

TOPRAKTAN GELEN KATALİZÖR: MONTMORİLLONİT

Hakan KOLANCILAR

Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı EDİRNE

0 284 2359592-1253 e-posta:alara_tr@yahoo.com

ÖZET

Çevrenin aşırı kirlenmesinden dolayı çevre dostu katalizörler önem kazanmıştır. Bol ve ucuz olan Montmorillonit kili buna önemli bir adaydır. Montmorillonit kili şişebilme ve katyon değiştirme özelliğinden dolayı katalizör ve katalizör destekleyicisi olarak kullanılabilir. Metal yükleme, sütunlama gibi değişik modifiye işlemleri onun katalizör özelliğini artırır. Montmorillonit kili, birçok organik reaksiyonlar için yaygın olarak kullanılan katı asid katalizörlerinden biridir.

Anahtar Kelimeler: Montmorillonit kili, Sütunlama, İyon değiştirme, Katı asid katalizörü.

ABSTRACT

THE CATALYST FROM THE GROUND: MONTMORILLONITE

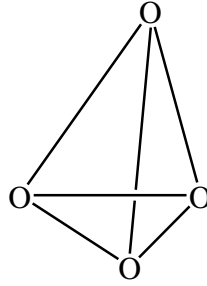
Due to excessive contamination of the environment the environmentally friendly catalysts have gained importance. Montmorillonite that is abundant and cheap is an important candidate as catalyst. It can be used as catalyst and catalyst support because of their swelling and ion exchanging properties. The various modified methods like pillaring and ion exchanging increases its catalytic characteristics. Montmorillonite clay is one of the widely studied solid acid catalysts for many organic reactions.

Keywords: Montmorillonite clay, Pillaring, Ion exchanging, Solid acid catalyst.

Çevresel kirliliğin büyük boyutlara ulaşması klasik yöntemlerin terk edilmesini ve yeni yöntemlerin gelişmesini zorunlu hale getirdi. Bu zorunluluk kimyanın yeni bir kolu olan “Yeşil Kimya”nın doğmasına neden oldu. Yeşil kimya, reaksiyonlarda zehirli maddelerin kullanımını yok eden veya azaltan işlemlerin planlanmasını, ekonomik şekillerde reaksiyonların oluşmasını bunları yaparken de çevreye daha az zarar vermeyi amaçlamaktadır. Bilindiği gibi bir reaksiyon genelde homojen ortamda gerçekleştiği zaman verimi yüksek olmaktadır. Bu yüzden reaksiyonlar reaktifin, reaktanın ve katalizörün çözüldüğü çözücülerde meydana getirilmektedir. Organik reaksiyonlar da kullanılan çözücüler uçucu, zehirli ve yanıcı olabilmektedir. Yeşil kimya reaksiyonlarında ideal bir çözücünden beklenen özellikleri sıralarsak: yüksek kaynama noktalı, düşük buhar basınçlı, yüksek sıcaklıklarda kararlı, zehirli olmayan, ucuz ve geri dönüştürülebilir olması gerekir. Bu özellikleri sağlayan iyonik sıvılar, poli(etilen glikol), florlu çözücüler ve süper kritik sıvılar son yıllarda yeşil kimyada çözücü olarak çok sık kullanılmaya başlandı. Yeşil kimyanın önem verdiği diğer bir konuda kullanılan katalizörlerin yerine daha çevre dostu katalizörlerin seçilmesidir. Asidik şartlar gerektiren bir reaksiyonda genelde H_2SO_4 , HCl gibi katalizörler kullanılır. Bu katalizörler reaksiyon ortamında çözünebilir yani homojen ortam sağlayan maddelerdir. Fakat bunların korozif ve zehirli olmaları, reaksiyonu sonlandırmak için ortama katılan sudan dolayı bir daha kullanılamamaları ve çevreye atılmaları gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu yüzden katalizi (Katalizör kullanılarak yapılan reaksiyonlar) yeşil kimyanın ana konularından sayabiliriz. Katalizde kullanılan katalizörlerde aranan özellikler: korozif ve zehirli olmaması, katalitik miktarlarda kullanılması, kolayca reaksiyon ortamından uzaklaştırılması, ucuz ve geri kazanılıp aktivasyondan sonra tekrar kullanılabilir olması gelmektedir. Son zamanlarda killer, zeolitler ve metal oksitler çevre dostu asidik katı katalizörler (heterojen katalizörler) olarak çok kullanılmaya başlandı. Biz burada ucuz ve korozif olmayan katı asitler sınıfına giren Montmorillonit kili hakkında detaylı bilgi vereceğiz. Montmorillonit ile katalizlenen reaksiyonlar yüksek verimlerle ve yüksek seçicilikle ılımlı şartlar altında meydana getirilir. Reaksiyon ortamından maddelerin kazanılması çok kolaydır sadece katalizörün süzülmesi ve çözücünün uçurulması yeterlidir. Geri kazanılan katalizör yani Montmorillonit tekrar aktifleştirildikten sonra 4-5 sefer daha aktifliğini yitirmeden kullanılır. Son yıllarda Montmorillonit kili katalizör veya katalizör destekleyicisi olarak çok kullanıldı (Jankovic ve Komadel, 2003).

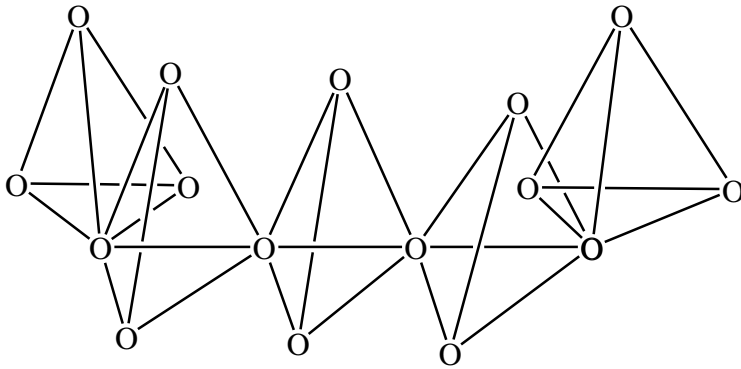
MONTMORİLLONİT KİLİ

Montmorillonit kili, smektit kil ailesinin bir üyesidir. Montmorillonit kili, 1874 yılında Fransa'nın Montmorillon şehri yakınlarında çıkarılmaya başlanmasından beri bu isimle anılır (Kloprogge ve Ark., 2006). Bu kil, iki dörtyüzlü (tetrahedral) silisyum tabakası arasına sekizyüzlü (oktahedral) alüminyum tabakasının bağlanması sonucu oluşur. Silisyum bilindiği gibi dört bağ oluşturma kapasitesine sahip bir atom olup oksijen ile kararlı düzgün dörtyüzlü SiO_4 birimlerini oluşturur.



