

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METAL ALTLIĞIN ISITILMASI YÖNTEMİYLE ZEOLİT KAPLAMALARIN
HAZIRLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elis YILMAZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METAL ALTLIĞIN ISITILMASI YÖNTEMİYLE ZEOLİT KAPLAMALARIN
HAZIRLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Elis YILMAZ
(506131016)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Melkon TATLIER

HAZİRAN 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506131016 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Elis YILMAZ** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**METAL ALTLIĞIN ISITILMASI YÖNTEMİYLE ZEOLİT KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Melkon TATLIER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ayşe ERDEM**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Alp Tekin ERGENÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **4 Mayıs 2015**
Savunma Tarihi : **4 Haziran 2015**

Aileme,

ÖNSÖZ

Bu çalışmada metal altlıkların indüksiyon ile ısıtılması yoluyla geniş altlık yüzeyleri üzerinde kalın Zeolit A ve Zeolit X kaplamalarının hazırlanması üzerine çalışılmıştır. Çalışmalarım sırasında bana her konuda yol gösteren, bilgi birikimini ve zamanını esirgemeyen değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Melkon TATLIER'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarıma başladığım günden bu yana, deneyimlerini, fikirlerini benimle paylaşan, bununla birlikte manevi desteğini de hiç esirgemeyen, benimle en az kendi öğrencisi kadar ilgilenen çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ayşe ERDEM'e çok teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca bana her konuda destek olan sevgili anneme ve babama sonsuz teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca ve hayatta karşılaştığım tüm sorunlarda bana destek olan arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2015

Elis YILMAZ
Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	3
2.1 Zeolitler	3
2.1.1 Zeolit türleri	5
2.1.1.1 Zeolit A	5
2.1.1.2 Fojasit (Faujasite) tipi zeolitler	6
2.1.2 Zeolit sentezi	7
2.1.2.1 Jelden sentez.....	7
2.1.2.2 Berrak çözeltiden sentez	8
2.1.3 Zeolit kaplamaların hazırlanması.....	9
2.1.3.1 Altlığın ısıtılması yöntemleri	10
2.1.2 Zeolitlerin uygulama alanları	11
2.1.2.1 Kataliz	11
2.1.2.2 Adsorpsiyon ve membran uygulamaları	12
2.1.2.3 İyon değişimi.....	13
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	15
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	19
4.1 Pompanın Kalibre Edilmesi	19
4.2 Deney Parametrelerinin Sıcaklık Üzerine Etkileri	20
4.3 Kaplama Deneyleri.....	26
4.3.1 Sentez süresinin etkisi	27
4.3.2 Tekrarlı sentezlerin etkisi.....	31
4.3.3 Sentez çözeltisini yaşlandırmanın etkisi	32
4.3.4 Ara besleme yapılmasının etkisi	34
4.3.5 Farklı elek boyutlarında altlıklar kullanılmasının etkisi	34
5. YARGILAR VE ÖNERİLER.....	39
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ.....	45

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Katalizör olarak kullanılan bazı zeolit türleri ve kullanıldığı prosesler.	12
Çizelge 3.1 : Sentezde kullanılan kimyasallar.	17
Çizelge 4.1 : Pompa gösterge debisi ve gerçek debi.	19
Çizelge 4.2 : İndüksiyon cihazının gücünün 10 kW olduğu deney sonuçları.	21
Çizelge 4.3 : İndüksiyon cihazının gücünün 12 kW olduğu deney sonuçları.	21
Çizelge 4.4 : İndüksiyon cihazının gücünün 15 kW olduğu deney sonuçları.	22
Çizelge 4.5 : Uygun reaksiyon koşullarının bulunması için yapılan deneyler.	26
Çizelge 4.6 : Farklı sürelerde yapılan kaplama deneyleri.	28
Çizelge 4.7 : Tekrarlı sentez deneyleri.	31
Çizelge 4.8 : Çözeltiye yaşlandırma uygulanarak yapılan kaplama deneyleri.	33
Çizelge 4.9 : Ara beslemeli sentez.	34
Çizelge 4.10 : Farklı elek boyutunda altlıklar üzerine kaplama deneyleri.	35

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Dörtüzlü grubu.	4
Şekil 2.2 : İkincil yapı birimleri.....	4
Şekil 2.3 : Zeolit A kafes yapısı.	5
Şekil 2.4 : Fojasit yapısı	6
Şekil 2.5 : Hidrotermal zeolit sentezi	8
Şekil 3.1 : Deney düzeneği.	16
Şekil 4.1 : Göstergedeki debi ile gerçek debi arasındaki ilişki.....	19
Şekil 4.2 : 10 kW indüksiyon gücü, 45°C kreostat sıcaklığı ve 719.58 mL/dk debide sıcaklık-zaman grafiği.	23
Şekil 4.3 : 12 kW indüksiyon gücü, 65°C kreostat sıcaklığı ve 357.78 mL/dk debide sıcaklık-zaman grafiği.	23
Şekil 4.4 : 15 kW indüksiyon gücü, 60°C kreostat sıcaklığı ve 519.19 mL/dk debide sıcaklık-zaman grafiği.	24
Şekil 4.5 : 10 kW indüksiyon gücünde farklı kreostat sıcaklıklarında reaktör giriş ve çıkış sıcaklıklarının debi değerleri ile değişimi.	24
Şekil 4.6 : 12 kW indüksiyon gücünde farklı kreostat sıcaklıklarında reaktör giriş ve çıkış sıcaklıklarının debi değerleri ile değişimi.	25
Şekil 4.7 : 15 kW indüksiyon gücünde farklı kreostat sıcaklıklarında reaktör giriş ve çıkış sıcaklıklarının debi değerleri ile değişimi.	25
Şekil 4.8 : Sentez süresi 3 saat (solda) ve 8 saat (sağda) olan Zeolit X deneyleri.....	29
Şekil 4.9 : Farklı sentez sürelerinde Zeolit X deneylerinde ağırlık-zaman grafiği... ..	29
Şekil 4.10 : Deney 12'den elde edilen kaplamanın alt tarafından alınan örneğin XRD sonucu.....	30
Şekil 4.11 : Deney 12'den elde edilen kaplamanın üst tarafından alınan örneğin XRD sonucu.....	30
Şekil 4.12 : Tekrarlı deneylerin ağırlık-tekrar sayısı grafiği.	32
Şekil 4.13 : Tekrarlı sentez.	32
Şekil 4.14 : 100 mesh altlık üzerine yapılan deneyin giriş ve çıkış sıcaklıkları.....	36
Şekil 4.15 : 60/100 mesh altlık üzerine yapılan deneyin giriş ve çıkış sıcaklıkları... ..	36
Şekil 4.16 : 60/500 mesh altlık üzerine yapılan deneyin giriş ve çıkış sıcaklıkları.. ..	37

METAL ALTLIĞIN ISITILMASI YÖNTEMİYLE ZEOLİT KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI

ÖZET

Zeolitler, mikrogözeneklilikleri, düzenli kristal yapıları ve özgün kimyasal ve fiziksel özellikleri sayesinde adsorpsiyon, kataliz ve iyon değiştirme proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Zeolitler, kafes yapılarında alüminyum, silis ve oksijen, gözeneklerinde ise katyon ve su içermektedir. Zeolitlerin önemi, özellikle son 50 yılda artmıştır ve yapılan çalışmalar sayesinde, gün geçtikçe artmaya devam etmektedir.

Doğal zeolitlerin safsızlıklar içermeleri ve istenen gözenek çapı ve/veya geometrisine sahip olan doğal zeolit çeşitlerinin sınırlı olması sebebiyle yapay zeolit sentezine yönelinmiştir. Zeolitler, jel veya berrak çözeltilerden çeşitli yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Kullanılan reaksiyon karışımı bileşimi, sentez sıcaklığı ve sentez süresi, sentezlenen zeolit türünü etkilemektedir. Bununla birlikte, zeolitlerin sentez mekanizması oldukça karmaşıktır ve hala tam olarak anlaşılamamıştır.

A, X ve Y tipi zeolitler, yüksek hidrofilik özelliklere sahiptir ve endüstriyel açıdan önemleri gün geçtikçe artmaktadır. Bu zeolitlerin başta adsorpsiyon uygulamaları olmak üzere bazı özel uygulama alanlarında kullanılmalarına yönelik olarak metal altlıklar üzerinde kalın kaplamalarının hazırlanması ticari açıdan önemlidir. Ancak, metastabil yapılarından dolayı, söz konusu zeolitlerin kalın kaplamalarının tek aşamada hazırlanması kolay değildir ve bu önemli bir araştırma konusudur. Bölümümüz laboratuvarlarında, bu amaca yönelik olarak, yalnızca metal altlığın kondüksiyon ya da indüksiyon yoluyla ısıtıldığı, sentez çözeltisinin ise daha düşük bir sıcaklıkta tutulduğu bir kaplama yöntemi geliştirilmiştir.

Bu çalışmada; metal altlıkların indüksiyon ile ısıtılması yoluyla geniş altlık yüzeyleri üzerinde kalın Zeolit A ve Zeolit X kaplamalarının hazırlanması hedeflenmiştir. Bu amaçla, bir reaktör ve kreostat arasında reaksiyon çözeltisinin sirküle edildiği bir deney sistemi kurulmuştur. Bu sistemde, istenen zeolit türünün elde edilmesi için gerekli sıcaklıklar üç parametre değiştirilerek, su deneyleri yardımıyla elde edilmiştir. Bu parametreler; indüksiyon cihazının gücü, pompanın debisi ve kreostat sıcaklığıdır. İstenen zeolit fazlarının sentezlenebileceği sıcaklıkların elde edilebildiği koşullar belirlendikten sonra, kaplama deneyleri gerçekleştirilmiş ve sentez süresinin, metal altlığın elek boyutunun, tekrarlı sentezlerin, ara besleme ile sentez çözeltisi eklemenin ve sentez çözeltisinin yaşlandırılmasının kaplama özellikleri (faz saflığı, kristalinite, ağırlık/kalınlık) üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sentezlenen kaplamalara, Termogravimetrik Analiz (TGA) uygulanarak, adsorpladıkları nem oranları hesaplanmıştır. Gerekli görüldüğünde, X-Işını Kırınımı (XRD) analizi uygulanarak kaplamanın saflık ve kristalinitesi belirlenmiştir.

Sentez süresinin artırılması ve sentez çözeltisine yaşlandırma uygulanması kaplama kalınlığı ve kristalinitesinde artış sağlamıştır. Tekrarlı sentez ve ara besleme yapılması da kaplama miktarında artış sağlamıştır. Yaşlandırma uygulanmadan

yapılan sentez ile kıyaslandığında, çözeltinin sirkülasyonsuz olarak yaşlandırılması az da olsa kaplama ağırlığını artırırken, sistemde sirküle edilerek uygulanan yaşlandırma az da olsa kristaliniteyi artırmıştır. Altlığın elek açıklığı ve tek/çift katlı olması kaplama ağırlığını etkilemiştir.

PREPARATION OF ZEOLITE COATINGS BY HEATING OF METAL SUBSTRATE

SUMMARY

Zeolites are microporous crystalline aluminosilicates, composed of AlO_4 and SiO_4 tetrahedra linked by common oxygen atoms. The zeolite framework is formed of cages and channels which can be defined as open cavities and these cavities are filled by water molecules and extraframework cations. Zeolites contain aluminum, silica and oxygen in the lattice structure; their pores which are uniform in size contain cations and water. The crystal structure of zeolites is three dimensional. The primary building units join together in various forms leading to secondary building units which in turn form the zeolite framework. Zeolites have specific properties owing to their large internal volume, large internal surface area, regular lattice structure and various geometries or chemical composition of framework. Zeolites can be used in many applications such as adsorption, ion exchange and catalysis processes owing to their unique physical and chemical properties.

Owing to their high hydrophilicity, the importance of A, X and Y-type zeolites in the industry is increasing day by day. Preparation of zeolite coatings may also be important for commercial purposes, for example for use in adsorption applications. A type zeolite has low Si/Al ratio (approximately 1) and it is one of the most widely used type of zeolite as adsorbent and ion-exchanger. X and Y-type zeolites are named as faujasites. Faujasites have great importance for various applications and they are synthesized by using a variety of natural or synthetic aluminosilicate based materials. Faujasites are widely used in chemical industry especially in the petrochemical industry as catalysts and adsorbents. Zeolite X has low Si/Al ratio (between 1 and 1.5). Zeolite X has higher aluminium content than Zeolite Y therefore it contains more exchangeable cations in its pores. X-type zeolite crystals have wider pore openings than A type zeolite and it has the highest theoretical adsorption capacity and mass transfer rate in common zeolite adsorbents. Preparation of zeolite coatings to expand the applications of zeolite is an important research field in recent years.

Although significant amount of natural zeolite sources exist, these materials contain impurities and their physical and chemical properties vary according to their source and it is hard to obtain zeolites with desired pore diameter. Synthetic zeolites are more pure and homogeneous with respect to natural zeolites and this leads to choice of using synthetic zeolites in many commercial applications. Additionally, the presence of numerous synthetic zeolites with different pore size, physical and chemical properties and thermal stability facilitates to find convenient zeolite structure for the intended application.

Zeolites are synthesized under hydrothermal conditions by using convenient reagents. The silica source is provided by sodium or other alkali silicate solution. Aluminum is provided by sodium aluminate, aluminum sulfate solution or hydrous aluminum oxide. Conventionally, synthesis is performed by crystallization of zeolites from alkali hydroxide and hydrous aluminasilicate gel mixtures in closed hydrothermal systems. Factors that affect the zeolite type formed are the composition of reaction mixture, type of the reagent and applied pretreatment, synthesis temperature, reaction time, pH of reaction mixture and type of operating system such as batch, continuous or semi-continuous.

In conventional zeolite synthesis, gel composition is used as a reaction mixture. Instead of the gel composition, using clear solution provides significant advantages particularly in terms of the preparation of the coating. In order to synthesize zeolite crystals with narrow grain size distributions, controlled and homogeneous nucleation in the crystallization system is required. However, it is hard to provide all this when synthesis mixture is gel. In contradiction to synthesis from the gel mixture, nucleation doesn't start in the clear reaction mixture, it occurs directly on support.

Crystallization mechanisms of zeolites are still not fully understood. However, zeolite crystals obtained from clear solutions are almost uniform and nucleation may occur in a short time. Nuclei usually form with a rapid heterogeneous nucleation step in the liquid phase from impurities in the silica source. It is believed that zeolite crystallization from clear solution does not involve amorphous aluminasilicate formation. Competition between nucleation and crystal growth plays important role on properties of zeolite coatings such as homogeneity.

Zeolite coatings are formed by adhesion to a surface of the zeolite by physical or chemical bonding. The preparation of zeolites in the form of coatings ensures more efficient heat and mass transfer and provides shortening of the diffusion path of reactants and easier access to the catalytic centers for various applications. Zeolite coatings may be used as membranes in separation processes, as catalysts in chemical reactions, as adsorbents in heat pumps or selective adsorbents in sensor technologies.

Zeolite coatings may be prepared with a variety of single or multistep synthesis methods. It is hard to prepare thick zeolite coatings by conventional single step synthesis methods because of metastability, which means that unstable phases tend to transform into more stable phases. Multistep methods can be used for preparation of thick zeolite coatings but these methods are not useful and economical. Increasing the thickness of zeolite coatings are quite important for some special applications such as heating/cooling applications especially heat pumps.

Synthesis methods for direct heating of supports were developed for the preparation of thick zeolite coatings in one-step synthesis particularly on metal surfaces. In these methods, temperature of metal support and solution can be controlled separately. In direct heating methods, the metal surface to be coated is directly heated by conduction or induction while synthesis solution is kept at lower temperature. With this temperature difference between metal support and solution, the reaction (nucleation and crystal growth) is provided to take place on the support surface preferably. Due to inhibition of crystallization in synthesis solution, by these methods, changes in solution composition and phase transformation resulting from the metastability can be delayed. Thus, they allow the preparation of thicker coatings on the support compared with conventional methods. Also with this method, as

various parameters such as temperatures of support and reaction mixture, synthesis time, etc. are changed, coating properties can be varied.

