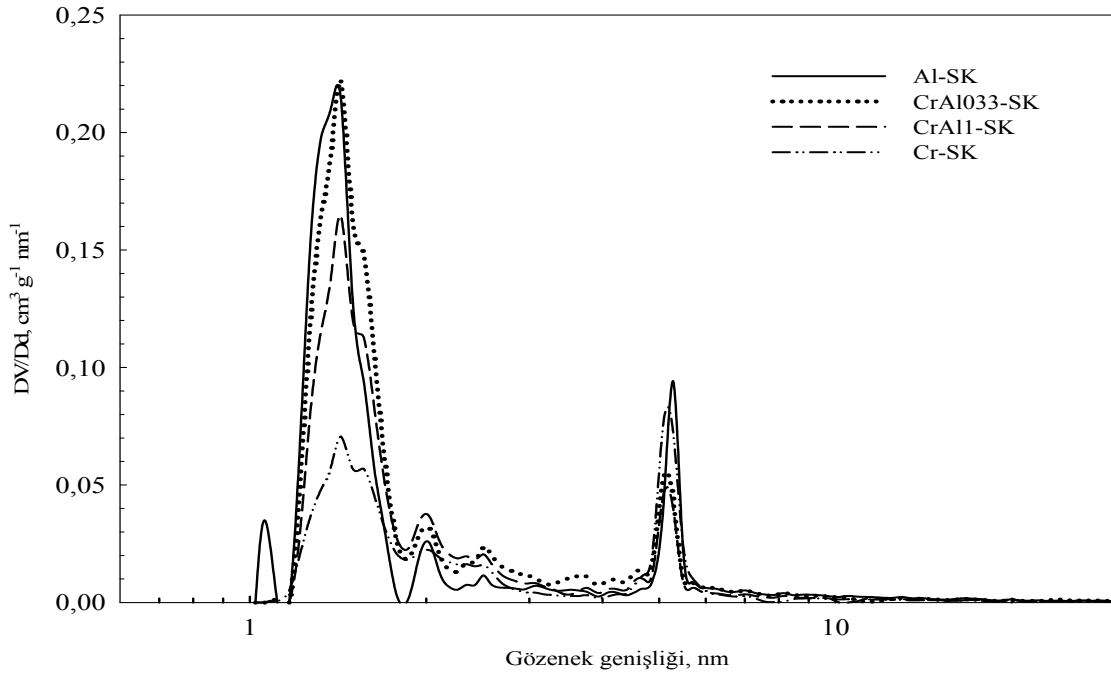
573 K de kalsine edilmiş bütün sütunlu kil örneklerinin DFT analiz ile elde edilmiş gözenek boyut dağılım eğrileri Şekil 2’de verilmiştir. Karışık metal kullanımı ile hem mikrogözenek bölgede hemde mezogözenek bölgede, Al-sütunlu kilin gözenek boyut dağılım eğrisinde olduğu gibi düzenli gözenek boyutlarının olduğunu gösteren dar ve keskin pikler elde edilmiştir. Cr ilavesi ile ortalama mikrogözenek ve mezogözenek genişliklerini gösteren pik pozisyonlarında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 2). Kalsinasyon sıcaklığının artışı, mikrogözenek ve mezogözenek genişliklerinde önemli bir değişikliğe sebep olmamıştır (Çizelge 2).

573 K de kalsine edilmiş bütün sütunlu kil örneklerinin SF metot ile elde edilmiş mikrogözenek boyut eğrileri, BJH metot ile elde edilmiş mezogözenek boyut eğrileri ve DFT metot ile elde edilmiş mikro-, mezo- gözenek boyut eğrileri Şekil 3 de verilmiştir. 2 nm^3 ye kadar olan mikrogözenek boyut değerleri SF metot, 2 nm^3 den 100 nm^3 ye kadar olan mezogözenek boyut değerleri ise BJH metot ile belirlenmiştir. SF ve BJH metodları ile bulunan mikro ve mezogözenek boyut değerleri, mikro-, mezo- gözenek boyut eğrisini verecek şekilde birleştirilmiştir. DFT metoduyla göre sütunlu kil örneklerinin ortalama mikrogözenek genişliklerinin $1,28 \text{ nm}$ ile $1,49 \text{ nm}$ arasında ve SF metot ile elde edilmiş değerlerden yaklaşık 2 kat daha büyük olduğu görülmektedir. Ortalama mezogözenek genişlikleri ise BJH metoduyla bulunmuş olan değerlerden % 30-40 daha büyük olarak hesaplanmıştır (Çizelge 2, Şekil 3). BJH, HK, SF gibi modeller, adsorplanan fazın yoğunluğunun, dolmakta olan gözeneklerin boyutundaki değişikliği dikkate almadan sabit kaldığını varsayarlar. DFT modeli, gaz-katı, gaz-gaz ve gaz-sıvı etkileşimlerinin ve gözenek geometrisinin dikkate alınmasıyla sıcaklık ve basıncın fonksiyonu olarak tanımlanmış akışkan için, gerçek yoğunluk profillerinin elde edilmesine olanak sağlar. Bundan dolayı farklı metodlar için hesaplamalarda kullanılmak üzere dikkate alınan parametrelere bağlı olarak elde edilen değerlerde de farklılık beklenildiği gibi gözlenmektedir.

