

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO BOYUTLU ZEOLİT A
SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. A. Burak İLGÜN**

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2007

**NANO BOYUTLU ZEOLİT A
SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. A. Burak İLGÜN
506041001**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : Mayıs 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : Haziran 2007**

**Tez Danışmanı : Doç.Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Ayşe ERDEM ŞENATALAR (İ.T.Ü.)
Doç.Dr. Perviz SAYAN (B.Ü.)**

HAZİRAN 2007

ÖNSÖZ

Çalışmam süresince, bana yol gösteren, destekleyen, olumlu görüşleri ile moral veren, her zaman pozitif enerjisiyle katkıları olan değerli danışman hocam Doç. Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU'na; çalışmamın gerçekleşmesi için uygun ortamı bana sunan, gerek bilimsel düşünceleri gerekse hayata dair fikirleriyle bir adım sonrasını görmemi sağlayan Prof. Dr. Ayşe ERDEM ŞENATALAR'a en derin saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerim süresince karakterizasyon analizlerini yapabilmem için, XRD ve DLS cihazlarını kullanmama olanak veren Prof. Dr. Nusret Bulutçu'ya teşekkürü borç bilirim.

Lisans yıllarımdan beri, bitmek tükenmek bilmeyen sorularımı her zaman müspet şekilde cevapladıkları, çalışmam süresince her konuda üstün bir özveriyle yanımda olup, benimle birlikte çabaladıkları, nano boyutlu maddelerden makro boyutlu sosyal hayata dair yaptığımız beyin fırtınları ve girişimci fikirlerime verdikleri destekler için, bölümümüzün gelmiş geçmiş en yetenekli araştırma görevlilerine; kıymetli dostlarım, Dr. Begüm TOKAY'a ve Kimya Y. Müh. Özlem ANDAÇ'a şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca verdiği desteklerden dolayı meslektaşım Y.Müh. Senem Azizi'ye ve Y.Müh. Şükran Somuncuğlu'na teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, her koşulda beni destekleyen aileme, teyzeme ve anneannelerime, sonsuz teşekkürler, sevgiler.

Mayıs 2007

Ahmet Burak İLGÜN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	iv
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	2
2.1. Zeolitler	2
2.2. Zeolitlerin Kullanım Alanı	4
2.3. Zeolit A	4
2.4. Zeolit A Sentezi	5
2.4.1. Nano kristalin zeolit sentezi	5
2.4.2. Nano kristalin zeolit A sentez	6
2.5. Kristal Boyutu ve Kristal Büyümesi	9
2.5.1. Kristal Büyümesine Etki Eden Faktörler	11
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	13
3.1. Zeolit A Sentezi	13
3.2. Karakterizasyon Yöntemleri	17
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	18
4.1. Referans Bileşim	18
4.2. Na_2O Molar Oranın Etkisi	22
4.3. TMA_2O Molar Oranının Etkisi	26
4.4. H_2O Molar Oranının Etkisi	29
4.5. Na_2O , TMA_2O , H_2O Oranının Etkisi	31
4.6. SiO_2 Molar Oranının Etkisi	35
5. VARGILAR VE ÖNERİLER	38
KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	42

KISALTMALAR

D4R	: Dörtlü çift halka
XRD	: X-ışını kırınımı
SEM	: Taramlı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
HRTEM	: Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
SAXS	: Dar açı X ışını saçılımı
WAXS	: Geniş açı X ışını saçılımı

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1 Sentez Bileşimleri.....	13
Tablo 3.2 Rotor tipleri	16
Tablo 3.3 FTIR'ın zeolit numunlerinde verdiği pikler.....	17

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1	: Zeolitlerin temel yapı birimi olan dörtyüzlü yapının farklı gösterimleri.....	2
Şekil 2.2	: Alüminosilikat ilk yapılardan zeolitlerin oluşumu	3
Şekil 2.3	: Zeolit A'yı oluşturan yapılar; A), D4R B) Sodalit, C) 8 halkalı α kafes yapısı (iç boşluk hacmi). D) Zeolit A yapısı ve α kafes yapısının konumu.....	5
Şekil 2.4	: A) 2 farklı zeolit popülasyonu, B) SEM görüntüsü.....	7
Şekil 2.5	: Zeolit A için önerilen büyüme mekanizması.....	7
Şekil 2.6	: Nano zeolit A oluşumunun aşamaları.....	9
Şekil 3.1	: Deneyin akış şeması.....	14
Şekil 4.1	: Referans bileşimi tanecik büyüme eğrisi.....	18
Şekil 4.2	: Referans bileşiminin ilk 90 dakikadaki tanecik dağılım analizi...	19
Şekil 4.3	: A) 90. dakika numunesi, B) 65. dakika numunesi, C) 45. dakika numunesi.....	19
Şekil 4.4	: Referans bileşimin ilk 90 dakikalık FTIR analizi; A) 45.dakika, B) 60. dakika, C) 90. dakika.....	20
Şekil 4.5	: Referans bileşiminin ilk 90 dakikadaki tanecik dağılım analizi....	21
Şekil 4.6	: Referans bileşim XRD analiz grafikleri A) 10. saat, B) 5. saat C) 3.saat.....	21
Şekil 4.7	: Referans bileşim FTIR analizleri A)3. saat numunesi B) 5. saat numunesi C) 10. saat numunesi.....	22
Şekil 4.8	: Na ₂ O molar oranının %20 azaltıldığı ve %20, %40, %50 artırıldığında gözlenen zeolit A kristallerinin büyüme eğrisi.....	23
Şekil 4.9	: Na ₂ O'ın Referans bileşime göre etkisi tanecik dağılım grafiği.....	24
Şekil 4.10	: Na ₂ O bileşenin A) 20, B)%40, C)%50 artırıldığı durumlardaki tanecik boyutu değişim grafikleri.....	24
Şekil 4.11	: Molar oran; A) +%50 Na ₂ O, B) +%40 Na ₂ O, C) +%20 Na ₂ O, D) - %20 Na ₂ O olarak değiştirilmiş numunelerin XRD grafikleri.....	25
Şekil 4.12	: Na ₂ O Molar oranlarının A) -%20, B)+%20, C) +%40, D) +%50 değiştirildiği numunelerin FTIR analizi.....	25
Şekil 4.13	: TMA ₂ O 'nun %20 ve %40 artırıldığı numunelerin büyüme eğrisi..	26
Şekil 4.14	: TMA ₂ O molar katsayısının %20 artırıldığı numunenin tanecik dağılım grafiği.....	27
Şekil 4.15	: TMA ₂ O molar katsayısının %20 artırıldığı numunenin tanecik dağılım grafiği.....	28
Şekil 4.16	: TMA ₂ O'nun molar oranın A)%40, B)%20 artırıldığı XRD grafikleri.....	28
Şekil 4.17	: TMA ₂ O'nun molar bileşiminin A) %20, B)%40 artırıldığı numunelerin FTIR analizi.....	29
Şekil 4.18	: H ₂ O molar oranın %20 azaltıldığı ve artırıldığı kristal büyüme eğrisi.....	30
Şekil 4.19	: H ₂ O molar oranı A)%20 artırıldığında, B) %20 azaltıldığında elde edilen XRD grafikleri.....	30

Şekil 4.20	: H ₂ O molar oranı A) %20 azaltıldığında, B) %20 arttırıldığında elde edilen FTIR analizi.....	31
Şekil 4.21	: Oksitlerin karma etkisinin incelendiği büyüme eğrisi ile, Na ₂ O ve H ₂ O etkilerinin incelendiği büyüme eğrilerinin örtüşmesi.....	32
Şekil 4.22	: Karma oksit bileşenlerinin incelendiği tanecik büyümesi eğrisi.....	32
Şekil 4.23	: Karma oksitlerin XRD analizleri A) Na ₂ O'nun %40 ve TMA ₂ O'nun %10 arttırıldığı numune B) Na ₂ O'nun %20 arttırılıp, H ₂ O'nun %10 azaltıldığı numune.....	33
Şekil 4.24	: Molar oranı A) %20 azaltılan H ₂ O bileşimi, B) Na ₂ O'nun %20 arttırılıp, H ₂ O'nun %10 azaltıldığı bileşimin FTIR analizi.....	34
Şekil 4.25	: Molar oranı A) Na ₂ O %40 arttırılan bileşimin, B) Na ₂ O'nun %40 arttırılıp TMA ₂ O molar oranı %10 arttırılan bileşimin FTIR analizi.....	34
Şekil 4.26	: Deneyler sonucunda iyileştirme yapılmış bileşim ve referans bileşimin tanecik boyut dağılımı	35
Şekil 4.27	: Molar oranı %20 arttırılan SiO ₂ bileşiminin tanecik boyutu büyüme eğrisi.....	36
Şekil 4.28	: XRD analizinde SiO ₂ molar oranı arttırılmış bileşimin XRD analizi.....	37
Şekil 4.29	: Molar oranı %20 arttırılmış SiO ₂ bileşiminin FTIR analizi.....	37

SEMBOL LİSTESİ

d_p	= Tanecik çapı
η	= Süspansiyon viskozitesi
r	= Rotasyon merkezinden uzaklık
ω	= Açısal hız
S	= Svedberg sedimantasyon katsayısı
k_r	= Rotor verimlilik faktörü
r_p	= Taneciğin yarıçapı
ρ_s	=Geniş açı X ışını saçılımı
ρ_p	= Tanecik yoğunluğu
ρ_l	= Taneciği çevreleyen ortamın yoğunluğu
μ_s	= Çözelti viskozitesi
t	= Saat
u_c	= Çökme hızı

NANO BOYUTLU ZEOLİT A SENTEZİ

ÖZET

Farklı boyutlara ve yapı tiplerine sahip olan zeolitler, kristalin yapıdaki alüminosilikatlardır. Doğal ve sentetik olarak mevcut olan zeolitlerin endüstride pek çok kullanım alanı mevcuttur. Zeolitlerin; sabit gözenek açıklığı, düzenli kafes yapısı ve iyon değiştirme özellikleri kullanım alanlarının genişlemesini sağlamıştır.

Zeolit kristallerinin iyon değişimi özelliğinden faydalanılarak, antimikrobiyel etkileri olan iyonlar (Ag, Zn gibi) zeolit yapısına yerleştirildiğinde, zeolitler antimikrobiyel özellik kazanmış olmaktadır. Sabit gözenek açıklıklarından, antimikrobiyel iyonların dış ortama salınmasıyla, zeolitlerin uygulandığı yerlerde antimikrobiyel etki sağlanmış olmaktadır.

Zeolit A, iyon değiştirici olarak kullanılan zeolitlerin en önemlisidir. Zeolitlerin kristal boyutları küçüldüğünde difüzyon sınırlamaları ortadan kalkmakta, küçülen kristal boyutlarında iyon değişimi daha hızlı olmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, antimikrobiyal uygulamalarda kullanılabilecek nano zeolit A kristallerinin berrak çözeltilerden sentezlenmesidir. Referans bileşiminin $7.44\text{TMA}_2\text{O} \cdot 0.167\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.25\text{SiO}_2 \cdot 389\text{H}_2\text{O}$ olarak baz alındığı çalışmada, bileşenlerin molar katsayıları değiştirilerek, etkileri incelenmiştir.

Referans bileşime göre Na_2O miktarının artırılmasının tanecik boyutunu küçülttüğü ancak kristaliniteyi olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Bununla birlikte artırılmış Na_2O miktarının, TMA_2O miktarını arttırarak desteklenmesi durumunda, kristalinite artmış tanecik boyutu küçülmüş boyut dağılımı ise daralmıştır. Referans bileşime göre H_2O miktarının azaltıldığı numunelerde boyutun belirgin şekilde düşerken, kristalinitenin oldukça düşük olduğu, azalan H_2O miktarıyla birlikte Na_2O miktarının arttırılmasının faz değişimine neden olduğu görülmüştür. Organik yapı yönlendiricinin artan miktarlarında, kristal büyümesinde aglomerasyonlar oluştuğu, elde edilen ürünün yüksek kristaliniteye sahip zeolit A olduğu bulunmuştur.

NANO SIZED ZEOLITE A SYNTHESIS

SUMMARY

Zeolites are crystalline aluminosilicates with having diversity of framework structures and different specifications. There are lots of applications integrated zeolites by using their ultimate ion exchange capacity. The most emerging application of zeolites is, using them as antimicrobial agents with or without any polymeric matrix.

Zeolites can be modified for obtaining antimicrobial application products by, inserting the antimicrobial metal ions such as silver or zinc into the framework. Within this aspect, ion exchange capacity and exchange rate is important during the manufacture of antibacterial zeolites. Zeolite A is one the most important zeolite type using in ion exchange applications. In last decades there were several attempts to reduce the average particle size of zeolite A below 100 nm.

The aim of this study is synthesis of nano sized zeolite A with narrow average particle size distribution below 100 nm which can be used in antimicrobial applications. $7.44\text{TMA}_2\text{O} \cdot 0.167\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.25\text{SiO}_2 \cdot 389\text{H}_2\text{O}$ is the synthesis composition that is referred as “reference composition”. Experiments are carried out with modifying the molar coefficient of the compounds.

Considering the reference composition, increase in the amount of Na_2O is resulted in decrease of average particle size but with a small loss of crystallinity. When the compounds with increased Na_2O ratio is supported with increased TMA_2O ratio, crystallinity gets better and average particle size is decreased a bit more.

However higher crystallinity is observed by addition of H_2O , the average particle size is increased. On the other hand, when the molar ratio of H_2O is decreased, it is found that average particle size is decreased but obtained product is a bit amorphous. Increase in the amount of organic template resulted in agglomerated particles which is observed by DLS.

1. GİRİŞ

Zeolitler farklı boyutlarda ve yapılarda gözenek ve kanallara sahip kristalin alüminosilikatlardır. Moleküler boyuttaki gözenek açıklıkları, düzenli kafes yapıları ile doğal ve sentetik olarak mevcut olan zeolitler endüstride pek çok alanda kullanılmaktadır. Zeolitler genellikle geleneksel yöntemlerle sentezlendikleri zaman mikron boyutlarında sentezlenebilmektedirler.

1 nm ile 100 nm aralığında değişen boyutlarda sentezlenmesi ile nano boyutlu zeolit olarak adlandırılan zeolitlerin, mikron boyutlu zeolitlere kıyasla, daha yüksek yüzey alanına ve daha kısa kanallara sahip olmasına yol açacaktır. Nanoboyutta sentezlenen zeolitler ise mikroelektronik, biyokimya ve membran uygulamaları gibi yeni alanlarda kullanılma olanağına kavuşacaklardır.

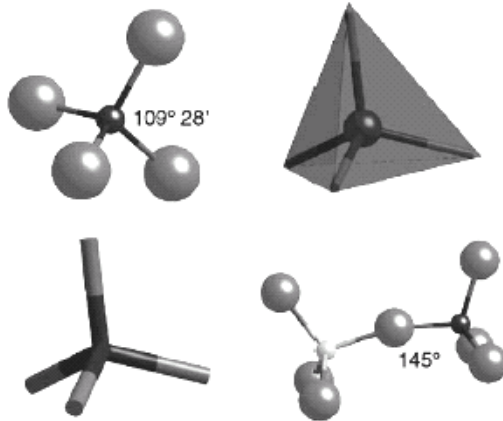
Zeolitlerin kullanma alanlarından biri de gümüş ve çinko yüklenmiş antibakteriyel etki gösteren malzemelerin hazırlanmasıdır. Antimikrobiyel zeolitlerin uygulama yöntemlerinden biri, taşıyıcı bir ortama konulup (örneğin: polimer) uygulama yüzeylerinin bu taşıyıcı ortamla kaplanmasıdır. Taşıyıcı ortamın film olması durumunda, zeolit kristallerinin dar boyut dağılımına sahip olmaması ve ortalama tanecik boyutunun büyük olması, zamanla mekanik etkilerle kristallerin taşıyıcı ortamın dışına çıkmasına ve yüzey pürüzlülüğüne sebep olur. Bundan dolayı, yukarıda anlatıldığı gibi antimikrobiyel uygulamalar için kullanılacak zeolitlerin nano boyutta olması tercih edilir.

Bu çalışmanın amacı, antibakteriyel zeolit uygulamalarında kullanılmak üzere , nano boyutlu zeolit A kristallerinin berrak çözeltilerden sentezidir. Bu amaç doğrultusunda kaynaklarda nano boyutlu zeolit A ürünü veren bileşim baz alınarak bileşenlerin molar oranlarının etikleri incelenmiştir. Her bir bileşimin, tanecik boyutu büyüme grafiği oluşturulmuş, santrifüjlemenin ardından ürünler elde edilmiştir. Ürünlerin XRD ve FTIR analizlerinde zeolit kristallerinin, kristaliniteleri hakkında bulgular elde edilmiştir. Referans bileşimden daha dar boyut dağılımına sahip, yüksek kristaliniteye sahip bileşim saptanmıştır.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1 Zeolitler

Kristalin alüminosilikatlar olarak bilinen zeolitlerin en küçük yapı birimini, geometrik olarak dörtyüzlü formundaki temel yapı birimleri oluşturur. Dörtyüzlü yapının merkezinde rölatif olarak düşük elektronegativiteli Si^{+4} , Al^{+3} , P^{+5} , Zn^{+2} gibi atomlar, köşelerinde ise oksijen atomları bulunur. Şekil 2.1’de zeolitlerin temel yapı birimi olan dörtyüzlü yapının farklı gösterimleri görülmektedir. Şekil 2.1’de görülen büyük küreler oksijen, küçük küreler metal atomlarını göstermektedir. Merkezdeki metal atomu “T” ile gösterilerek, zeolitlerin TO_4 şeklinde ifade edilebilmesi mümkündür.

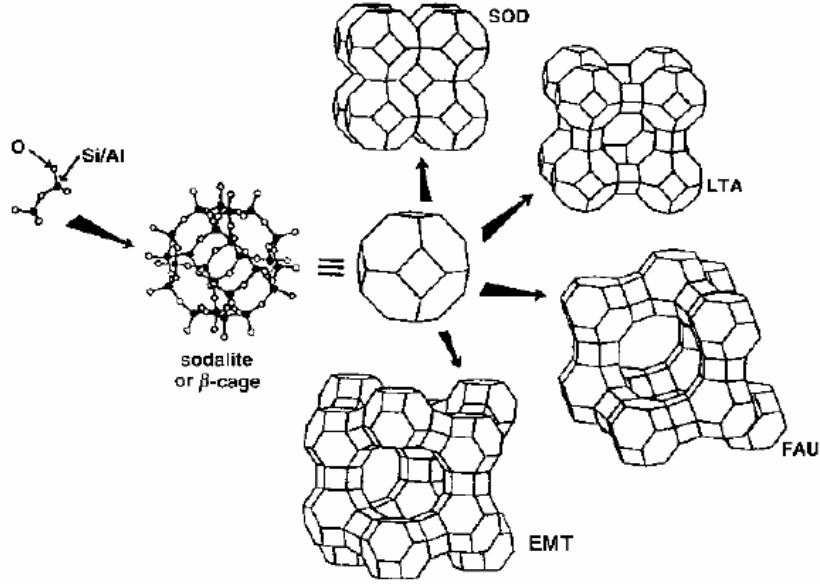


Şekil 2.1: Zeolitlerin temel yapı birimi olan dörtyüzlü yapının farklı gösterimleri (Auerbach, 2003).