In this study, metal substrates were heated by using an induction device and it was aimed to prepare thick zeolite coatings. For this purpose, an experimental system, in which the reaction solution was circulated between a reactor and cryostat, was constructed. In this system, the required temperature for obtaining the desired type of zeolite was obtained by varying three parameters. These parameters were the power of the induction device, temperature of cryostat and the flow rate of the reaction mixture. After the determination of temperatures allowing the formation of the desired zeolite phases, coating experiments were performed and effects of the synthesis time, mesh size of metal support, performing repeated synthesis, intermediate feed and aging of the synthesis solution on coating properties (phase purity, crystallinity, weight/thickness) were examined. In the experimental system, preparation of Zeolite X and Zeolite A coatings on large support surfaces was intended. The materials used for synthesis were sodium hydroxide, sodium alluminate, sodium silicate and deionized water. For coatings of Zeolite X, two different synthesis compositions were used. These were $70 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 15 \text{ SiO}_2 : 2100 \text{ H}_2\text{O}$ and $56 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 12 \text{ SiO}_2 : 1680 \text{ H}_2\text{O}$. For coatings of Zeolite A, $50 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 5 \text{ SiO}_2 : 1000 \text{ H}_2\text{O}$ synthesis composition was used. Thermogravimetric Analysis (TGA) was applied to the synthesized coatings and the desorption capacities of the coatings were determined. When necessary, samples were characterized by X-Ray Diffraction (XRD) analysis and the formed phases were determined.

Weight and crystallinity of coatings were increased by increasing time. Results of experiments that examined the effect of time were analyzed and it was determined that five hours are sufficient for preparation of sufficiently thick Zeolite X and Zeolite A coatings.

Repeated synthesis promoted nucleation and crystal growth, thus the weight of coating was increased. When repeated synthesis was applied, coatings thicker than those obtained in the previous synthesis step were obtained in the next step.

By feeding solution at an intermediate step during synthesis, the coating weight was increased. It is thought that better results might be obtained by investigating for the most suitable interval when the intermediate feed is to be supplied.

Applying aging to synthesis solution resulted in an increase in the coating weight or crystallinity. It is believed that the effect of the aging period of solution should be investigated in more detail.

It was observed that the mesh size of the support and having single or double layer of mesh clothing affected the coating weight although the temperatures of the solution at the entrance of the reactor and at the exit of the reactor were approximately the same in each case. This situation can originate from the geometric properties of the substrate as well as the different degrees of heating in the magnetic field for metal supports with different properties. Mesh openings and using single/double layer mesh can make a difference in heat transfer properties of supports and the amount of surface accessible to crystallized zeolite particles. According to the results obtained in this study, 60/100 mesh combination seems to be preferable because it requires relatively low induction power and it has more favorable geometric properties.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Zeolitler, yapılarında alüminyum, silisyum ve oksijen içeren kristal yapıda, mikrogözenekli maddelerdir (Andreyev and Zubkov, 2012; Auerbach ve diğ, 2003). Geniş iç gözenek hacimleri, geniş iç yüzey alanları, kristal yapılarının düzenli olması ve çeşitli geometri ve kimyasal bileşimlerdeki kafes yapıları, zeolitlere özgün özellikler katmaktadır. Zeolitler, sahip oldukları özgün fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde kataliz, iyon değiştirme ve adsorpsiyon proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Barrer ve diğ, 1969; Esmaili ve diğ, 2011).

Yüksek hidrofilik özellikleri sayesinde, A, X ve Y tipi zeolitlerin endüstrideki önemi gün geçtikçe artmaktadır. Zeolit A, düşük Si/Al oranına sahiptir ve iyon değiştirici ve adsorban olarak en yaygın kullanılan zeolit türlerinin başında gelir. Zeolit X kristalleri, Zeolit A'dan daha geniş gözenek açıklığına ve yaygın zeolit adsorbanlar içinde en yüksek teorik adsorpsiyon kapasitesine ve kütle transfer hızına sahiptir (Ding ve diğ, 2010; Izidoro ve diğ, 2013).

Zeolitlerin uygulama alanlarını genişletecek zeolit kaplamalarının hazırlanması önemli bir araştırma konusudur. Isıtma/soğutma uygulamaları gibi bazı uygulamalarda gereken kalın zeolit kaplamalarının hazırlanması, birçok zeolit türü için olduğu gibi, metastabil yapılarından dolayı, A ve X gibi zeolitler için de kolay değildir (Stamires, 1972; Tatlıer ve Erdem-Şenatalar, 1998).

Bu çalışmanın amacı, geniş metal altlıkların doğrudan, temassız ve hızlı bir şekilde ısıtıldığı indüksiyon ile ısıtma yöntemi kullanılarak Zeolit A ve Zeolit X kaplamaları hazırlanmasıdır. Sentez süresinin, tekrarlı sentezin, ara besleme yapılmasının, sentez çözeltisini yaşlandırmanın ve altlığın elek boyutunun kaplama özellikleri (ağırlık/kalınlık, kristalinite, faz saflığı) üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sentezlenen kaplamalardan alınan örneklerle, adsorpladıkları nem oranının hesaplanması için Termogravimetrik Analiz (TGA) uygulanmıştır. Gerekli görüldüğünde, X-Işınımı Kırınımı (XRD) analizi uygulanarak, kaplamanın saflığı ve kristalinitesi kontrol edilmiştir.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1 Zeolitler

Zeolitler, SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlülerinin ortak oksijen atomu kullanarak birbiriyle bağlanmasıyla oluşan düzenli mikrogözeneklere ve açık kristal kafes yapılarına sahip olan alüminasilikatlardır (Aguado ve diğ, 2009; Zhang ve diğ, 2013). Gözeneklerinde su ile birlikte sodyum, potasyum, magnezyum ve kalsiyum gibi IA ve IIA gruplarından katyonlar içermektedirler (Kulprathipanja, 2010). Zeolitler, geniş boşluk hacimlerine, yüksek su tutma ve gaz soğurma kapasitelerine sahiptirler (Ansari ve diğ, 2014).

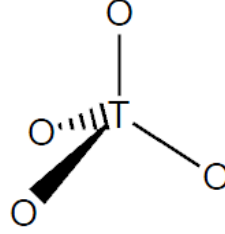
Zeolitler, 1756 yılında İsveçli mineralojist A.F. Cronsted tarafından keşfedilmiştir. Isıtıldığında patlayarak dağılması nedeniyle bulunan minerale ‘kaynayan taş’ anlamına gelen ‘zeolit’ ismi verilmiştir (Auerbach ve diğ, 2003; Barrer ve diğ, 1969). Bu hidratlı yapılar, tabiatta doğal rezervler halinde bulunabildiği gibi laboratuvar koşullarında da sentezlenebilir. Doğal zeolitlerin istenilen gözenek çapında ve saflıkta olmaması sebebiyle sentetik zeolitler daha yaygın olarak kullanılmaktadır (Wright, 1968).

Zeolit kafes yapısının temel birimleri, Şekil 2.1’de gösterilen Si ve Al atomlarından oluşan dörtyüzlü gruplarıdır. Pozitif yüklü alüminyumun silika yapısının içine girmesiyle yapı negatif yüklenir ve tüm yapının nötr kalması için ilave katyonların varlığına ihtiyaç duyulur (Aguado ve diğ, 2009). Zeolitlerin genel formülü aşağıdaki gibidir:

$$\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y].w\text{H}_2\text{O} \quad (2.1)$$

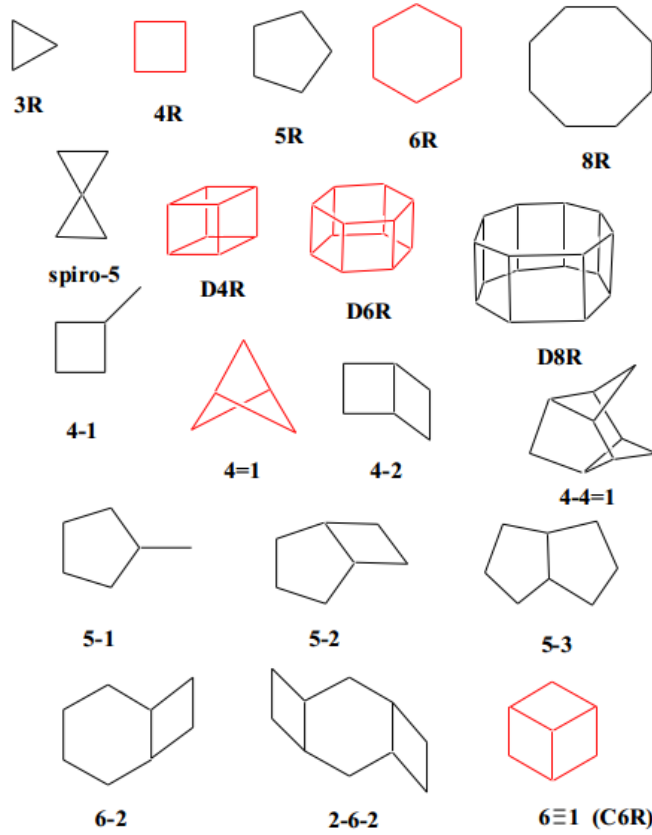
Formüldeki M alkali ya da toprak alkali katyonunu, n katyonun değerliğini, w sulu haldeki zeolit içindeki su molekülü sayısını ifade etmektedir. y/x ise silisyumun alüminyuma oranını gösterir ve 1’den ∞ ’a kadar geniş bir aralıkta değişebilir. Si/Al oranı zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Yapıdaki Si/Al oranı arttığında, hidrotermal kararlılık ve

hidrofobiklik artarken, iyon değiştirme kapasitesi ve asitlik azalmaktadır. Gözeneklerdeki katyonlar, zeolitlere zengin iyon değiştirici özelliği katmaktadır (Aguado ve diğ, 2009; Auerbach ve diğ, 2003).



şekil 2.1 : Dörtüzlü grubu.

Üç boyutlu kristal yapısına sahip olan zeolitlerde birincil yapı birimlerinin çeşitli biçimlerde birleşmesi ile şekil 2.2’de görülen ikincil yapı birimleri oluşur. Son kafes yapısı, ikincil yapı birimlerinin birleşmesiyle oluşmaktadır (Bonaccorsi ve diğ, 2013).



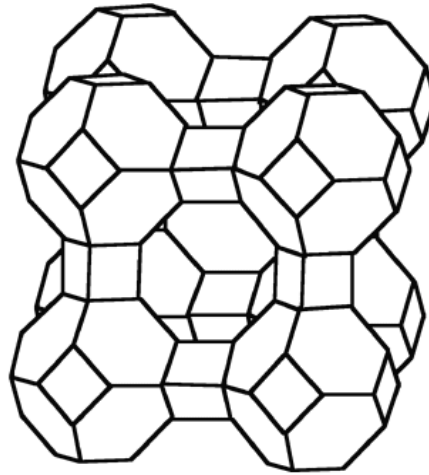
şekil 2.2 : İkincil yapı birimleri.

2.1.1 Zeolit türleri

Günümüzde bilinen 40 civarında doğal zeolit vardır. 200'ün üzerinde zeolit türü ise sentezlenmiştir. Zeolitler, kimyasal bileşim dikkate alınmadan, yapının topolojisi göz önüne alınarak sınıflandırılabilir. Yüksek adsorplama yeteneği sayesinde ticari açıdan önemli bir yere sahip olan zeolit A, X ve Y 1949 ve 1954 yılları arasında Robert Milton ve Donald W. Breck tarafından sentezlenmiştir (Aguado ve diğ, 2009).

2.1.1.1 Zeolit A

Zeolit A, en çok kullanılan zeolit türlerinden biridir. Zeolit A'nın yapısı, her biri köşelere yerleşmiş sekiz sodalit kafesinden oluşan üç boyutlu kanallar sistemidir. Komşu birimler, çift-dörtlü halkalar (D4R) aracılığıyla birbirine bağlanmaktadır (Basak ve diğ, 2014). Zeolit A'nın yapısı, Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Zeolit A bilinen en düşük Si/Al oranına sahip olan zeolittir ve bu oran yaklaşık 1'dir. Kristal yapıdaki gözenekler 8-üyeli halkalardan oluşmuştur (Kulprathipanja, 2010). Gözeneklerdeki değişebilir katyonlar, komşu hücreler arasındaki pencere yakınında yerleşmişlerdir. Değişebilir katyon sodyum (Na) olduğunda, gözenek açıklığı 4Å civarında olmaktadır ve bu yüzden Zeolit NaA, Zeolit 4A olarak adlandırılmaktadır. Değişebilir katyonlar potasyum (K) veya kalsiyum (Ca) iyonları da olabilir; etkin pencere boyutu, katyon K olduğunda daha küçük (3A), Ca olduğunda daha geniş (5A) olmaktadır (Çetin ve diğ, 2001; Ding ve diğ, 2010).

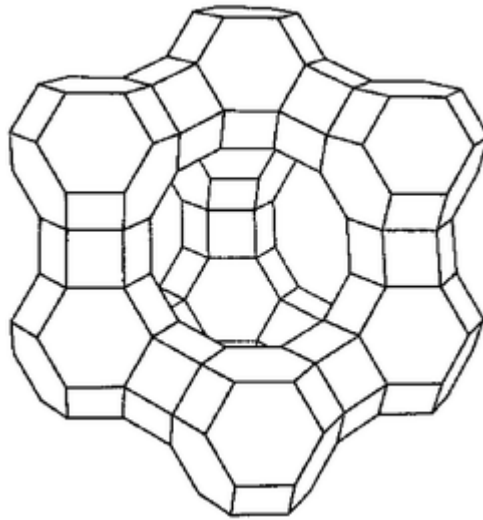


Şekil 2.3 : Zeolit A kafes yapısı.

2.1.1.2 Fojasit (Faujasite) tipi zeolitler

Zeolit X ve Zeolit Y fojasit (FAU) tipi zeolitlerdir[44]. Fojasit yapısı, çift-altılı halkalar (D6R) aracılığıyla sodalit kafeslerinin bağlanmasıyla oluşur (Şekil 2.4). Kristal yapıdaki gözenekler 12-üyeli halkalardan oluşmuştur (Barrer ve diğ, 1969). Üç boyutlu gözenek sistemi içeren kristal yapıda bulunan geniş boşluk süper kafes olarak da adlandırılmaktadır (Khan ve diğ, 2010). Fojasitler, uygulama açısından büyük öneme sahiptir ve birçok araştırmacı tarafından çeşitli doğal ve sentetik alüminasilikat esaslı malzemelerden sentezlenmişlerdir (Tathier ve Erdem-Şenatalar, 1998). Bu zeolitler, katalizör ve adsorban olarak kimya sanayiinde, özellikle de petrokimya sanayiinde geniş ölçüde kullanılmaktadır (Deravanesiyan ve diğ, 2014; Wright ve diğ, 1968).

FAU tipi zeolitler; Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Li^+ gibi birçok değişik katyonla sentezlenmiştir. Fojasitlerin birim hücrede içerdiği Al atomlarının sayısı 4 ve 96 arasında değişebilir. Si/Al oranı ise 1'den 50'ye kadar değişebilir (Liu ve diğ, 2011).



Şekil 2.4 : Fojasit yapısı

Zeolit Y, Zeolit A'ya benzer her biri x,y ve z düzlemlerinde birbirine dik uzanan üç boyutlu gözeneklere sahiptir ve 4, 6, ve 6-6 ikincil yapı birimlerinden oluşmuştur. 12 üyeli oksijen halkalarından oluşan gözeneklerin çapı 7.4 Å genişliğindedir ve boşluk çapı 12Å'dan büyüktür. Boşluk, hekzagonal yüzlerinden bağlanan 10 sodalit kafesi tarafından çevrelenmiştir. Birim hücresi kübiktir. Birim hücrede içerdiği Al atomu sayısı 76'dan azdır. Orta veya yüksek Si/Al oranına sahip zeolit türlerindendir ve bu oran 1.5'tan fazladır (Ansari ve diğ, 2014; Fankhänel ve diğ, 2009).