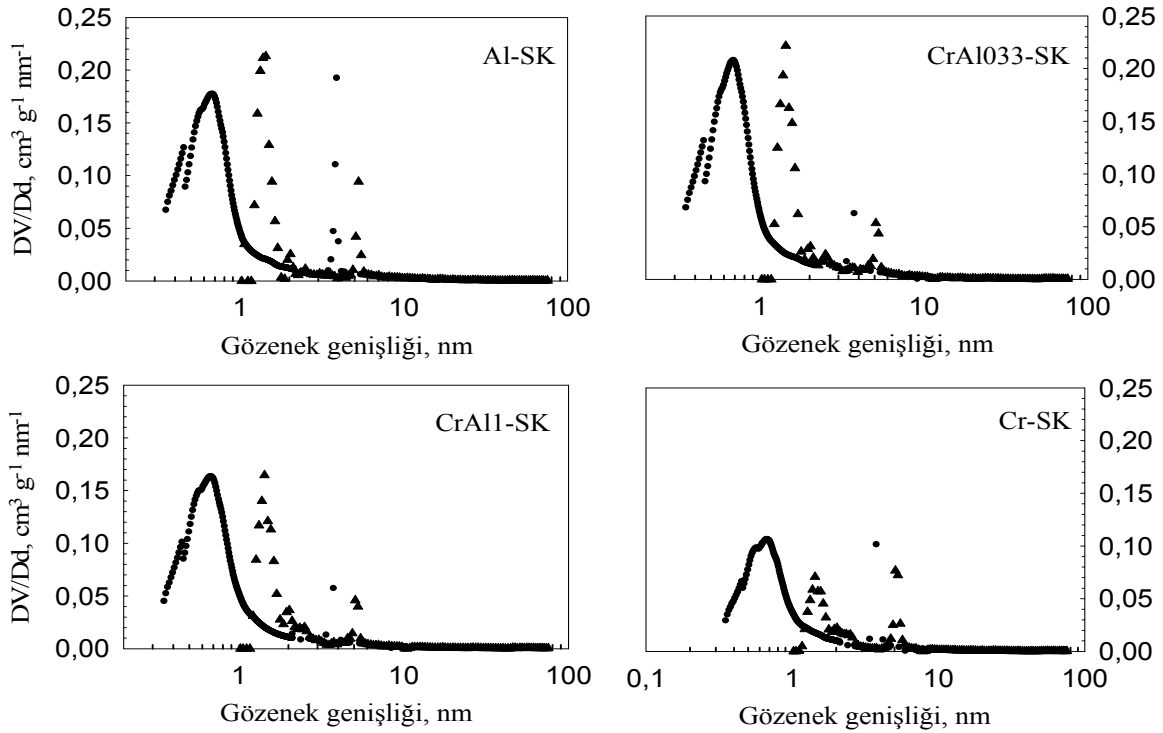
Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla karışık metal içeren sütunlu killerin DR ve SF metoduyla elde edilmiş mikrogözenek genişliklerinde azalma, BJH metoduyla bulunmuş mezogözenek genişliklerinde ise az da olsa artış gözlenmiştir (Çizelge 2). Bu davranış kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla OH gruplarının uzaklaşmasına bağlı olarak sütun elemanlarının boyutunda azalma meydana geldiğini ve tabakalar arasında mezogözenekli yapı oluşturacak şekilde dağıldığını göstermektedir.