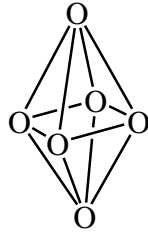
Şekil 1. Silisyumun dört oksijen atomu ile oluşturduğu tetrahedral şekil

Düzgün dörtyüzlü yapıya sahip bu birimlerin köşelerinde bulunan 3 oksijen atomlarının birbirlerine bağlanması ile 2 boyutlu bir örgü oluşur.



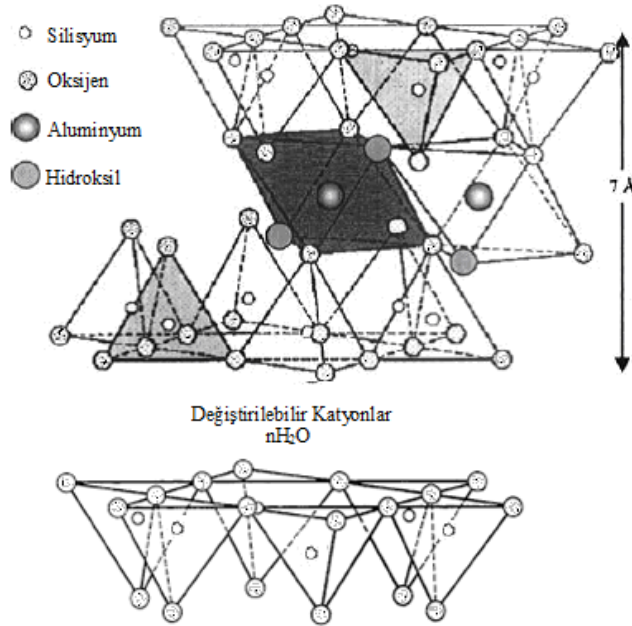
Şekil 2. Tetrahedral silisyum birimlerinin oluşturduğu iki boyutlu örgü

Alüminyumun altı oksijen atomu ile oluşturduğu AlO_6 birimi bu silisyum örgülerinin ikisinin arasına oksijenler yardımıyla bağlanarak düzgün sekizyüzlü örgü oluşturur ve her üç örgü Montmorillonit kilinin bir tabakasını meydana getirir.



Şekil 3. Alüminyumun altı oksijen atomu ile oluşturduğu oktahedral şekil

Aşağıda Montmorillonit kilinin tek bir tabakasının yapısı görülmektedir.

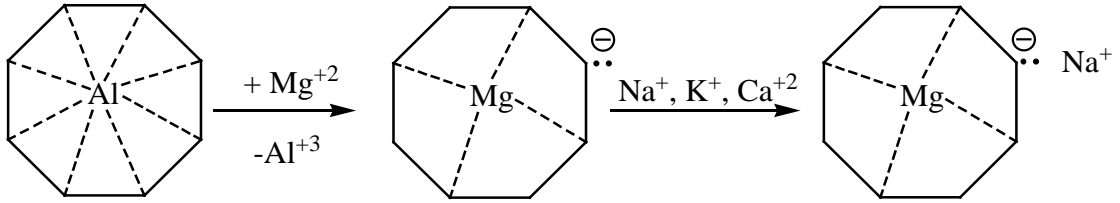


Şekil 4. Montmorillonit kilinin tek bir tabaka şekli (Borah ve Ark., 2001)

Montmorillonit kili iki silisyum ve bir alüminyum örgüsünden oluştuğundan bu örgü sayısını tarif etmek için 2:1 ifadesi kullanılır. Bu şekilde oluşmuş tabakaların birbirleri üzerine yığılması ile kil minerali oluşur. Kilin kabaca formülü $Mx^+ (Si_8)^{IV} (Al_{4-x}Mg_x)^{VI} O_{20}(OH)_4$ 'tir. x, burada yaklaşık 0.6-1.2 ve M, Na, K, Ca'dur. Burada alüminyum yerine magnezyum atomu da yer alır. Kil için magnezyum gereklidir çünkü düzgün sekizyüzlü örgünün yükünü ve boyutunu artırır ve tabaka gerginliğini azaltır.

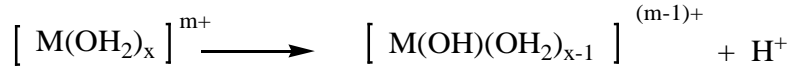
Her bir örgü kendi içinde iyon değişimine uğramaktadır. Yani tetrahedral silisyum örgüsündeki bir silisyum (Si^{+4}) bir alüminyum (Al^{+3}) ile (25 Si^{+4} 'ün ~ 1 'i) veya oktahedral alüminyum örgüsündeki alüminyumun (Al^{+3}) magnezyum (Mg^{+2}) ile (4 Al^{+3} 'ün ~ 1 'i) yer değiştirdiği görülmektedir (Koster ve Ark., 1998). Böyle olunca katyonların yerleştikleri yerlerde koordinasyon eksikliği ortaya çıkmakta ve bundan dolayı da negatif yükler meydana gelmektedir. Bu negatif yükler alkali ve toprak alkali katyonlar genellikle K^+ , Na^+ ve Ca^{++} ile

denge de bulunurlar. Bu yüzden Montmorillonit kili, tabakaları arasında ve yüzeyine dışarıdan gelen molekülleri bağlayabilen yani kation değişirme kapasitelerine sahip mineral bir kildir. Kation değişirme kapasitesi her kilin kendine has bir değeri olup Montmorillonit kilinin bu değeri 70-130 mek per 100 g arasında değişir. Kation değişirme kapasitesinin çoğu (% 80) tabakalar arasındaki kation değişmesinden kaynaklanırken daha az kısmı (% 20) tabakaların uç kısımlarındaki kation değişmelerinden ortaya çıkar (Kloprogge ve Ark., 2006).