Zeolit X, Zeolit Y ile aynı kristal yapısına sahiptir. Zeolit Y'den farkı düşük Si/Al içeriğine sahip zeolitlerden olmasıdır. Kristal yapısındaki Si/Al oranı 1-1.5 arasındadır. Alüminyum içeriği daha yüksek olduğu için, gözeneklerinde Zeolit Y'ye göre daha fazla katyon içermektedir. Değişebilir katyonu sodyum olan NaX, 6.7 Å gözenek açıklığına ve 13 Å boşluk çapına sahiptir. Zeolit X, teknolojik ve çevresel uygulamalar için oldukça ilgi çekici bir maddedir. Yaygın zeolit adsorbanlar içinde en yüksek teorik su tutma kapasitesine ve yüksek kütle transfer hızına sahiptir (Deravanesiyan ve diğ, 2014; Freni ve diğ, 2013).

2.1.2 Zeolit sentezi

Günümüze kadar 200'den fazla zeolit türü sentezlenmiştir. Doğal zeolit kaynakları önemli miktarlarda olmasına rağmen, safsızlıklar içermeleri nedeniyle fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı kaynaklarda değişkenlik göstermektedir ve istenilen gözenek çapında elde edilmeleri zordur (Tatlier ve Erdem-Şenatalar, 1998). Doğal zeolitlere göre daha saf ve homojen olmaları, birçok ticari uygulamada sentetik zeolitlerin tercih edilmesine yol açmaktadır. Ayrıca, gözenek boyutları, fiziksel ve kimyasal özellikleri ve termal kararlılıkları farklı olan çok sayıda sentetik zeolit türünün bulunması, istenen uygulama için uygun olan zeolit yapısının bulunmasını kolaylaştırmaktadır (Andreyev ve Zubkov, 2012; Ansari ve diğ, 2014).

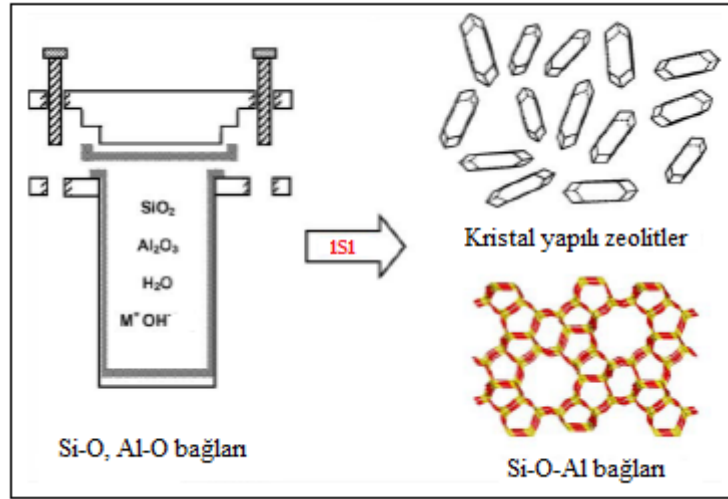
2.1.2.1 Jelden sentez

Zeolitler, geleneksel olarak uygun reaktiflerin kullanılmasıyla hidrotermal şartlarda sentezlenmektedir. Silika kaynağı sodyum veya diğer alkali silikat çözeltilerinden sağlanır (Byrappa ve Yoshimura, 2013). Alüminyum ise sodyum alüminat, alüminyum sülfat çözeltilerinden veya sulu alüminyum oksitlerden elde edilir. Geleneksel olarak sentez, zeolitlerin alkali hidroksit ve sulu alüminasilikat jel karışımından kristalizasyonunu içeren kapalı hidrotermal sistemlerde gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.5) (Cundy ve Cox, 2005).

Zeolit sentezinde, zeolit türünü etkileyen faktörler;

- Reaksiyon karışımının bileşimi (Si/Al oranı, OH⁻ iyonları, inorganik katyonlar),
- Reaksiyona giren maddelerin cinsi ve uygulanan ön işlemler,
- Sentez sıcaklığı,

- Reaksiyon süresi,
- Reaksiyon karışımının pH'ı
- Sentezin kesikli, sürekli veya yarı sürekli sistemde gerçekleşmesidir.



Şekil 2.5 : Hidrotermal zeolit sentezi

Jel karışımından sentezde, reaksiyon başladıktan sonra ortamda amorf madde, çözelti fazı ve bir veya daha fazla kristal faz olmak üzere 3 ayrı faz bulunmaktadır (Bonaccorsi ve diğ, 2013).

2.1.2.2 Berrak çözeltiden sentez

Geleneksel zeolit sentezinde, reaksiyon karışımı olarak jel bileşimi kullanılmaktadır (Zhang ve diğ, 2014). Jel bileşimi yerine berrak çözelti kullanılması, özellikle kaplamaların hazırlanması açısından önemli avantajlar sağlamaktadır. Zeolit kristallerinin dar tane boyutu dağılımı ile sentezi için kristalizasyon sisteminde kontrollü ve homojen çekirdeklenme gerekir. Jelden sentezde bunu sağlamak zordur. Berrak çözeltiden sentezde ise, jelden kristalizasyona göre daha homojen ve sürekli bir kristal tabakası elde edilmektedir. Jelden sentezden farklı olarak, karışımda bir katı faz bulunmamakta ve bu sayede çekirdeklenme karışımda başlamayıp doğrudan destek üzerinde başlamaktadır (Bonaccorsi ve diğ, 2013; Steen ve Callanan, 2004).

Zeolitlerin kristalizasyon mekanizması hala tam olarak anlaşılamamış olmakla birlikte, berrak alüminasilikat çözeltilerinden elde edilen zeolit kristalleri neredeyse tekdüze (uniform) kristal boyutuna sahiptir ve kısa sürede çekirdek oluşumu gözlemlenebilir. Çekirdekler, genellikle sıvı fazda silika kaynağındaki safsızlıklar ile ilerletilen hızlı bir heterojen çekirdek oluşumu aşamasıyla meydana gelir. Berrak

çözeltiden zeolit kristalizasyonunun, sıvı fazdaki gibi amorf alüminasilikat oluşumu olmadan doğrudan (çekirdek oluşumu ve zeolit kristallerinin büyümesi) meydana gelebildiği düşünülmektedir (Basak ve diğ, 2014; Warzywoda ve diğ, 2000). Diğer yandan, son yıllarda yapılan birçok çalışmaya göre, berrak çözeltiden farklı türlerde zeolit kristalizasyonunda da, sentez çözeltisinde hidrotermal işlemin ilk aşamalarında amorf silika yapılarının varlığı görülmüştür. Çekirdek oluşumu ve kristal büyümesi arasındaki rekabet zeolit kaplamalarının kalınlığı, homojenliği gibi özelliklerinde önemli rol oynar.

Zeolit fazlarının metastabil olması, yani daha az kararlı bir fazdan daha kararlı bir faza dönüşme eğilimine sahip olması, zeolit sentezinde önemli bir sorundur. Metastabilite, kalın zeolit kaplamaların oluşmasını zorlaştırmaktadır. Sentez karışımı olarak berrak çözelti kullanılması kaplama kalınlığının kontrol edilmesini kolaylaştırmaktadır. Kaplama kalınlığının artırılabilmesi, özellikle ısı pompası ve benzeri ısıtma/soğutma uygulamaları için oldukça önemlidir (Stamires, 1972; Tatlıer ve Erdem-Şenatalar, 1998) .

2.1.3 Zeolit kaplamaların hazırlanması

Zeolit kaplamaları, zeolitlerin bir yüzeye fiziksel veya kimyasal bağlarla tutunmasıyla oluşmaktadır. Adsorpsiyon, kataliz, iyon değiştirme ile ilgili birçok uygulamada kullanılmak üzere metal, seramik, kuvarz, alüminyum, paslanmaz çelik gibi çeşitli maddeler üzerine zeolit kaplama çalışmaları yapılmıştır. Zeolitlerin kaplama şeklinde hazırlanması, daha etkili ısı ve kütle transferi sağlanması, çeşitli uygulamalar için reaktanların difüzyon yolunun kısalması ve katalitik merkezlere daha kolay ulaşılması gibi avantajlar sağlamaktadır. Zeolit kaplamaları, ayırma proseslerinde membran olarak, reaksiyonlarda katalizör olarak, ısı pompalarında adsorban olarak veya sensör teknolojilerinde seçici adsorban olarak kullanılabilir (Erdem-Şenatalar ve diğ, 1999; Freni ve diğ, 2013).

Zeolit kaplamaları tek ya da çok basamaklı çeşitli sentez yöntemleriyle hazırlanabilmektedir. Tek basamaklı geleneksel kaplama yönteminde zeolitle kaplanacak yüzey ve reaksiyon çözeltisi bir otoklav ya da reaktöre yerleştirildikten sonra, belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılarak bu sıcaklıkta bir süre bekletilir. Isıtma işlemi bir fırınla ya da su/yağ banyosu ile yapılabilir. Elde edilen kaplamanın özellikleri reaksiyon çözeltisinin bileşimine, sıcaklığa ve zamana bağlı olarak değişir.

Sentetik zeolitlerin çoğu sentez koşullarında metastabil oldukları için uzun sentez sürelerinde daha kararlı fazlara dönüşebilmektedirler. Bu nedenle, çoğu zeolit türü için kalın kaplamaları tek adımlı sentez yöntemleri ile hazırlamak oldukça zordur. Geleneksel sentez yönteminin bir kaç adım içerecek şekilde tekrarlanarak gerçekleştirilmesi, kaplama kalınlığını artırmak için kullanılan yaklaşımlardan biridir (Çetin ve diğ, 2001; Tatlıer ve diğ, 2007; Valtchev ve Mintova, 2001).

2.1.3.1 Altlığın ısıtılması yöntemleri

Altlık ısıtma yöntemleri, özellikle metal yüzeyler üzerinde kalın zeolit kaplamalarının hazırlanabilmesi için geliştirilen tek basamaklı sentez yöntemleridir. Bu yöntemler sayesinde zeolit sentezi sırasında, metal altlığın ve çözeltinin sıcaklıkları ayrı ayrı kontrol edilebilmektedir. Altlık ısıtma yöntemlerinde zeolit ile kaplanacak metal yüzey (destek) kondüksiyon ya da indüksiyon yoluyla doğrudan ısıtılırken, sentez çözeltisi daha düşük sıcaklıklarda tutulur. Çözelti ve metal arasında oluşan bu sıcaklık farkı sayesinde, reaksiyonun (çekirdeklenme ve kristal büyümesi) tercihli olarak destek yüzey üzerinde gerçekleşmesi sağlanır. Sentez çözeltisi içindeki kristalizasyon engellendiği için, bu yöntemle, çözelti bileşimindeki değişim ve zeolitlerin metastabil yapısından kaynaklanan faz dönüşümleri geciktirilebilmektedir. Bu sayede, geleneksel yöntemle kıyaslandığında destek üzerinde daha kalın kaplamaların hazırlanmasına olanak sağlanmaktadır. Ayrıca bu yöntemle, destek ve reaksiyon çözeltisinin sıcaklıkları, sentez süresi vb. çeşitli parametrelerin değiştirilmesiyle kaplama özellikleri ve kalınlığı da farklılaşabilmektedir (Valtchev ve Mintova, 2001; Zhang ve diğ, 2012).

Destegin ısıtılmasında kullanılabilen indüksiyon ile ısıtma, metal işleme proseslerinde yaygın kullanılan bir yöntemdir. İndüksiyon ile ısıtma, bir sarmalın içinden geçen alternatif akım tarafından oluşturulan manyetik alanı kullanır. Manyetik alan içine iletken bir malzeme yerleştirildiğinde indüktif ısıtma meydana gelir. İndüksiyon ile ısıtma doğrudan, temassız ve hızlı bir ısıtma yöntemidir (Khan ve diğ, 2010; Steen ve diğ, 2004).

2.1.2 Zeolitlerin uygulama alanları

2.1.2.1 Kataliz

Zeolitler, 1950'lerin sonlarından beri özellikle petrol rafinasyonunda ve petrokimya endüstrisinde şekil seçici katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Petrokimya endüstrisinde etilen, propilen, benzen ve toluen kraking ile sentezlenmektedir. Katalizör olarak zeolitler, petrol rafinasyonunda akışkan katalitik kraking ve hidrokraking olmak üzere iki önemli proseste yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Bosko ve diğ, 2010; Fosbol ve diğ, 2009).

Zeolitler, moleküler elek özelliği göstermektedir. Zeolitler, katalizör olarak kullanılan ilk moleküler eleklerdir. Moleküller, zeolit pencerelerinden geçtiği takdirde iç yüzeylerdeki katalitik merkezlere ulaşip dönüşüme uğrayabilirler. Bu da zeolitlere molekül büyüklüğü ve şekline göre seçicilik özelliği sağlar. Zeolitler; şekil ve boyut seçicilikleri, yapılarındaki Brönsted ve Lewis asit merkezleri, iyon-değiştirme kapasiteleri, ısı ve kimyasal kararlılıkları gibi özellikleri nedeniyle katalizör olarak kullanılmak için uygun malzemelerdir (Bronić ve diğ, 1999; Li ve diğ, 2012).

Si/Al oranı zeolitlerin katalitik performanslarını önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin, 15-20 civarında Si/Al oranlarına sahip olan zeolitler etanolün aromatik bileşiklere dönüşmesinde yüksek aktiviteye sahiptir. Etanolün hidrokarbonlara dönüşmesinde katalizör olarak özellikle ZSM-5 etkilidir (Leglise ve diğ, 1980; McCusker ve Baerlocher, 2007).

Diazot monoksit küresel ısınmaya neden olan sera gazlarından biridir ve kimya endüstrisinde çeşitli malzemelerin üretiminde açığa çıkar. Hava kirliliğine karşı N_2O 'nin havadan uzaklaştırılmasında Fe-Beta zeoliti çok iyi katalitik özellik gösterir. Çizelge 2.1'de, zeolitlerin katalizör olarak kullanıldığı tipik uygulamalar ve bu uygulamalarda kullanılan zeolit türlerine örnekler verilmiştir (Renzo ve Fajul, 2005).

Çizelge 2.1 : Katalizör olarak kullanılan bazı zeolit türleri ve kullanıldığı prosesler.

Proses	Katalizör
Kraking	RE-Y; HY; Mg, RE-Y
Hidrokraking	Ni, Mo, W ya da Pt-Pd yüklenmiş HY,Mordenit,Erionit
Metil alkolden benzin eldesi	ZSM-5
İzomerleşme	Pd yüklenmiş HY, RE-Y, ZSM-5
Reforming	Ni ve Co yüklenmiş zeolit X
Alkilleme	CaY, LaX
Hidrojenleme	Ni-Co ya da Pt yüklenmiş CaX
NO _x indirgenmesi	Mordenit

2.1.2.2 Adsorpsiyon ve membran uygulamaları

Adsorpsiyon, gaz veya sıvı moleküllerin bir katı yüzeye tutunması işlemidir. Bir karışımda bir maddenin katı yüzeye tutunma eğilimi diğerinden fazlaysa, eğilimi fazla olan madde adsorplanarak karışımdan ayrılabilir (Kiricsi ve Nagy, 1999).

Zeolitler, ayırma ve arıtma proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Çeşitli gazlardan su buharının uzaklaştırılması, havanın oksijenle zenginleştirilmesi, doğal gazın saflaştırılması, düz zincirli n-parafinlerin dallı i-parafinlerden ayrılması, ksilen izomerlerinin ayrılması zeolit adsorbanların kullanıldığı ayırma ve arıtma proseslerinin bazı örnekleridir (Ameri ve diğ, 2010; Daramola ve diğ, 2012).

Zeolitlerin membran uygulamaları için, X ve Y (fojasitler), MFI (ZSM-5, silikalit), NaA ve sodalit gibi zeolit türleri üzerine geniş çalışmalar yapılmıştır. Saf polimerik membranlar ile mukayese edildiğinde, zeolit membranlar termal ve kimyasal kararlılık açısından çok daha avantajlıdırlar (Bosko ve diğ, 2010).