Şekil 1. 573 K de kalsine edilmiş sütunlu kil örneklerinin 77 K de azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (Dolu dairese semboller adsorpsiyon noktalarını, boş dairese semboller desorpsiyon noktalarını göstermektedir [2]. DFT modelin deneysel veri ile uyumu noktalar üzerinden devam eden eğri ile gösterilmiştir). (Nitrogen adsorption and desorption isotherms at 77 K for pillared clay samples calcined at 573 K. Adsorption and desorption points are shown by filled and empty circles [2] respectively. The fitting of the DFT model to the experimental data is shown by continuous curve)



şekil 2. 573 K de kalsine edilmiş sütunlu kil örneklerinin DFT analizi ile elde edilen gözenek boyut dağılım eğrileri (Pore size distribution curves of pillared clay samples calcined at 573 K obtained from the DFT analysis)



şekil 3. 573 K de kalsine edilmiş sütunlu kil örneklerinin DFT, SF ve BJH [2] metodları kullanılarak elde edilen gözenek boyut dağılım eğrileri (• SF ve BJH, ▲ DFT) (Pore size distribution curves of pillared clay samples calcined at 573 K obtained by using the DFT, SF and BJH methods [2] (• SF and BJH, ▲ DFT))

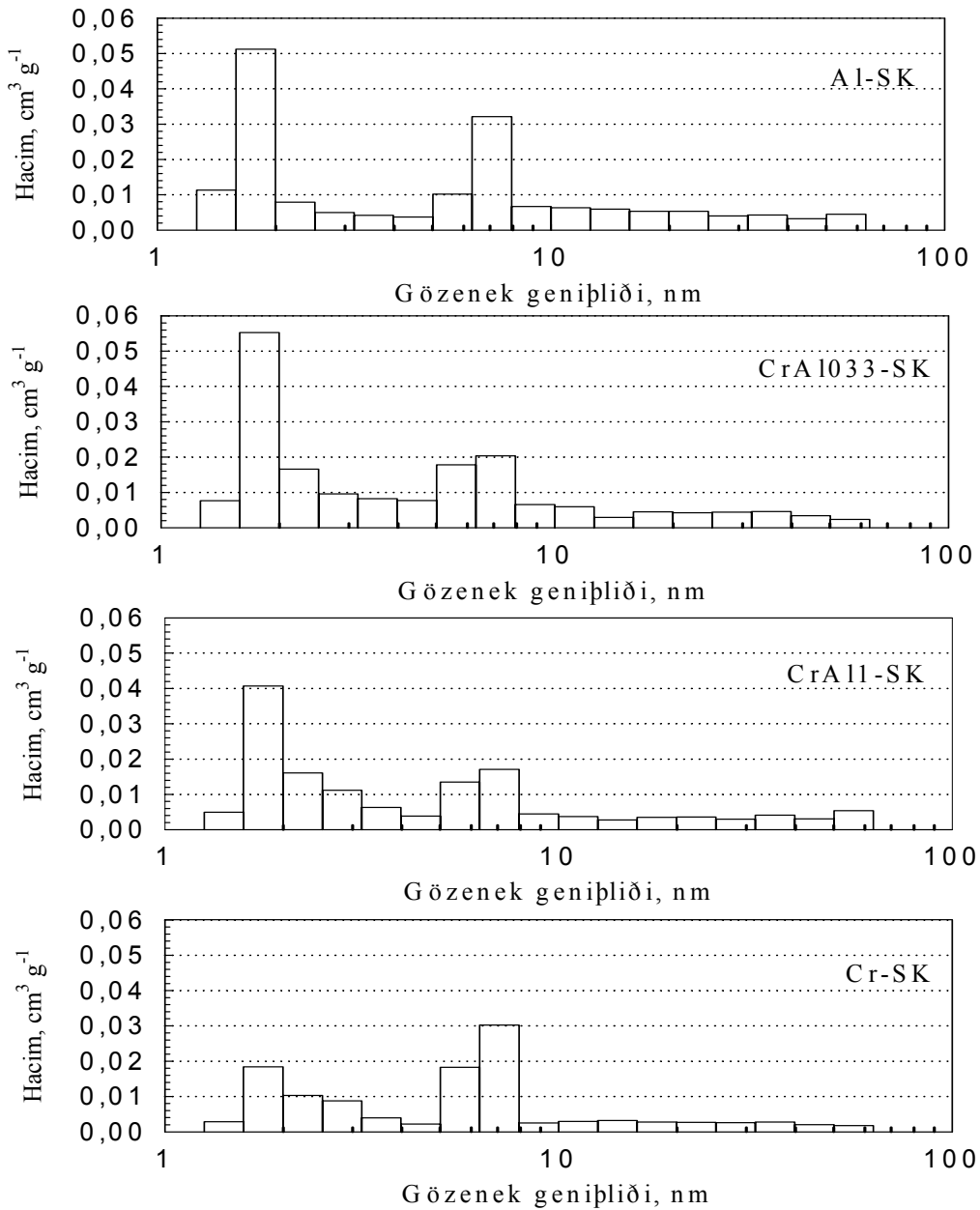
Çizelge-2. HYB kil örneği ve Al-, Cr- ve CrAl- karışık metal sütunlu killerin yüzey özellikleri
(Surface properties of HGB clay sample and, Al-, Cr- and CrAl-mixed pillared clays)

