

A, X, Beta ve ZSM-5 Zeolitlerinin Sentezi ve Yüzey Asitliklerinin Belirlenmesi

Özge Kanık

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Mayıs 2019

Synthesis and Determination of Surface Acidity of A, X, Beta and ZSM-5 Zeolites

Özge Kanık

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

May 2019

A, X, Beta ve ZSM-5 Zeolitlerinin Sentezi ve Yüzey Asitliklerinin Belirlenmesi

Özge Kanık

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Ceyda Bilgiç

Bu tez ESOGÜ BAP tarafından '2018-2029' no'lu proje çerçevesinde desteklenmiştir.

Mayıs 2019

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Özge Kanık'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “A, X, Beta ve ZSM-5 Zeolitlerinin Sentezi ve Yüzey Asitliklerinin Belirlenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Ceyda Bilgiç

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Ceyda Bilgiç

Üye : Doç. Dr. İlker Kıpçak

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Yunus Emre şimşek

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŐAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç Dr. Ceyda Bilgiç danışmanlığında hazırlamış olduğum “A, X, Beta ve ZSM-5 Zeolitlerinin Sentezi ve Yüzey Asitliklerinin Belirlenmesi” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 31/05/2019

Özge Kanık

İmza

ÖZET

Zeolitler kurutma, yoğuşma, adsorpsiyon, ayırma gibi kimyasal işlemlerin yer aldığı endüstriyel uygulamalarda, adsorban, iyon değiştirici ve katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu sebeple zeolit yüzeyinin asitlik özelliğinin belirlenmesi metodları ve bu metodların uygulanabilirlik ve güvenilirliği birçok araştırmacı tarafından incelenmiş ve yorumlanmıştır.

Katı yüzeylerin asitlik-bazlıklarını tanımlamak için Bronsted ve Lewis asit-baz tanımları kullanılmaktadır. Katı yüzey asit-baz miktarı, susuz aprotik çözücü ortamında görünen renk (Hammett) indikatörü, kalorimetrik, spektroskopik ve adsorpsiyon-desorpsiyon gibi yöntemler ile belirlenmektedir. Diğer fizikokimyasal yöntemlerden en çok kullanılanları ise; asidik ve bazik özelliklerdeki çözücü moleküllerinin adsorpsiyonunun spektroskopik ölçümlerle (IR) belirlendiği yöntem, X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), sıcaklık programlı desorpsiyon (TPD) yöntemi ve çözücü gazların adsorpsiyonuna dayanan kalorimetrik yöntem ya da ters gaz kromatografisi (TGK) yöntemi olarak sayılabilir.

Bu çalışmada; dört ayrı zeolit (Zeolit X, Zeolit A, Zeolit β ve ZSM-5) türü hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak sentezlendi. Sentezlenen zeolitlerin yüzey asitlikleri TGK yöntemi kullanılarak incelendi. Ayrıca elde edilen zeolitlerin bileşimini, şeklini ve morfolojisini belirlemek için birçok geleneksel teknik kullanılmıştır. Bu teknikler; X-ışını Floresans spektroskopisi (XRF), X-ışını Kırınım Dağılımı (XRD) yöntemi ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yöntemleridir.

Anahtar kelimeler: Zeolit A, Zeolit X, Zeolit Beta, Zeolit ZSM-5, TGK

SUMMARY

Zeolites are used as adsorbent, ion exchanger and catalyst in industrial applications where chemical processes such as drying, condensation, adsorption and separation are involved. Therefore, the methods of determining the acidity properties of zeolite surface and the applicability and reliability of these methods have been examined and interpreted by many researchers.

Bronsted and Lewis acid-base definitions are used to identify the acidity-bases of solid surfaces. The amount of solid surface acid-base is determined by the color (Hammett) indicator visible in the anhydrous aprotic solvent medium, such as calorimetric, spectroscopic and adsorption-desorption. Other physicochemical methods are the most used; The method in which the adsorption of the solvent molecules with acidic and basic properties is determined by spectroscopic measurements (IR) can be counted as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the temperature programmed desorption (TPD) method and the calorimetric method based on the adsorption of the solvent gases or the inverse gas chromatography (TGK) method.

In this study; three different zeolites (Zeolite X, ZeoliteA, Zeolite β and ZSM-5) were synthesized using the hydrothermal synthesis method. Surface acidity of synthesized zeolites was investigated by using the TGK method. In addition, many conventional techniques will be used to determine the composition, form and morphology of the obtained zeolites. These techniques; X-Ray Fluorescence spectroscopy (XRF), X-ray diffraction distribution (XRD) method and Scanning Electron Microscope (SEM) methods.