Zeolit membranlar, azeotrop karışımların ve izomerlerin ayrılmasında yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Aristov, 2013). A tipi zeolit membran, suyun etanolden ayrılmasında; silikalit, Ge-ZSM5 ve β-tipi zeolit gibi hidrofobik membranlar, organiklerden suyun ayrılmasında sıkça kullanılmaktadır. Zeolit membranlar, organik-organik çözeltilerin ayrılmasında da kullanılırlar. Fojasit tipi zeolitler (X ve Y); metanolün metil tersiyer bütül eter (MTBE) ve benzenden ayrılmasında, ZSM-5; n-hekzanın 2,2 dimetil bütandan (DMB) ayrılmasında, MOR/FER; benzenin p-ksilenden ayrılmasında ve ksilen izomerlerinin ayrılmasında kullanılır. Zeolit

membranların endüstriyel olarak önemli olduğu bir diğer uygulama sudan asit uzaklaştırılmasıdır. Bu proseslerde kullanılan membranların Si/Al oranı yüksektir. ZSM-5 ve silikalit, asetik asitin sudan uzaklaştırılmasında iyi ayırma kabiliyetine sahiptir. Silikalitler, hekzan ve oktanların ayrılmasında da kullanılmaktadır. MFI tipi zeolit membran, hidrojenin hafif hidrokarbonlardan ayrılmasında kullanılır (Yang ve diğ, 2014; Xue ve diğ, 2013).

2.1.2.3 İyon değişimi

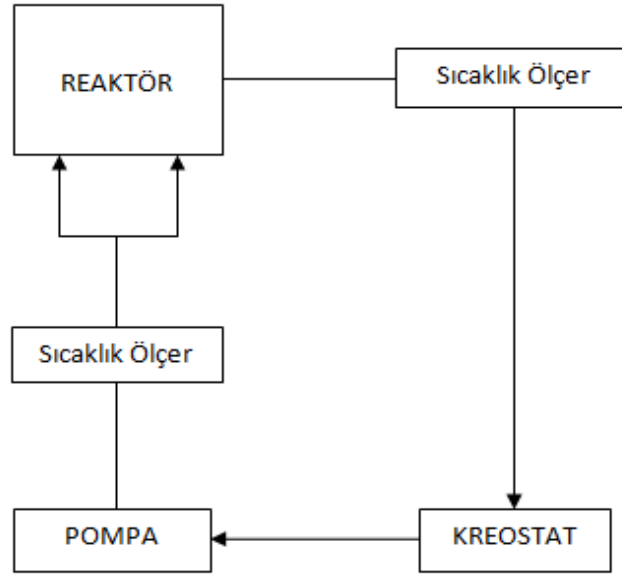
Zeolitlerin yapısında bulunan katyonlar, sulu çözelti içindeki başka katyonlar ile yer değiştirebilmektedir. Bu durum, zeolitlere iyon değiştirici özelliği katmaktadır. Zeolitlerin iyon değiştirme kapasiteleri; katyon türlerinin cinsine, yüküne, boyutuna, konsantrasyonuna, ortamın sıcaklığına ve zeolitin türüne bağlıdır. Zeolitlerin iyon değiştirici olarak en çok kullanıldıkları alan, deterjan katkı maddesi olarak suyun sertliğinin giderilmesidir. Ayrıca, nükleer atıklardan radyoaktif izotopların ve atıksulardan amonyum ile ağır metal iyonlarının giderilmesinde de kullanılmaktadırlar (Leglise ve diğ, 1980; Maesen, 2007).

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Zeolit kaplamalarını hazırlamak için kurulan deney düzeneği, inert özelliklere sahip olan teflon malzemeden yapılmış bir adet reaktör, bir adet indüksiyon cihazı, bir adet peristaltik pompa, bir adet su banyosu (kreostat), iki adet sıcaklık ölçer (rezistans termometre) ve gerekli uzunlukta hortumdan oluşmaktadır. Kaplamalar, 5 cm çapında, silindir şeklinde metal elek altlıklar üzerinde sentezlenmiştir. İndüksiyon cihazı, bir sarmal ile reaktörün çevresini sararak desteği ısıtmakta, bu sayede kristalizasyonun seçici olarak altlık üzerinde gerçekleşmesi sağlanmaktadır. Deney düzeneğinde kullanılan indüksiyon cihazının gücü, 10 ve 40 kVA arasında ayarlanabilmektedir. Reaksiyon çözeltisinin sisteme beslenmesini ve hat boyunca sistemde dolaşmasını sağlayan peristaltik pompanın çalışabildiği debi aralığı 24-1994 mL/dk ve gücü 125 kW'tır. Reaktör dışında reaksiyon oluşumunun baskılanması amacıyla, reaktörden çıkan çözeltinin sıcaklığını düşürmek için 14 L hacminde su banyosu kullanılmıştır. Kullanılan sentez çözeltisi yüksek alkali özelliğe sahiptir. Çözeltinin sistem içerisinde taşınmasını sağlayan hortumlar, yüksek pH'a ve sentez sıcaklığına dayanıklı olması açısından silikon malzemeden seçilmiştir. Hortumların çapı 10 mm, et kalınlığı ise 1 mm'dir.

Sentez çözeltisi (yaklaşık 1.5 L) hazırlandıktan sonra, peristaltik pompa aracılığıyla hortumlarda hava kalmayacak şekilde sisteme beslenmiştir. Sistem kararlı hale geldiğinde, pompanın emme-basma taraflarındaki kısıkaçlar kapatılarak, çözeltinin reaktör ve kreostat arasında sirküle edilmesi sağlanmıştır. Reaksiyon çözeltisinin reaktöre giriş ve çıkış sıcaklıkları, rezistans termometreler aracılığıyla kontrol edilmiştir. Deney düzeneği Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

Kaplamaların hazırlanması için deneylere başlanmadan önce, reaksiyon sistemindeki akış debisinin denetlenmesi için sentez çözeltisi yerine su kullanılarak pompa kalibrasyonu yapılmıştır. Sentez için uygun sıcaklıkların belirlenmesi açısından, gerektiğinde su ile deneyler yapılmıştır. Uygun sıcaklıklara, indüksiyon cihazının gücü, kreostat sıcaklığı ve pompa debisi olmak üzere üç parametre değiştirilerek ulaşılmıştır.



Şekil 3.1 : Deney düzeneği.

Sistemde kullanılan metal altlıklar; paslanmaz çelik 316L'den üretilmiş tek ya da çift katlı metal elek silindirlerdir. Deneylerde cm^2 'de sahip oldukları delik (mesh) sayısına göre farklı tip (60, 100, 300 ve 500 mesh) metal elekler kullanılmıştır. Çift katlı altlıklar iki metal eleğin birbirine kaynaklanmasıyla yapılmışlardır. Deneylerin çoğunda iç silindirin 60 mesh, dış silindirin ise 300 mesh olduğu çift katlı altlıklar kullanılmıştır.

Üzerine kaplama yapılacak olan metal altlıklar, her deneyden önce bir yıkama işleminden geçirilmiştir. İlk aşamada, teknik toluen ile $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 30 dk boyunca yıkama yapılmıştır. İkinci aşamada ise, hacimce 1:1:5 oranında sırasıyla H_2O_2 (%30), NH_4OH (%25) ve deiyonize su içeren bir çözelti ile yine 30 dk boyunca $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yıkama yapılmıştır. Bu işlemler tamamlandıktan sonra, altlıklar son olarak distile suyla yıkanarak $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de etüvde 1 gece kurutulduktan sonra kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Sistemde, Zeolit X ve Zeolit A kaplamaları hazırlanmıştır. Zeolit X kaplamaları hazırlanması için kullanılan oksit bileşimleri; $70\text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 15\text{ SiO}_2 : 2100\text{ H}_2\text{O}$ ve $56\text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 12\text{ SiO}_2 : 1680\text{ H}_2\text{O}$ olmak üzere iki farklı bileşimdir. Zeolit A için ise, $50\text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 5\text{ SiO}_2 : 1000\text{ H}_2\text{O}$ oksit bileşimi kullanılmıştır. Sentez bileşimlerinin hazırlanması için deiyonize su ve Çizelge 3.1'de verilen kimyasallar kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 : Sentezde kullanılan kimyasallar.

Malzeme	Markası	Bileşimi
Sodyum hidroksit	Merck	%99,9 saflıkta
Sodyum alüminat	Sigma-Aldrich	%50-56 Al ₂ O ₃ %40-45 Na ₂ O
Sodyum silikat	Merck	%7.5-8.5 Na ₂ O %25.5-28.5 SiO ₂

Kullanıma hazır olan metal altlıklar, reaktör içine yerleştirilip, hazırlanan sentez çözeltisi sisteme beslendikten sonra indüksiyon cihazının çalıştırılması ile deney başlatılmıştır. Deney süresince çözeltinin reaktöre giriş ve çıkış sıcaklıkları izlenmiştir. Deney sonunda reaktörden çıkarılan kaplanmış altlık, distile suya daldırılarak yıkanmıştır. Ardından 50 °C’lik etüvde 1 gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra tartım alınmıştır. Daha sonra doymuş NH₄Cl çözeltisi içeren desikatörde 1 gece bekletildikten sonra, kaplanmış altlığın nemli tartımı alınmıştır.

Hazırlanan kaplamalardan alınan örnekler tekrarlı olarak iki kez termogravimetrik analiz (TGA) yöntemiyle incelenmiştir. Bu yöntemde, nemlendirilmiş her örnek, 20°C/dk ile 350°C’ye ısıtılmış ve kaybettiği yüzde nem oranı hesaplanmıştır.

Hazırlanan kaplamalar, gerektiğinde X-Işını Kırınımı (XRD) yöntemiyle de karakterize edilerek fazları belirlenmiştir.

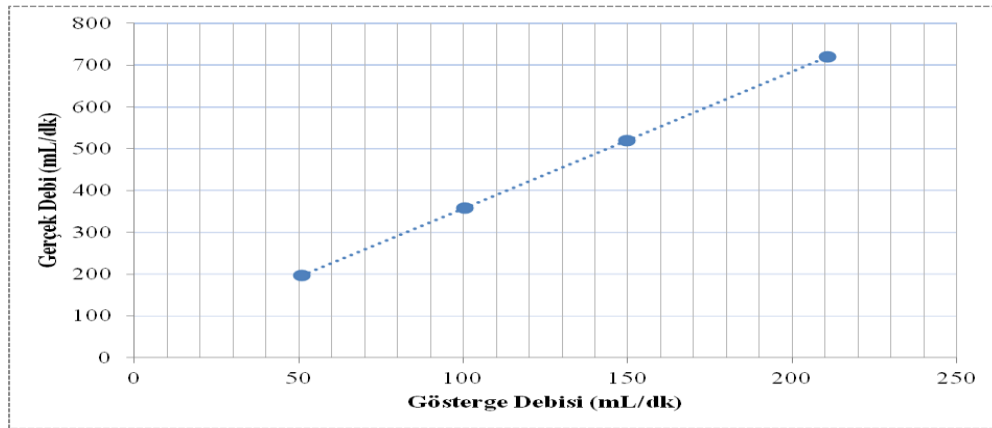
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Pompanın Kalibre Edilmesi

Deneylede, peristaltik pompa kullanılmıştır. Peristaltik pompada kullanılan hortum çapı ile pompanın göstergesinin önceden yapılmış kalibrasyonunda kullanılmış olan hortum çapı farklı olduğundan, göstergede görülen debi ile gerçek debi arasında farklılık oluşmuştur. Bu yüzden, pompanın kalibre edilmesine ihtiyaç duyulmuştur. Pompanın göstergesinde görülen debi ve gerçek debi değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Gerçek debi ve göstergedeki debi arasında bulunan ilişki lineerdir ve Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 : Pompa gösterge debisi ve gerçek debi.

Gösterge Debi (mL/dk)	Gerçek Debi (mL/dk)
51	196.35
100.3	357.78
149.6	519.19
210.8	719.58



Şekil 4.1 : Göstergedeki debi ile gerçek debi arasındaki ilişki.

Gerçek debi (F) ve göstergedeki debi (G) arasındaki ilişki Eşitlik 4.1’de verilmiştir. F ve G; mL/dk cinsinden verilmiştir.

$$F = 3.2743 \times G + 29.365 \quad (4.1)$$

4.2 Deney Parametrelerinin Sıcaklık Üzerine Etkileri

Kaplama deneylerine başlanmadan önce, uygun sıcaklıkların bulunması amacıyla indüksiyon cihazının gücü, pompanın debisi ve kreostat sıcaklığı olmak üzere üç parametrede değişiklikler yapılarak su deneyleri yapılmıştır.

Metal altlık ile akışkan (sentez çözeltisi) arasındaki sıcaklık farkı, reaktöre giriş (T_g) ve reaktörden çıkış (T_c) sıcaklıklarından yararlanılarak hesaplanmıştır. Altlığa verilen güç (P), Watt cinsinden Eşitlik 4.2’de gösterildiği gibi hesaplanmıştır.

$$P = F \times \rho \times C_p \times \Delta T \times \frac{1}{60} \quad (4.2)$$

Eşitlikte; F, debiyi (mL/dk), ρ , yoğunluğu (g/mL), C_p , özgül ısı kapasitesini (J/g. $^{\circ}$ C) ve ΔT , reaktör giriş ve çıkış sıcaklıkları arasındaki farkı göstermektedir. Elde edilen güç değeri, birim zamanda altlığa verilen ısıdır.

Metal altlık ile çözelti arasındaki sıcaklık farkı (ΔT_{m-s}), Eşitlik 4.3’ten yararlanılarak hesaplanmıştır. Eşitlikteki A; altlığın yüzey alanını (m^2), U; toplam ısı aktarım katsayısını (W/ m^2 . $^{\circ}$ C) göstermektedir.

$$\Delta T_{m-s} = \frac{P}{A \times U} \quad (4.3)$$

İndüksiyon cihazı gücünün 10 kW, 12 kW ve 15 kW olduğu durumlarda, farklı debi ve farklı kreostat sıcaklıklarında, yatışkın hal reaktör giriş ve çıkış sıcaklıkları ile altlık ve çözelti arasındaki sıcaklık farkları sırasıyla Çizelge 4.2, Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4’te verilmiştir.

Çizelge 4.2 : İndüksiyon cihazının gücünün 10 kW olduğu deneylerin sonuçları.

Kreostat (°C)	Debi (mL/dk)	T_g (°C)	T_ç (°C)	ΔT	P (W)	ΔT_{m-s}
30	357.78	34.5	52.6	18.1	453.3	32.08
30	519.19	36.6	48.8	12.2	443.4	31.38
30	719.58	36.8	44.9	8.1	408	28.87
35	357.78	38.5	56.5	18	450.79	32.08
35	519.19	40.5	52.4	11.9	432.49	30.6
35	719.58	42	50	8	402.97	28.52
40	357.78	42.4	56.8	14.4	360.6	25.5
40	519.19	44.3	54.8	10.5	381.6	27
40	719.58	45.9	53.4	7.5	377.78	26.74
45	357.78	46.4	59.5	13.1	328.08	23.22
45	519.19	49.2	59.6	10.4	377.97	26.75
45	719.58	50.4	57.6	7.2	362.67	25.67

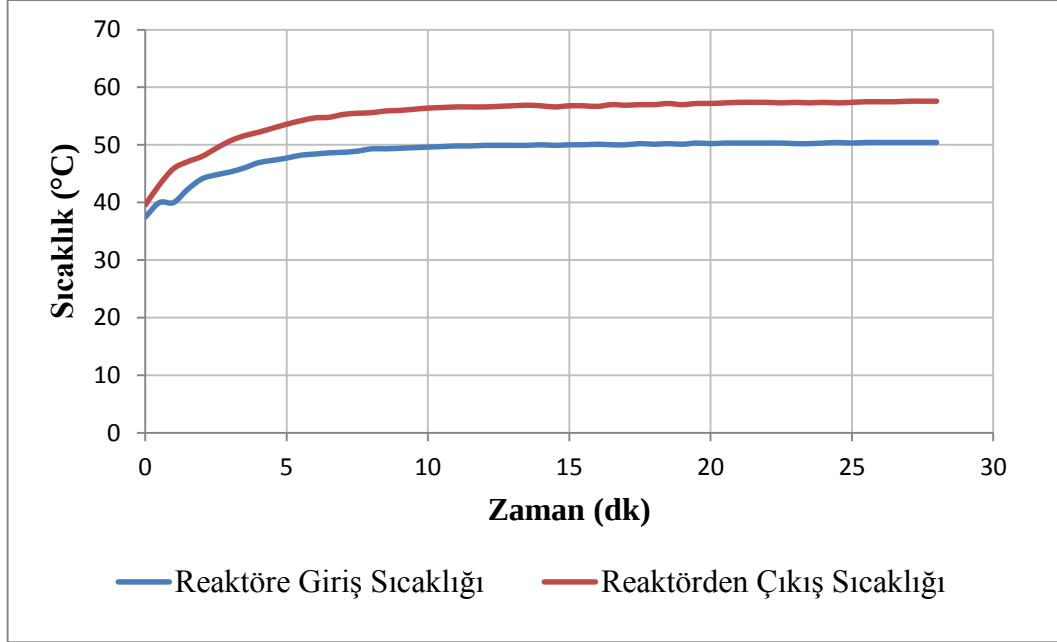
Çizelge 4.3 : İndüksiyon cihazının gücünün 12 kW olduğu deneylerin sonuçları.