TO_4 yapısının köşelerindeki oksijen atomları, komşu yapı tarafından paylaşılmaktadır. Bu şekilde her bir oksijen atomu iki metal atomu ile bağ yapmış durumdadır. Yapı içerisindeki O-T-O bağ açısı, ideal geometrik şekle çok yakın, $109^\circ 28'$ dir. İki komşu yapı arasındaki T-O-T bağ açısı ise, genellikle 140° - 165° arasında değişkenlik gösterir. Mevcut iskelet yapı içerisinde T atomu olarak sadece Si^{+4} bulunduğu durumda yapı, yüksüz bir yapı olan silikalit (SiO_2) halini alır. Yapıda Si atomunun yerini Al'un alması durumunda iskelet yapı -1 yükle yüklenmiş olur. Mevcut yapının elektrik yükünün nötr olması için ek katyonlara ihtiyaç duyulur.

Bunlar oluşum veya sentez sırasında ortamda bulunan alkali ve toprak alkali metal iyonlarıdır.

TO₄ yapılarının (birincil yapı birimleri), farklı şekillerde bir araya gelip (kompozit yapı birimleri), ardışık sıralanmasıyla üç boyutlu gözenek yapıya sahip zeolitler meydana gelir. Örnek olarak Şekil 2.2'de TO₄ yapılarının bir araya gelerek sodalit (beta-kafes) yapısını oluşturduğu, sodalit yapılarının farklı şekillerle bir araya gelmesiyle de farklı zeolitlerin oluştuğu gösterilmektedir



Şekil 2.2: Alüminosilikat ilk yapılardan zeolitlerin oluşumu

Zeolit iskelet yapısı atlasında birbirinden farklı kristal yapısına sahip 133 tip zeolit bildirilmiştir. Farklı yapıdaki zeolitlerin kısaca tanımlanmasında Uluslararası Zeolit Birliğinin, IZA, önerdiği üç harfli sistem kullanılmaktadır (LTA ,FAU, EMT vs.) (IZA, 2007).

Zeolitlerin genel bileşim ifadesi (2.1) bağıntısı ile yazılabilir.

$$M_{2/n}.O.Al_2O_3.xSiO_2.yH_2O \quad (2.1)$$

Burada, *M* değişebilir katyonu, *n* katyonun değerliğini, *x* silika/alümina mol oranını (2'ye eşit veya büyüktür), *y* ise hidratlanmış zeolitteki su içeriğini göstermektedir.

Zeolitleri birbirinden farklı kılan gözenek özellikleri, iskelet yapılarının morfolojik sonucudur. İskelet yapıdaki Si/Al oranı arttıkça ısıl kararlılık ve su sevmelik özellikleri artar. Bununla birlikte zeolit sentezi sırasında kullanılan su, zeolit gözeneklerini veya kanallarını doldurur. Bu boşluk yapıların kullanılabilir hale gelmesi için emilen su fazı ve iskelet yapıya katılmayan organik katyonlar, termal

işleme/oksidasyona tabi tutulur. Zeolitlerin diğer gözenekli hidratlardan (CaSO_4 gibi) farklı özelliği, yapıdan su çıkışı olduğu durumlarda yapısal bütünlüğün korunmasıdır (Auerbach, 2003).

2.2 Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitler genel olarak adsorban, katalizör ve iyon değiştirici olarak uygulama alanı bulurlar.

Adsorpsiyon uygulamalarında, polar ya da polarize olabilen küçük moleküllerin uzaklaştırılması daha çok alüminyumca zengin zeolitler kullanılarak gerçekleştirilir. Ayrıca zeolitlerin moleküler elek özelliğinden faydalanarak yığınsal ayırma işlemi yapılır (Barthomeuf,1996). Doğalgazın kurutulması, CO_2 uzaklaştırılması, kükürt bileşenlerinin uzaklaştırılması gibi saflaştırma işlemleri ve normal/iso-parafin ayırımı, ksilen ayırımı, olefin ayırımı, şeker ayırımı gibi yığınsal ayırma işlemlerinde zeolitler adsorban olarak kullanılmaktadırlar.

Kuvvetli asidik özelliklere sahip zeolitler hidrokarbon dönüşümlerinde (alkilleme, kraking, hidrokraking vs.) katalizör olarak kullanılmaktadır.

Zeolitler iyon değiştirici olarak en çok deterjan endüstrisinde su yumuşatıcı ajan olarak veya fosfatların yerine kullanılır. Zeolit A'nın, Ca^{2+} 'a karşı gösterdiği seçicilik su yumuşatılmasında avantaj sağlar.

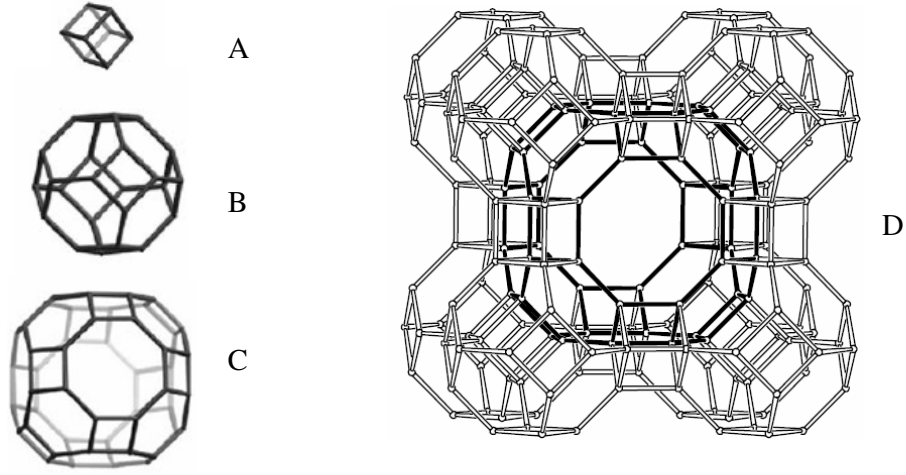
Doğal zeolitler ise radyoaktif atıklardan Cs^+ ve Sr^{2+} izotoplarını iyon değiştirme suretiyle uzaklaştırarak kullanım alanı bulurlar. Bunların dışında zeolitler atık sulardan NH_4^+ uzaklaştırılmasında, metallerin uzaklaştırılması veya geri kazanımında ve iyon değiştirici gübrelerin üretiminde kullanılırlar.

Zeolitlerin gerek membran ve kompozit maddelerde kullanıldığı gerekse gelişmekte olan, kimyasal sensörler gibi niş uygulama alanları da mevcuttur. Biyomedikal uygulamalar, antibakteriyel ajanların üretimi, kemik oluşumu, antitümör (adjuvants), hemodiyaliz, implant uygulamaları ise sağlık alanında gün geçtikçe gelişen ve farklılaşan dikkat çekici unsurlardır (Auerbach, 2003).

2.3 Zeolit A

Zeolit A en önemli endüstriyel zeolitlerin başında gelmektedir. Her yıl binlerce ton zeolit A üretilmekte, bu zeolitler çok çeşitli farklı kullanım alanları bulmaktadır. Zeolit A (LTA) 'nın kompozit yapı birimlerini: çift 4-halka (D4R), β kafes yapısı ve α kafes yapısı (iç boşluk hacmi) oluşturmaktadır (Şekil 2.3) .

Gözenek açıklığı yaklaşık 4 Å° çapında serbest yarıçapa sahiptir (IZA, 2007).



Şekil.2.3: Zeolit A'yı oluşturan yapılar; A), D4R B) Sodalit, C) 8 halkalı α kafes yapısı (iç boşluk hacmi). D) Zeolit A yapısı ve α kafes yapısının konumu.

2.4 Zeolit Sentezi

Zeolitler laboratuvar koşullarında, geleneksel yöntem veya kolloidal yöntem ile sentezlenebilmektedir. Geleneksel yöntem olarak adlandırılan yöntemde, silika ve alkali alümina çözeltilerinin karıştırılmasıyla jel meydana gelir; jel faz geleneksel yöntemin en belirgin özelliğidir. Bu jelin hidrotermal işleme tabi tutulmasıyla zeolit sentezi gerçekleşir (Kerr, 1966).

Kolloidal sentez yönteminde ise yüksek alkalinitedeki alüminat çözeltisi ile silika çözeltisi karıştırıldığında sentez çözeltisi göze berrak görünür. Bundan dolayı bu yöntem “berrak çözeltilerden zeolit sentezi” olarak anılmaktadır. Berrak çözeltinin hidrotermal işleme tabi tutulmasıyla zeolit sentezi gerçekleşir.

2.4.1 Nano Kristalin Zeolit Sentezi

Zeolit kristalleri nano boyutlu olarak sentezlenmek istendiğinde, çoğunlukla kolloidal sentez yöntemi tercih edilir. Bu sentez yaklaşımıyla, zeolit taneciklerini 100 nm boyutundan küçük ve dar boyut dağılımına olanak verecek şekilde kolloidal süspansiyon halinde elde etmek mümkündür (Valtchev, 2005).

Silika ve alümina çözeltileri karıştırıldıktan sonra, ortamda alüminosilikat yapılar oluşur, bu yapılar sentezlenecek zeolitın temel birimlerini oluşturacaklarından; “ilk yapılar” olarak adlandırılırlar. Hidrojel formundaki ilk yapılar kullanılarak nanometre boyutunda ve dar boyut dağılımına sahip zeolit sentezlenmek istendiğinde, oldukça

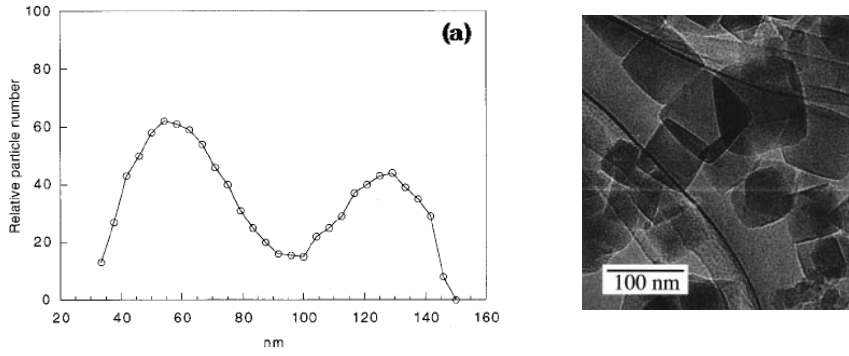
reaktif ilk yapıların kullanılması gereklidir. Zira bu yapılar normal süspansiyon özelliklerine sahip olmayacaklarından çökme eğiliminde olacaklardır. Bundan dolayı, alüminasilikat jellerinin hazırlanmasında monomerik ve/veya düşük ağırlıklı silika ve alümina türlerini içeren başlangıç çözeltileri kullanılmalıdır (Valtchev ve Bein, 2003). Başlangıç çözeltilerindeki silika ve alümina kolaylıkla çözülebilmelidir ve bunu sağlamak için gerekli miktarda alkali baz kullanılmalıdır. Başlangıçta, ortamdaki bileşenlerin homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak için sentez karışımının 273 K'e yakın sıcaklıklarda sürekli karıştırılması gerekmektedir.

Sentezlenen zeolit nano kristalleri tekrarlanan santrifüj ve ultrasonik banyoda dağıtma işlemleriyle saflaştırılmaktadır. Zeolit nano kristallerinin boyut dağılımını elde etmek için: Dinamik ışık saçılımı (DLS), XRD (X-ışını kırınımı) pik genliklerinin dikkate alındığı Scherrer denklemi, görsel olarak ölçüme olanak veren SEM (taramalı elektron mikroskobu) ve TEM (geçirimli elektron mikroskobu) yöntemleri kullanılmaktadır.

2.4.2 Nano Kristalin Zeolit A Sentezi

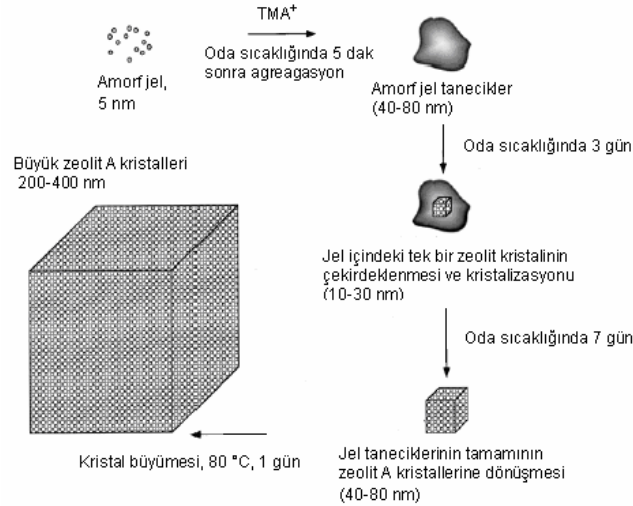
Zeolit A'nın berrak çözeltilerden sentezinin öncüsü olan Schoeman v.ç.a. (1994) , 230 nm boyutunda zeolit A sentezlemişler, sentez bileşiminin üzerinde Na^+ konsantrasyonunun etkilerini incelemişlerdir. Deneysel bulgulara göre, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 0.04 olan bileşimde sadece zeolit Y fazı oluşurken, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 0.072-0.01 aralığında olan bileşimlerde zeolit A ve zeolit Y fazları oluşmuş, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 0.2-0.5 olan bileşimlerde saf zeolit A fazı elde edilmiştir. Sentez bileşiminin zeolit Y yönünde gelişmesi halinde ortalama kristal boyutunun 150 nm ve altına düştüğü gözlemlenmiştir. Na^+ konsantrasyonunun zeolit A oluşumunu desteklediği, arttırılmış Na^+ miktarıyla, kristalinite artışı ve indüksiyon zamanında kısalma olduğu bildirilmiştir.

Zhu v.ç.a. (1998), Na^+ kaynağı olarak alışıla geldiği gibi NaOH değil, NaCl kullanarak, istemin alkalinitesini sadece TMAOH oranını değiştirerek kontrol etmişlerdir. Şekil 2.4A'da görüleceği gibi, yaptıkları bu çalışmada 373 K sıcaklıkta sentezlenen zeolit A'nın, DLS analizinde 50 nm ve 150 nm maksimum boyutlu olan 2 farklı popülasyon belirlemişler ve bunu SEM görüntüleri (Şekil 2.4B) ile desteklemişlerdir.



Şekil 2.4: A) 2 farklı zeolit popülasyonu, B) SEM görüntüsü (Zhu v.ç.a., 1998)

Mintova v.ç.a. (1999), oda sıcaklığında nano boyutlu zeolit A sentezlemeyi başarmışlardır. Sentez çözeltisine organik reaktan, TMAOH, katılmadan önce, yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopunda (HRTEM) 5–10 nm boyutunda küresel tanecikler gözlenmiş, XRD analizinde yapının amorf olduğu saptanmıştır. Organik reaktanın çözeltiye eklenmesi ile küçük tanecikler 40–80 nm'lik agregatlar haline gelmiş, 3 günlük yaşlandırmanın sonunda, sözü edilen amorf yapıların içinde 10–30 nm boyutunda tek zeolit A kristal oluşumu tespit edilmiştir. 7. günde de jel taneciklerinin tümü 40–80 nm'lik kristallere dönüşmüştür. Bu çözeltinin 353 K'de 1 gün daha tutulması ile boyut 200–400 nm'ye kadar artırılabilmiştir. Mekanizma Şekil 2.5'de verilmiştir.



Şekil 2.5: Zeolit A için önerilen büyüme mekanizması (Mintova v.ç.a., 1999).

Berrak çözeltilerden nano zeolit A sentezinin, endüstriye uygulanmasındaki en büyük engel organik yönlendirici malzemenin oldukça pahalı bir girdi olmasıdır. Valtchev v.ç.a. (2004), organik yönlendirici kullanmaksızın, 310 K sıcaklıkta 20 saat

hidrotermal işleme tabi tuttukları sentez çözeltisinden, ortalama 210 nm boyutlu zeolit A elde ettiklerini bildirmişlerdir. Zeolit A kristallerini içeren süspansiyon haldeki sentez çözeltisi, NH_3 çözeltisiyle karıştırılarak bir dizi işleme tabi tutulmuş, işlemler sonrası elde edilen süspansiyonun birkaç hafta boyunca çökme eğilimi göstermediği anlaşılmıştır.

Valtchev v.ç.a. (2005), organik yönlendirici içermeyen oldukça reaktif bir jel sisteminde, oda sıcaklığında nano zeolit tanecikleri sentezlemiştir. Kristalizasyonun 3 günde tamamlandığı sistemde her bir zeolit kristal boyutunun 100-300 nm olduğu ve kristal yüzeylerinin tam gelişmediği görülmüştür. Sentez zamanı 10 güne kadar uzatıldığında ise mevcut kristallerin 400-500 nm olduğu, kristal yüzeylerinin tamamen gelişerek kübik yapı haline geldiği gözlenmiştir. HRTEM ile yapılan incelemede, her bir zeolit kristalinin çevresinde amorf bir yapı olduğu görülmüş ve bu yapının zeolit kristallerini bir arada tuttuğu düşünülmüştür. Bir arada bulunan zeolit kristallerinin dağıtılması amacıyla, ürünler NH_3 ortamında ultrasonik banyoda tutulmuştur. Bu işlem sonrasında düşük kolloidal stabiliteye sahip zeolit A parçacıklarının azaldığı görülmüştür. Valtchev v.ç.a. (2005) aglomere olmuş kristallerin birbirinden tam olarak ayrılmadığını saptamıştır.