Ürün kodu	$d_{1000}^{(*)}$ (nm)	Yüzey alanları ($m^2 g^{-1}$)				Gözenek hacimleri ($cm^3 g^{-1}$)						Ortalama gözenek genişlikleri (nm)					
		$S_{BET}^{(*)}$	$S_{\mu,DR}$	$S_{\mu,DFT}$	$S_{BH}^{(*)}$	$S_{m,DFT}$	$V_{\mu,SF}^{(*)}$	$V_{\mu,DR}$	$V_{\mu,DFT}$	$V_{m,BH}^{(*)}$	$V_{\mu+m,DFT}$	V_T	$d_{\mu,SF}^{(*)}$	$d_{\mu,DR}$	$d_{\mu,DFT}$	$d_{m,BH}^{(*)}$	$d_{m,DFT}$
Kalsinasyon sıcaklığı, 573 K																	
HYB	0,99	73	83	20	65	55	0,042	0,029	0,006	0,108	0,112	0,134	0,66	2,06	1,28	3,91	5,29
Al-SK	1,77	211	321	200	76	64	0,117	0,115	0,071	0,098	0,171	0,192	0,67	2,14	1,30	3,90	5,29
CrAl033-SK	1,80	257	388	216	82	78	0,139	0,138	0,080	0,098	0,182	0,220	0,69	2,29	1,49	3,76	5,20
CrAl1-SK	1,73	201	294	165	62	65	0,109	0,105	0,062	0,086	0,147	0,181	0,68	2,25	1,39	3,77	5,20
Cr-SK	1,61	142	191	83	67	68	0,078	0,068	0,032	0,080	0,118	0,142	0,67	2,24	1,39	3,79	5,22
Kalsinasyon sıcaklığı, 773 K																	
Al-SK	1,73	206	313	184	83	72	0,112	0,111	0,063	0,110	0,173	0,200	0,66	2,11	1,28	3,91	5,29
CrAl033-SK	1,72	96	127	67	59	52	0,054	0,045	0,021	0,077	0,105	0,146	0,56	1,91	1,26	3,90	5,29
CrAl1-SK	-	69	82	20	63	47	0,040	0,029	0,007	0,087	0,098	0,140	0,67	2,17	1,32	3,84	5,26
Cr-SK	1,59	62	68	8	60	48	0,037	0,024	0,003	0,074	0,078	0,090	0,72	2,30	1,44	3,82	5,24