Kreostat (°C)	Debi (mL/dk)	T_g (°C)	T_ç (°C)	ΔT (°C)	P (W)	ΔT_{m-s}
20	357.78	27.9	50.5	22.6	566	40.05
20	519.19	31.1	46.7	15.6	567	40.12
20	719.58	32.9	44.4	11.5	579.26	41
25	357.78	32.1	54.2	22.1	553.47	39.17
25	519.19	34.5	49.8	15.3	556.06	39.35
25	719.58	36.2	47.5	11.3	569.19	40.28
30	357.78	36	59.1	23.1	578.52	40.94
30	519.19	38.6	54.3	15.7	570.6	40.38
30	719.58	40.9	51.9	11	554.08	39.22
35	357.78	39.5	60.3	18	450.8	31.9
35	519.19	42.2	56.1	13.9	505.18	35.75
35	719.58	44.2	53.8	9.6	483.56	34.22
60	357.78	60.7	79.1	18.4	460.81	32.61
65	357.78	64.8	83.9	19.1	478.34	33.85

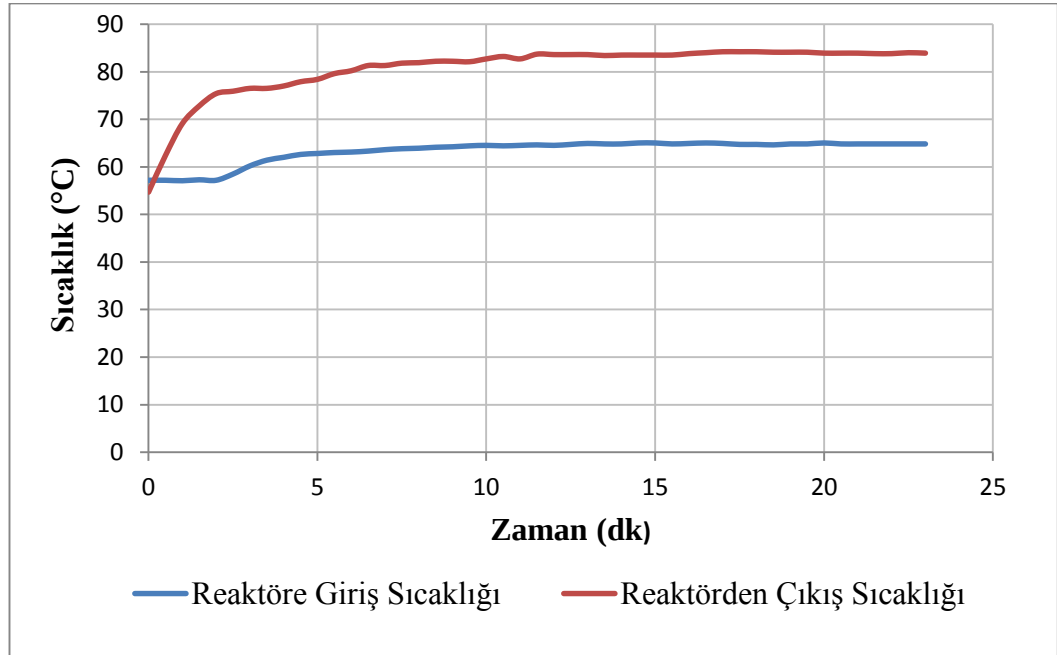
Çizelge 4.4 : İndüksiyon cihazının gücünün 15 kW olduğu deneylerin sonuçları.

Kreostat (°C)	Debi (mL/dk)	T_g (°C)	T_ç (°C)	ΔT (°C)	P (W)	ΔT_{m-s}
15	357.78	27.6	55.1	27.5	688.71	48.74
15	519.19	31.4	49.6	18.2	661.45	46.81
15	719.58	31.7	45.5	13.8	695.05	49.19
20	357.78	30.3	60.4	30.1	753.83	53.35
20	519.19	33.2	53.4	20.2	734.14	51.96
20	719.58	36.3	50.8	14.5	730.38	51.69
25	357.78	35.8	60.8	25	1259.27	89.12
25	519.19	39.6	58.1	18.5	981.86	65.95
25	719.58	43.3	56.5	13.2	664.89	47.05
30	357.78	38.6	64.3	25.7	643.63	45.55
30	519.19	42.3	60.1	17.8	646.92	45.78
30	719.58	43.6	56.2	12.6	619.56	43.85
35	519.19	45.4	62.1	16.7	606.94	42.95
35	719.58	47.6	59.9	12.3	619.56	43.85
45	357.78	52.2	78.4	26.2	656.15	46.44
45	519.19	54.7	71.7	17	617.84	43.73
45	719.58	56.3	67.5	11.2	564.15	39.93
50	357.78	55.7	82.1	26.4	661.16	46.79
50	519.19	58.7	75.8	17.1	621.68	43.99
50	719.58	61.8	74.1	12.3	619.56	43.85
55	357.78	59.4	84.8	25.4	636.12	45.01
55	519.19	62.2	78.8	16.6	603.40	42.70
55	719.58	65.1	77.9	12.8	644.75	45.62
60	519.19	66	83	17	617.84	43.73
60	719.58	68.4	80.2	11.8	594.37	42.06

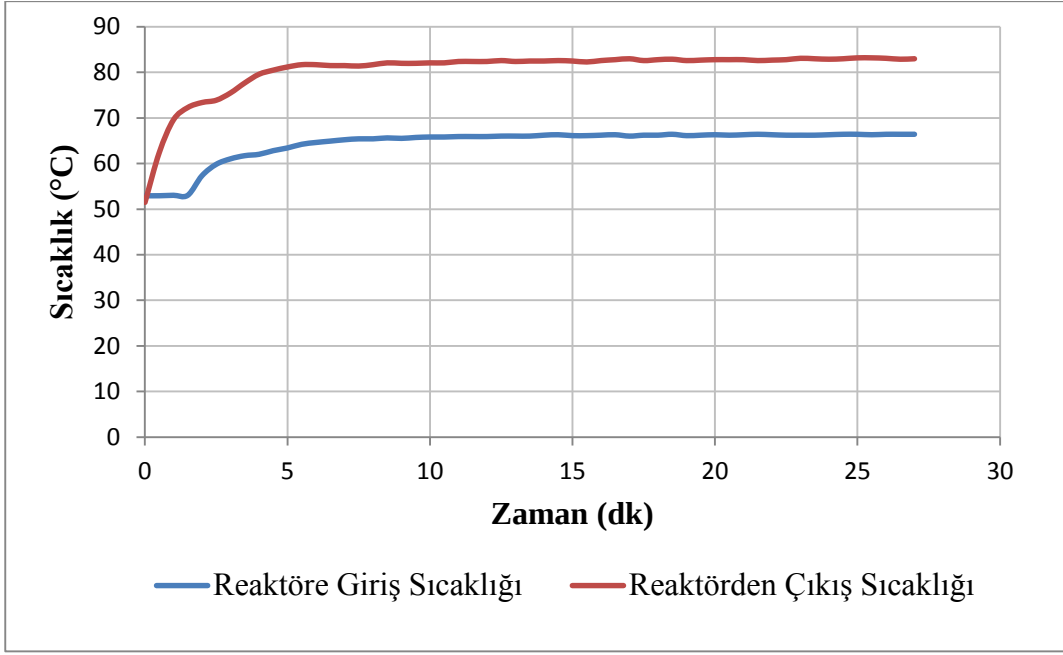
10, 12 ve 15 kW indüksiyon gücü değerleri için, belli bir debi ve kreostat sıcaklığı seçilmiş ve reaktöre giriş ve çıkış sıcaklıklarının zamanla değişim grafikleri sırasıyla Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilmiştir. Grafiklere bakıldığında, sistemin yatışkın hale ulaşma süresinin 7-15 dk olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2 : 10 kW indüksiyon gücü, 45°C kreostat sıcaklığı ve 719.58 mL/dk debide sıcaklık-zaman grafiği.

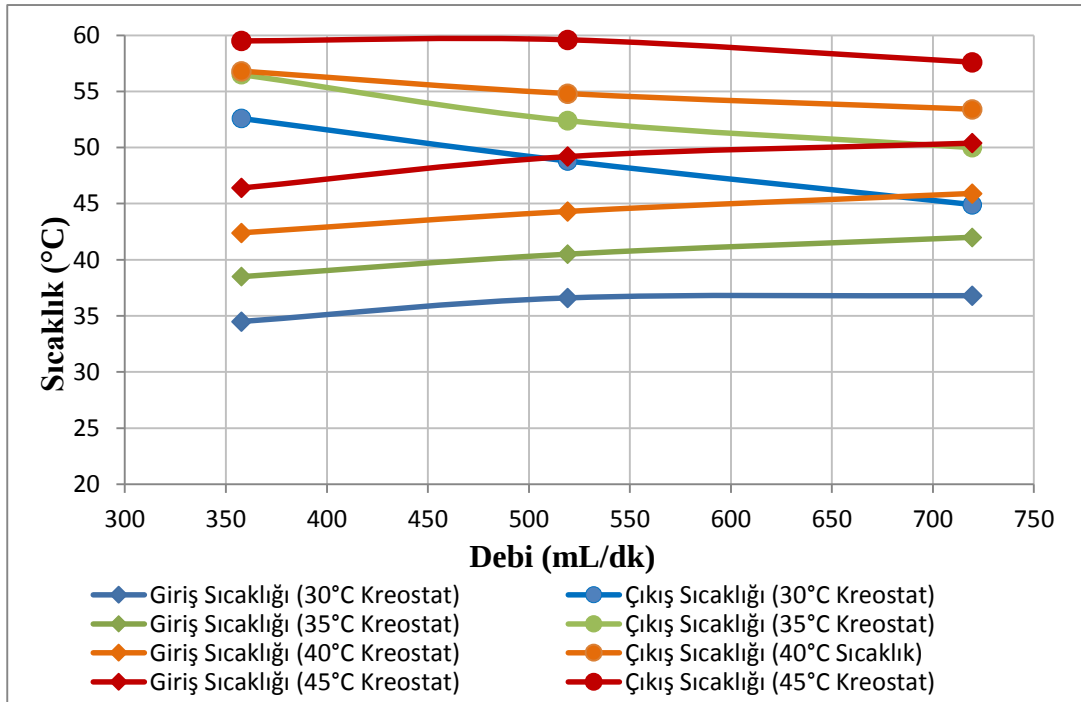


Şekil 4.3 : 12 kW indüksiyon gücü, 65°C kreostat sıcaklığı ve 357.78 mL/dk debide sıcaklık-zaman grafiği.

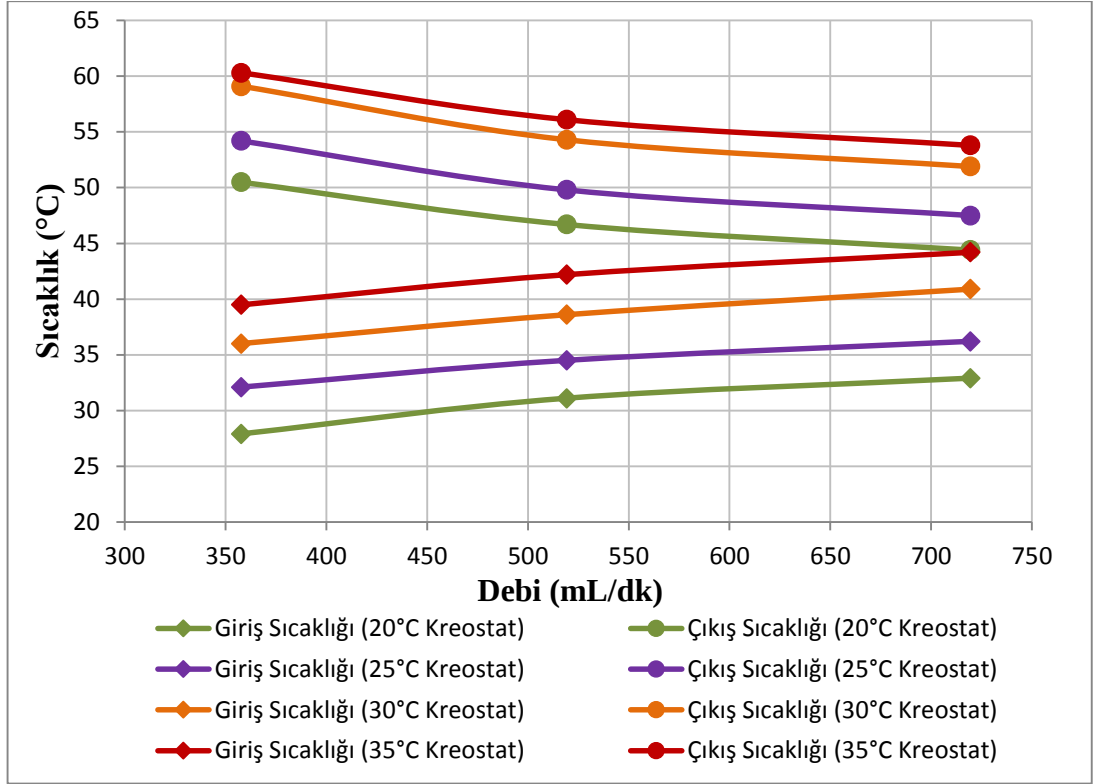


Şekil 4.4 : 15 kW indüksiyon gücü, 60°C kreostat sıcaklığı ve 519.19 mL/dk debide sıcaklık-zaman grafiği.