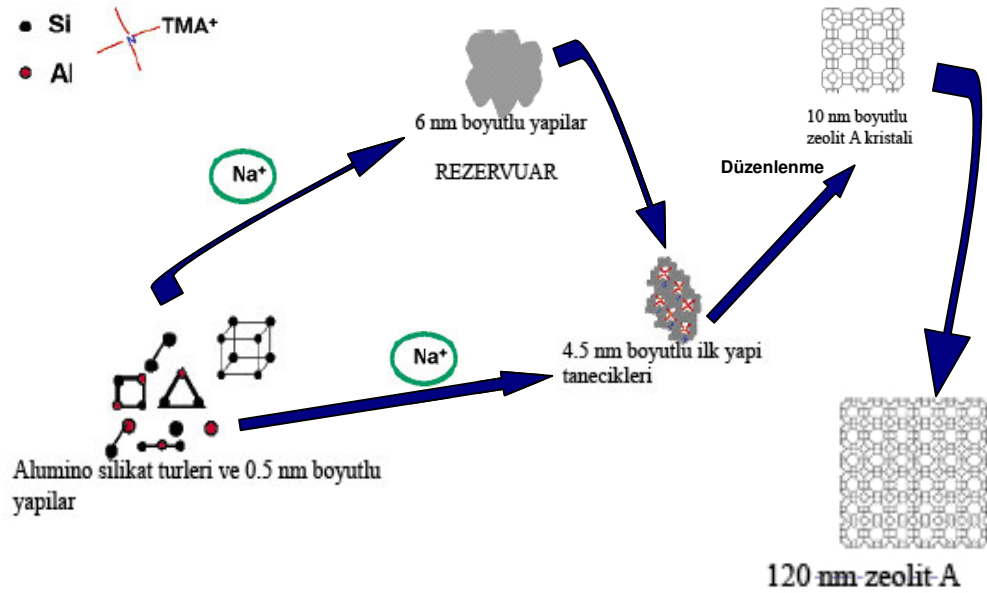
Laboratuvar ortamında, berrak çözeltilerden nano boyutlu zeolit A sentezleri küçük ölçeklerde yapılmaktadır. Corbin v.ç.a. (2006), 5 litrelik hacimlerde gerçekleştirdiği jel faz senteziyle endüstriye ölçeklendirmesi daha kolay olan bir çalışma yapmışlardır. Sentezin ilk aşamasında Na_2AlO_2 , NaOH ve TEOS içeren çözelti 273 K sıcaklıkta hidrotermal işleme tabi tutularak, geniş boyut dağılımına sahip bir jel elde edilmiştir. Hazırlanan jel, ticari zeolit A aşırı kristalleri ve TMAOH ile oda sıcaklığında iyice karıştırılarak sentez çözeltisi elde edilmiştir. Sentez çözeltisi, oda sıcaklığında bekletilmiş, 3. günün sonunda, sentez sisteminde oluşan amorf jel agregalarının dış yüzeyinde 30 nm boyutunda kristallerin belirdiği, 7. günün sonunda ise bu kristallerin 50 nm boyutunda zeolit A kristallerine dönüştüğü saptanmıştır. Oda sıcaklığındaki sentezin 20. gününde ortamdaki taneciklerin %95'nin 50-150 nm boyutlu zeolit A kristallerine dönüştüğü bildirilmiştir .

Rakoczy v.ç.a. (2003), nano kristalin zeolit A sentezini, iyon değişimini ve alüminyum uzaklaştırılmasını inceledikleri çalışmada, Mintova 'nın (1999) kullandığı bileşimi baz almışlardır. Rakoczy v.ç.a., 2 saat sonunda sentez çözeltisinde TMAOH'un kristalize olduğunu gözlemlemiş, bundan dolayı Mintova v.ç.a. (1999) farklı olarak, yaşlandırma etkisini inceleyememiştir.

Mintova v.ç.a.'nın (1999) incelediği bileşim, Fan v.ç.a. (2007) tarafından da incelenmiştir. Fan v.ç.a., nano boyutlu zeolit A'nın çekirdeklenme ve kristal büyümesi aşamalarını in-stu dar açı X-ışını saçılımı (SAXS), geniş açı X-ışını saçılımı (WAXS), yüksek enerjili X-ışını saçılımı (HEXS), X-ışını kırınımı (XRD) ve Fourier geçirimli kızılötesi spektrofotometresi (FTIR) yöntemlerini kullanarak incelemiştir. Bileşimdeki NaOH molar oranını değiştirilerek, kristal büyümesi ve nükleasyona etkileri incelenmiştir. Zeolit A sentezi TMA^+ varlığında yürütüldüğünde, üç farklı tanecik popülasyonu gözlenmiştir. Bu tanecikler şöyle açıklanmıştır:

- 1) 0.5 nm boyutlu birincil yapılar
- 2) 4.5 nm boyutlu, LTA kristal yapısıyla ilgili olan, orta uzunlukta sıralanmış ilk yapılar
- 3) Nano LTA kristalleri

Fan v.ç.a. yaptıkları çalışmada, nano zeolit A oluşumunu açıklarken ortamdaki Na^+ yoğunluğuna dikkat çekmiştir. İncelenen sentez bileşimi $11.25\text{SiO}_2 \cdot 1.8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{TMA})_2\text{O} \cdot x\text{NaOH} \cdot 700\text{H}_2\text{O}$ olarak ifade edilmiş ve $x = 0.6, 0.9, 1.2, 1.5$ olacak şekilde denemeler yapılmıştır. $x < 1.5$ olacak şekilde x katsayısı artırıldığında, Na^+ konsantrasyonu artışına bağlı olarak ilk yapıların sayıca yoğunluğu artmıştır. 0.5 nm boyutundaki D4R yapılarının etrafının TMA^+ ile çevrili olduğunu, bunların etrafında daha küçük alüminosilikat türlerinin birikerek 4.5 nm boyutundaki ilk yapı taneciklerini oluşturduğunu ortaya koymuştur.



Şekil 2.6: Nano zeolit A oluşumunun aşamaları (Fan v.ç.a. 2007).

Sentez bileşiminde $x=1.5$ olduğunda ise 6 nm boyutunda taneciklerin oluştuğu, bu taneciklerin aşırı doygunluğu düşürdüğü saptanmıştır. Bundan dolayı ilk yapıların oluşumunun geciktiği, sonuç olarak daha uzun indüksiyon süresine yol açtığı açıklanmıştır. Fan v.ç.a 0.5 nm olarak tespit ettikleri alüminosilikat taneciklerinin, Mintova v.ç.a. tarafından 5 nm olarak bulunmasını, farklı silikat kaynaklarının kullanılmasıyla ilgili olduğunu ifade etmiştir.

2.5 Kristal Boyutu ve Kristal Büyümesi

Zeolitlerin yapısal ve kimyasal özellikleri, kullanıldıkları uygulamalarda hem işlevsellik hem de verimlilik açılarından etkili olur. Pratik olarak zeolit uygulamalarındaki en önemli etken zeolitlerin kristal morfolojileri ve boyut dağılımlarıdır. İyon değiştirici ve katalizör olarak yaygın olarak uygulama alanı bulan zeolitler, boyutları küçüldükçe uygulamalarda farklı şekillerde etki göstermektedir.

Katalitik reaksiyonların, zeolitlerin iç kristalin boşluk hacminde gerçekleştiği durumlarda, küçük boyutlu zeolit kristallerinin etkinliği yüksek olmaktadır. Kristal boyutunun düşmesine bağlı olarak reaktan ve ürün moleküllerinin, gözeneklerin içindeki difüzyon yolları kısalır, bunun sonucunda reaksiyon difüzyon sınırlı olmaktan çıkar (Auerbach, 2003).

Zeolitlerin iyon değiştirici olarak en önemli kullanım alanı, çamaşır deterjanlarında su yumuşatıcı olarak kullanılmasıdır. Zeolitlerin su yumuşatma etkinliği hem iyon değiştirme kapasitesine hem de iyon değiştirme hızına bağlıdır. İyon değiştirme kapasitesi kristal boyutuna bağlı değilse de, iyon değiştirme hızı kristal boyutuna oldukça bağlıdır. Kristal boyutunun düşmesine bağlı olarak, çözeltideki kalsiyum iyonlarının zeolit 4A'daki sodyum iyonlarıyla değişim hızı artmaktadır (Dragcevic v.ç.a., 1993).

Sentez sisteminde oluşan zeolit kristali ortamdaki alüminosilikat ilkyapılarının varlığında yüzey reaksiyonlarıyla büyümeye devam etmektedir bununla birlikte eş zamanlı olarak sentez çözeltisinin alkalinitesinden dolayı oluşan zeolit kristali ve alüminosilikatlar çözülme (Persson, 1995). Çekirdek sayısının oldukça çok olduğu ve çekirdek dağılımının düzgün olduğu ortamlarda, yeniden kristallenme ve kristal çözülmesi olayları minimum seviyede tutulduğunda oluşacak zeolit kristallerinin dar boyut dağılımına sahip olması beklenmektedir (Valtchev,2005).

Zeolit kristallerinin büyümesi, son kristal boyutundan bağımsızdır (Nikolakis, 2000; Bosnar v.ç.a 2004). Kristallenme sürecinin sonunda kristal büyüme hızı azalmaya başlar. Amorf aluminasilikat yapıları tamamen çözündüğünde ve/veya aluminasilikat

türlerinin konsantrasyonu; reaktif silikat, aluminat ve oluşan zeolitın çözünürlüğü için karakteristik değerine ulaştığında kristaller en büyük son boyutuna ulaşır.

Zeolit sentezinin kolloidal yöntemle gerçekleştirildiği ve yaşlandırma uygulandığı durumlarda, zeolit kristallerinin büyümesi için belirli bir zaman geçmektedir. Kristal büyümesinin başlamasından önceki bu zaman diliminde, çekirdeklerin kristal büyümesini sağlayacak kritik boyuta ulaştığı düşünülmektedir (Twomey, 1994).

2.5.1 Kristal Büyümesine Etki Eden Faktörler

Zeolit kristallerinin boyutunun büyümesinde kristalizasyon sisteminin alkalinitesi, kristalizasyon sıcaklığı, yaşlandırma süresi önemli etkiler göstermektedirler.

Zeolit kristalizasyonunda en önemli kontrol parametresi ortamın alkalinitesidir. Reaksiyon sisteminin alkalinitesinin artmasıyla sıvı fazdaki reaktif silikat, alüminat, alüminosilikat türlerinin konsantrasyonu yükselir. Tüm bunların bir sonucu olarak çekirdeklenme (Zhdanov ve Gould, 1971) ve kristal büyüme hızı (Antonic v.ç.a. 1997) dolayısıyla kristalizasyon hızı artar.

Berrak çözelti sentezinde, bazen, alkalinite belirli değer altındayken, kristal büyümesinin alkaliniteden bağımsız olduğu (Persson, 1994); ancak bazı sınır değerlerinin üzerinde iken artan alkalinite ile büyüme hızının düştüğü görülmüştür (Persson, 1995). Alkalinitenin sınır değeri $\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 0,013-0,017$ değerinden düşük olduğu durumlarda, kristal büyüme hızının sabit olacağı öngörülmektedir. Alkalinitenin düşük olduğu ortamdaki kristal çözünmesinin, yüzey reaksiyonlarının yanında ihmal edilecek düzeyde olduğundan, kristal büyüme hızının sabit olduğu düşünülmektedir (Persson, 1995).

Zeolit A'nın berrak çözeltilerden sentezlendiği durumlarda; kristal büyüme hızının, yaşlandırma zamanıyla oldukça ilgili olduğu görülmüştür (Singh v.ç.a., 1999). Yaşlandırma süresinin artmasıyla çekirdeklerin aglomere olmasından dolayı hidrotermal sentez sırasında kristal büyümesi aglomere olmuş bu çekirdeklerden üzerinde başlar ve devam eder, DLS ile yapılan ölçümlerdeki hızlı boyut artışı bu şekilde açıklanabilmektedir (Gora v.ç.a., 1997).

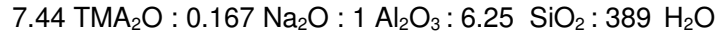
Kristalizasyon sıcaklığı, zeolitlerin büyümesinde en çok çalışılan sentez koşuludur. Zeolit kristal boyutunun küçültmesi için pek çok parametre ile ilgilenmek gerekmektedir. Sentez sisteminde kristal büyümesinin değil, çekirdeklenmenin desteklenmesi durumunda küçük zeolit kristallerinin elde edilebileceği bilinmektedir (Valtchev, 2005; Schoeman, 1994). Son kristal boyutunun küçülmesinde düşük kristalizasyon sıcaklıkları etkili olmaktadır. Kristal büyümesinin aktivasyon enerjisi

genellikle yüksek olduğundan, düşük sıcaklıklardaki kristalizasyonlarda çekirdeklenme desteklenmiş olmaktadır (Mintova v.ç.a., 1993). Bosnar v.ç.a. (1999), Singh v.ç.a. (1999), Gora v.ç.a. (1997) yaptıkları çalışmalarda, zeolit A sentezi sırasında kristalizasyon sıcaklığının artmasıyla kristal büyüme hızının arttığını ortaya koymaktadır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Zeolit A Sentezi

Nano boyutta Zeolit A sentezi için referans olarak Mintova v.ç.a. (1999) tarafından önerilen aşağıda verilmiş bileşim temel alınmıştır:



Yukarıda verilen bileşim ileriki kısımlarda “Referans Bileşim” olarak tanımlanmıştır. Bu çalışmada referans bileşimdeki maddelerin molar oranları değiştirilerek kristal boyutu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışılan sentez bileşimleri Tablo 3.1’ de verilmiştir.

Tablo 3.1: Sentez Bileşimleri

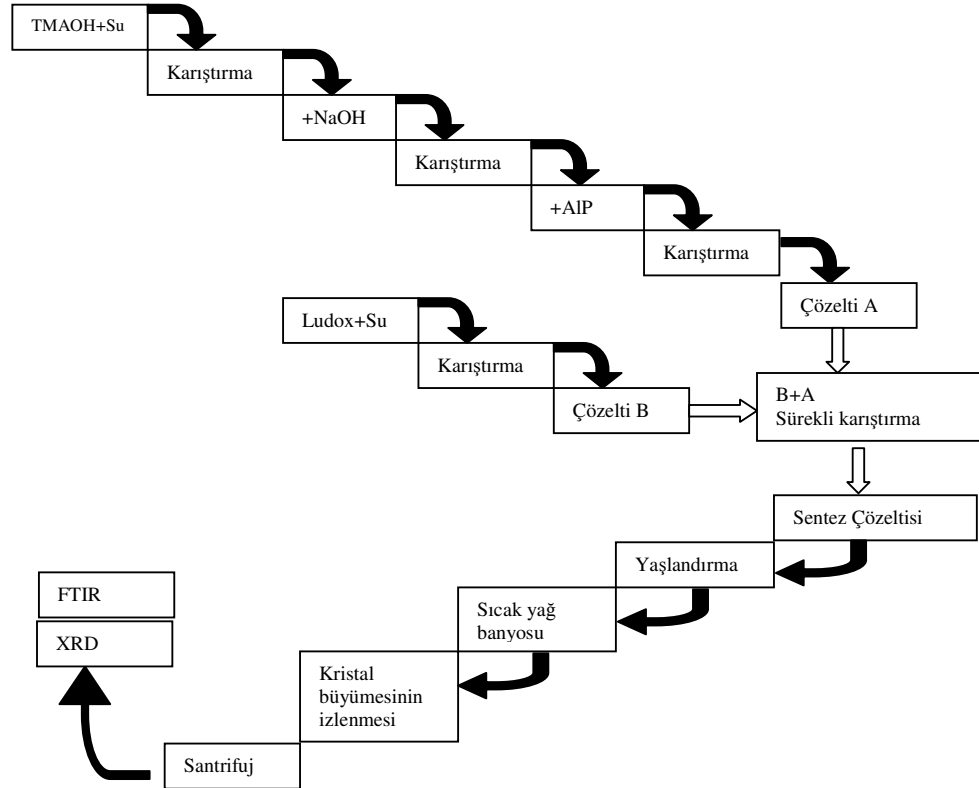
Denenen Bileşimler		Bileşimlerin Oksit Oranları				
		TMA ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O
1	Referans Bileşim	7.44	0.167	1	6.25	389
2	+ %20 TMA ₂ O	8.93	0.167	1	6.25	389
3	+ %40 TMA ₂ O	10.4	0.167	1	6.25	389
4	- %20 Na ₂ O	7.44	0.167	1	6.25	389
5	+ %20 Na ₂ O	7.44	0.200	1	6.25	389
6	+ %40 Na ₂ O	7.44	0.234	1	6.25	389
7	+ %50 Na ₂ O	7.44	0.2505	1	6.25	389
8	+ %20 SiO ₂	7.44	0.167	1	7.50	389
9	- %20 SiO ₂	7.44	0.167	1	5.00	389
10	+ %20 H ₂ O	7.44	0.167	1	6.25	467
11	- %20 H ₂ O	7.44	0.167	1	6.25	311
12	+ %20 Na ₂ O & - %10 H ₂ O	7.44	0.200	1	6.25	350
13	+ %40 Na ₂ O & + %10 TMA ₂ O	8.18	0.234	1	6.25	389

Zeolit sentezinde silika kaynağı olarak %30'luk silika çözeltisi (Ludox SM), alümina kaynağı olarak toz alümino isopropoksid (AIP) (Aldrich, % 99.8), organik yönlendirici olarak tetrametil amonyum pentahidroksit (Sigma, %99.5), sodyum kaynağı olarak sodyum hidroksit (Riedel-de Haen,%99.5), ve deiyonize su kullanılmıştır.

Zeolit A sentezi iki farklı çözeltinin (A ve B çözeltileri) hazırlanarak karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. A çözeltisi için önce TMAOH.5H₂O (5 gr.) ile deiyonize su

(7 gr.) karıştırılmış elde edilen çözelti içine 1M NaOH (0.6 gr.) çözeltisi eklenmiştir. 15 dakika boyunca karıştırılan bu çözelti üzerine AIP (0.75 gr.) ilave edilerek, yaklaşık 3 saat boyunca berrak çözelti elde edilinceye kadar yüksek devirde karıştırılmıştır. Bu çözeltinin berraklığı, amaçlanan sentez yöntemi açısından önemli olduğundan, berrak çözelti elde edilemediği durumlarda ilgili bileşim ile deney yapılmamıştır.

Silika kaynağı (2.25 gr.) ile deiyonize su (2 gr.) karıştırılarak B çözeltisi elde edilmiştir. Referans bileşiminin hazırlanması sırasında parantez içindeki miktarlar katlı oranları halinde kullanılmıştır. Her yeni bileşim için miktarlar yeniden hesaplanmış katlı oranları kullanılarak sentez çözeltileri hazırlanmıştır. Yüksek devirde karıştırılan B çözeltisi üzerine, A berrak çözeltisi damlatılarak eklenmiştir. Bu karışım 20 dakika boyunca yüksek devirde karıştırılmış ve bu şekilde sentez çözeltisi elde edilmiştir. Sentez çözeltisi 298 K sabit sıcaklıktaki su banyosunda 7 gün boyunca statik yaşlandırma işlemine tabii tutulmuş, bu süre sonrasında dinamik ışık saçılımı (DLS) yöntemiyle tanecik boyutu ölçülmüş ardından 373 K'deki yağ banyosuna konulmuştur. Sentez çözeltisinin hazırlanması şematik olarak Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1: Deneyin akış şeması

Sentezler, polipropilen erlenler içinde gerçekleştirilmiş, oldukça hidrofilik bileşenlerle çalışıldığından, çözeltiler mümkün olabildiğince dikkatli hazırlanmıştır. Sentez sırasında, çözeltide olası buharlaşma kayıplarını önlemek için geri soğutucu kullanılmıştır.