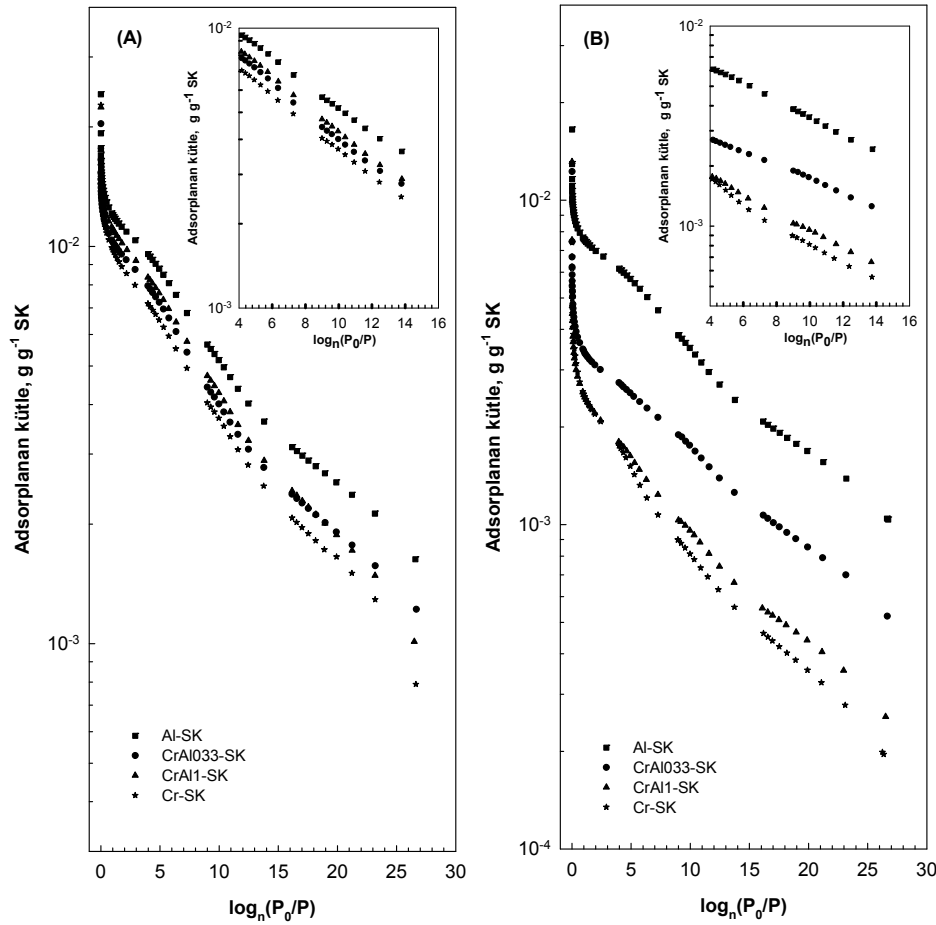
(*): [2]

573 K de kalsine edilmiş Al-SK, CrAl033-SK, CrAl1-SK ve Cr-SK örneklerinin DFT analizi ile hesaplanan gözenek hacim histogramları Şekil 4'te verilmiştir. Al-SK için mikrogözenekli bölge içinde gözenek boyutlarının çeşitlilik gösterdiği gözlenmiştir. İkinci metal ilavesi veya Cr metali ile bu geniş aralıkta daralma görölmüştür. Daha öncede belirtildiği gibi en yüksek mikrogözenek hacim değeri 573 K de kalsine edilmiş CrAl033-SK örneği ile $0,080 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ olarak elde edilmiştir (Çizelge 2). Histogram sonuçları sütunlu kil örneklerinin gözenek boyut dağılım eğrileri ile uyum göstermiştir.

573 K ve 773 K de kalsine edilmiş bütün sütunlu kil örneklerinin DR grafikleri Şekil 5'de verilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla Al-sütunlu kilin adsorplanan miktarlarında az bir düşme gözlenirken, krom içeren sütunlu kil örneklerinin adsorplanan miktarlarında önemli ölçüde azalma gözlenmiştir (Şekil 5, Çizelge 2). Kalsinasyon sıcaklığının artması ile krom içeren örneklerin adsorplanan miktarlarında görölen azalma, katmanlar arası uzaklık, yüzey alan, toplam ve mikro gözenek hacim değerlerindeki azalma ile de uyumludur (Çizelge 2).



Şekil 4. 573 K de kalsine edilmiş SK örneklerinin DFT analizi ile hesaplanan gözenek hacim histogramları (Pore volume histograms for PILC samples calcined at 573 K calculated from DFT analysis)



Şekil 5. A) 573 K B) 773 K de kalsine edilmiş sütunlu kil örneklerinin DR grafikleri (DR graphs of PILC samples calcined at A) 573 K B) 773 K)