Şekil 5. Oktahedral örgüdeki kationların yerdeğişmesi ve kationlar ile dengelenmesi

Reaksiyonların aktivitelerinin artırılması katalizörlerin kullanılması ile olmaktadır. Genellikle Lewis veya Bronsted asidlerinin katalizör olarak kullanılması katalitiksel aktiviteyi arttırmaktadır. Bilindiği gibi killer de Lewis, Bronsted asidliğine ve Lewis bazlığına sahip maddelerdir. Killerin Lewis bazlığı, tabakada bulunan oksijenler üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerinden ileri gelir. Lewis asidliği ise, kil tabakalarının yüzeyinde veya uç bölgelerinde bulunan Al^{+3} iyonlarından ileri gelir. Çünkü Al^{+3} iyonları boş orbitallerinden dolayı elektron çifti alıcılarıdır ve aprotik Lewis asidi olarak görev yaparlar. Ayrıca tabakalar arasında bulunan metal iyonları da Lewis asidi görevi yapmaktadır. Uygun şartlar altında tabakalar arasında su bulunduğundan tabakalardan ileri gelen Lewis bazlığı ve asitliği engellenmiş olur. Fakat tabakalar arasındaki suyun itilerek bir organik maddenin tabakalar arasında girmesi sonucu kilin Lewis bazlığı ve asitliği tekrar ortaya çıkar. Bronsted asitliği ise kilin iç tabaka bölgelerinde bulunan metal iyonlarının hidrat suyunun metalin polarize etme etkisi altında ayrışması sonucu ortaya çıkan protonlardan ileri gelir. Bundan dolayı killerin asitliği, tabakalar arasındaki su miktarına oldukça bağlıdır. Metal iyonlarının benzer bir polarize etme etkisi, sulu tuz çözeltilerinde de ortaya çıkmaktadır. Ama kil minerallerinin iç tabakalarında ortaya çıkan bu etki çok daha önemlidir. Çünkü iç tabaka suyunun dielektrik sabiti sıradan suyunkinden çok daha küçüktür. İç tabakada bulunan protonlar sulu çözeltilerde bulunan protonlardan daha hareketlidirler. Ayrıca iç tabakada bulunan suyun ayrışma derecesi sulu çözeltilerdekinden 10^7 kat daha büyüktür. Bir metal iyonunun hidrat suyunun ayrışmasını aşağıdaki formülle ifade edebiliriz:



bu formülde x, M metal katyonuna direkt koordine olan su moleküllerinin sayısını m+ ise katyon üzerindeki yükü gösterir (Jankovic ve Komadel, 2003).

Değişikliğe uğratılmamış yani doğadan alındığı gibi kullanılan Montmorillonit kilinin termal kararlılığı ve katalitik aktivitesi çok düşüktür. 200°C'nin üstüne ısıtıldığında tabakalar arasındaki su uzaklaşır ve tabakalar çöker. Kilin yüzey alanı ve aktivitesi de böyle bir ısıtmadan dolayı azalır. Doğal halinde genellikle sodyum, potasyum ve kalsiyum iyonu taşıyan killer değişik sıcaklıklarda aktive edildikten sonra kullanıldıkları zaman reaksiyonlar arasındaki aktivite farkı ölçülemeyecek kadar çok küçük olduğu gözlenmiştir. Bunu, kilde bulunan Na⁺, K⁺ ve Ca⁺² iyonlarının hidrasyon gücünün düşük olmasına bağlayabiliriz (Yadav, 2005).

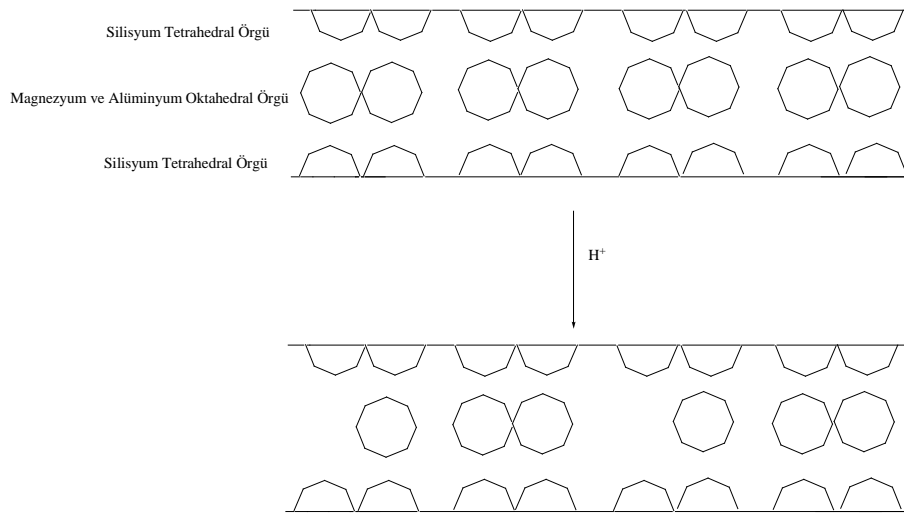
Doğal killer üzerinde Lewis ve Bronsted asid yerleri bulunmasına rağmen bol değildir veya aktivite gösterecek kadar asidik değildir. Şişebilme, iyon değiştirebilme (kil yüzeyinde), iyon sokabilme (tabakalar arasına) ve tabakaların birbirine bağlanabilme özelliklerinden faydalanılarak killerin termal kararlılığı, yüzey asitliliği ve katalitik aktivitesi değişik modifiye işlemleri kullanılarak artırılabilir. Kilin aktivitesini arttırmak için 3 ana yöntem kullanılır. Bunlar; Asid ile aktifleme, İyon yükleme ve Sütunlama yöntemleridir. Bu yöntemlerin her biri detaylı olarak incelenecektir.

ASİD İLE AKTİFLEME

Killerin, heterojen katalizör olarak kullanılması hemen hemen katalizör kavramı kadar eskidir. Parçalama (Kracking) katalizörleri arasında, asit aktifleşmiş bentonit ve kaolinit killeri çok kullanılmıştır. 1960'lardan sonra zeolitlerin gelişmesi ile bu katalizörler terk edilmiştir (Flessner ve Ark., 2001). Fakat günümüzde, Asit aktifleşmiş Montmorillonit killeri, temizleme ve deterjan kullanımlarının yanında yiyecek, içecek, kimyasal ve kağıt endüstrisinde kendine yaygın bir alan bulur (Tyagi ve Ark., 2006).