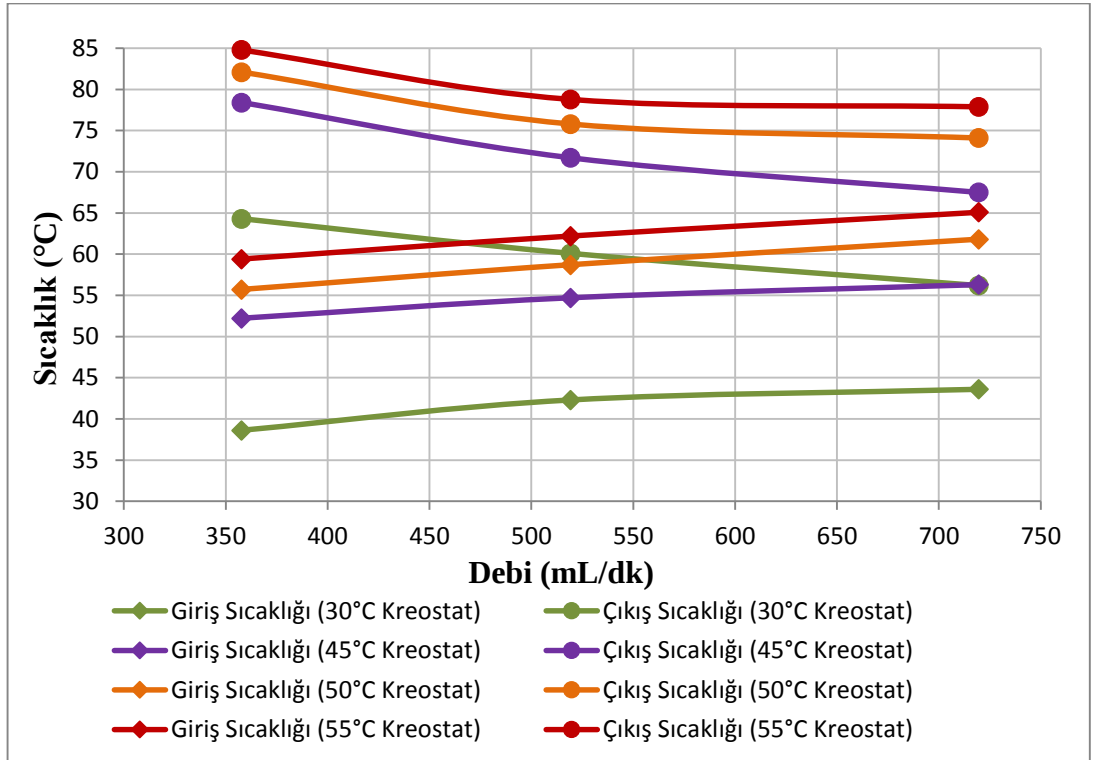
İndüksiyon gücünün 10 kW, 12 kW ve 15 kW olarak ayarlandığı deneylerde, farklı kreostat sıcaklıkları ve debi değerleri için ölçülen reaktör giriş ve çıkış sıcaklıkları sırasıyla, Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.5 : 10 kW indüksiyon gücünde farklı kreostat sıcaklıklarında reaktör giriş ve çıkış sıcaklıklarının debi değerleri ile değişimi.



Şekil 4.6 : 12 kW indüksiyon gücünde farklı kreostat sıcaklıklarında reaktör giriş ve çıkış sıcaklıklarının debi değerleri ile değişimi.



Şekil 4.7 : 15 kW indüksiyon gücünde farklı kreostat sıcaklıklarında reaktör giriş ve çıkış sıcaklıklarının debi değerleri ile değişimi.

İndüksiyon gücünün artması, metal altlık ile akışkan arasındaki sıcaklık farkını artırmıştır. Bunun aksine, kreostat sıcaklığının artması ile, metal altlık ile akışkan arasındaki sıcaklık farkı azalmıştır. Kreostat sıcaklığının artmasının, reaktöre giriş ve çıkış sıcaklıkları arasındaki farkı da azalttığı görülmüştür.

Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'ye bakıldığında, debi artırıldığında, çözeltinin reaktöre giriş sıcaklığının arttığı, çıkış sıcaklığının ise azaldığı görülmüştür. Buna bağlı olarak, debinin artmasıyla giriş ve çıkış sıcaklığı arasındaki fark azalmıştır. Kreostat sıcaklığının artması ise, reaktöre giriş ve çıkış sıcaklığını artırmaktadır.

4.3 Kaplama Deneyleri

Sistemin farklı indüksiyon gücü, farklı debi ve farklı kreostat sıcaklıklarındaki davranışları incelendikten sonra kaplama deneylerine geçilmiştir. Çizelge 4.5'te verilen altı deney, istenilen zeolit türünün eldesi için koşulların bulunması açısından yol gösterici olmuştur. Deney 1-5, Zeolit X için $70 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 15 \text{ SiO}_2 : 2100 \text{ H}_2\text{O}$ sentez bileşimi kullanılarak yapılmıştır. Deney 6 ise Zeolit A sentez bileşimi kullanılarak yapılmıştır.

Çizelge 4.5 : Uygun reaksiyon koşullarının bulunması için yapılan deneyler.

Deney No	1	2	3	4	5	6
Sentez Bileşimi	Zeolit X	Zeolit X	Zeolit X	Zeolit X	Zeolit X	Zeolit A
Güç (kW)	10	12	12	12	12	12
Debi (mL/dk)	719.58	719.58	719.58	719.58	357.78	357.78
Kreostat Sıcaklığı (°C)	15	15	15	35	35	35
Süre (saat)	4	4	8	8	8	5
Ortalama Giriş Sıcaklığı (°C)	28.7	32.5	32.7	44.97	41.5	42.48
Ortalama Çıkış Sıcaklığı (°C)	38.9	41.7	42.5	54.34	58.7	59.66
Kaplama Miktarı (g)	0.094	0.222	0.4803	0.3203	0.673	3.0903

Çizelge 4.5 (devam) : Uygun reaksiyon koşullarının bulunması için yapılan deneyler.

Nemli Kaplama Miktarı (g)	0.098	0.2304	0.5031	0.3328	0.6865	3.2283
1.TGA	-	14.64	17.44	21.58	14.81	18.97
2. TGA	-	0.04	2.76	5.63	6.8	17.5

Deney 1’de yeterli miktarda kaplama oluşmadığı için, Termogravimetrik Analiz (TGA) yapılamamıştır. Kristalin zeolit yapılarının adsorpsiyon kapasitelerini kaybetmediği ve tekrarlı olarak adsorpsiyon-desorpsiyon yapabilme özelliğine sahip olduğu bilindiğinden, yapılan TGA’lar elde edilen zeolitlerin kristalinitesi ile ilgili önemli ölçüde fikir vermektedir. Deney 2-5’ten alınan kaplama örneklerinin 1. ve 2. TGA sonuçlarına bakıldığında, aradaki nem kayıp oranı farkının fazla olmasından, elde edilen kaplamaların büyük ölçüde amorf yapıda olduğu sonucuna varılmıştır. Deney 1 ve 2’ye bakıldığında, diğer koşullar sabit tutulup indüksiyon gücü artırıldığında, kaplama ağırlığının arttığı görülmüştür. Deney 2 ve 3’e bakıldığında ise, kaplama ağırlığının süreyle birlikte arttığı görülmüştür. Deney 3 ve 4’ü kıyaslarsak, kreostat sıcaklığının artırılarak reaktöre giriş ve reaktörden çıkış sıcaklığının artırılması, kaplama ağırlığını bir miktar azaltmış; fakat kaplamadaki kristal yapı miktarını artırmıştır. Deney 4 ve 5’te ise, debinin düşürülmesinin kaplama ağırlığını ve kaplamadaki kristal yapı oranını artırdığı görülmüştür. Zeolit A bileşiminin kullanıldığı 6 numaralı deneye bakıldığında ise, %100 kristal yapıda Zeolit A’nın yaklaşık %20 nem adsorplama yeteneğine sahip olduğu bilindiğinden, %90’ın üzerinde kristaliniteye sahip bir Zeolit A kaplaması elde edildiği söylenebilir.

4.3.1 Sentez süresinin etkisi

Sentez süresinin, kaplama özellikleri üzerine etkilerini incelemek için deneyler yapılmıştır. Aynı şartlarda, farklı sürelerde yapılan kaplama deneyleri Çizelge 4.6’da gösterilmiştir. Deney 7 ve 8’de Zeolit X için, 70 Na₂O : Al₂O₃ : 15 SiO₂ : 2100 H₂O sentez bileşimi kullanılmıştır. Deney 9-12’de ise; 56 Na₂O : Al₂O₃ : 12 SiO₂ : 1680 H₂O bileşimine sahip Zeolit X sentez çözeltisi kullanılmıştır. 13 ve 14 numaralı deneylerde, Zeolit A sentez bileşimi kullanılmıştır.

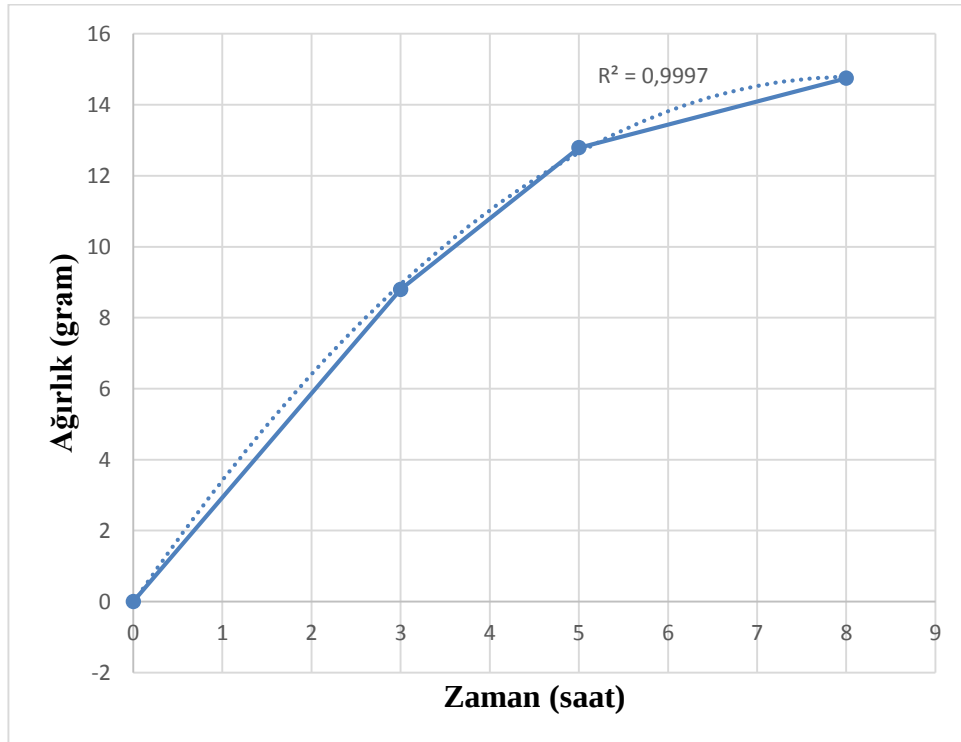
Çizelge 4.6 : Farklı sürelerde yapılan kaplama deneyleri.

Deney No	7	8	9	10	11	12	13	14
Bileşim	Zeolit X	Zeolit X	Zeolit X	Zeolit X	Zeolit X	Zeolit X	Zeolit A	Zeolit A
Güç (kW)	13.5	13.5	19.5	19.5	19.5	19.5	12	12
Debi (mL/dk)	357.78	357.78	719.58	719.58	719.58	719.58	357.78	357.78
Kreostat Sıcaklığı (°C)	65	65	53	53	53	53	35	35
Süre (saat)	4	8	3	3.75	5	8	5	12
Ortalama Giriş Sıcaklığı (°C)	65.1	64.7	65.3	65.4	65.3	65.1	39.5	39.7
Ortalama Çıkış Sıcaklığı (°C)	85.3	84.3	84.5	84.4	84.4	84.6	60.3	60.5
Kaplama Miktarı (g)	4.31	6.7	8.77	10.08	12.79	14.75	3.09	5.84
Nemli kaplama Miktarı (g)	4.39	6.83	9.02	10.09	13.10	15.15	3.23	5.93
1. TGA (Alt taraf/Üst taraf) (%)	21.55	-	20.85 / 20.25	-	21.10 / 21.03	21.72 / 20.10	18.97	18.27
2. TGA (Alt taraf/Üst taraf) (%)	20.85	-	20.09 / 19.07	-	20.77 / 20.39	20.10 / 19.56	17.5	18.2

Deney sonuçları incelendiğinde, sentez süresinin artırılmasının kaplama ağırlığı/kalınlığı ve kristalinitesi üzerinde artış sağladığı gözlenmiştir. Şekil 4.8’de, 3 saat ve 8 saatlik sentez süresinde elde edilen Zeolit X kaplamaları görülmektedir. Zeolit X için 3, 3.75, 5 ve 8 saatlik sentez süreleri sonucunda (Deney 9-12) elde edilen ağırlık-zaman grafiği Şekil 4.9’da gösterilmiştir.

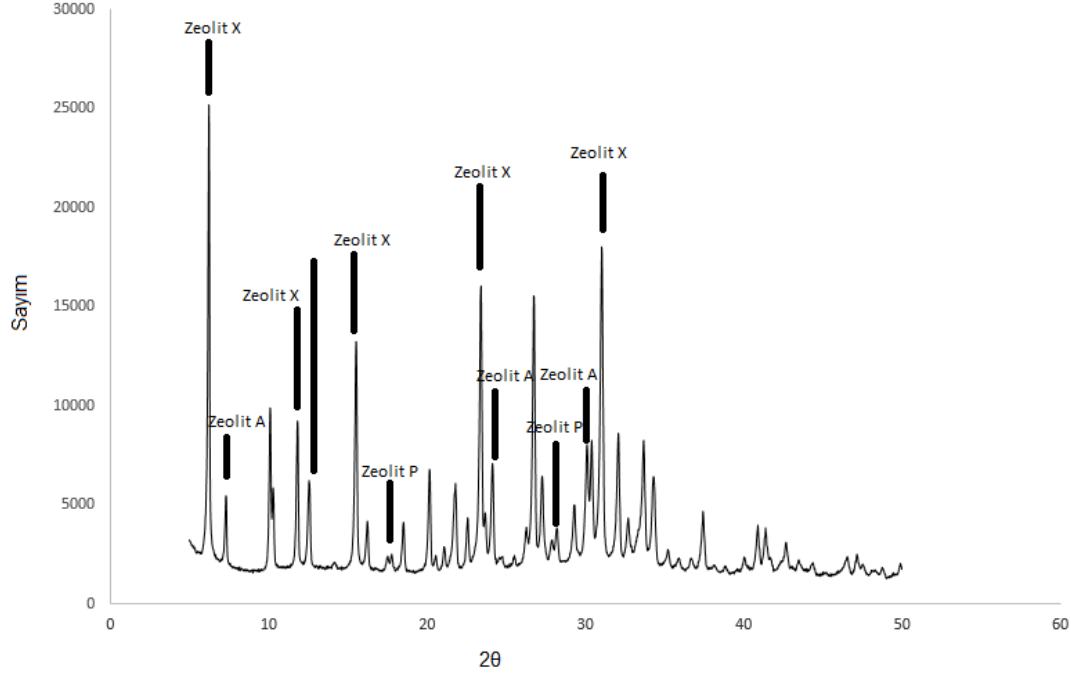


Şekil 4.8 : Sentez süresi 3 saat (solda) ve 8 saat (sağda) olan Zeolit X deneyleri.

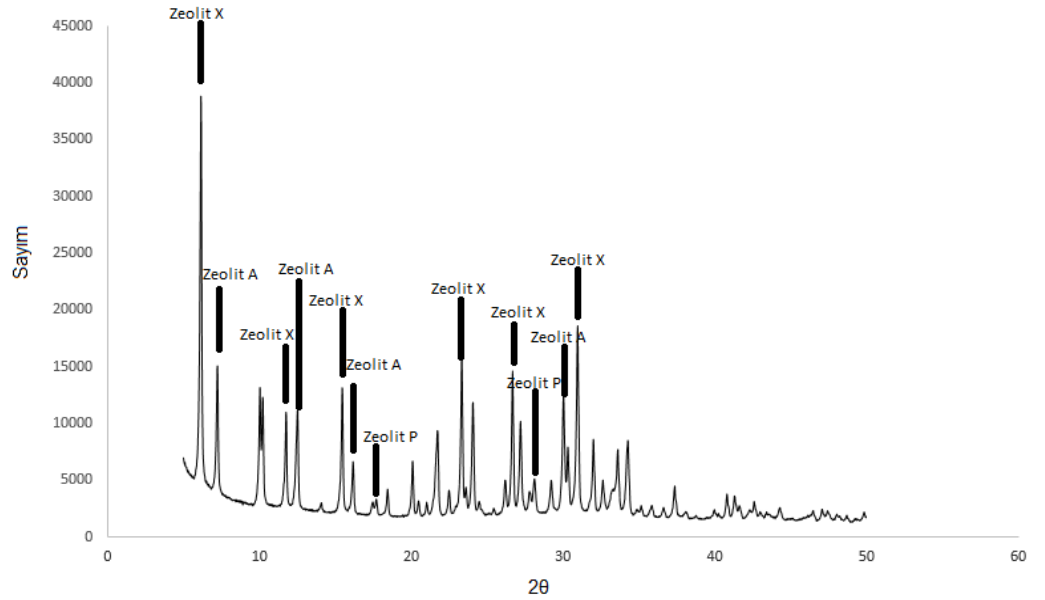


Şekil 4.9 : Farklı sentez sürelerinde Zeolit X deneylerinde ağırlık-zaman grafiği.