Keywords: Zeolite A, Zeolite X, Zeolite Beta, Zeolite ZSM-5, IGC

TEŞEKKÜR

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü' nde Yüksek Lisans Tezi olarak hazırladığım bu çalışmada, danışmanlığımı üstlenerek beni yönlendiren, benden yardımını ve bilgisini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Ceyda Bilgiç'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, yardımını ve bilgisini esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Naile Karakehya'ya teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez ESOGÜ BAP tarafından '2018-2029' no'lu proje çerçevesinde desteklenmiştir. ESOGÜ BAP'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her döneminde olduğu gibi tez çalışmalarım sırasında da bana destek olan, benden maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen ve desteklerine ömür boyu ihtiyaç duyacağım başta annem ve babam olmak üzere, kardeşime ve tüm aileme teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca beni hiç yalnız bırakmayan, bu çalışmanın her aşamasında her türlü desteği ve yardımını hissettiğim, her zaman yanımda olan sevgili eşim ve doğduğu andan itibaren bana varlığıyla güç veren biricik kızıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
3. ZEOLİTLER	11
3.1. Zeolitlerin Yapısı	12
3.2. Zeoliti Oluşturan Elementler	16
3.2.1. Alüminyum.....	16
3.2.2. Silisyum.....	17
3.3. Önemli Zeolit Türleri ve Özellikleri	17
3.4. Yapay Zeolitlerin Üretimi.....	21
3.5. Zeolitlerde SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Oranının Önemi ve Değiştirilmesi Olanakları	23
3.6. Zeolitlerin Kullanım Alanları	23
4. KATI YÜZEY ASİT VE BAZLIĞI	28
4.1. Katı Asit ve Bazlar.....	28
4.2. Yüzeysel Asitliği	31
4.2.1. Asit gücünü belirleme yöntemleri	31
4.2.2. Asit gücü ve asit merkezlerinin sayısının belirlenmesi.....	34
5. ZEOLİTLERİN KARAKTERİZASYONU	38
5.1. X-Işını Floresans Spektroskopisi Analizi (XRF).....	38
5.2. X-Işını Kırınımı Analizi (XRD).....	40
5.3. Elektron mikroskopisi.....	44
5.3.1. Taramalı elektron mikroskopisi ve enerji dağılım spektrometresi (SEM/EDS):44	
5.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR).....	47
5.5. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	48
5.6. Ters Gaz Kromatografisi (TGK).....	49

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6. MATERYAL VE YÖNTEM	57
6.1. Maddeler	57
6.2.1. Gaz kromatografi cihazı	58
6.2.2. X-ışınımı kırınımı (XRD) analizi	59
6.2.3. X-ışınımı floresanı spektroskopisi (XRF) analizi	59
6.2.4. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizi	60
6.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR) analizi	60
6.3. Deneysel Yöntemler	60
6.3.1. Zeolit A sentezi	60
6.3.2. Zeolit X sentezi	61
6.3.3. Zeolit Beta sentezi	61
6.3.4. ZSM-5 sentezi	61
6.3.5. Kolon hazırlanması	62
6.3.6. Ters gaz kromatografisi analizleri	62
6.3.7. Hammet indikatörü ters titrasyon yöntemi ile asitlik ve bazlık tayini	63
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	65
7.1. Ters Gaz Kromatografisi ile Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşenin Hesaplanması..	65
7.1.1. Zeolit A yüzey enerjisinin dağılım bileşenin hesaplanması	65
7.1.2. Zeolit X yüzey enerjisinin dağılım bileşenin hesaplanması	69
7.1.3. Zeolit Beta yüzey enerjisinin dağılım bileşenin hesaplanması	72
7.1.4. ZSM-5 yüzey enerjisinin dağılım bileşenin hesaplanması	76
7.2. Ters Gaz Kromatografisi ile Yüzey Asitlik-Bazlık Parametrelerinin Hesaplanması	80
7.2.1. Zeolit A için yüzey asitlik-bazlık parametrelerinin hesaplanması	80
7.2.2. Zeolit X için yüzey asitlik-bazlık parametrelerinin hesaplanması	87
7.2.3. Zeolit Beta yüzey asitlik-bazlık parametrelerinin hesaplanması	93
7.2.4. ZSM-5 yüzey asitlik-bazlık parametrelerinin hesaplanması	100
7.3. Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni	107
7.4. Yüzey Asitlik/Bazlık Parametreleri	108
7.5. XRD Difraktogramları	109
7.6. XRF Analiz Sonuçları	113
7.7. FTIR Analiz Sonuçları	115
7.8. Zeolit A, X, Beta ve ZSM-5'in SEM Görüntüleri	117