Killerin asit aktivasyonu onların sıcak mineral asitlerle muamelesini içerir. Sıcaklık, muamele zamanı ve asit konsantrasyonu aktivasyonu belirleyen faktörlerdir (Yadav, 2005). Aktivasyon sonucunda, kil kimyasal ve yapısal değişikliklere uğrar. Killer, asit ile muamele edildiğinde

oktahedral tabakadan Al, Mg ve Fe kationları, H^+ iyonu ile yer değiştirirler. Aynı zamanda değiştirilebilir kationlar ile H^+ iyonu arasında da yer değişim meydana gelir. Fakat silikat gruplarında bir değişiklik meydana gelmez. Bu sayede, yüzey alanı, boşluk hacmi ve boşluk çapı genişlemiş üç boyutlu killer elde edilir. Fakat kation değiştirme kapasitesi düşer (Ahmed ve Dutta, 2005). Oktahedral tabakanın parçalanma hızı, asid konsantrasyonu, sıcaklık ve süre ile artarken aynı zamanda oktahedral tabakanın Mg içeriğinin artmasıyla da artar (Yadav, 2005). Kil tabakaları arasındaki boşlukta ve yüzeyinde, protonların ve koordinatif olarak doymamış kationik merkezlerin bulunması, kile Bronsted ve Lewis asitliği kazandırır. Asit merkezlerinin sayısına ve gücüne bağlı olarak yüzey asitliğindeki artış kil mineralinin katali-



Şekil 6. Montmorillonit kilinin asid ile aktifleşmesini temsil eden şekil.

tik özelliğini olumlu yönde etkiler. Organik reaksiyonların tipine göre farklı yüzey asitliğine sahip killer tercih edilmektedir. Bu yüzden asit merkezlerinin gücüne, sayısına ve doğasına dayanarak, özel reaksiyonlar için gerekli olan yüzey asitliğe sahip, asitle muamele edilmiş killeri geliştirmek önemlidir. Piyasada asit muamele edilmiş killer çeşitli şirketler tarafından satılmaktadır ve bunlardan en fazla kullanılanı Montmorillonit K10 olup K5, K20, K30 ve KSF çeşitleri de bulunmaktadır. Killer üzerine birçok çalışma yapılmasına rağmen asit merkezlerinin doğası ve bu çok yönlü katalitik maddenin yüzey detayları hala bilinmez (Flessner ve Ark., 2001).

Killer, asitler ile muamele edildiklerinde yüzey asitliği, Hammett skalasında (-8)-(-6)'ya iner. Bu skalada, doğal killerin yüzey asitliğinin (+1.5)-(-3) ve konsantre HNO_3 'ün (-5), konsantre H_2SO_4 'ün (-12) olduğu düşünüldüğünde asitle muamele sonucunda killerin ne kadar asidik özellik kazandıkları anlaşılır (Joseph ve Ark., 2006). Fakat başlangıç kilinin kation değiştirme kapasitesi (KDK) ile karşılaştırıldığında asit muamele edilmiş kilin KDK'si

yarı yarıya düşmüştür (Flessner ve Ark., 2001). Asid aktifleşmiş killerin, katalitik aktivite indeksi 40 olup yüzey alanı da $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olur (Kloprogge ve Ark., 2006).

Killer, asid ile muamele edildiklerinde proton iyonları katyonların çıkmış oldukları yerleri işgal etmelerine rağmen proton bağlanmış killer kararlı değildirler. Bu killer, hızlı bir şekilde Al^{+3} ve diğer metal iyonlarının protonlar ile yer değiştirmesi sonucu Al^{+3} bağlanmış killere dönüşürler. Değişmiş yerlerdeki Al^{+3} iyonlarının koordine olmuş su moleküllerini polarize etme yeteneği, hidrofilik kil yüzeyleri tarafından arttırılmıştır. Uygun hidrasyon şartlarında bu killer orijinal proton bağlı killerin ki kadar yüksek bronsted asid gücü gösterirler. Sonuç olarak birçok asid aktif kil katalizörü, iyon yüklenmeksizin kullanılabilirler. Bu materyallerde protonların üretilme tarzından dolayı, Bronsted asidliği su içeriğine çok duyarlıdır. Asid muamele edilmiş killer genellikle $150 \text{ }^\circ\text{C}$ civarında termal olarak aktive olurlar (Brown ve Rhodes, 1997).

İYON YÜKLEME

Montmorillonit kilinin tabakaları arasında bulunan Na^+ , K^+ ve Ca^{+2} gibi metalleri Al^{+3} , Fe^{+3} ve Zn^{+2} gibi yük yoğunluğu fazla olan metallerle yer değiştirdiği zaman katalitik aktiviteleri ve yüzey asitliği artmış modifiye killer elde edilirler. Değişik metaller killerin tabakaları arasına ve yüzeylerine bağlanmış ve değişik aktiviteler elde edilmiştir. Burada tabakalar arasına giren metallerin hidrasyon suyunu polarize edebilme yeteneği önem kazanmaktadır ve bu özellik metalden metale değişmektedir. Metal yüklü killerin aktif hale gelmesi yani Bronsted asidi ve Lewis asidi özelliklerini gösterebilmeleri ancak belli bir sıcaklıkta ısıtıldıklarında ortaya çıkmaktadır. Bütün yüklü iyonlar için Bronsted asit katalitik aktivite 100°C altında ve 200°C nin üstünde düşük olup 150°C deki termal aktivasyondan sonra maksimum aktiviteye ulaşır. Bu sıcaklıkta tabakalar arasındaki suyun çoğu uzaklaşmış olup sadece suyun bir tabakası geri kalmıştır bu da toplam suyun %5'ine karşılık gelir. Bu dehidrasyonda, Bronsted asitliği çok güçlü asidinkine yaklaşacak şekilde artar. Daha yüksek sıcaklıklara 200 , 300°C 'ye ısıtmak, tabakalar arasındaki bütün suyun yok olması demek olduğundan kil tabakaları çökmeye başlar. Bu kilin Bronsted asitliği bu şekilde azalır ama Lewis asitliği maksimum aktiviteye çıkar. $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yada yukarısına ısıtmak nihayet alümina silikanın tam dehidroksilasyonunu meydana getirir. Lewis asitliği artmış tam bir amorf katı oluşur (Brown ve Rhodes, 1997). Dehidrasyon ve dehidroksilasyon işlemleri katyonların yapısına bağlıdır. Çünkü bazı katyonların polarize etme gücü fazla iken bazılarının düşüktür.

Dolayısı ile yüklenen katyonun çeşidine göre daha fazla ısı vermek gerekebilir (Balek ve Ark., 2006).