12 numaralı deney sonucunda elde edilen kaplamanın alt ve üst tarafından ayrı ayrı örnek alınarak X-Işını Kırınımı (XRD) analizi uygulanmıştır (Şekil 4.10 ve Şekil 4.11).



Şekil 4.10 : Deney 12’den elde edilen kaplamanın alt tarafından alınan örneğin XRD sonucu.



Şekil 4.11 : Deney 12’den elde edilen kaplamanın üst tarafından alınan örneğin XRD sonucu.

XRD sonuçları incelendiğinde, kaplamalarda elde edilmek istenen Zeolit X ile birlikte Zeolit A ve Zeolit P fazları bulunduğu görülmüştür. Zeolit A ve Zeolit P fazları, kaplamanın su adsorplama kapasitesini düşürmektedir. Aynı kaplamanın alt ve üst tarafından alınan örneklerin TGA sonuçlarına bakıldığında, altlığın alt tarafında oluşan kaplamanın kristalinitesinin biraz daha yüksek olduğu görülmektedir.

4.3.2 Tekrarlı sentezlerin etkisi

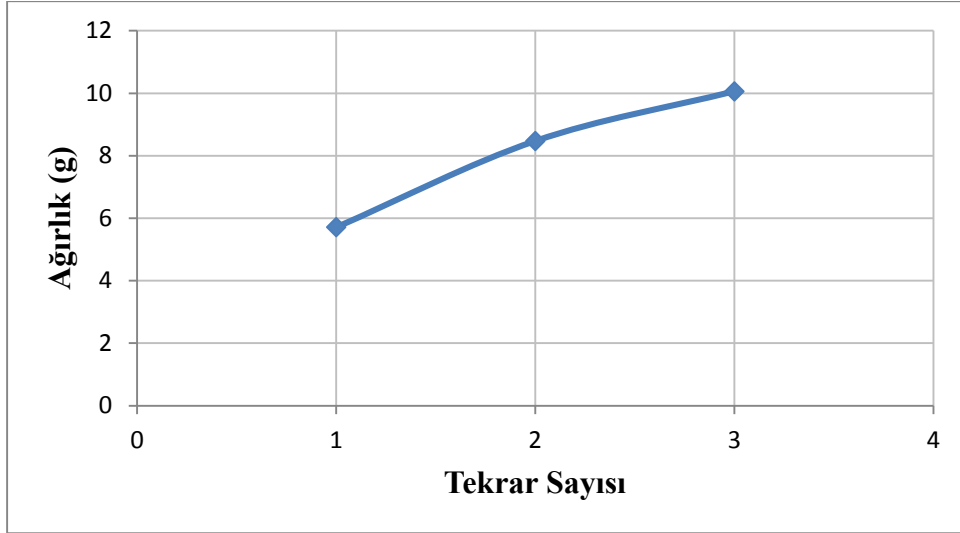
Kaplama ağırlığı/kalınlığını artırmak için uygulanan yöntemlerden biri tekrarlı sentezdir. Bu amaçla, bir metal altlık üzerine aynı koşullarda üç tekrarlı sentez yapılmıştır. Sentezde, 70 Na₂O : Al₂O₃ : 15 SiO₂ : 2100 H₂O Zeolit X bileşimi kullanılmıştır. Sentez koşulları ve sonuçları, Çizelge 4.7’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.7 : Tekrarlı sentez deneyleri.

	1. Sentez	2. Sentez	3. Sentez
Güç (kW)	12	12	12
Debi (mL/dk)	357.78	357.78	357.78
Kreostat Sıcaklığı (°C)	65	65	65
Süre (saat)	8	8	8
Ortalama Giriş Sıcaklığı (°C)	64.8	64.6	64,9
Ortalama Çıkış Sıcaklığı (°C)	83.9	83.6	83.8
Kaplama Miktarı (g)	5.71	8.47	10.06

Tekrarlı deneylerin üçü de aynı koşullarda yapılmış olmasına rağmen, her tekrarın sonunda elde edilen kaplama ağırlığı, bir önceki deneye göre artmıştır. Bunun sebebi, önceki deneylerdeki kristal oluşumunun, daha sonraki deneylerde çekirdek oluşumunu ve kristal büyümesini desteklemesidir. Bu üç deneyin ağırlık-tekrar sayısı grafiği Şekil 4.12’de verilmiştir. Tekrarlarla elde edilen artışın hızının tekrar sayısı ile azaldığı görülmektedir. Bu yöntem sayesinde üçüncü sentez sonunda, bir metal altlık üzerinde, 24.24 g ağırlığında zeolit kaplaması sentezlenebilmiştir.

Tekrarlı sentez ile elde edilen kaplamanın altlığın dışından, iç taraftan üstten ve iç taraftan alttan görüntüleri Şekil 4.13’te verilmiştir.



Şekil 4.12 : Tekrarlı deneylerin ağırlık-tekrar sayısı grafiği.



Şekil 4.13 : Tekrarlı sentez.

4.3.3 Sentez çözeltisini yaşlandırmanın etkisi

Sentez çözeltisini yaşlandırmak, kaplama özelliklerinin iyileştirilmesi için araştırılan yöntemlerden biridir. Deneye başlanmadan önce, sentez çözeltisine 20 saat boyunca

yaşlandırma uygulanmıştır. Çözelti yaşlandırılması, hem sistemde sirküle edilerek hem de sirkülasyonsuz olarak (sisteme doldurulup durgun halde bekletilerek) uygulanmıştır. Sentezde, 56 Na₂O : Al₂O₃ : 12 SiO₂ : 1680 H₂O Zeolit X bileşimi kullanılmıştır. Çözeltiye yaşlandırma uygulandığında elde edilen sonuçlar, aynı şartlarda çözeltiye yaşlandırma uygulanmadan yapılan deney ile birlikte (Deney 11) Çizelge 4.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.8 : Çözeltiye yaşlandırma uygulanarak yapılan kaplama deneyleri.

Zeolit X	Yaşlandırmasız	Sirkülasyonlu Yaşlandırma	Sirkülasyonsuz Yaşlandırma
Yaşlandırma süresi (saat)	-	20	20
Güç (kW)	19.5	19.5	19.5
Debi (mL/dk)	719.58	719.58	719.58
Kreostat Sıcaklığı (°C)	53	44	44
Süre (saat)	5	5	5
Ortalama Giriş Sıcaklığı (°C)	65.3	65.47	65.09
Ortalama Çıkış Sıcaklığı (°C)	84.4	84.67	84.61
Kaplama Miktarı (g)	12.79	11.73	13.22
Nemli Kaplama Miktarı (g)	13.10	12.08	13.51
1. TGA (%) 2. TGA (%) (Alt taraf/Üst taraf)	21.10/21.03 20.77/20.39	22.35/21.48 21.57/21.4	21.95/20.78 21.34/20.0

Sentez çözeltisine sistemde sirküle edilerek yaşlandırma uygulandığında, aynı koşullarda yapılan yaşlandırma uygulanmamış sentez ile kıyaslandığında kaplama ağırlığında az da olsa bir düşüş olmuş; fakat kaplamanın kristalinitesinde az da olsa bir miktar artış sağlanmıştır. Çözeltinin sistemde sirküle edilmeden yaşlandırılması ise kaplama ağırlığını artırmıştır. Sirkülasyonsuz yaşlandırma, yaşlandırma uygulanmadan yapılan senteze göre kaplamanın kristalinitesinde fazla bir değişime yol açmamıştır.

4.3.4 Ara besleme yapılmasının etkisi

Sisteme çözelti ara beslemesi yapılması, aynı koşullarda ara beslemesiz olarak yapılan deneye kıyasla kaplama ağırlığını artırmıştır. Sentezde, 70 Na₂O : Al₂O₃ : 15 SiO₂ : 2100 H₂O bileşiminde Zeolit X çözeltisi kullanılmıştır. Çözelti sisteme doldurularak 3.5 saat süre ile deney yapılmış, daha sonra sisteme tekrar 400 mL kadar yeni çözelti beslemesi yapılmıştır. Tekrar çözelti beslendikten sonra 4.5 saat daha deneye devam edilmiştir. Ara besleme yapılmadan yapılan deney ve ara beslemeli deneyin sentez şartları ve sonuçları Çizelge 4.9’da görülmektedir.

Çizelge 4.9 : Ara beslemeli sentez.

	Ara Beslemesiz Sentez	Ara Beslemeli Sentez
Güç (kW)	12.5	12.5
Debi (mL/dk)	357.78	357.78
Kreostat Sıcaklığı (°C)	65	65
Süre (saat)	8	8
Ortalama Giriş Sıcaklığı (°C)	64.8	65.02
Ortalama Çıkış Sıcaklığı (°C)	83.9	82.38
Kaplama Miktarı (g)	5.73	6.55
Nemli Kaplama Miktarı (g)	5.81	6.75
1. TGA/2. TGA(%)	22.98/22.93	20.75/20.4

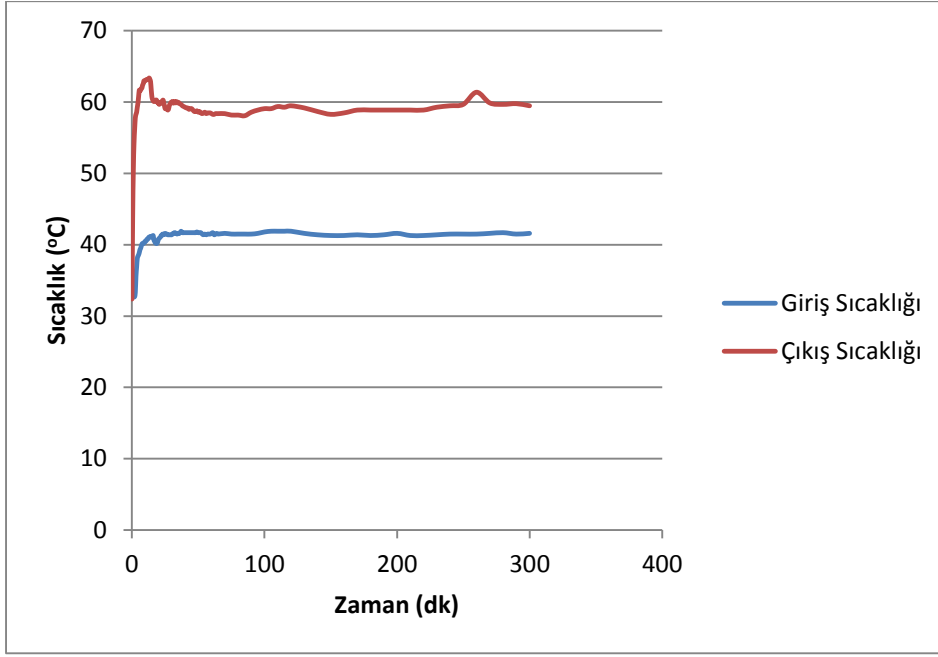
4.3.5 Farklı elek boyutlarında altlıklar kullanılmasının etkisi

Üzerine kaplama yapılan metal altlığın elek boyutunun, Zeolit A bileşiminde kaplama özelliklerini nasıl etkilediği incelenmiştir. Farklı elek boyutundaki altlıklar üzerinde gerçekleştirilen sentezlerin şartları ve sonuçları Çizelge 4.10’da gösterilmiştir. Sentezlerde kullanılan altlıkların elek boyutu; 100 mesh, ve üst üste kaynaklanmış iki elekten oluşan 60/100 mesh ve 60/500 meshtir. 100 mesh’lik tek kat elek kullanıldığında, istenilen giriş ve çıkış sıcaklıklarını elde etmek için, çok daha yüksek bir indüksiyon gücü uygulanması gerektiği görülmektedir. Farklı elek boyutundaki altlıklar üzerinde deneyler boyunca ölçülen giriş ve sıcaklıkları, Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da gösterilmiştir. En yüksek kaplama ağırlığı 60/100

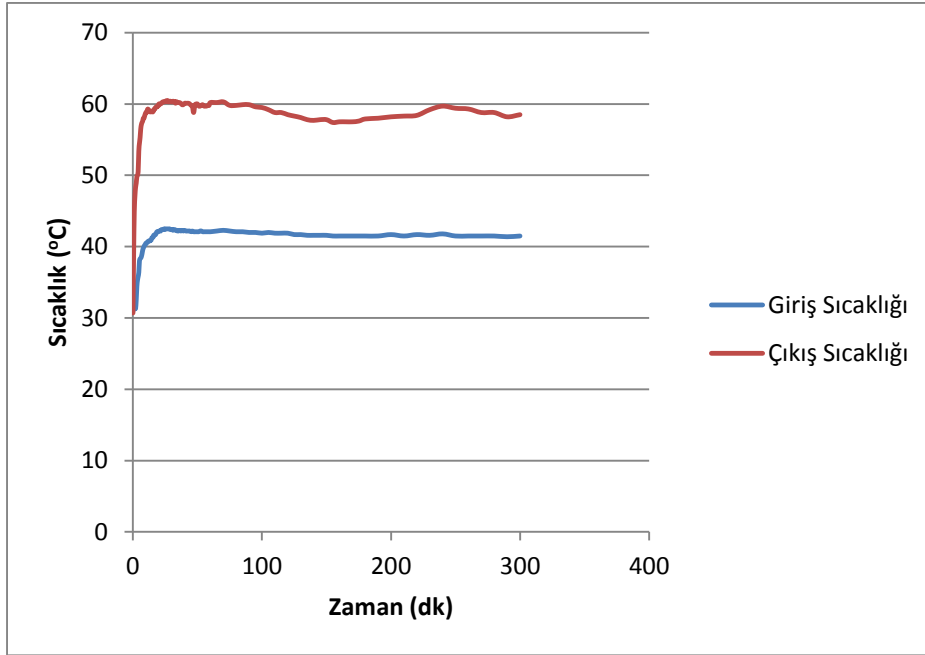
mesh elek üzerinde elde edilmiştir. En az miktarda kaplama ise tek elekten oluşan 100 mesh üzerinde görülmüştür. Elek boyutu, kaplamanın kristalinitesi üzerine fazla etkili olmamış, sadece kaplama ağırlığını etkilemiştir.

Çizelge 4.10 : Farklı elek boyutunda altlıklar üzerine yapılan kaplama deneyleri.