Zeolit A kristallerinin zamana bağlı olarak büyümesini takip edebilmek için, belirli zaman aralıklarıyla, sentez çözeltisinden numuneler alınarak 298 K'de sıcaklığın dengeye ulaşılması için beklenilmiş, ardından Malvern Nano-S cihazıyla boyut ölçümü yapılmıştır. Belli boyuttaki numunelerin analizi için, uygun zamanlarda çözelti alınarak 298 K soğutulmuş, Beckman Coulter marka Avanti J25-I model santrifüj (25,000 rpm/75.600 x G) ve/veya Optima L-100 XP model ultrasantrifüj (100,000 rpm/802.600xG) cihazları kullanılarak sentez ürünlerinin çökertilerek eldesi sağlanmıştır.

DLS ile yapılan farklı zamanlardaki ölçümlerde boyutun sabit kabul edilebileceği süre zarfından sonra, sentez çözeltisi sıcak yağ banyosundan çıkartılmış, 298 K'e soğuması beklenmiştir. Ardından santrifüj kullanılarak ürünler elde edilmiştir.

Santrifüjde, süspansiyon içinde bulunan taneciklerin çökme hızlarının bulunmasında (3.1) bağıntısı ile gösterilen Stokes kuralından yararlanılmıştır.

$$u_c = \frac{(\rho_p - \rho_l)d_p^2}{18\eta} \cdot r\omega^2 \quad [\text{m/s}] \quad (3.1)$$

Bu bağıntıda u_c çökme hızı, ρ_p tanecik ve ρ_l ise taneciği çevreleyen ortamın yoğunluklarını, d_p tanecik çapını, η süspansiyon viskozitesini, r rotasyonun merkezinden uzaklığı ve ω ise (3.2) bağıntısında görülen rotor hızı n (rpm) ile ilişkilendirilen açısal hızı belirtmektedir.

$$\omega = \frac{2\pi n}{60} \quad [\text{s}^{-1}] \quad (3.2)$$

Sedimentasyon hızları, Svedberg birimlerinde (s), birim ivmedeki çökme hızının 10^{13} katı şeklinde tanımlanan sedimentasyon katsayıları ile belirtilmektedir (Ullmann, 2005). Santrifüj yoluyla tanecikler çöktürülmek istendiğinde, (3.3) bağıntısı kullanılabilir (Beckman-Coulter, 2007).

$$t = k_r / s \quad (\text{saat}) \quad (3.3)$$

Yukarıdaki bağıntıda s (Svedberg) sedimentasyon katsayısı, k_r ise çalışma koşullarına göre değişen rotor verimlilik faktörü olarak tanımlanmıştır.

Sedimentasyon katsayısı ise çözelti içinde bulunan tanelerin boyutu ve yoğunluğu ile çözeltinin yoğunluğu ve viskozitesinden faydalanılarak oluşturulan (3.4) bağıntısı ile bulunmuştur.

$$s = \frac{2}{9} r^2 \frac{(d_p - d)}{\mu} \text{ (s)} \quad (3.4)$$

(3.4) bağıntısında; s sedimentasyon katsayısı (saniye), r_p taneciğin yarıçapı (m), ρ_p taneciğin yoğunluğu (kg/m^3), ρ_s çözelti yoğunluğu (kg/m^3), μ_s çözelti viskozitesi (Pa.s) şeklinde tanımlanmıştır.

Kullanılan rotorun verimlilik faktörü (k_r) (3.5) bağıntısı ile bulunur.

$$k_r = \frac{2.53 \times 10^5 \ln(r_{\max} / r_{\min})}{(rpm / 1000)^2} \quad (3.5)$$

(3.5) bağıntısında, $r_{\max}$ dönme merkezinden maksimum uzaklık (mm), $r_{\min}$ dönme merkezinden minimum uzaklık (mm) ve rpm dakikadaki dönme hızıdır.

Bu çalışmada sentez çözeltisinin özellikleri için 298 K sıcaklıktaki suyun özellikleri (viskozite: 8.9×10^{-4} Pa.s, yoğunluk: 997.05 kg/m^3) kullanılmıştır (Schoeman, 1994), Rotorlara ait k_r değerleri Tablo 3.2’de verilmektedir .

Santrifüj süresi hesaplanırken, ölçümlerde elde edilen tanecik boyutu dağılım grafiklerinde yer alan en küçük taneciğin boyutu esas alınmıştır.

Çöktürölmek istenen taneciklerin yoğunluğu, alınacak numuneye göre değişkenlik göstereceğinden, $1100\text{-}2000 \text{ kg/m}^3$ yoğunlukları arasında, kullanılan rotor tiplerine göre santrifüjleme süreleri hesaplanmıştır. Santrifüj sonrası DLS ile sıvı kısımda kalan taneciklerin boyutu kontrol edilerek ürünler alınmış veya santrifüj işlemine devam edilmiştir.

Tablo 3.2: Rotor tipleri (Beckman-Coulter, 2007)

Rotor	Maksimum Hız	k_r
J25.50	25,000 RPM	418
T45	45,000 RPM	99.80
Ti100	100,000 RPM	13.40

İlk santrifüj işleminden sonra santrifüj tüpünün dibinde toplanan katı, üzerine su eklenerek ultrasonik banyoda dağıtılmış ve ikinci defa santrifüjlenmiştir. Bu işlemin ardından, elde edilen katı örnek 12 saat boyunca 323 K’de etüvde

tutulmuş, daha sonra da nem dengesine ulaşması için desikatörde bekletilmiştir. Analizler için katı örnekler hassas bir şekilde ince toz haline getirilmiştir.

3.2 Karakterizasyon Yöntemleri

Nano boyutlu Zeolit A sentezinin gerçekleştirildiği bu çalışmada sentez sırasında çözeltide boyut dağılımı ve sentez sonrasında çöktürülen sentez ürünlerinin karakterizasyonunda ise FTIR ve XRD yöntemlerinden yararlanılmıştır.

Sentez çözeltisinde oluşan taneciklerin boyutu ve dağılımı, dinamik ışık saçılımı (DLS) yönteminin kullanıldığı Malvern Nano-S (geri saçılımlı, $\theta=173^\circ$) cihazı ile izlenmiştir. Çözeltiden alınan numunelerin analizi 298 K'de gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında sentez çözeltisinden numuneler alınarak çözeltideki taneciklerin boyutu ve dağılımı belirlenmiştir. Sentezin ilerleyen safhalarında, tanecik konsantrasyonunun artması sonucunda dinamik ışık saçılımı yönteminde “çoklu saçılma” etkisi gözlenebilir. Çoklu saçılmanın önlenmesi için alınan numuneler ardışık olarak seyreltilmiş ve ölçümün tekrarlanabildiği boyut esas alınmıştır.

Sentezlenen örneklerin yapı analizleri Perkin-Elmer marka Spectrum One model FTIR spektrofotometresinde gerçekleştirilmiştir. Her seferinde eşit miktarda numune KBr ile ($\sim 1\%$ w/w) peletlenerek $450 - 4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında ve oda sıcaklığında, geçirgenlik (transmitans) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. FTIR analizlerinin yorumlanmasında Tablo 3.3 kullanılmıştır.

Tablo 3.3: FTIR'ın zeolit numunlerinde verdiği piklerin dalga boyları (Auerbach, 2003).

Asimetrik gerilme	1250-920 (cm^{-1})	Çift halka (D4R)	650-500 (cm^{-1})
Simetrik gerilme	720-650 (cm^{-1})	Gözenek açıklığı	420-300 (cm^{-1})
T-O bükülmesi	500-420 (cm^{-1})	Asimetrik gerilme	1150-1050 (cm^{-1})
Simetrik gerilme	870-750 (cm^{-1})		

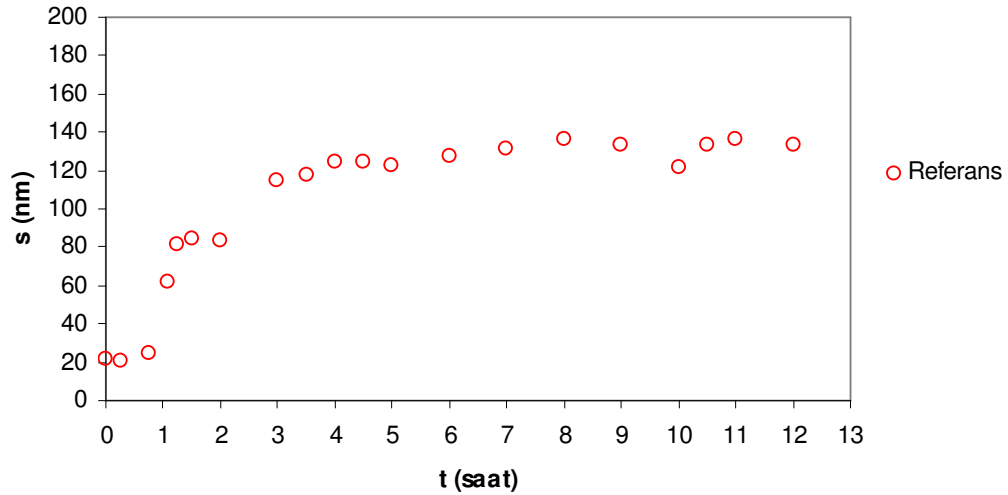
Toz numunelerin kristal yapılarının için x-ışını kırınım analizleri için ise Panalytical X'Pert MPD cihazından yararlanılmıştır. Taramalar $5-50^\circ$ 2θ aralığında, 0.017° lik artımlar verilerek gerçekleştirilmiştir. Cihaz 40 kV voltaj ve 40mA akımda çalıştırılmış, ışın kaynağı olarak $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418\text{ \AA}$) kullanılmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Referans Bileşim

Mintova v.ç.a. (1999), kullandığı sentez bileşimi Referans bileşim olarak kabul edilmiş, ve deneylerin ilk aşamasında bu sentez bileşimin tekrarlanabilirliği denenmiştir. Hazırlanan çözelti bir önceki bölümde anlatıldığı gibi işlemlere tabi tutulmuş, büyüme eğrisi, boyut dağılımı, XRD ve FTIR analizleri yapılmıştır.

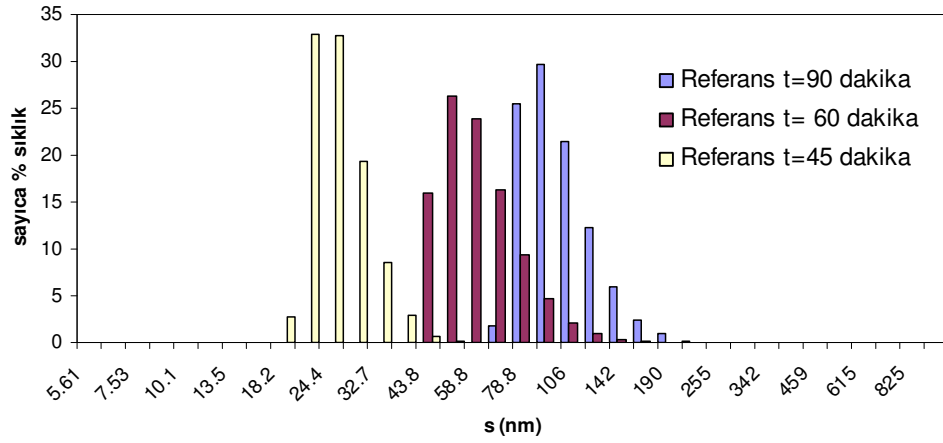
Şekil 4.1'de Referans bileşime ait çözeltinin 373K sıcaklıkta sentezi sırasında farklı sürelerde alınan örneklerin tane boyutu analiz sonuçları gösterilmiştir. Şekilden ilk 45 dakika boyunca kristal büyümesinin gerçekleşmediği gözlenmiştir.



Şekil 4.1: Referans bileşime ait sentez çözeltisinin tanecik büyüme eğrisi

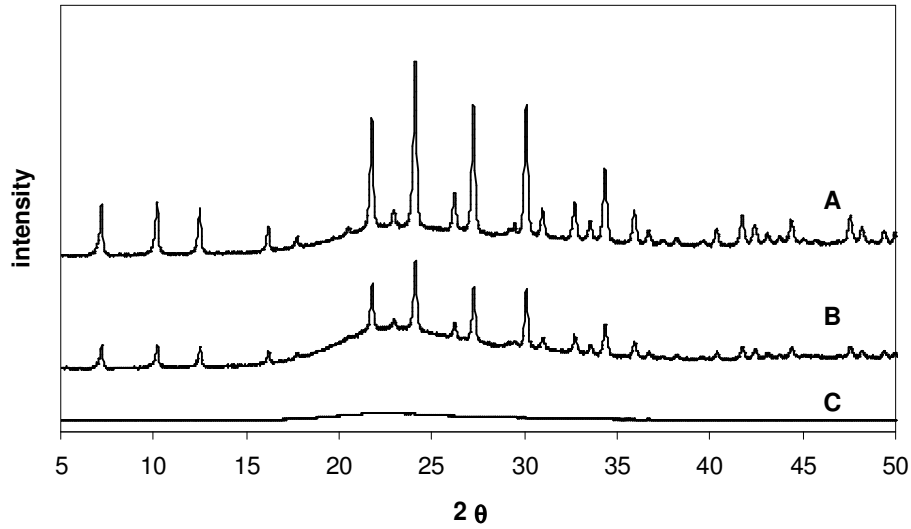
Aynı şekilden kristal büyümesinin ani bir şekilde 60 dakikadan sonra başladığı ve ortalama kristal boyutunun ilk 4 saate kadar artarak devam ettiği görülmektedir. Kristallerin büyümesinin 4-7 saat arasında yavaşladığı, 12 saat civarında ise yaklaşık 140 nm civarında durduğu gözlenmiştir.

İlk 90 dakikada içinde alınan ölçümlerde, katı yapının amorf yapıdan oluştuğu ve zeolit A kristallerinin bu yapıdan büyümeye başladığını Şekil 4.2'de ve 4.3' te gösterilen sırasıyla, tanecik dağılımı grafiğinden ve XRD analizi desenlerinden de söylemek mümkündür.



Şekil 4.2: Referans bileşiminin ilk 90 dakikadaki tanecik dağılım analizi.

İlk 45 dakika içinde sentez çözeltisinde belli boyutta tanecikler gözlenmesine karşın (Şekil 4.2), zeolit kristal yapılarının tam oluşmadığı, aksine amorf yapının baskın olduğu (Şekil 4.3C) gözlenmiştir. Analizlerde belirgin olarak gözlenebilen ilk zeolit A kristallerinin 60 dakikadan itibaren amorf alüminosilikat jel yapısından oluşmaya başladığı (Şekil 4.3B) ve 90 dakikadan sonra kristalleşmenin görece olarak oldukça arttığı saptanmıştır. Ancak zeolit A kristallerinin hala amorf yapıdan büyümekte olduğu ortamdaki amorf alüminosilikat jelinin varlığından (Şekil 4.3A) anlaşılmaktadır.

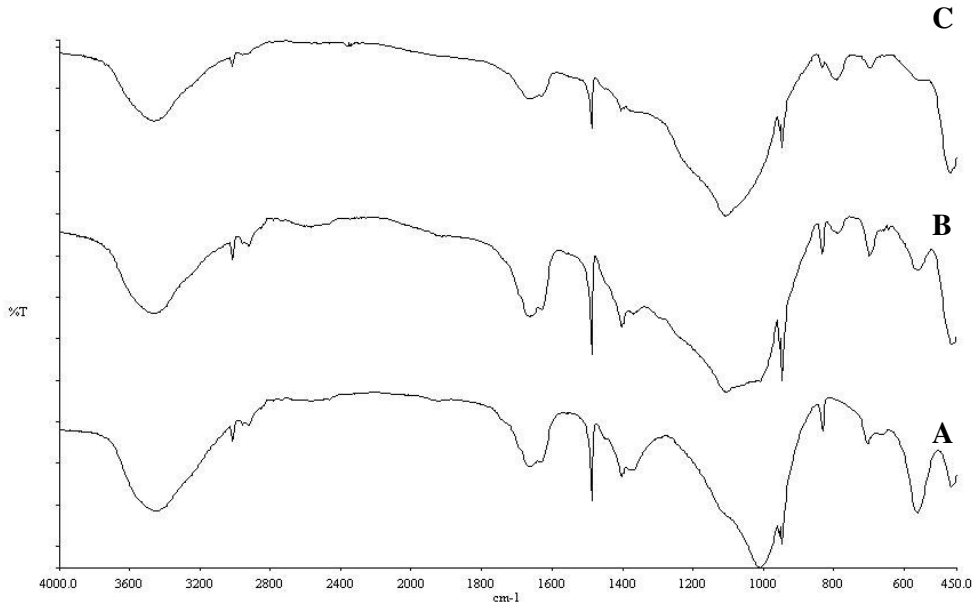


Şekil 4.3: A) 90. dakika numunesi, B) 60. dakika numunesi, C) 45. dakika numunesi

Referans bileşim çözeltisine ait farklı zamanlardaki XRD analizleri, Mintova v.ç.a (1999) bulgularından farklılık göstermektedir. Bu çalışmada zeolit A fazına ait piklerin belirgin olduğu 60 dakika sonunda alınan numunede amorf yapı gözlenirken, Mintova v.ç.a (1999), sıcak yağ banyosuna koymadan, 7 günlük orbital çalkalama ile yaşlandırmanın ardından tamamen kristalin yapıda 40-80 nm boyutlu

zeolit A fazını rapor etmektedirler. Bu çalışmada ancak 7 günlük statik yaşlandırma sonrasında tanecik boyutu yaklaşık 25 nm zeolit A kristalleri gözlenmiştir. Yaşlandırma süresince Mintova v.ça.'nın (1999) sentez çözeltisini çalkalaması, bu çalışmada ise statik yaşlandırmanın uygulanması, çalkalamanın zeolit kristallerinin oluşum zamanı ve kristalinitesinin üzerinde etkili olduğunu göstermektedir.