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Tüm mikro ve mezogözenekler için gözeneklilik ve gözenek boyut dağılımının değerlendirilmesi, DFT ve DR metodları ile yapılmıştır. Önceki çalışma [2] sonuçları ile de karşılaştırılmıştır. Karışık metal kullanımı ile Al-SK ve Cr-SK ya göre daha fazla mikrogözenek yüzey alan ve hacim değerleri elde edilmiş, ortalama mikrogözenek ve mezogözenek genişliklerinde ise önemli bir değişiklik olmamıştır. Kalsinasyon sıcaklığının 573 K'den 773 K'ye artırılması ile Cr içeren sütunlu kil örneklerinin mikrogözenek yüzey alan ve hacim değerlerinin önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir. Bütün sütunlu killer için DR metot ile elde edilen mikrogözenek yüzey alan, hacim ve ortalama gözenek genişliklerinin, DFT metot ile elde edilen değerlerden daha yüksek olduğu bulunmuştur. BJH metot ile elde edilen mezogözenek yüzey alan değerlerinin DFT metot ile elde edilen değerlerle benzer olduğu görülmüştür. DR metot ile belirlenen ortalama mikrogözenek genişliklerinin, SF metot ile elde edilen değerlerin yaklaşık 3 katı olduğu gözlenmiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENTS)

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK/MİSAG 172) ve Devlet Planlama Teşkilatı (DPT/99K) tarafından kısmen desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Gil, A., Korili, S.A., Vicente, M.A., "Recent Advances in the Control and Characterization of the Porous Structure of Pillared Clay Catalysts", *Catal. Rev.*, 50-2: 153-221, 2008.
2. Tomul, F., Balcı, S., "Characterization of Al, Cr-pillared clays and CO oxidation", *Appl. Clay Sci.*, 43:13-20, 2009.
3. Başoğlu, F.T., Balcı, S., "Micro-mesopore analysis of Cu²⁺ and Ag⁺ containing Al-pillared bentonite", *Appl. Clay Sci.*, 50: 73-80, 2010
4. Han, Y-S., Yamanaka, S., Choy, J-H., "Acidic and hydrophobic microporous clays pillared with mixed metal oxide nano-sols", *J. Solid State Chem.*, 144: 45-52, 1999.
5. Bahranowski, K., Kielski, A., Serwicka, E.M., Wisła-Walsh, E., Wodnicka, K., "Influence of doping with copper on the texture of pillared montmorillonite catalysts", *Micropor. Mesopor. Mat.*, 41: 201-215, 2000.
6. Chmielarz, I., Kustrowski, P., Zbroja, M., Rafalska-Lasocha, A., Dudek, B., Dziembaj, R.,