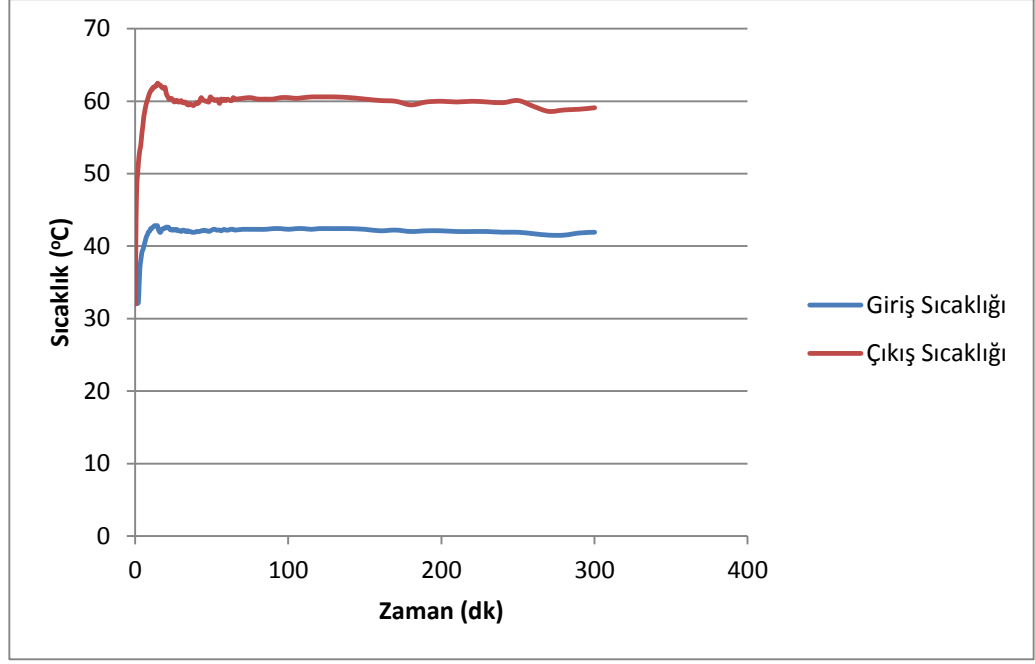
Deney No	12	13	14
Bileşim	Zeolit A	Zeolit A	Zeolit A
Mesh	100	60/100	60/500
Güç (kW)	23,5	11	13,5
Debi (mL/dk)	357.78	357.78	357.78
Kreostat Sıcaklığı (°C)	35	35	35
Süre (saat)	5	5	5
Ortalama Giriş Sıcaklığı (°C)	41,4	42	42,2
Ortalama Çıkış Sıcaklığı (°C)	59,5	59,5	60,2
Kaplama Miktarı (g)	2.11	3.63	2.5
Nemli Kaplama Miktarı (g)	2.14	3.68	2.54
1. TGA/2. TGA (%)	18.86/18.28	18.43/17.76	18.93/17.92



Şekil 4.14 : 100 mesh altlık üzerine yapılan deneyin giriş ve çıkış sıcaklıkları.



Şekil 4.15 : 60/100 mesh altlık üzerine yapılan deneyin giriş ve çıkış sıcaklıkları.



Şekil 4.16 : 60/500 mesh altlık üzerine yapılan deneyin giriş ve çıkış sıcaklıkları.

Kullanılan altlığın elek açıklığının ve altlığın tek ya da çift katlı olmasının, her bir durumda çözeltinin reaktöre giriş ve reaktörden çıkış sıcaklıkları yaklaşık aynı tutulmasına rağmen, elde edilen kaplama ağırlığını etkilediği görülmüştür. Bu durum, değişik özellikteki metal elek altlıkların manyetik alan içinde ısınmalarının farklı derecelerde olmasının yanısıra kullanılan altlıkların geometrik özelliklerinden de kaynaklanabilir. Elek açıklığı ve tek/çift katlı elek kullanımı, altlıkların hem ısı transferi özelliklerinde hem de zeolit birikebilecek ulaşılabilir yüzey miktarlarında farklılık yaratabilir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre, 60/100 meshlik elek kombinasyonu hem indüksiyon cihazında nispeten düşük güç kullanımı gerektirdiğinden hem de olumlu geometrik özelliklere sahip gözüktüğünden tercih sebebi olabilir.

5. YARGILAR VE ÖNERİLER

Metal altlık üzerine, hızlı ve doğrudan bir ısıtma yöntemi olan indüksiyon yoluyla ısıtma aracılığıyla, Zeolit A ve Zeolit X kaplamaları hazırlanabilmiştir. Oldukça yüksek kalınlık ve kristaliniteye sahip kaplamalar elde edilmiştir.

Sentez süresinin, tekrarlı sentezin, çözelti ara beslemesi yapılmasının, sentez çözeltisine yaşlandırma uygulanmasının ve üzerine kaplama yapılan metal altlığın elek boyutunun kaplama özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Sentez süresinin uzatılması, kaplama ağırlığında ve kristalinitesinde artış sağlamıştır. Sürenin etkisinin incelendiği deney sonuçlarına bakılarak, deneylerde kullanılan Zeolit X sentez sisteminde 5 saatlik sentez süresinin uygun ve yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.

Tekrarlı sentez yapılması, çekirdek oluşumunu ve kristal büyümesini desteklediğinden kaplama ağırlığını artırmıştır. Tekrarlı sentez, ilk sentezde daha iyi özelliklere sahip bir kaplamanın elde edildiği koşullarda yapılırsa elde edilen ağırlık daha fazla artırılabilir.

Çözelti ara beslemesi yapılması, kaplama ağırlığını artırmaktadır. Ara beslemenin bir defadan fazla uygulanmasının kaplama ağırlığını daha fazla artıracığı düşünülmektedir. Ara beslemenin hangi aralıklarla yapılması gerektiği de araştırılarak daha iyi sonuçlar elde edilebileceği düşünülmektedir.

Sentez çözeltisine yaşlandırma uygulanmasının, kaplama ağırlığında veya kristalinitesinde artış sağlayabildiği görülmüştür. Çözeltinin yaşlandırma süresinin etkisinin de araştırılması gerektiği düşünülmektedir.

Nispeten yüksek miktarda Zeolit A kaplaması elde etmek için, üzerine kaplama yapılacak metal altlığın elek boyutunun optimum bir değere sahip olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Altlığın elek boyutunun kristalinite üzerinde pek bir etkisi olmamıştır. Elek boyutu gereğinden küçük veya büyük olduğunda ise elde edilen kaplama miktarı azalmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Aguado, S., Gascón, J., Jansen, J. C., & Kapteijn, F. (2009). Continuous synthesis of NaA zeolite membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 120 (1-2), 170–176.
- [2] Ameri, E., Moheb, A., & Roodpeyma, S. (2010). Vapor-permeation-aided esterification of isopropanol/propionic acid using NaA and PERVAP 2201 membranes. *Chemical Engineering Journal*, 162 (1), 355–363.
- [3] Andreyev, M., K., Zubkov, O., L. (2012). Zeolites: synthesis, chemistry, and applications, New York.
- [4] Ansari, M., Aroujalian, A., Raisi, A., Dabir, B., & Fathizadeh, M. (2014). Preparation and characterization of nano-NaX zeolite by microwave assisted hydrothermal method. *Advanced Powder Technology*, 25 (2), 722–727.
- [5] Aristov, Y. I. (2013). Challenging offers of material science for adsorption heat transformation: A review. *Applied Thermal Engineering*, 50 (2), 1610–1618.
- [6] Auerbach, S., M., Carrado, K., A., and Dutta, P., K. (2003). Handbook of Zeolite Science and Technology, New York
- [7] Barrer, R. M., Davies, J. a., & Rees, L. V. C. (1969). Comparison properties of the ion exchange of zeolites X and Y thermodynamic and thermochemical data have recently been obtained for several uni-univalent and uni-divalent cation exchanges in Linde Sieves X and Y. 31 (1966).
- [8] Basak, S., Kundu, D., & Naskar, M. K. (2014). Low temperature synthesis of NaA zeolite membranes: The effect of primary and secondary crystallizations. *Ceramics International*, 40, 12923–12930.
- [9] Bonaccorsi, L., Calabrese, L., Freni, A., Proverbio, E., & Restuccia, G. (2013). Zeolites direct synthesis on heat exchangers for adsorption heat pumps. *Applied Thermal Engineering*, 50 (2), 1590–1595.
- [10] Bonaccorsi, L., Calabrese, L., & Proverbio, E. (2011). Low temperature single-step synthesis of zeolite Y coatings on aluminium substrates. *Microporous and Mesoporous Materials*, 144 (1-3), 40–45.
- [11] Bosko, M. L., Múnera, J. F., Lombardo, E. a., & Cornaglia, L. M. (2010). Dry reforming of methane in membrane reactors using Pd and Pd-Ag composite membranes on a NaA zeolite modified porous stainless steel support. *Journal of Membrane Science*, 364 (1-2), 17–26.
- [12] Bronić, J., Subotić, B., & Škreblin, M. (1999). Investigation of the influence of seeding on the crystallization of zeolite A in the membrane-type reactor. *Microporous and Mesoporous Materials*, 28 (1), 73–82.

- [13] Byrappa, K., & Yoshimura, M. (2013). Handbook of Hydrothermal Technology. *Handbook of Hydrothermal Technology*, 615–762.
- [14] Cundy, C. S., & Cox, P. a. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82 (1-2), 1–78.
- [15] Çetin, T., Tatler, M., Erdem-Senatalar, A., Demirler, U., & Ürgen, M. (2001). Lower temperatures for the preparation of thinner zeolite A coatings. *Microporous and Mesoporous Materials*, 47 (1), 1–14.
- [16] Daramola, M. O., Aransiola, E. F., & Ojumu, T. V. (2012). Potential applications of zeolite membranes in reaction coupling separation processes. *Materials*, 5 (11), 2101–2136.
- [17] Deravanesiyan, M., Beheshti, M., & Malekpour, A. (2014). Alumina nanoparticles immobilization onto the NaX zeolite and the removal of Cr (III) and Co (II) ions from aqueous solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 580–586.
- [18] Ding, L., Yang, H., Rahimi, P., Omotoso, O., Friesen, W., Fairbridge, C., Ng, S. (2010). Solid transformation of zeolite NaA to sodalite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 130 (1-3), 303–308.
- [19] Erdem-Senatalar, A., Tather, M., & Ürgen, M. (1999). Preparation of zeolite coatings by direct heating of the substrates. *Microporous and Mesoporous Materials*, 32 (3), 331–343.
- [20] Esmaeili, N., Kazemian, H., & Bastani, D. (2011). Controlled crystallization of LTA zeolitic nanoparticles from a clear solution using organic template. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 30 (2), 9–14.
- [21] Fankhänel, B., Müller, E., & Tomandl, G. (2009). NaX-zeolite coatings on highly porous metal fibre substrates. *Microporous and Mesoporous Materials*, 118 (1-3), 416–422.
- [22] Fosbol, P. L., Thomsen, K., & Stenby, E. H. (2009). Reverse Schreinemakers method for experimental analysis of mixed-solvent electrolyte systems. *Journal of Solution Chemistry*, 38 (1), 1–14.
- [23] Freni, A., Frazzica, A., Dawoud, B., Chmielewski, S., Calabrese, L., & Bonaccorsi, L. (2013). Adsorbent coatings for heat pumping applications: Verification of hydrothermal and mechanical stabilities. *Applied Thermal Engineering*, 50 (2), 1658–1663.
- [24] Izidoro, J. D. C., Fungaro, D. a., Abbott, J. E., & Wang, S. (2013). Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ion systems. *Fuel*, 103, 827–834.
- [25] Khan, G. M. A., Arafat, S. M. Y., Reza, M. N., Abdur Razzaque, S. M., & Alam, M. S. (2010). Linde type-A zeolite synthesis and effect of crystallization on its surface acidity. *Indian Journal of Chemical Technology*, 17 (4), 303–308.
- [26] Kiricsi, I., & Nagy, J. B. (1999). Application of Zeolite Membranes, Films and Coatings. Fujio Mizukami National Institute of Materials and

Chemical Research , Preparation methods of zeolite molecular sieve membranes and films with and without support were revi. *Surface Science*, 125.

- [27] **Kulprathipanja, S.** (2010). Zeolites in industrial separation and catalysis, USA.
- [28] **Lee, H. J., Kim, Y. M., Kweon, O. S., & Kim, I. J.** (2007). Structural and morphological transformation of NaX zeolite crystals at high temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2-3), 561–564.
- [29] **Leglise, J., Chevreau, T., & Cornet, D.** (1980). Catalysis by Zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 5, 195–210.
- [30] **Li, J., Xu, H., Fei, Z. A., Liu, H., Qiao, D. R., & Cao, Y.** (2012). CaO/NaA combined with enzymatic catalyst for biodiesel transesterification. *Catalysis Communications*, 28, 52–57.
- [31] **Liu, Y., Yang, Z., Yu, C., Gu, X., & Xu, N.** (2011). Effect of seeding methods on growth of NaA zeolite membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 143 (2-3), 348–356.
- [32] **Maesen, T.** (2007). the Zeolite Scene - an Overview. *Introduction to Zeolite Science and Practice*, 1–12.
- [33] **McCusker, L. B., & Baerlocher, C.** (2007). Chapter 2 Zeolite structures. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 168, 13–37.
- [34] **Petrov, I., & Michalev, T.** (2012). Synthesis of Zeolite A : A Review, (2), 30–35.
- [35] **Pina, M. P., Arruebo, M., Felipe, M., Fleta, F., Bernal, M. P., Coronas, J., Santamaría, J.** (2004). A semi-continuous method for the synthesis of NaA zeolite membranes on tubular supports. *Journal of Membrane Science*, 244 (1-2), 141–150.
- [36] **Renzo, F. Di, & Fajula, F.** (2005). Introduction to molecular sieves: trends of evolution of the zeolite community. *Studies in Surface Science and Catalysis*.
- [37] **Stamires, D. N.** (1972). Properties of the Zeolite, Faujasite Substitutional Series: A Review with New Data. *Clays and Clay Minerals*, 21, 379–389.
- [38] **Steen, E. Van, & Callanan, L. H.** (2004). Simulation of the formation of thin zeolite coatings by direct synthesis from clear solutions, 154, 606–611.
- [39] **Tanaka, H., Sakai, Y., & Hino, R.** (2002). Formation of Na-A and -X zeolites from waste solutions in conversion of coal fly ash to zeolites. *Materials Research Bulletin*, 37 (11), 1873–1884.
- [40] **Tather, M., & Erdem-Şenatalar, A.** (1998). Fractal Dimension as a Tool to Guide Zeolite Synthesis. *Chaos, Solitons and Fractals*, 9 (11), 1803–1812.
- [41] **Tatlier, M., Demir, M., Tokay, B., Erdem-Şenatalar, A., & Kiwi-Minsker, L.** (2007). Substrate heating method for coating metal surfaces with

high-silica zeolites: ZSM-5 coatings on stainless steel plates. *Microporous and Mesoporous Materials*, 101 (3), 374–380.

- [42] Valtchev, V., & Mintova, S. (2001). Layer-by-layer preparation of zeolite coatings of nanosized crystals. *Microporous and Mesoporous Materials*, 43 (1), 41–49.
- [43] Warzywoda, J., Baç, N., Jansen, J. C., & Sacco, A. (2000). Growth of zeolites A and X in low earth orbit. *Journal of Crystal Growth*, 220 (1-2), 140–149.
- [44] Wright, A. C., Rupert, J., Granquist, W. (1968). High and low silica faujasites: a substitutional series. *American Mineralogist*, 53, 1293–1303.
- [45] Xue, B., Iwama, Y., Tanaka, Y., Nakashima, K., Wijayanta, A. T., Nakaso, K., & Fukai, J. (2013). Cyclic steam generation from a novel zeolite-water adsorption heat pump using low-grade waste heat. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 46, 54–63.
- [46] Yang, J., Li, H., Xu, J., Wang, J., Meng, X., Bai, K., ... Yin, D. (2014). Influences of inorganic salts on the pervaporation properties of zeolite NaA membranes on macroporous supports. *Microporous and Mesoporous Materials*, 192, 60–68.
- [47] Yuan, H., & Li, G. (2012). Preparation and catalytic performance of FAU-type zeolite films supported on FeCrAl grids. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 40 (5), 558–563.
- [48] Zhang, G., Zhang, X., Lv, J., Liu, H., Qiu, J., & Yeung, K. L. (2012). Zeolite capillary microreactor by flow synthesis method. *Catalysis Today*, 193 (1), 221–225.
- [49] Zhang, X., Tang, D., Zhang, M., & Yang, R. (2013). Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ on the particulate properties of zeolite crystals. *Powder Technology*, 235, 322–328.
- [50] Zhang, X., Tong, D., Jia, W., Tang, D., Li, X., & Yang, R. (2014). Studies on room-temperature synthesis of zeolite NaA. *Materials Research Bulletin*, 52, 96–102.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Elis Yılmaz
Doğum Yeri ve Tarihi : Bulgaristan-27.06.1990
E-Posta : els_yilmaz@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** : 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği