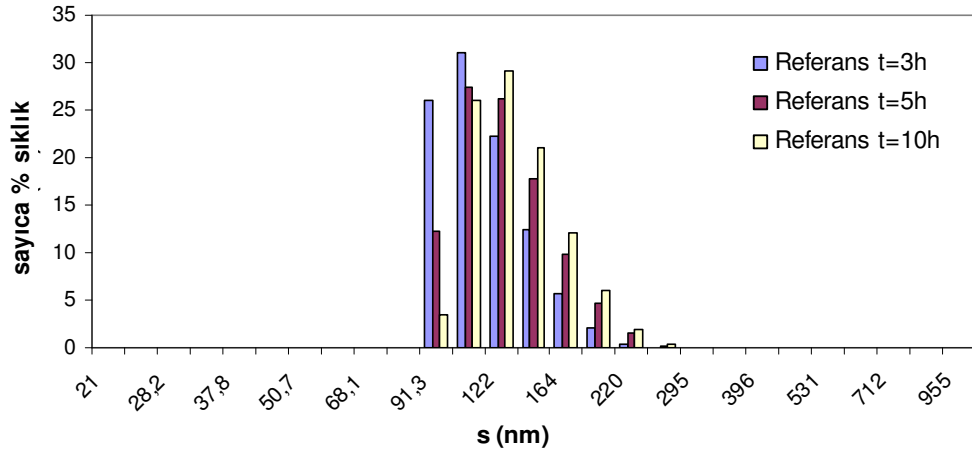
Şekil 4.4' de Referans bileşimle hazırlanan çözeltiden elde edilen örneklerde gerçekleştirilen FTIR analizlerinde, zeolit A'nın ikincil yapı birimi olan D4R'e özgü $650-500\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığındaki pikin artan sentez süresiyle belirginleştiği, $750-870\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığındaki simetrik gerilme piklerinin ise kaybolmaya başladığı görülmektedir.



Şekil 4.4: Referans bileşimin ilk 90 dakikalık FTIR analizi; A) 90 dakika, B) 60 dakika, C) 45 dakika numunesi

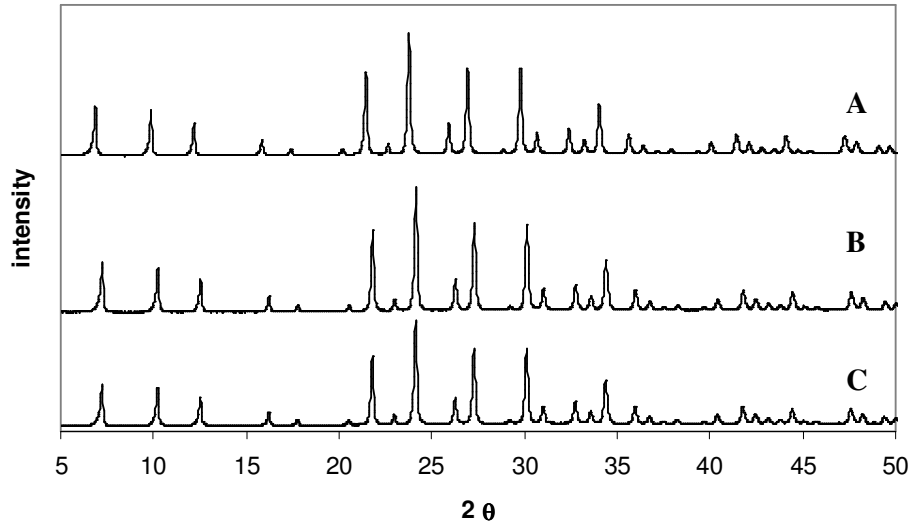
Referans bileşimi ile gerçekleştirilen sentez çalışmasında ilk 90 dakika içinde zeolit oluşumu, zeolitlerin temel yapı birimlerini oluşturan düzgün dörtyüzlü yapıya özgü $1250-920\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında gözlenen O-T-O asimetrik gerilme pikinin, zamanla daha da belirgin hale gelmesiyle de saptanmıştır.

Sentezde 3, 5 ve 10 saat sonunda alınan çözeltilerde gerçekleştirilen tanecik dağılım analizi sonuçları Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Şekilden de izlenebileceği gibi 3, 5 ve 10 saat sonunda kristal farklı kristal boyutlu taneciklerin sayıca yüzde sıklığının değiştiği, zamanla büyük kristal boyutlarına sahip taneciklerin sayısının arttığı görülmüştür.



Şekil 4.5: Referans bileşim sentez çözeltisinin 3, 5, 10 saatlerinde alınan numunelerin tanecik dağılım analizi.

İlk 90 dakika boyunca kristal boyutu büyüyen ve kristalinitelerinde artış gözlenen Referans bileşime ait sentez çözeltisinin; 3, 5, ve 10 saat numunelerinin XRD analizinde, belirgin bir fark gözlemlenmemiş olup, elde edilen üründe sadece

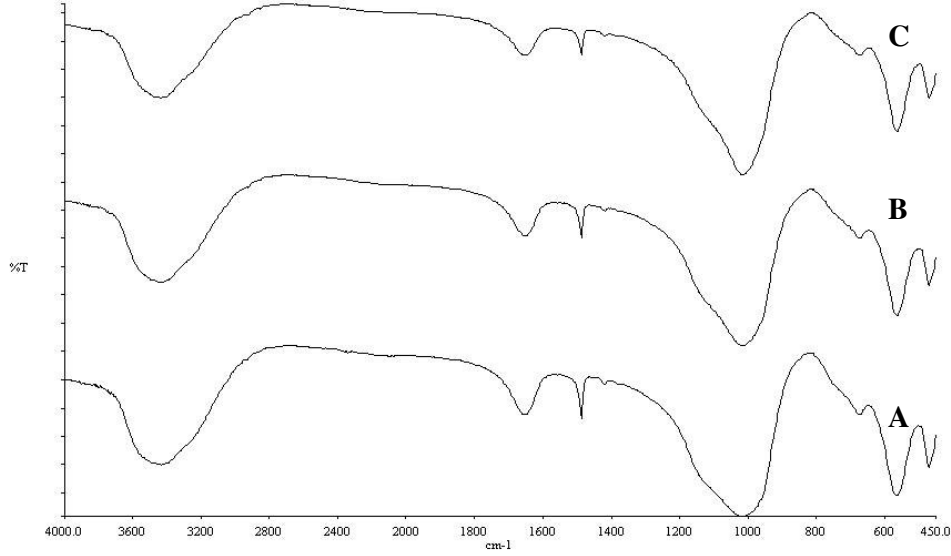


Şekil 4.6: Referans bileşim XRD analiz grafikleri A) 10. saat, B) 5. saat C) 3. saat

zeolit A fazı olduğu Şekil 4.6'ya bakılarak söylenebilir. 90 dakika'ya kadar alınan örneklerde gözlenen amorf yapı, 3, 5 ve 10 saat numunelerinde görülmemektedir. Bu durumda, Mintova v.ç.a. (1999) bulgularında olduğu gibi, çözeltideki amorf yapıların ortamda tükenerek zeolit kristallerine dönüştüğü söylenebilir.

Referans bileşimin 3, 5 ve 10 saat numunelerine ait FTIR analizi Şekil 4.7'de verilmiştir. Tanecik boyutu dağılımlarından görüldüğü gibi, 3 saatten itibaren tanecik boyutunda bir değişme olmadığı gibi, FTIR analizlerinde de bu numunelerin

yapılarında bir değişiklik olmadığı görölmektedir. İlk 90 dakikada alınan örneklere göre ise, Referans bileşimin ilk 90 dakikasında yapılan FTIR analizlerinde, sentez süresinin ilerlemesiyle, zeolit A'nın karakteristik piki olan D4R yapısına ait olan 650-500 cm^{-1} pikinin daha belirgin olduğu, 870-750 cm^{-1} bulunan simetrik gerilme piklerin ise ortadan kaybolduğu görölmüştür.



Şekil 4.7: Referans bileşim FTIR analizleri A) 10 saat numunesi B) 5 saat numunesi C) 3 saat numunesi

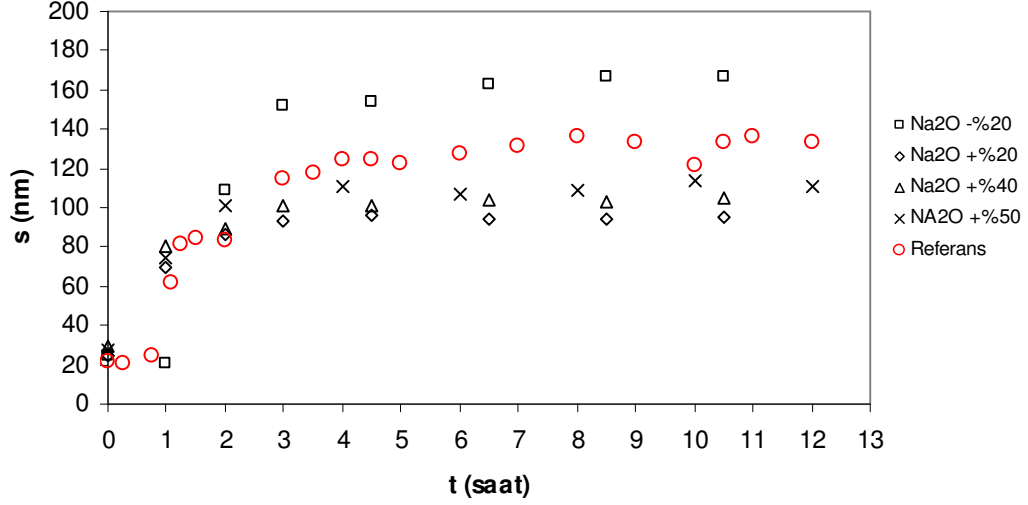
4.2 Na₂O Molar Oranın Etkisi

Zeolit sentezinde kullanılan Na₂O'nin, zeolit A fazını desteklediği bilinmektedir. Bununla birlikte Na₂O kaynağı olarak kullanılan NaOH, ortamın alkalinite üzerinde etkilidir (Persson v.ç.a., 1995). Ancak kullanılan sentez bileşiminde Na₂O'nin molar oranı az olduğundan, alkalinite üzerinde önemli rol aldığı söylenemez.

Na₂O'nin Referans bileşime göre molar oranı %20 azaltıldığı ve %20, %40, %50 arttırıldığı deneylerde, Şekil 4.8' de görüleceği üzere Na₂O'nin zeolit A kristal büyümesinde etkili olduğu görölmüştür. Na₂O'nin molar oranı arttırıldığında, 1 saat sonra kristallerin büyüdüğü görölmüştür. 3 saat içinde büyümesi devam eden zeolit A kristallerinin 3 saatten sonra ortalama tanecik boyutunun sabit kaldığı söylenebilir.

Na₂O molar oranının %20 azaltıldığı bileşime ait sentez çözeltisinin indüksiyon zamanının 1 saatten fazla olduğu , diğer bileşimlerin 1 saat civarında olduğu görölmüştür.

Na_2O molar oranının %20 azaltıldığı bileşime ait sentez çözeltisinin indüksiyon zamanı yaklaşık 2 saat olurken, diğer bileşimlerin 1 saat civarında olduğu görülmüştür.

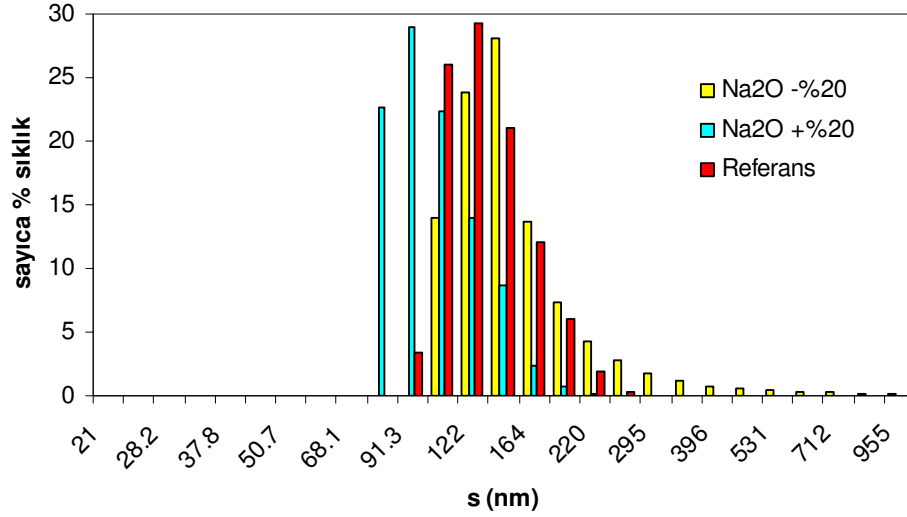


Şekil 4.8: Na_2O molar oranının %20 azaltıldığı ve %20, %40, %50 arttırıldığında gözlenen zeolit A kristallerinin büyüme eğrisi.

Na_2O molar oranının %20 azaltıldığı bileşime ait sentez çözeltisinin indüksiyon zamanı <2 saat olurken, diğer bileşimlerin <1 saat olduğu görülmüştür.

Schoeman v.ç.a. (1994), Na_2O miktarının artışıyla indüksiyon zamanının kısaldığını saptamamıştır. Bu çalışmada kullanılan sentez bileşimlerinde, Na_2O molar oranının % 20 azaltılmasının indüksiyon zamanını uzattığı gözlenmiş, ancak molar oranı % 50'ye kadar arttırılmış Na_2O bileşimlerine ait sentez çözeltilerinde indüksiyon zamanının değişmediği gözlenmiştir.

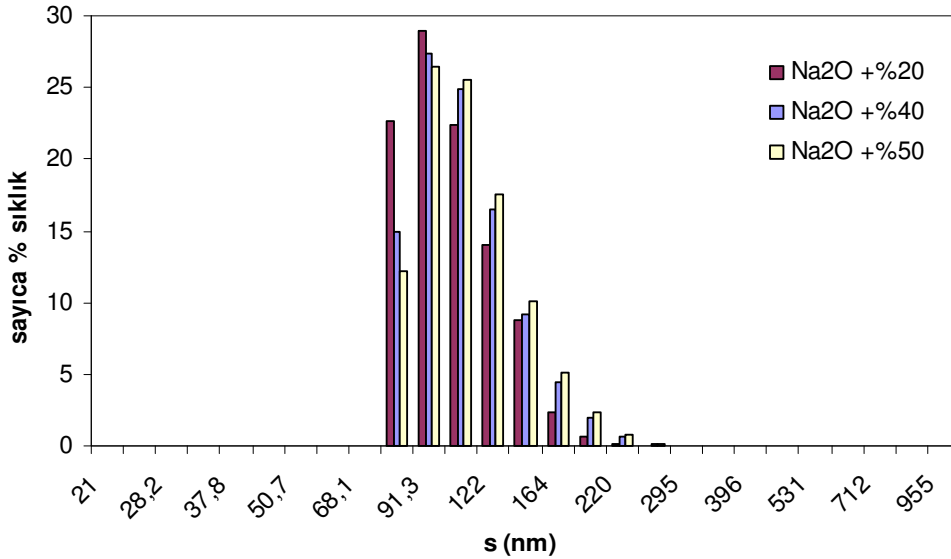
Na_2O 'in molar oranı % 20 azaltıldığında, ilk 1 saat boyunca kristal büyümesi gözlenmemiş, ancak 1. saatten sonra 3. saate kadar kristaller doğrusal şekilde oldukça hızlı büyümüştür. 7. saate kadar büyümesi yavaşlayan kristallerin, 7 -12 saatler arasında 165 nm civarında sabit kaldığı görülmüştür. Na_2O 'in molar oranı (Referans bileşime göre) azaltıldığında, ortalama tanecik boyutunun büyüdüğü görülmüştür. Na_2O 'in molar oranını azaltmanın etkisi, Şekil 4.9' da tanecik boyutu dağılımlarında belirgin bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.9: Na₂O'in Referans bileşime göre etkisi tanecik dağılım grafiği

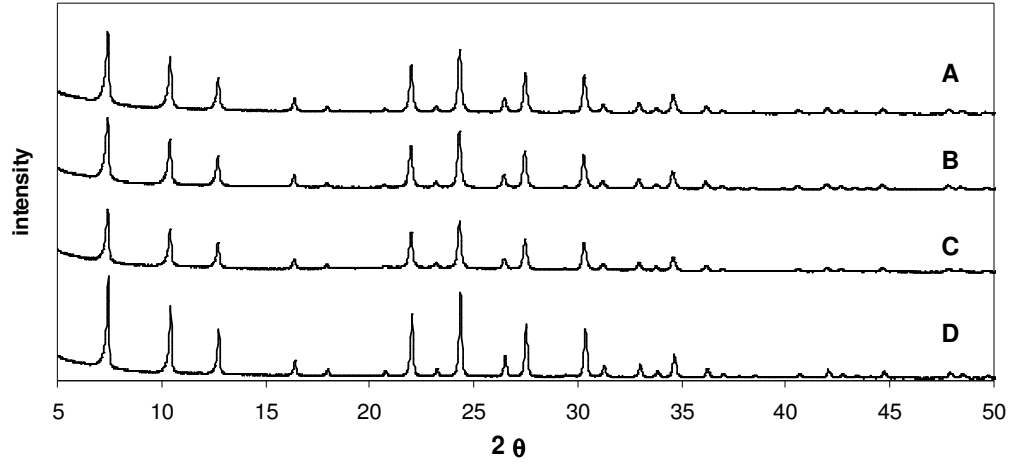
Na₂O'in molar oranının %20, %40 ve %50 artırıldığında, ortalama tanecik boyutunun sırasıyla 95 nm, 105 nm, 110 nm olduğu ve Referans bileşime göre, ortalama tanecik boyutunun küçüldüğü görülmüştür. Sathupunya v.ç.a. (2003) gerçekleştirdikleri çalışmada da Na₂O molar oranının artmasına bağlı olarak tanecik boyutunun küçüldüğünü saptamıştır.

Bu yönüyle bulgular, Sathupunya v.ç.a. (2003) saptamalarıyla örtüşüyorsa da; Na₂O'in molar oranı % 20 den % 50'ye artırıldığında tanecik boyutunda belirgin bir değişiklik olmamıştır. Şekil 4.10' da görüleceği gibi, taneciklerin boyut dağılımında sayıca % sıklığının değiştiği görülmüştür.



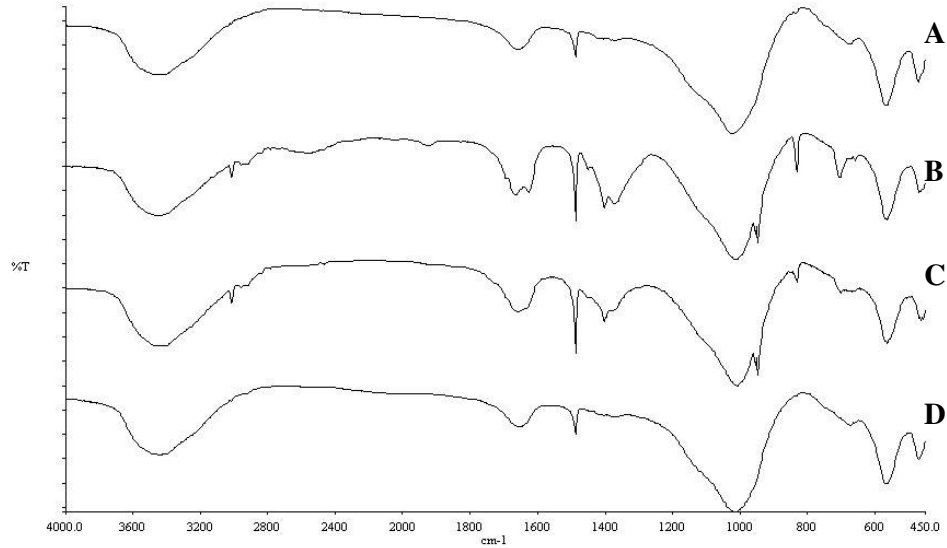
Şekil 4.10: Na₂O bileşenin A) % 20, B) % 40, C) % 50 artırıldığı durumlardaki tanecik boyutu dağılımı

XRD analizleri molar oranı -% 20 ile + % 50 arasında değişen Na_2O mol oranının, bu bileşimde verilen aralıklarda elde edilen zeolit fazının değişmediği göstermektedir. XRD desenlerine bakıldığında, Na_2O 'in Referans bileşime göre % 20 azaltılan numunenin pik şiddeti, Na_2O oranı arttırılmış numunelerin pik şiddetinden daha yüksek olduğu söylenebilir. Fakat bu, kristalinitede belirgin bir değişikliğin göstergesi değildir.