- “SCR of NO by NH₃ on alumina or titania-pillared montmorillonite various modified with Cu or Co. Part I. General Characterization and catalysts screening”, **Appl. Catal B- Environ.** 45: 103-116, 2003.
7. Shin, Y-S., Oh, S-G., Ha, B-H., “Pore structures and acidities of Al-pillared montmorillonite”, **Korean J. Chem. Eng.**, 20:1, 77-82, 2003.
 8. Marinkovic-Neducin, R.P., Kiss, E.E., Cukic, T.Z., Obadovic, D.Z., “Thermal behavior of Al-, AlFe- and AlCu- pillared interlayered clays”, **J. Therm. Anal. Calorim.**, 78: 307-321, 2004.
 9. Jagtap, N., Ramaswamy, V., “Oxidation of aniline over titania pillared montmorillonite clays”, **Appl. Clay Sci.**, 33: 89-98, 2006.
 10. Chmielarz, L., Kustrowski, P., Michalik, M., Dudek, B., Piwowarska, Z., Dziembaj, R., “Vermiculites intercalated with Al₂O₃ pillars and modified with transition metals as catalysts of DeNOx process”, **Catal. Today**, 137: 242-246, 2008.
 11. Kooli, F., Liu, Y., Alshahateet, S.F., Siril, P., Brown, R., “Effect of pillared clays on the hydroisomerization of n-heptane”, **Catal. Today**, 131: 244-249, 2008.
 12. Moronta, A., Oberto, T., Carruyo, G., Solano, R., Sanchez, J., Gonzalez, E., Huerta, L., “Isomerization of 1-butene catalyzed by ion-exchanged, pillared and ion-exchanged/pillared clays”, **Appl. Catal. A-Gen.**, 334: 173-178, 2008.
 13. Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M., “**Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density**”, Kluwer Academic Publishers, 2004.
 14. Thommes, M., “Introduction to Zeolite Science and Practise”, 3rd ed., Elsevier, 2007.
 15. Vega, L.F., “**Nanomaterials: Design and Simulation**”, Elsevier, 2007.
 16. Olivier, J.P., “Improving the models used for calculating the size distribution of micropore volume of activated carbons from adsorption data”, **Carbon**, 36, 10, 1469-1472, 1998.
 17. Ryu, Z., Zheng, J., Wang, M., Zhang, B., “Characterization of pore size distributions on carbonaceous adsorbents by DFT”, **Carbon**, 37: 1257-1264, 1999.
 18. Do, D.D., Nguyen, C., Do, H.D., “Characterization of micro-mesoporous carbon media”, **Colloid Surface A.**, 187-188: 51-71, 2001.
 19. Gauden, P., Terzyk, A.P., Rychlicki, G., Kowalczyk, P., Cwiertnia, M.S., Garbacz, J.K., “Estimating the pore size distribution of activated carbons from adsorption data of different adsorbates by various methods”, **J. Colloid Interf. Sci.**, 273: 39-63, 2004.
 20. Jagiello, J., Thommes, M., “Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions”, **Carbon**, 42, 1227-1232, 2004.
 21. Lopez de Letona Sanchez, M., Macias-Garcia, A., Diaz-Diez, M.A., Cuerda-Correa, E.M., Ganan-Gomez, J., Nadal-Gisbert, A., “Preparation of activated carbons previously treated with hydrogen peroxide: Study of their porous texture”, **Appl. Surf. Sci.**, 252, 5984-5987, 2006.
 22. Güçbilmez, Y., “Synthesis and characterization of supported and non-supported iron-incorporated catalysts”, **J. Fac. Eng. Arch. Gazi Univ.**, 24, 2, 369-377, 2009.
 23. Occelli, M.L., Bertrand, J.A., Gould, S.A.C., Dominguez, J.M., “Physicochemical characterization of a Texas montmorillonite pillared with polyoxocations of aluminum Part I: the microporous structure”, **Micropor. Mesopor. Mat.**, 34: 195-206, 2000.
 24. Gil, A., Gandia, L.M., “Microstructure and quantitative estimation of the micropore-size distribution of an alumina-pillared clay from nitrogen adsorption at 77 K and carbon dioxide adsorption at 273 K”, **Chem. Eng. Sci.**, 58: 3059-3075, 2003.
 25. Lastoskie, C.M., Quirke, N., Gubbins, K.E., “**Studies in surface science and catalysis**”, vol.104, Elsevier, 1997.
 26. Olivier, J.P., Occelli, M.L., “Surface area and microporosity of pillared rectorite catalysts from a hybrid density functional theory method”, **Micropor. Mesopor. Mat.**, 57: 291-296, 2003.
 27. Ravikovitch, P.I., Neimark, A.V., “Characterization of nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms”, **Colloid Surface A.**, 187-188: 11-21, 2001.
 28. Dombrowski, R.J., Lastoskie, C.M., Hyde, D.R., “The Horvath-Kawazoe method revisited”, **Colloid Surface A.**, 187-188: 23-39, 2001.
 29. Yang, R.T., Chen, J.P., Kikkides, E.S., Cheng, L.S., “Pillared clays as superior catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃”, **Ind. Eng. Chem. Res.** 31: 1440-1445, 1992.
 30. Tomul, F., Balci, S., “Synthesis and characterization of Al-pillared interlayered bentonites”, **G.U. J. of Sci.** 21(1): 21-31, 2008.
 31. Zhao, D., Yang, Y., Guo, X., “Synthesis and characterization of hydroxyl-CrAl pillared clays”, **Zeolites**, 15: 58-66, 1995.
 32. Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., “**Adsorption by powders and porous solids**”, Academic Press, London, 1999.
 33. Duong, D.D., “**Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**”, Vol 2, Imperial College Press, 1998.
 34. Olivier, J.P., Occelli, M.L., “Surface area and microporosity of pillared rectorite catalysts from a hybrid density functional theory method”, **Micropor. Mesopor. Mat.** 57: 291-296, 2003.
 35. Gil, A., Korili, S.A., Vicente, M.A., “Recent advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts”, **Catal. Rev.** 50: 153-221, 2008.
 36. Gil, A., Gandia, L.M., Vicente, M.A., “Synthesis and catalytic application of pillared clays”, **Catal. Rev. Sci. Eng.** 42, 145-212, 2000.