Yüklenen iyonların Bronsted asitliklerinin katalitik aktiviteye olan etkisini bulmak için birçok çalışma yapıldı ve değişen iyonların doğasına bağlı olarak benzer sonuçlar elde edildi. Komadel, aldehidleri alkoller ile reaksiyona sokarak diasetaller elde etti. Bu reaksiyonda asid katalizörü olarak değişik metal yüklü killeri kullandı. Katalizör olarak kullanılan metal yüklü killerden elde edilen sonuçlara göre metalleri şöyle sıraladı; Co, Cd, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sb ve Bi ile yüklü killer ılımlı, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba ile yüklü killer düşük verimli ürünler verirken La, Cr, Ce, Fe, Al, Zn, Zr ve H yüklü killer yüksek verimli ürünler verdiği görüldü. Aktivite sırası kile yüklenen metal iyonları için kabul edilen iyonik potansiyel (yük / çap oranı) ile paralellik gösterir ve bu da katyonların koordine olmuş su moleküllerini polarize etme yeteneğini yansıtır. Bir istisna olarak çinko, iyonik potansiyeline göre beklenileninden daha aktiftir (Jankovic ve Komadel, 2003). Ayrıca birçok araştırmacı Fe^{+3} katyonu ile yüklü killerin en güçlü Lewis asid yerlerine sahip olduğunu buldu (Hart ve Brown, 2004).

Bronsted asitliği, yapılan birçok araştırma sayesinde anlaşıldı. Fakat Lewis asitliğinin kaynağı ve asitliğin, yüklenen iyona ve hidrasyon durumuna bağımlılığı fazla bilinmez. Lewis asidi olarak killerin kullanılmasına çok az reaksiyonlarda rastlanılmaktadır. Fakat bu az sayıda olan çalışmalara rağmen killerin Lewis asitlikleri ile katalitik aktiviteleri arasındaki ilişki ortaya çıkarıldı. İlk olarak, Lewis asid yerleri Bronsted asid yerlerinden daha yüksek termal aktivasyon sıcaklıklarında üretilir. İkinci olarak, katalitik aktivite açısından kile yüklenen iyonların oluşturmuş olduğu Bronsted asitlik sırası Lewis asitlik sırası ile aynı değildir. En önemli fark Lewis asidi ile katalizlenen reaksiyonlarda demir yüklü killer alüminyum yüklü killerden çok daha fazla aktivasyon gösterir. Fakat bunun nedeni belli değildir (Brown ve Rhodes, 1997).

Killere metal katyonları iyon değiştirme yolu ile yüklenmektedir. Genellikle metal tuzlarının belli konsantrasyondaki sulu çözeltileri ile kil belli süre karıştırılır, süzülür ve kile metal yüklenmiş olur. Sulu çözeltileri kullanılmadan katı haldeki metal tuzlarının kil ile karıştırılarak kile bağlanmaları (impregnating) da ayrı bir metottur. Kil-çinko(Clayzinc), kil-bakır(Claycop), kil-demir(Clayfen) diye piyasada bulunan ürünler sırasıyla $ZnCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$ gibi tuzların Montmorillonit K-10 kili ile karıştırılmasından elde edilen katalizörlerdir. Sulu yöntemle göre killere yüklenen metallerin aktiviteleri kuru yöntemle göre yüklenenlerden oldukça düşüktür. Kil-çinko katalizörü ile çok iyi sonuçlar elde edilir (Pai ve Ark., 2000).

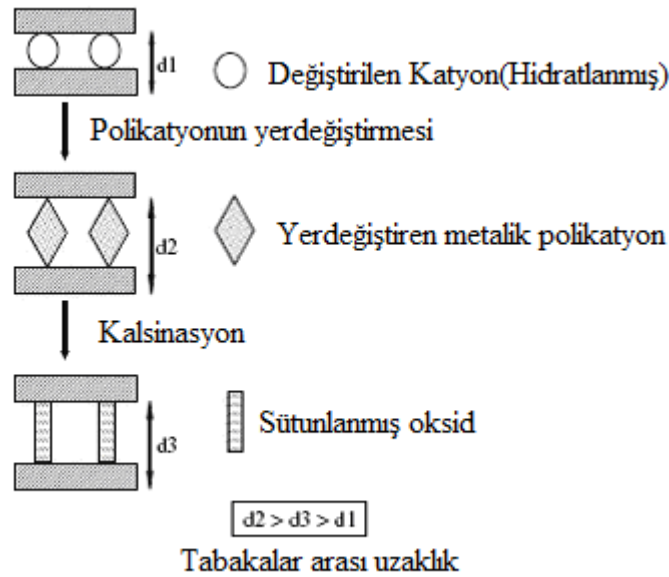
Metal yüklü killere ayrıca metal tuzlarının bağlanmasından farklı türde katalizörler elde edilir. Bu katalizörler, $\text{NiCl}_2\text{-Ni}^{+2}\text{-Mont.}$, $\text{ZnCl}_2\text{-Zn}^{+2}\text{-Mont.}$ şeklinde ifade edilirler. Bu katalizörlerle yapılan çalışmalar metal yüklü killere yapılanlara yakın sonuçlar verir (Phukan ve Ark. 2003).

SÜTUNLAMA

Killerin tabakaları arasında büyük moleküllerin sokulması ile değişik özelliklere sahip killere elde edilir. Sokulan moleküllerin doğasına bağlı olarak sütunlanmış killere iki sınıfa ayrılır. 1950'lerden beri bilinen organokiller, tetrametil amonyum, dodesiltrimetil amonyum, heksadesiltrimetil amonyum gibi organokasyonlar ile tabakalar arasındaki katyonların yer değiştirmesi sonucu oluşmuş yapılar birinci sınıfı oluşturur. Diğer sınıf ise oldukça büyük polikasyonların tabakalar arasındaki katyonlar ile yer değiştirmesiyle oluşan ve 1970'lerde geliştirilen metal oksit sütunlanmış killerdir (Zeng ve Jiang, 2005). Biz burada ikinci sınıfı oluşturan metal oksit sütunlanmış killeri inceleyeceğiz.