Şekil 4.11: Molar oranı; A) +%50 Na_2O , B) +%40 Na_2O , C) +%20 Na_2O , D) -%20 Na_2O olarak değiştirilmiş bileşimlere ait numunelerin XRD grafikleri.

Na_2O molar oranının Referans bileşime göre azaltıldığı durumda, FTIR analizinde (Şekil 4.12 A), herhangi bir farklılık gözlenmemiştir.



Şekil 4.12: Na_2O molar oranlarının A) -%20, B) +%20, C) +%40, D) +%50 değiştirildiği numunelerin FTIR analizi.

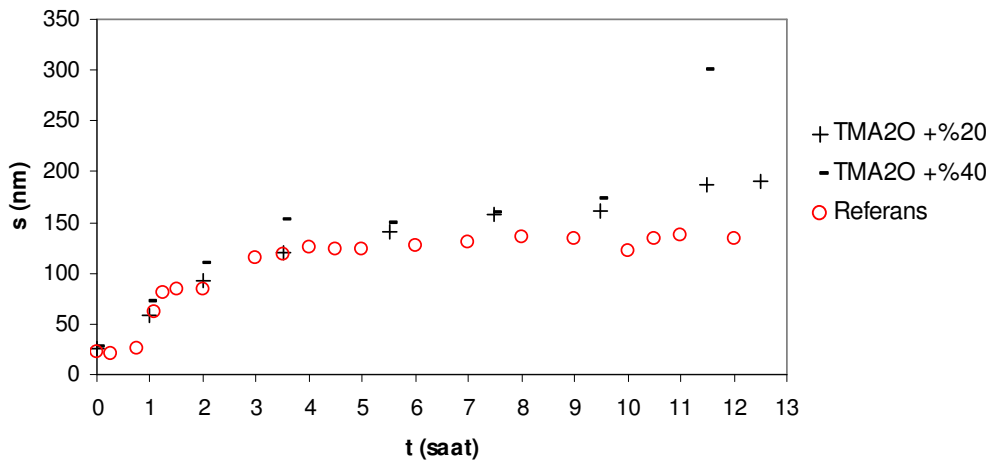
Ancak, Na_2O molar oranının % 20 arttırıldığı durumda (Şekil 4.12 B) 750-870 cm^{-1} , 950 cm^{-1} ve 1400 cm^{-1} dalga boylarında pik oluştuğu; Na_2O % 40 arttırıldığında (Şekil 4.12 C), % 20 arttırılmasıyla ortaya çıkan piklerin küçüldüğü, % 50 arttırılması durumunda (Şekil 4.12 D) ise ortaya çıkan bu piklerin kaybolduğu görülmüştür.

4.3 TMA_2O Molar Oranının Etkisi

Sentez bileşiminde bulunan TMA_2O organik yapı yönlendirici olarak rol almakla birlikte, sentez bileşimindeki yüksek molar oranı nedeniyle, sistemin alkalinitesini en çok etkileyen bileşendir. Sentez sırasında meydana gelen alüminosilikatların çözünmesi, zeolit A kristallerinin yüzeyden büyümesi, kristallenen zeolit A'nın çözülmesi ve yeniden kristallenmesi olaylarında alkalitenin oldukça etkili olduğu bilinmektedir (Auberch, 2003).

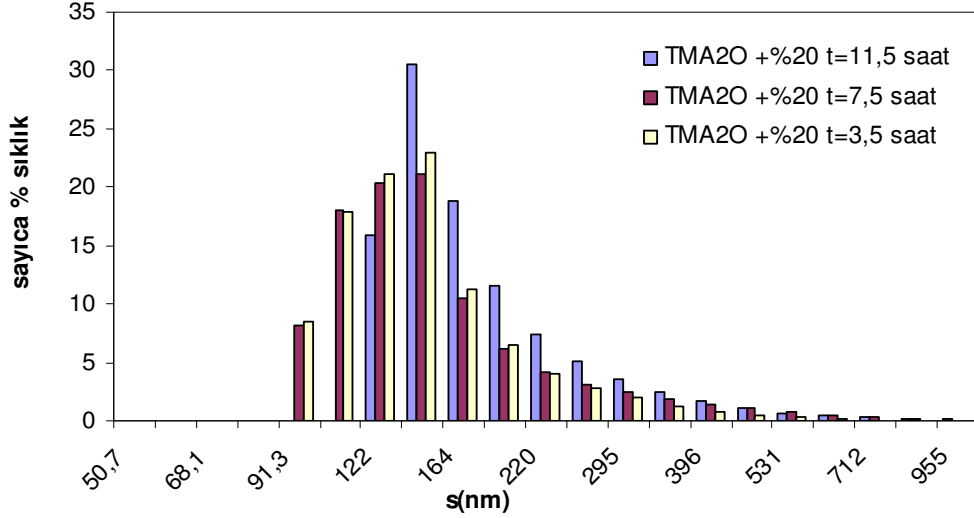
TMA_2O molar oranının artışına bağlı olarak ortam alkalinitesinin artışı, zeolit A kristallerinin oluşum ve çözünme hızını arttırması beklenir. Bunun yanı sıra TMA_2O molar oranının artışı, organik yapı yönlendirici artışı etkisinden dolayı kristal boyutunu küçülten önemli bir etkidir (Auberch, 2003).

TMA_2O oranının artışına bağlı olarak artan alkalinite, kristallenmiş olan zeolit A'nın büyüme eğrisi, Şekil 4.13'de görülmektedir. Büyüme eğrisinden, TMA_2O molar oranının artmasıyla ortalama tanecik boyutunun, Referans bileşime ait sentez çözeltisine göre arttığı görülmektedir. Bu durum, çözünürlüğü artan zeolit kristallerinin yeniden kristallenmeleri sırasında aglomere olduklarını akla getirmektedir.



Şekil 4.13: TMA_2O 'nun %20 ve %40 arttırıldığı numunelerin büyüme eğrisi.

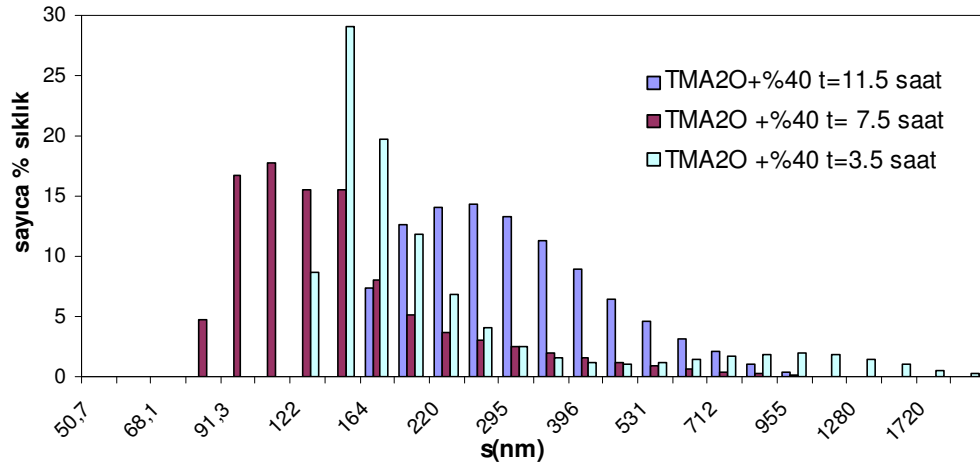
Şekil 4.14'de, TMA₂O'nun molar oranı %20 arttırıldığı durumdaki tanecik dağılımı görülmektedir. Bu grafiğe bakıldığında büyümenin henüz durmadığı, kristal büyümesinin devam ettiğini söylemek mümkündür. Ancak, diğer yandan sentezin ilerlemiş saatlerinde oluşan; değişen tanecik dağılımı, aglomerasyon şüphesini akla getirmektedir. 3.5 ve 7.5 saat çözeltilerinden alınan örneklerin tanecik dağılımı birbirine oldukça yakın iken; 11.5 saat sonunda alınan örneğin tanecik dağılımının sağa doğru ötelendiği görülmektedir.



Şekil 4.14: TMA₂O molar katsayısının %20 arttırıldığı numunenin tanecik dağılım grafiği.

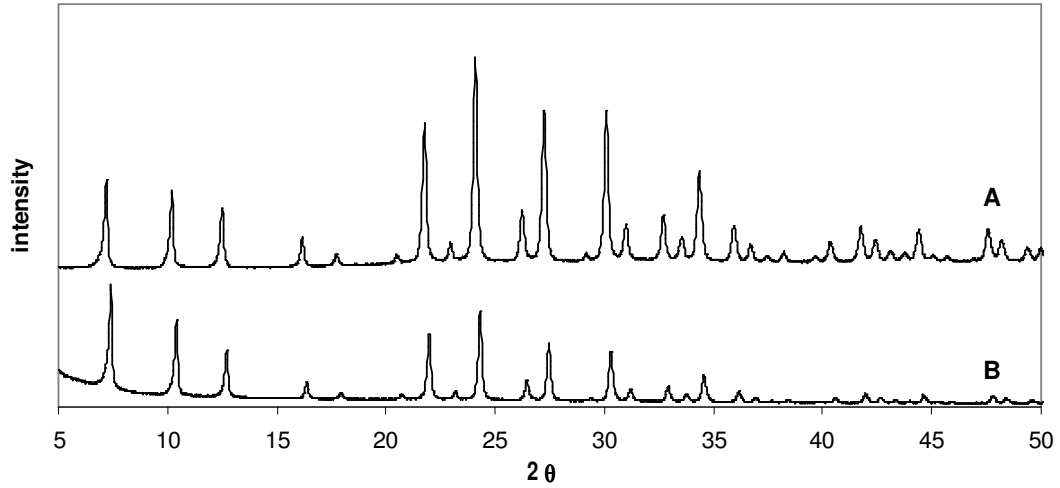
TMA₂O molar oranının %40 arttırıldığı durumda ise, yukarıda bahsedildiği gibi yine aglomerasyon düşüncesi akla gelmektedir. TMA₂O molar oranının % 40 arttırıldığında, ilerleyen zamanla birlikte taneciklerin büyümesi ve boyut dağılımının (Şekil 4.15) oldukça geniş bir aralıkta olması bu düşüncayı desteklemektedir.

Schoeman v.ç.a. (1995), DLS ile yaptıkları ölçümlerde 1 mikron boyutuna ulaşan zeolit A kristallerinin, SEM ile görüntülerinde, 1 mikron boyutunda tek bir kristal değil, aglomere olmuş 200 nm boyutlu kristallerden meydana geldiğini saptamışlardır. Şekil 4.15'de görülen tanecik boyut dağılımı genişlemesinin, aglomerasyon olarak açıklanmasını Schoeman v.ç.a.'nın (1995) bulguları desteklemektedir.



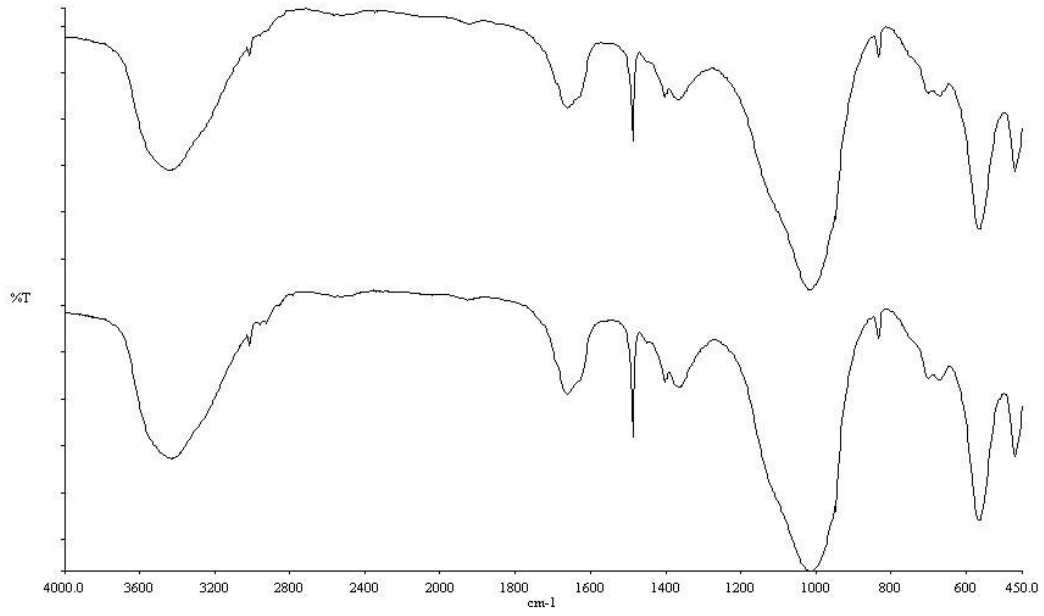
Şekil 4.15: TMA₂O molar katsayısının %20 arttırıldığı numunenin tanecik dağılım grafiği.

TMA₂O molar oranının % 20 ve % 40 arttığı deneylerde, zeolit A fazı dışında başka bir faz görülmemiş (Şekil 4.16), TMA₂O 'nun % 40 arttırıldığı numunenin XRD pik şiddeti % 20 arttırılan numuneye göre daha güçlü olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.16: TMA₂O'nun molar oranının A)%40, B)%20 arttırıldığı XRD grafikleri.

TMA₂O'nun artan molar oranlarının incelendiği numunelerin FTIR analizleri (Şekil 4.17) birbirine yakın sonuçlar vermiştir. Zeolit A'ya ait D4R piki 500-650 cm⁻¹ aralığında oldukça belirgin olup, 750-870 cm⁻¹ dalga boylu aralığındaki simetrik gerilme piklerinin oluştuğu saptanmıştır.



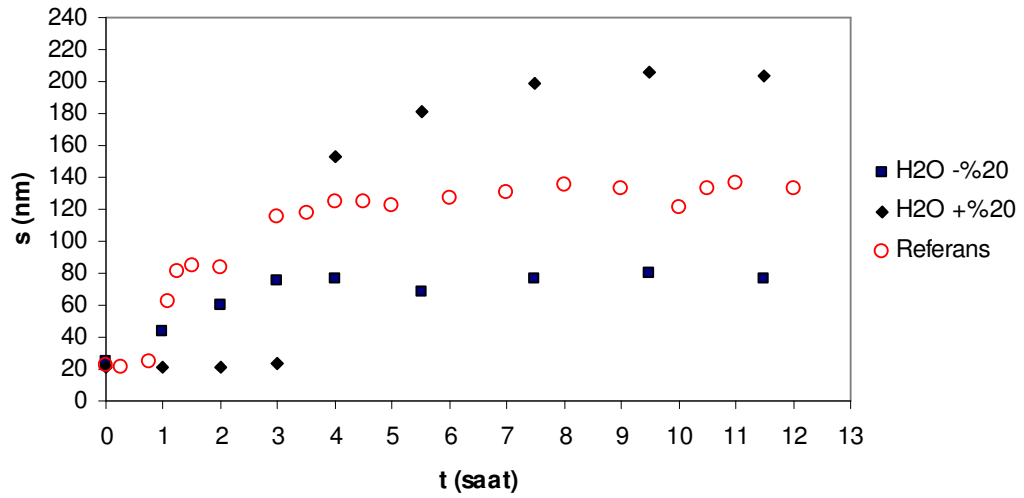
Şekil 4.17: TMA₂O'nun molar bileşiminin A) %20, B)%40 arttırıldığı numunelerin FTIR analizi.

4.4 H₂O Molar Oranının Etkisi

H₂O, sentez bileşiminde en yüksek molar orana sahip bileşendir. Bu yüzden mol oranı % 20 azaltıldığında ya da arttırıldığında, meydana gelecek etkinin oldukça güçlü olacağı açıktır.

Sentez bileşimlerindeki su miktarı aynı zamanda ortamdaki mevcut alüminosilikat yapılarının konsantrasyonunu da belirlemektedir. Daha önce anlatıldığı gibi, ortamdaki ilkyapıların konsantrasyonun düşmesi ile büyüme hızının düşmesi beklenir (Auerbach, 2003). Kristal büyümesinin hızı düştüğünde ise ortamdaki mevcut ilkyapıların daha çok çekirdeklenme için kullanılacağı düşünülmektedir.

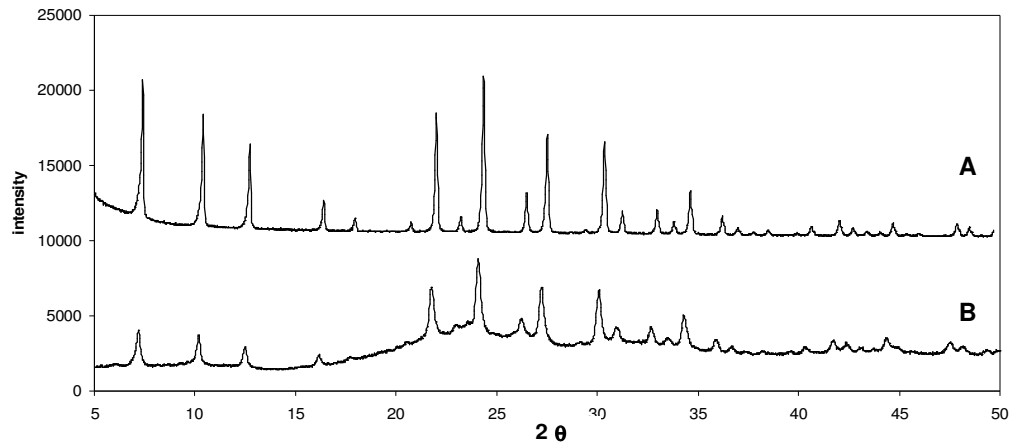
Bu çalışmada sentez bileşiminde H₂O'nun molar oranı % 20 azaltıldığında, ilk 3 saat kristal büyüme hızının sabit olduğu ve sonrasında ortalama tanecik boyutunun sabit kaldığı gözlenmiştir. Ortalama tanecik boyutunun, Referans bileşime ait sentez çözeltisinin taneik büyüme eğrisine göre oldukça altında olduğu ve büyüme eğrisinin, t=0 anında itibaren doğrusal büyüyerek, 3 saatten sonra ortalama tanecik boyunun sabitlendiği görülmüştür.



Şekil 4.18: H₂O molar oranının %20 azaltıldığı ve arttırıldığı kristal büyüme eğrisi

H₂O'nun molar oranı % 20 arttırıldığında ise ortalama tanecik boyutu Referans bileşimine göre artmıştır. İlk 3 saat boyunca kristal büyümesi gözlenmemiş, 3 saatten sonra zeolit A kristallerinin büyümesi 8 saate kadar hızla devam ettiği, 8 saatten sonra ise büyümenin yavaşladığı gözlemlenmiştir.

H₂O'nun molar oranı % 20 arttırıldığında, kristalin zeolit A fazı elde edilmiştir. H₂O'nun molar oranı %20 azaltıldığında ise, zeolit A kristallerinin yanısıra amorf yapıların ortamda olduğu görülmüştür (Şekil 4.19).

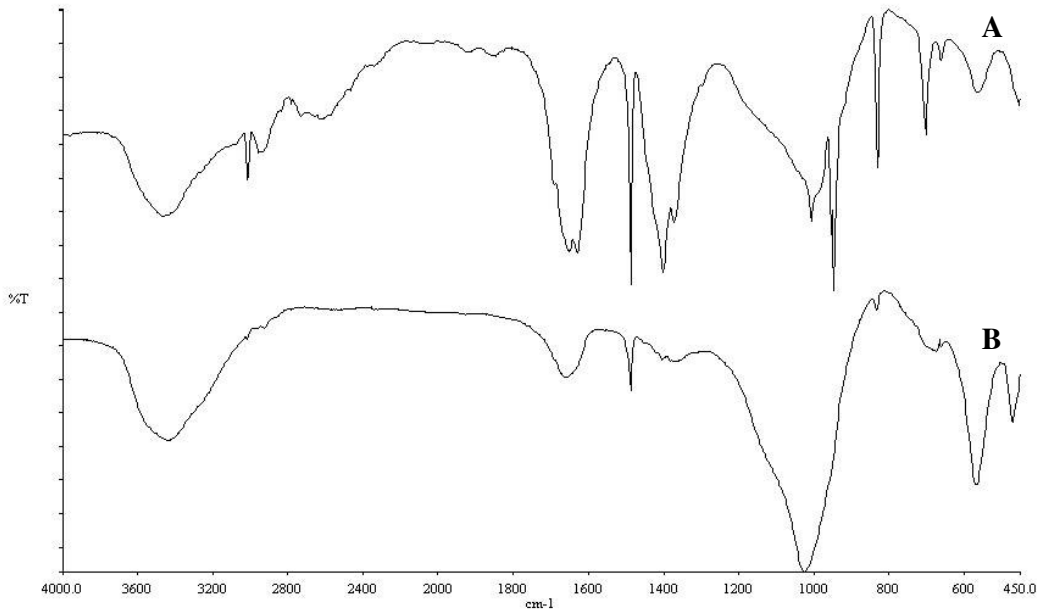


Şekil 4.19: H₂O molar oranı A)%20 arttırıldığında, B) %20 azaltıldığında elde edilen XRD grafikleri.

H₂O miktarının azaltılmasıyla birlikte elde edilen kristallerin boyutu oldukça küçülmüş ancak zeolit taneciklerinin amorf yapıda olduğu saptanmıştır. FTIR analizi sonucu, XRD analizinin sonucuyla paralellik göstermektedir. Zeolit A fazının 550 cm⁻¹ dalga boyundaki piki, Şekil 4.20 A 'da görüleceği gibi yeterince belirgin

değildir. 550 cm^{-1} dalga boyundaki pikin zeolit A kristal oluşumunun oldukça erken safhalarından itibaren saptanabileceği göz önüne alındığında (Fan v.ç.a., 2007), 12 saat sonrasında alınan örnekte bu pikin gelişmemiş olması; katıda zeolit A oluşumlarının çok sayıda olmadığını göstermektedir. Zeolit A kristallerinin elde edildiği Referans bileşiminin kullanılarak sentezlenen ürünlerin FTIR analizinden farklı olarak; 3000 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 950 cm^{-1} , $870\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki piklerin oldukça şiddetli olduğu görülmüştür.

H₂O'nun artırıldığı bileşimde boyut büyümüş, XRD desenine bakılarak yapının amorf yapı içermediği sonucuna varılmıştır. Elde edilen örneklerde zeolit A'nın bilinen piklerinin açıkça belirgin olduğu görülmektedir. H₂O molar oranının artırıldığı bileşime ait örneğin yalnızca zeolit A fazı içerdiği, D4R yapısına ait olan 550 cm^{-1} dalga boyundaki pik ile $1250\text{-}920\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığındaki, O-T-O yapısına ait asimetrik gerilme pikinin geliştiği gözlenmiştir



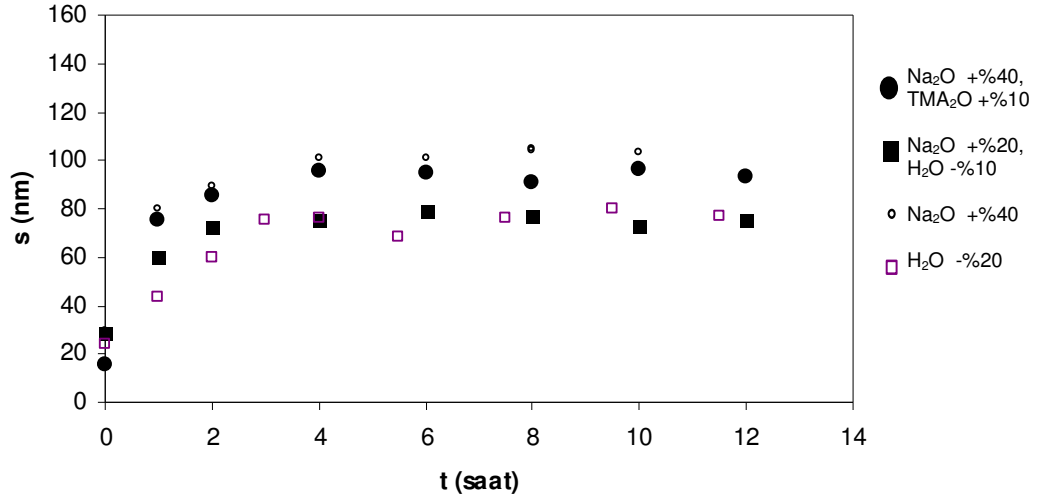
Şekil 4.20: H₂O molar oranı A) %20 azaltıldığında, B) %20 artırıldığında elde edilen FTIR analizi.

4.5 Na₂O, H₂O, TMA₂O Etkisi

Referans bileşiminde Na₂O, TMA₂O ve H₂O'nun etkileri anlaşıldıktan sonra bir dizi deney daha yapılarak, iyileştirmenin mümkün olup olmadığı incelenmiştir.

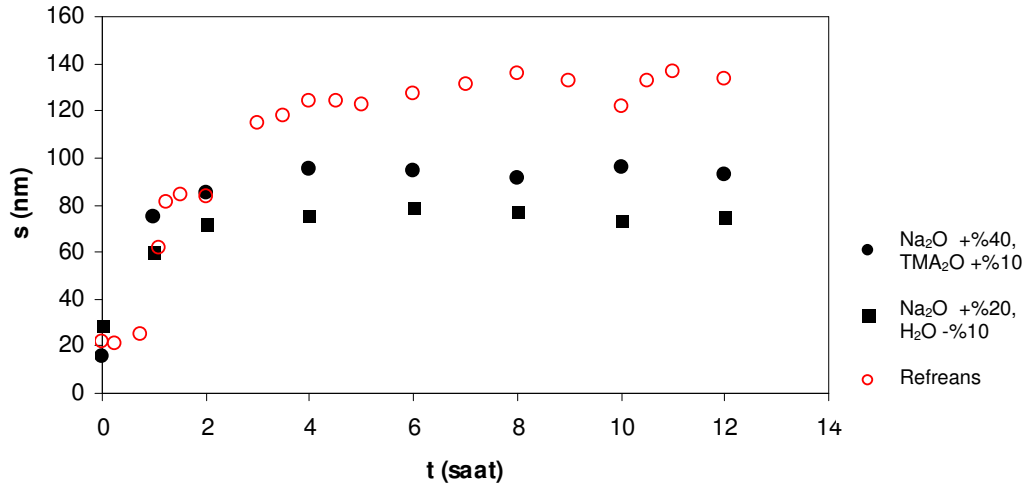
Şekil 4.21'de Na₂O'nun %40 ve TMA₂O'nun %10 artırıldığı bileşimin büyüme eğrisi, Na₂O'nun % 40 artırıldığı bileşimin büyüme eğrisiyle (Şekil 4.8); Na₂O'nun %20

arttırıldığı ve H₂O'nun %10 azaltıldığı bileşimin büyüme eğrisinin ise H₂O'nun %20 azaltıldığı eğriyle (Şekil 4.18) örtüştüğü gösterilmektedir.



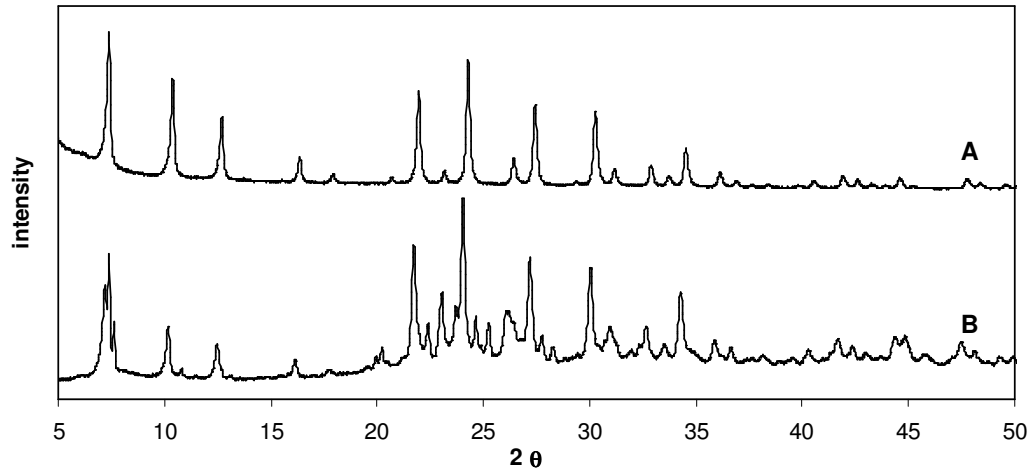
Şekil 4.21: Oksitlerin karma etkisinin incelendiği büyüme eğrisi ile, Na₂O ve H₂O etkilerinin incelendiği büyüme eğrilerinin örtüşmesi.

Oksitlerin karma etkilerinin gözlemlendiği bu bileşimde, Şekil 4.22'de görüleceği gibi ortalama tanecik boyutunun Referans bileşiminden küçük olduğu; her iki deneme bileşiminde, ilk 4 saate kadar kristal büyümesinin devam ettiği, daha sonra sabitlendiği görülmüştür. Önceki deneylerde Na₂O miktarının artmasıyla boyutun küçüldüğü görülmüş; TMA₂O'nun miktarının artmasıyla boyutun büyümeye devam ettiği ve/veya yüksek alkaliniteden dolayı aglomerasyon olduğu düşünülmüştür. Na₂O'nun %40, ve TMA₂O'nun %10 oranında aynı anda artırılmasıyla, ortalama tanecik boyutunun 95 nm civarında olduğu civarında gözlenmiştir.



Şekil 4.22: Karma oksit bileşenlerinin incelendiği tanecik büyümesi eğrisi

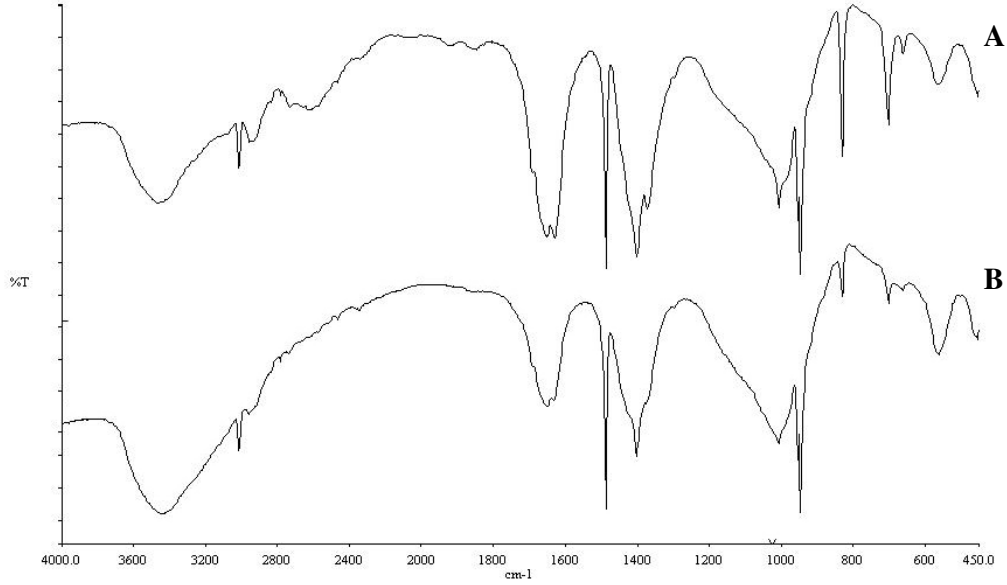
Şekil 4.23 A'da XRD analizinde görüleceği gibi; Na_2O 'nun %40 ve TMA_2O 'nun %10 arttırıldığı numune zeolit A fazında ve oldukça kristalin yapıda olduğu anlaşılmıştır. Tek başına H_2O 'nun azaltıldığında boyutun küçüldüğü ancak elde edilen yapının amorf zeolit A olduğu ve XRD analizinde farklı faza ait olduğu düşünülen bazı piklerin görüldüğü söylenmişti. Na_2O 'nun %20 arttırılıp aynı zamanda H_2O 'nun %10 azaltıldığı bileşimin kristal boyutunun, H_2O 'nun tek başına %20 azaltılmasıyla ulaşılan kristal boyutunda olduğu, ancak Şekil 4.23 B'de görüleceği gibi, XRD analizinde bu yapının zeolit A ile birlikte başka bir faz ve amorf yapı içerdiği görülmüştür.



Şekil 4.23: Karma oksitlerin XRD analizleri; molar oranları, A) Na_2O 'nun %40 ve TMA_2O 'nun %10 arttırıldığı numune B) Na_2O 'nun %20 arttırılıp, H_2O 'nun %10 azaltıldığı numune

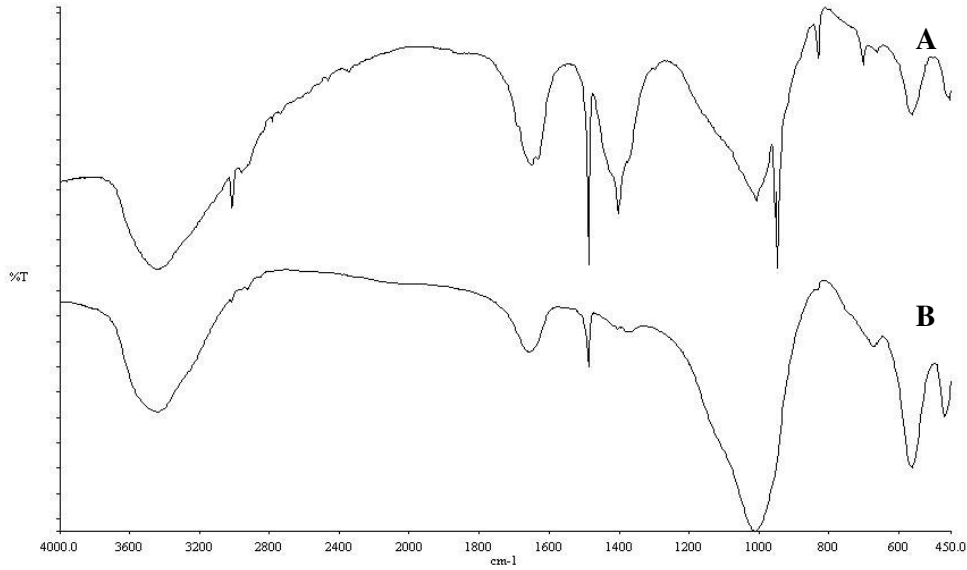
H_2O miktarının azaltılmasının tanecik boyutunun küçültülmesinde oldukça etkili olduğu, ancak bununla birlikte faz değişiminin söz konusu olduğu anlaşılmıştır. Zira Şekil 4.24 B' de gösterilmiş olan Na_2O ve H_2O 'nun aynı anda değiştirildiği bileşimin FTIR analizinde görülen piklerin, Şekil 4.24 A' da tek başına H_2O molar oranının değiştirildiği FTIR analizinde görülen pikler ile benzerlikler gösterdiği; ancak 1600cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 850 cm^{-1} ve 700 cm^{-1} dalga boyu civarındaki piklerin şiddetinin nispeten düşük şiddette olduğu; özellikle $750\text{-}870\text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki simetrik gerilme piklerinin kaybolmaya başladığı görülmüştür.

Na_2O ve TMA_2O 'nun molar oranının aynı anda değiştirildiği bileşim ile sadece Na_2O 'nun molar oranının değiştirildiği bileşimin FTIR analizi Şekil 4.25' de sunulmuştur. Na_2O ile birlikte TMA_2O 'nun molar bileşiminin değiştirilmesiyle elde edilen bileşimin kristalin yapıda olduğu XRD sonuçlarına bakılarak söylenmiştir.



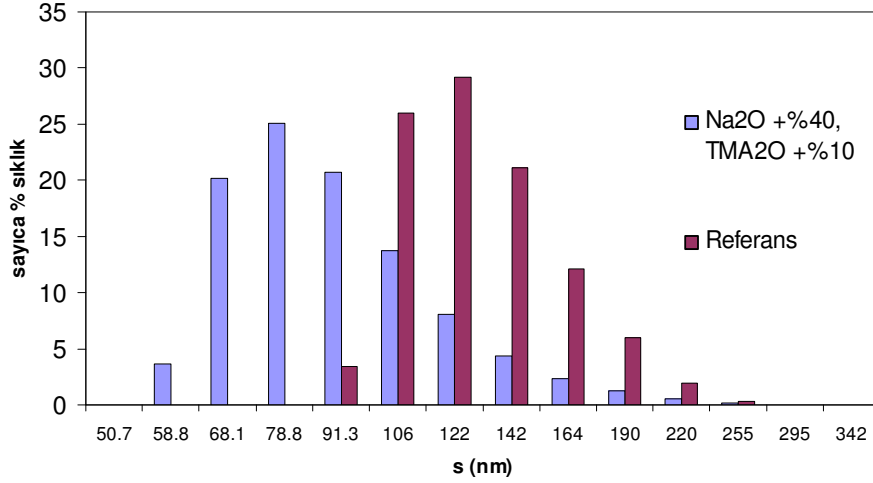
Şekil 4.24: Molar oranı A) %20 azaltılan H_2O bileşimi, B) Na_2O 'nun %20 artırılıp, H_2O 'nun %10 azaltıldığı bileşimin FTIR analizi.