Sütunlama işlemi, killerin şişme ve tabakaların birbirine çapraz bağlanabilme gibi iki özelliğinden faydalanılarak gerçekleştirilir. Tersinir bir işlem olan şişme, tabakalar arasındaki katyonların hidrasyonu ile meydana gelir ve tabakalar arasındaki hacimli katyonik türlerin iyon değiştirme işlemi kolaylaştırır. Tersinir bir işlem olmayan tabakaların birbirine çapraz bağlanması sonucu oluşan sütunlar, tabakalar arasındaki boşluğu korumaya yardımcı eder ve tabakaların birbiri üzerine çökmesini engeller (Narayanan ve Deshpande, 2000). Alüminyum (Gıl ve Ark., 2001), Zirkonyum (Issaadi ve Ark., 2001), Titanyum (Jagtap ve Ramaswamy, 2006), Krom (Kar ve Ark., 2013), Galyum (Narayanan ve Deshpande, 2000) ve Demir (Bineesh ve Ark., 2011) gibi metal tuzlarının hidrolizi ile oluşan polimerik veya oligomerik hidroksi metal katyonlar ile kilin iç tabakasının yükünü dengeleyen (genel olarak Na^+ ve Ca^{+2}) katyonların değiştirilmesi ile hazırlanırlar. Hidroksi metal katyonlar, alkali katyonlardan çok büyük oldukları için tabakalar arasında girdiklerinde, tabakalar arasındaki mesafede bir artışa ve bu da mikro gözenekliliğin artmasına neden olur. Tabakalar arasında polikasyonlar içeren killere 400-500 °C gibi yüksek sıcaklıklarda ısıtıldıklarında bünyelerinde bulunan suyu kaybetmiş olurlar bu işlem susuzlaştırma (kalsinasyon) olarak adlandırılır. Bu işlem esnasında tabakalar arasında bulunan metal hidroksi katyonlar dehidrasyon ve dehidroksilasyon sonucu metal oksitlere dönüşürler. Bu sıcaklıktaki dehidroksilasyon, sütunlardaki ve kilin yapısındaki hidroksil gruplarından meydana gelir. Kalsinasyon esnasında

ortaya çıkan protonlar kilin oktahedral tabakalarına geçerek burada bulunan negatif yükleri dengeledikleri gibi kilin yapısındaki hidroksiller ile reaksiyona girerek kilin dehidroksilasyonuna da yardım ederler. Oktahedral tabakaya yerleşmiş bu protonlar sadece güçlü bazlar ile reaksiyon verebilir. Bu protonlardan dolayı kilin Bronsted asitliği artar. Ayrıca bu protonlar orijinal kilin katyon değişim kapasitesinin % 90'ının kaybolmasına sebep olduklarından kilin hidrofob özelliği artar. Sütunlar üzerinde arta kalan metal atomları, eksik koordinasyon yapısına sahiptir. Bu olay, kilin Lewis asitliğinin artmasına neden olur. Sonuç olarak kil tabakaları kararlı metal oksit sütunları (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , GaO ve Fe_2O_3) ile ayrılırlar. Sütunlar, tabakalar arasında kovalent bağlar oluşturmalarından dolayı artık geri dönüşüm yoktur. Tabakalar ve sütunlar arasındaki boşluklardan dolayı iki boyutlu gözenekli bir yapı oluşur (Gıl ve Ark., 2001). Bu gözenekli yapılar komplekslerin buralara yerleşerek sütunlanmış killerin iyi bir katalizör destekleyicisi olarak kullanılmalarına olanak sağlarlar (Das ve Ark., 2006).



Şekil 7. Killerin arasına polikatyonların girmesini temsil eden şekil. (Destree ve Ark., 2007)

Değişik faktörler sütunlanmış killerin mikro yapısı üzerinde etki yapabilmektedir. Kimyasal bileşim, kristallik, metallerin yer değiştirme derecesi ve kilin doğası en önemli parametrelerdir. Ayrıca metal tuzlarının baz ile olan oranları, bazın konsantrasyonu, yaşlandırma sıcaklığı ve zamanı, sütunlama reaktifinin elde edilme yöntemi ve karşıt iyonun tipi de göz ardı edilmeyecek faktörlerdir (Timofeeva ve Ark., 2005).

Genelde sütünlama işlemleri seyreltik sistemlerde meydana gelir. Sütünlama çözeltisinin konsantrasyonu 0,5 M'dan daha az olup kilin sudaki süspansiyonu da ağırlıkça %2'den daha azdır. Seyreltik ortamda çalışıldığında sütünlanmış killeri endüstriyel olarak hazırlamak kolay değildir. Son geliştirilen yöntemlere göre sütünlanmış kili büyük miktarlarda hazırlayabilmek mümkün olabilmektedir. Bu yöntemler de sütünlamadan önce kilin homoiyonizasyonu veya herhangi bir saflaştırma yapmaksızın oldukça konsantre kil süspansiyonları kullanılması önerilir (Salerno ve Ark., 2001). Ayrıca sütünlama çözeltisinin hazırlanmasında mikrodalga tekniği ve bu çözeltinin kil tabakaları arasına girmesini sağlamak için ultrasonasyon tekniği kullanılarak iyi sonuçlar elde edilir (Singh ve Ark., 2004).

Sütünlamadan sonra orijinal kilde gözle görülür değişiklikler meydana gelir. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz:

1. Kil sütünlandıktan sonra, tabakalar arası ve sütünlar arası boşluklardan dolayı iki yönlü gözenek yapısına sahip kararlı materyaller oluşur. Killerin tabakalar arası boşluğu 1-2 nm, boşluk hacmi 0,15-0,30cm³/g, tabakalar arası boşluk 1-2 nm ve yüzey alanı 200-400 m²/g'a yükselmiş olur (Issaadi ve Ark., 2001).
2. Kalsinasyonda meydana gelen protonlar killerin bronsted asitliğini, oluşan metal sütünlar da Lewis asitliğini artırır.
3. Termal olarak kararlılık kazanırlar. Oluşan bu killer yaklaşık 600°C'lerde yapılarını muhafaza ettiklerinden, yüksek sıcaklık gerektiren reaksiyonlarda da kullanılabilirler (Nguyen-Thanh ve Ark., 2005).

Sütünlanmış killerin termal kararlılığı, asit merkezlerinin tipi ve gücü, yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü kullanılan sütünlama metallerine bağlıdır. Örneğin; alümina ile sütünlanmış killerin Lewis asit merkezleri fazlayken, Zr ile sütünlanmış killer Bronsted asit merkezleri bakımından zengin, Ti ile sütünlanmış killer ise büyük gözeneklere sahiptir. Sütünlanmış kilin gözenek boyutu ve onun dağılımı ve termal kararlılığı sütünlamanın metotlarına da bağlıdır. Kurutma metodunun bile gözenek üzerinde etkili olduğu görülür. Havada kurutulan örnekler, düzenli bir mikro gözenekli yapıya sahipken, dondurarak kurutulan örneklerde ise büyük gözenekli yapılar elde edilir. İyon değişim işlemi yavaş yapıldığında ise sütünların homojen dağıldığı gözlenir. Çünkü mevcut olan tabakalar arası katyonlar ile sütünlama katyonları arasında daima bir yarış mevcuttur (Narayanan ve Deshpande, 2000).

Alüminyum ile desteklenmiş killere, son derece kapsamlı çalışmalar yapılmıştır ancak katalizörün ticari uygulamaları, onların düşük termal kararlılıkları yüzünden sınırlıdır. Alüminyum destekli killerde bu dezavantajı gidermek için karışık destekleyiciler kullanılır.

Bunun iki yönlü avantajı vardır. Birincisi kilin iç tabaka boşluğunda iki boyutlu gözenek oluşturur. İkincisi ise termal kararlılık kazandırır. Zirkonyum ile sütunlanmış killer alüminyumun ile sütunlanmış killere yakın özellikler sergilemeleri ve Zirkonyum oksidlerin asid kataliz reaksiyonlarında iyi katalitik özelliklere sahip olmalarından dolayı sütunlama reaktif olarak alüminyum ile zirkonyum metalleri düşünülür. Gerçekten de Alüminyum polikasyonları kil yapısına zarar vermeksizin kolayca oluşturulur ve Zirkonyumun birleşmesi için bir kalıp olarak hizmet görür. Sonuçta asitliği ve termal kararlılığı artmış bir katalizör elde edilir. Ayrıca Silisyum'da Alüminyumu destekleyici olarak kullanılır. Oluşan kil materyali, yüksek yüzey alanına, uygun termal kararlılığa ve iyi asidik özelliklere sahip hale gelir (Molina ve Ark., 2005).

Son zamanlarda, sütunlanmış killer üzerine yapılan araştırmalarda temel yönelimlerden biri, alkali, toprak alkali ve geçiş metal katyonları ile sütunlanmış killerin yüklenmesidir. Modifikasyonun bu yolu kullanılarak yeni katalitik özellikler geliştirileceği umulur. Sütunlanmış killer, metal katyon içeren bir çözelti içine dağıtılarak yükleme gerçekleşir. Bu durumda metal katyonları, arta kalan Na^+ iyonları (sütunlama basamağı esnasında hidroksi metal katyonları ile yer değiştirmemiş olan) ile katyonik yer değiştirme işlemi ile kil içine yüklenir. Aslında, hidroksi metal katyonların metal oksit sütunlarına bozunması esnasında ortaya çıkan proton iyonları kil tabakaları arasına (kil yükünün negatif olduğu bölgeye) yerleşmiş olarak bulunur. Fakat bu artı yüklü proton iyonlarını tabakalar arasından uzaklaştırmak o kadar kolay değildir. Şayet sütunlanmış killeri direkt bir yer değiştirme ile yüklenmeye kalkışırsak, metal katyonlarının çok azı yüklenebilir. Yüklenen metalin miktarını arttırmak için, modifikasyondan önce sütunlanmış kili ön muamele etmek tercih edilebilir. Örneğin, kil süspansiyonu sodyum hidroksidin sulu çözeltisi ile yavaşça reaksiyona sokulur. Bu işlem esnasında, hidroksil ile kil tabakalarından gelen hidrojenin nötralizasyonu söz konusudur. Protonun bırakmış olduğu yerin koordinasyonunu sağlamak için süspansiyondan gelen alkali katyonların yani sodyum katyonu sütunlanmış kilin ara tabakalarına girer. Yüklenen sodyum miktarı ile yüklenilecek metal katyonlarının miktarı kontrol edilebilir. Sodyumun yükleme basamağı esnasında, pH ne kadar yüksek ise kilin içine giren metal katyonlarının miktarı da o kadar fazladır. Bu sayede sütunlanmış kil daha fazla değişebilecek katyonla yüklenmiş olur (Nguyen-Thanh ve Ark., 2005).

Kil modifikasyonunun iki çeşidinin (sütunlama ve asit aktivasyonu) birleşmesi, sütunlanmış asit aktif kil olarak adlandırılan ürünü elde etmek için kullanılır ve asiditesi artmış bir kil elde edilir. Kalsinasyon esnasında alümina sütunlanmış asit aktifleşmiş killer, klasik sütunlanmış killerden kararlı değildirler. Yaklaşık 500 °C'deki kalsinasyon esnasında çok daha fazla

dehidroksilasyon meydana gelir. Genel bir eğilim olarak sütunlamadan önce kil ne kadar çok asitlendirilirse o kadar çok dehidroksilasyon meydana gelir (Mishra ve Parida, 1997).

Sütunlanmış killerin katalitik aktivitelerini artırmanın başka bir yolu da killeri sülfat iyonları (SO_4^{2-}) ile modifiye etmektir. Aslında bu işlem son yıllarda güçlü asitlik özelliğine sahip katalizörlerin elde edilmesinde kullanılır. Özellikle, sülfat iyonları ile ZrO_2 , TiO_2 ve Fe_2O_3 gibi oksidlerin üstün hale gelmeleri sağlanır. Metal oksid yüzeylerine sülfat iyonlarının bağlanması değişik yöntemler ile olabilmektedir. Bu yöntemler arasında killerin ilk önce SO_3 , SO_2 veya H_2S ile muamele edilmesi ve ardından oksidasyon reaksiyonları veya amonyum sülfat, sülfirik asid gibi bileşikler ile reaksiyona sokulması gösterilebilir (Issaadi ve Ark., 2001).

Sonuç olarak Montmorillonit kili topraktan çıkarılmakta olup bol ve ucuzdur. İlk çıkarıldığı halde katalitik etkisi düşük olduğundan asit ile muamele ederek, metal yükleyerek veya sütunlayarak katalitik olarak aktif hale getirilebilir. Son yıllarda çevre dostu olarak izomerizasyon, alkilasyon ve açılasyon gibi birçok reaksiyonda katalizör olarak kullanıldı. Ayrıca dolgu maddesi, dökümhanelerde kalıp maddesi, sondaj çamuru, yapışkan madde, kosmetik ve ilaç olarak birçok yerde kullanılmaktadır. Bu çalışmada, montmorillonit kilinin nasıl modifiye edileceği hakkında bilgiler verildi ama hala bu madde hakkında bilmediklerimiz çoktur.