FTIR analiz sonuçları da aynı paralellikte olup, Na_2O 'nun molar oranının %40 arttırıldığı bileşimde, TMA_2O 'nun %10 arttırılmasıyla zeolit A fazına ait D4R yapısının 550 cm^{-1} dalga boyundaki piki ile 1000 cm^{-1} dalga boyundaki pikin oldukça geliştiği, bunların dışındaki piklerin küçülerek kaybolduğu anlaşılmıştır. Şekil 4.25 B'de gözlenen FTIR analizinin, Referans bileşimin FTIR analiziyle benzer olduğu, bundan dolayı yüksek kristaliniteye sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 4.25: Molar oranı A) Na_2O %40 arttırılan bileşimin, B) Na_2O 'nun %40 arttırılıp TMA_2O molar oranı %10 arttırılan bileşimin FTIR analizi.

Na₂O'nun %40 arttırılıp TMA₂O molar oranı %10 arttırılan bileşimin, Referans bileşime göre boyut dağılımında meydana getirdiği ve istenilen şekilde olan değişim, PSD grafiğinde (Şekil 4.26) açıkça görülmektedir.



Şekil 4.26: Deneyler sonucunda iyileştirme yapılmış bileşim ve Referans bileşimin tanecik boyut dağılımı

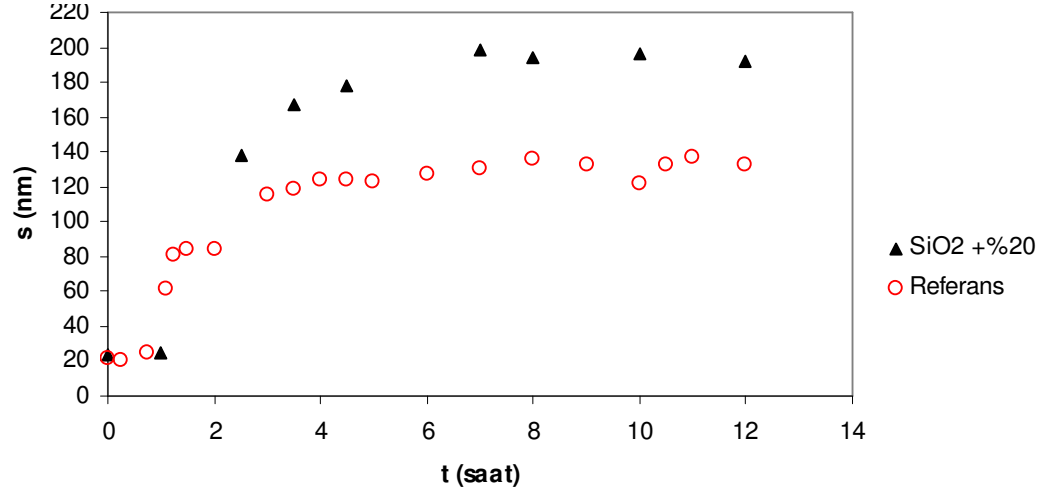
Referans bileşime göre, bileşenlerin molar oranları değiştirilerek yapılan deneylerde; molar oranı Na₂O'nin %40, TMA₂O'nun %10 arttırıldığı bileşimin, XRD ve FTIR analizlerine bakılarak, taneciklerin ortalama boyutunun 100 nm'den küçük, kristalin zeolit A fazı veren en uygun bileşim olduğu görülmüştür. Bu bileşimde, zeolit kristallerin sayıca yaklaşık %70'inin 60-100 nm arasında olduğu, %25'inin 100-150 nm arasında olduğu, %5'nin ise 150-250 nm arasında olduğu görülmüştür. Bu bileşimin, sadece Na₂O'nun % 40 arttırıldığı bileşimden farkı, FTIR analizinde, amorf yapıya ait olduğu düşünülen piklerin ortadan kalkmış olması ve daha küçük ortalama tanecik boyutuna sahip olmasıdır.

4.6 SiO₂ Molar Oranının Etkisi

Nano boyutlu zeolit A sentezinde SiO₂ miktarının etkilerinin incelenmesinde, SiO₂ katsayısının %20 azaltılıp artırılmıştır. SiO₂ molar oranının %20 azaltıldığı durumda, deneysel çalışmada anlatılan A çözeltisi ile B çözeltisinin karıştırılmasıyla elde edilen çözelti berrak olmadığından ve bir takım çökmeler olduğundan bu bileşim ile deney yapılamamıştır.

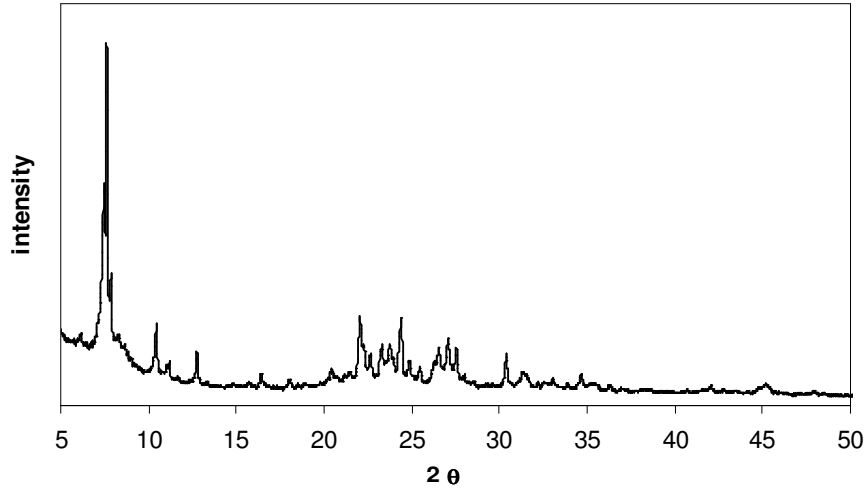
SiO₂ molar oranının %20 arttırıldığı bileşimin tanecik boyu büyüme eğrisi Şekil 4.27' de verilmiştir. İlk iki saat kristal büyümesinin gerçekleşmediği, ikinci saatten 6. saate kadar büyümesi devam eden kristallerin, 6. saatten sonra kristallerin boyutunun

değişmediği anlaşılmıştır. Ortalama tanecik boyutunun Referans bileşime göre oldukça yüksek olduğu görülmüştür.

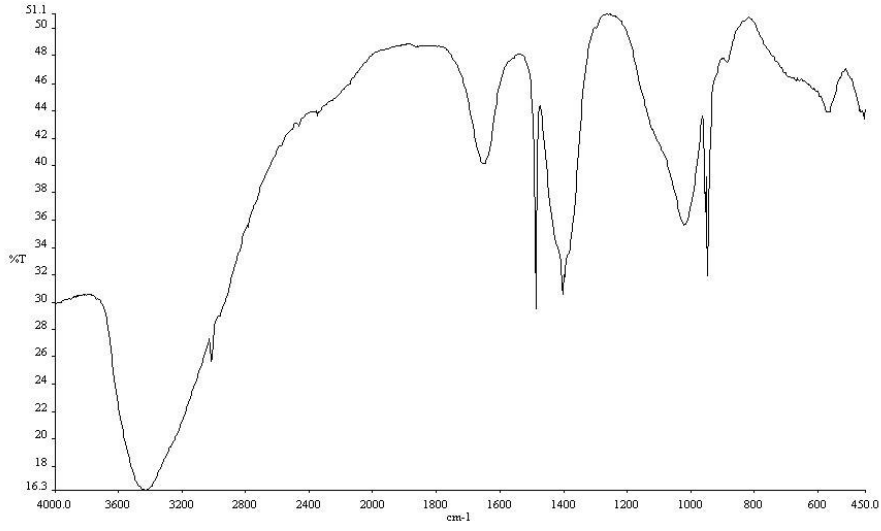


Şekil 4.27: Molar oranı %20 arttırılan SiO₂ bileşiminin tanecik boyutu büyüme eğrisi

XRD analizinin Şekil 4.28’ de sunulduğu grafikte zeolit A fazına ait karakteristik pikler ile birlikte farklı pikler görülmüş, faz dönüşümünün meydana geldiği ve bu bileşimin amorf yapıda olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.28: XRD analizinde SiO₂ molar oranı arttırılmış bileşimin XRD analizi.



Şekil 4.29: Molar oranı %20 arttırılmış SiO₂ bileşiminin FTIR analizi.

Faz dönüşümünün olduğu bu bileşimde, zeolit A fazının karakteristik piklerinden 550 cm⁻¹ pikinin ve T-O-T bağının asimetrik titreşimini belirleyen 950-1250 cm⁻¹ dalga boyu aralığındaki pikin mevcut olduğu ancak şiddetinin düşük olduğu, 1400 cm⁻¹ pikinin ise oldukça şiddetli olduğu görülmektedir.

5. VARGILAR ve ÖNERİLER

Nano boyutlu zeolit A sentezinin gerçekleştirildiği bu çalışmada, başlangıç bileşimine ait sentez çözeltileri ve başlangıç bileşiminin molar oranları değiştirilerek elde edilen sentez çözeltileri 7 gün statik yaşlandırma sonrası 373K sentez sıcaklığında incelenmiştir. Deneysel çalışmaların sonucu olarak aşağıdaki vargılara ulaşılmıştır.

- Yaşlandırma işleminin statik veya çalkalamalı yapılmasının, zeolit kristalinitesini ve oluşum sürecini etkilediği görülmüştür.
- Referans bileşime ait sentez sonucunda 140 nm ortalama tanecik boyutuna sahip zeolit A kristalleri elde edilmiştir.
- Na_2O molar oranının, zeolit A taneciklerinin boyut dağılımı ve kristalinitesi üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Referans bileşime göre Na_2O molar oranı %20 azaltıldığında 165 nm; %20, %40 %50 artırıldığında sırasıyla 95 nm, 105nm, 110 nm ortalama tanecik boyutuna sahip zeolit A kristalleri elde edilmiştir.

Na_2O molar oranı %20, %40 artırıldığında Referans bileşime ait sentez çözeltilisine göre amorf yapıya ait FTIR pikleri saptanmış, %50 artırıldığında tamamen kristalin zeolit A elde edilmiştir.

- Sentez sisteminde organik yapı yönlendirici ve alkalinite kaynağı olan TMA_2O 'nin molar oranının, Referans bileşime göre %20 ve %40 artırılan bileşimlere ait sentezlerde, aglomerasyon sonucu, ortalama tanecik boyutu mikron boyutlarında büyüdüğü görülmüştür.
- Na_2O 'nun %40, TMA_2O 'nun %10 artırıldığında yapının kristalin ve ortalama kristal boyutunun, Referans bileşimden daha küçük, yaklaşık 95 nm olduğu zeolit A elde edilmiştir. Bu durumda elde edilen bulgulara bakılarak, nano kristalin zeolit A sentezinde tanecik boyutu küçültülmesinin, Na_2O miktarındaki artışın eş zamanlı olarak TMA_2O miktarının artışıyla desteklenmesiyle olumlu sonuç verdiği görülmüştür.

- Yapılan çalışmada H_2O molar oranının %20 artmasıyla ortalama tanecik boyutunun büyüdüğü ve indüksiyon süresinin arttığı; H_2O molar oranının %20 azaltıldığı durumda ise, tanecik boyutunun oldukça küçüldüğü görülmüştür. Ancak H_2O molar oranının %20 azaltıldığı durumda yapının amorf olduğu saptanmıştır.
- H_2O molar oranının azaltılmasının amorf yapının oluşumunu ve faz değişimini desteklediği anlaşılmıştır. H_2O molar oranının %10 azaltılıp, Na_2O molar oranı %20 arttırıldığında ise faz değişimi meydana gelmiş, amorf yapının mevcut olduğu, zeolit A karakteristik pikleriyle birlikte başka bir faza ait piklerin varlığı saptanmıştır.
- SiO_2 molar oranının %20 azaltılması berrak çözelti oluşturmamış, bu yüzden ilgili deney yapılamamıştır. SiO_2 molar oran %20 arttırıldığı durumda, ortalama tanecik boyutu artmış ve faz değişimi görülmüş, elde edilen yapının amorf olduğu saptanmıştır.
- Yapılan deneysel çalışmaların sentez sıcaklığı 373 K olarak sabit tutulmuştur. Sıcaklık ile kristalizasyon hızı arasında doğru orantılı bir ilişki olmakla birlikte çekirdeklenme hızı dolaylı olarak bu ilişkiden etkilenmektedir. Öyle ki, sıcaklığın düşmesiyle birlikte, kristalizasyon hızının düşeceği bununla birlikte, oluşacak çekirdek sayısının önceki duruma göre daha çok olacağı açıktır. Referans bileşime göre boyut küçülmesinin sağlandığı bileşimlerin sentezi, daha düşük sıcaklıklarda tekrar edilirse (353 K, 343 K gibi) kristal boyutunun daha da düşeceği sonucuna varılmıştır.

Valtchev v.ç.a'nın (2003) oda sıcaklığında organik yönlendirici olmadan, uzun dönemli yaptığı sentezler sonucunda 200 nm ortalama boyutlu zeolit A elde ettiği göz önüne alındığında, yapılan bu çalışmada en iyi bulguyu veren bileşimden başlayarak oda sıcaklığında ve daha düşük sıcaklıklarda uzun süreli sentezin incelenmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Antonic, T, Subotic B. and Stubicar N.**, 1997. Influence of gel properties on the crystallization of zeolites: Part 1: Influence of alkalinity during gel preparation on the kinetics of nucleation of zeolite A, *Zeolites*, **18**,291–300.
- Auerbach, S.M., Carrano, K.A. and Dutta, P.K.**, 2003. Handbook of Zeolite Science and Technology, Marcel Dekker Inc., New York.
- Beckman-Coulter**, 2007. Lab Resources, <http://www.beckmancoulter.com>.
- Bosnar, S., Bronic, J. and Subotic, B.**, 1999. Porous Materials in Environmentally Friendly Processes, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **125**, 69–76.
- Corbin, D.R., Sacco, A.J. and Zhang, Q.**, 2006. Process for the Production of Nano-Sized Zeolite A, United States Patent, No: US70148337. dated 11.08.2006.
- Dragcevic, Z., Subotic, B. and Bronic, J.**, 1993. Crystal Size and Texture, *Tekstil*, **42**, 267–274.
- Elvers, B., Hawkins, S., Harrer, R. and Pikart-Müller, M.**, 2002. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany.
- Fan, W., Ogura M., Sankar, G. and Okubo, T.**, 2007. In situ Small-Angle and Wide-Angle X-ray Scattering Investigation on Nucleation and Crystal Growth of Nanosized Zeolite A, *Elsevier*, **1**, 86-98.
- Gora, L., Streletsky, K., Thompson, R.W. and Phillips, G.D.J.**, 1997. Study of the crystallization of zeolite NaA by quasi-elastic light-scattering spectroscopy and electron microscopy, *Zeolites*, **19**, 98–106.
- IZA (International Zeolite Association)**, 2007. Database of Zeolite Structures, <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- Kerr, G. T.**, 1966. Synthesis of Molecular sieves, *Journal of Physical Chemistry*, **70**, 1047.
- Mintova, S., Olson, N.H., Valtchev, V. and Bein, T.**, 1999. Mechanism of Zeolite A Nanocrystal Growth from Colloids at Room Temperature. *Science*, **283**, 958-960.
- Mintova, S. And Valtchev, V.** 1993. Molecular sieves: investigation of crystal growth, *Zeolites*, **3**, 136,

Nikolakis V., Kokkoli E., Tirrell M., Tsapatis M., Vlachos D.G. 2000. Zeolite Growth by Addition of Subcolloidal Particles: Modeling and Experimental Validation, *Chemical Materials*, **12**, 845–853.

Persson A.E., Schoeman B.J., Sterte J., Otterstedt J.E. 1995. The synthesis of discrete colloidal particles of TPA-silicalite-1, *Zeolites*, **15**, 611–619.

Singh, P.S., Dowling T.L., Watson, J.N. and White, J.W., 1999. *Physical Chemistry* **1**, 4125–4130.

Rakoczy R.A. and Traa, Y., 2003. Nanocrystalline zeolite A: synthesis, ion exchange and dealumination, *Microporous and Mesoporous Materials*, **60**, 69–78.

Schoeman, B.J., 1994. Synthesis and properties of colloidal zeolite, *Doktora Tezi*, Department of Engineering Chemistry, Chalmers University of Technology, Göteborg.

Schoeman B.J., Sterte, J. and Ottersted, J.E., 1994. The synthesis of discrete colloidal zeolite particles, *Studies in Surface Sciences and Catalysis*, **83**, 49

Schoeman, B.J., Sterte, J. and Ottersted, J.E., 1995. Dynamic light scattering applied to the synthesis of colloidal zeolite, *Journal of Porous Materials*, **1**, 185–198

Sathupunya M., Gulari, E., Wongkasemjit, S. 2003. Na-A (LTA) zeolite synthesis directly from alumatrane and silatrane by sol-gel microwave techniques, *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 1293–1303

Valtchev, V., Tosheva, L. and Bozhilov, N.K., 2005. Synthesis of Zeolite Nanocrystals at Room Temperature, *Langmuir*, **21**, 10724–10729

Valtchev, V. and Bein, T., 2004. Synthesis and Stabilisation of Nanoscale Zeolite Particles, *United States Patent*, No :US20040047803 dated 18.02.2004

Twomey, T., McKay M., Kuipers, H. and Thompson, R.W., 1994. In situ observation of silicalite nucleation and growth: a light-scattering study, *Zeolites*, **14**, 162–168.

Zhdanov, S.P. and Gould, R.F., 1971. Molecular Sieve Zeolites—I. Advances in Chemistry Series No. 101 Washington, DC: American Chemical Society, 20–26.

Zhu, G., Qui S., Yu, J. and Sakamoto, Y., 1998. Synthesis and Characterization of High-Quality Zeolite LTA and FAU Single Nanocrystals, *Chemical Materials*, **10**, 1483–1486.

ÖZGEÇMİŞ

1999 yılında Adile Mermerci Anadolu Lisesinden mezun olan A. Burak İlgün, aynı yıl İ.T.Ü Kimya Mühendisliği bölümüne girmiş, 2004 yılında mezuniyetini takiben aynı bölümde yüksek lisans çalışmasına başlamıştır.