KAYNAKLAR

- [1] AHMED O. S., DUTTA D.K. Friedel-Crafts benzylation of benzene using Zn and Cd ions exchanged clay composites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 229: 227–231, 2005.
- [2] BALEK V., BENES M., MALEK Z., MATUSCHEK G., KETTRUP A., YARIV S. Emanation thermal analysis study of Na-Montmorillonite and Montmorillonite saturated with various cations. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 83:3, 617–623, 2006.
- [3] BINEESH K.V., KIM M.-IL., PARK M.-S., LEE K.-Y., PARK D.-W. Selective catalytic oxidation of H₂S over V₂O₅-supported Fe-pillared montmorillonite clay *Catalysis Today* 175: 183–188, 2011.
- [4] BORAH M., GANGULI J.N., DUTTA D.K. Intersalation Reactions of Trisdiimine Metal Complexes with Montmorillonite Clay: A New Approach *Journal of Colloid and Interface Science*. 233: 171–179, 2001.
- [5] BROWN D.R., RHODES C.N. Bronsted and Lewis acid catalysis with ion-exchanged clays. *Catalysis Letters*. 45: 35-40, 1997.
- [6] DAS P., KUZNIARSKA-BIERNACKA I., SILVA A.R., CARVALHO A.P., PIRES J., FREIRE C. Encapsulation of chiral Mn(III) *salen* complexes into aluminium pillared clays: Application as heterogeneous catalysts in the epoxidation of styrene *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 248: 135–143, 2006.
- [7] DESTREE A., LONG G.J., VATOVEZ B., GRANDJEAN F., FONSECA A., NAGY J.B., FRANSOLET A.-M. Synthesis and characterization of carbon nanotubes grown on montmorillonite clay catalysts. *J Mater Sci*. 42: 8671–8689, 2007.
- [8] FLESSNER U., JONES D.J., ROZIERE J., ZAJAC J., STORARO L., LENARDA M., PAVAN M., JIMENEZ-LOPEZ A., RODRIGUEZ-CASTELLON E., TROMBETTA M., BUSCA G. A study of the surface acidity of acid-treated montmorillonite clay catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 168: 247–256, 2001.
- [9] GIL A., VICENTE M.A., LAMBERT J.-F., GANDIA L.M. Platinum catalysts supported on Al-pillared clays Application to the catalytic combustion of acetone and methyl-ethyl-ketone *Catalysis Today*. 68: 41–51, 2001.
- [10] HART M.P., BROWN D.R. Surface acidities and catalytic activities of acid-activated clays *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 212: 315–321, 2004.
- [11] ISSAADI R., GARIN F., CHITOUR E., MAIRE G. Catalytic behaviour of combined palladium-acid catalysts: use of Al and Zr-pillared montmorillonite as supports Part I.

Reactivity of linear, branched and cyclic hexane hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*. 207: 323–332, 2001.

[12] JAGTAP N., RAMASWAMY V. Oxidation of aniline over titania pillared montmorillonite clays *Applied Clay Science* 33: 89–98, 2006.

[13] JANKOVIC L. AND KOMADEL P. Metal cation-exchanged montmorillonite catalyzed protection of aromatic aldehydes with Ac₂O *Journal of Catalysis* 218: 227–233, 2003.

[14] JOSEPH T., SHANBHAG G.V., SAWANT D.P., HALLIGUDI S.B. Chemoselective anti-Markovnikov hydroamination of α,β -ethylenic compounds with amines using montmorillonite clay *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 250: 210–217, 2006.

[15] KAR P., SAMANTARAY S., MISHRA B.G. Catalytic application of chromia-pillared montmorillonite towards environmentally benign synthesis of octahydroxanthenes *Reac Kinet Mech Cat* 108:241–251, 2013.

[16] KLOPROGGE J.T., MAHMUTAGIC E., FROST R.L. Mid-infrared and infrared emission spectroscopy of Cu-exchanged montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 296: 640–646, 2006.

[17] KOSTER R.M., BOGERT M., LEEUW B., POELS E.K., BLIEK A. Active sites in the clay catalysed dimerisation of oleic acid *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 134: 159–169, 1998.

[18] MOLINA M.F., MOLINA R., MORENO S. Hydroconversion of heptane over a Colombian montmorillonite modified with mixed pillars of Al–Zr and Al–Si *Catalysis Today* 107–108: 426–430, 2005.

[19] NARAYANAN S., DESHPANDE K., Alumina pillared montmorillonite: characterization and catalysis of toluene benzylation and aniline ethylation, *Applied Catalysis A: General*. 193: 17–27, 2000.

[20] NGUYEN-THANH D., BLOCK K., BANDOSZ T.J. Adsorption of hydrogen sulfide on montmorillonites modified with iron. *Chemosphere*. 59: 343–353, 2005.

[21] PAI S.G., BAJPAI A.R., DESHPANDE A.B., SAMANT S.D. Benzylation of arenes in the presence of Montmorillonite K10 modified using aqueous and acetonitrile solutions of FeCl₃ *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 156: 233–243, 2000.

[22] PHUKAN A., GANGULI J.N., DUTTA D.K. ZnCl₂-Zn²⁺-Montmorillonite composite: efficient solid acid catalyst for benzylation of benzene *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 202: 279–287, 2003.

- [23] SALERNO P., ASENJO M.B., MENDIOROZ S. Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs. *Thermochimica Acta*. 379: 101-109, 2001.
- [24] SINGH V., SAPEHIYIA V., LAL KAD G. Ultrasound and microwave activated preparation of ZrO₂-pillared clay composite: catalytic activity for selective, solventless acylation of 1,*n*-diols *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 210: 119–124, 2004.
- [25] TIMOFEEVA M.N., KHANKHASAEVA S.Ts., BADMAEVA S.V., CHUVILIN A.L., BURGINA E.B., AYUPOV A.B., PANCHENKO V.N., KULIKOVA A.V. Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron-containing clays. *Applied Catalysis B: Environmental*. 59: 243–248, 2005.
- [26] TYAGI B., CHUDASAMA C.D., JASRA R.V. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A*. 64: 273–278, 2006.
- [27] YADAV G.D. Synergism of clay and heteropoly acids as nano-catalysts for the development of green processes with potential industrial applications *Catalysis Surveys from Asia*. 9: 2, 117-137, 2005.
- [28] ZENG Z., JIANG J.Q. Effects of the type and structure of modified clays on adsorption performance *International Journal of Environmental Studies*. 62:4, 403–414, 2005.