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
7.9. Zeolit A, X, Beta ve ZSM-5'in SEM EDS Sonuçları.....	120
7.10. Hammet İndikatör Ters Titrasyon Yöntemi Deneysel Sonuçlar	124
7.11. Zeolit A, Zeolit Beta, Zeolit X ve ZSM-5 için TGA Sonuçları.....	127
7.12. Zeolit A, zeolit Beta, zeolit X ve ZSM-5 için Debye- Scherrer Tanecik Boyutu Hesaplama Sonuçları	130
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	131
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	134

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Zeolitin moleküler görüntüsü	12
3.2. Zeolit Kafes Yapılarının Şematik Gösterimi.....	14
3.3. Zeolitlerin temel yapı birimi olan dörtyüzlü yapının farklı gösterimleri.....	14
3.4. ZSM-5 Kanal Yapısı	19
3.5. ZSM-5 Gözenek Yapısı.....	19
3.6. Zeolit A'yı oluşturan yapılar	20
3.7. Zeolit Beta'nın Çerçeve Yapısı.....	21
3.8. Zeolit Beta Kanal sistemi	21
5.1. Kırınım deseni.....	42
5.2. X ışınlarının yansımaları.....	43
5.3. X-ışınlarının kafes üzerinde kırınımı	44
5.4. Elektron kabukları	47
5.5. Pe, Se, Auger elektronu, geri saçılma. (a) şematik, (b) hacimsel gösterim.....	48
5.6. Elektron mikroskobu temel bileşenleri.....	48
5.7. FTIR çalışma prensibi	50
5.8. Tipik bir gaz kromatografisi şeması.....	52
5.9. $RT \ln V_N$ 'e karşı $a \cdot \gamma_L^d$ grafiğinde γ_{sd} ve ΔG^{sp} 'nin belirlenmesi	57
6.1. Agilent 7890A gaz kromatografi cihazı	61
7.1. Heptan (a), Oktan (b), Nonan (c), Dekan (d)–Zeolit A için $(100/T) - (\ln V_N)$ grafikleri	69
7.2. Zeolit A için 60-90 °C sıcaklık aralığında $RT \ln V_N - a \cdot (\gamma^d)^{1/2}$ grafiği.....	70
7.3. Oktan (a), Nonan (b), Dekan (c)–Zeolit X için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri(150-180 °C)	74
7.4. Zeolit X için 150-180 °C sıcaklık aralığında $RT \ln V_N - a \cdot (\gamma^d)^{1/2}$ grafiği.....	74
7.5. Heptan (a), Oktan (b), Nonan (c), Dekan (d)–Zeolit Beta için $(1000/T) - (\ln V_N)$ grafikleri (250-280°C).....	77
7.6. Zeolit Beta için 250-280 °C sıcaklık aralığında $RT \ln V_N - a \cdot (\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği.....	78
7.7. Heptan (a), Oktan (b), Nonan (c), Dekan (d)–ZSM-5 için $(1000/T) - (\ln V_N)$ grafikleri (150-180 °C).....	81
7.8. ZSM-5 için 150-180 °C sıcaklık aralığında $RT \ln V_N - a \cdot (\gamma^d)^{1/2}$ grafiği.....	82
7.9. Asidik/bazik bileşikler-Zeolit A için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri (a) TCM, (b)DEE, (c) ASETON, (d) THF, (e) EAC	87
7.10. Zeolit A için $(-\Delta G_{sp}/T) - (1/T)$ grafiği (a) TCM, (b) DEE, (c) ASETON, (d) THF, (e) EAC .	90
7.11. Zeolit A için $(-\Delta H_{sp}/AN^*) - (DN/AN^*)$ grafiği.....	91

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.12. Asidik/bazik bileşikler-Zeolit X için 1/T'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri a)TCM, b)DEE, c)ASETON, d)EAC.....	94
7.13. Zeolit X için $(-\Delta G_{sp}/T)-(1/T)$ grafiği a)TCM, b)DEE c)ASETON, d)EAC	96
7.14. Zeolit X için $(-\Delta H_{sp}/AN^*)-(DN/AN^*)$ grafiği.....	97
7.15. Asidik/bazik bileşikler-Zeolit Beta için 1/T'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri (a) TCM, (b)DEE, (c) ASETON, (d) THF, (e) EAC	101
7.16. Zeolit Beta için $(-\Delta G_{sp}/T)-(1/T)$ grafiği (a) TCM, (b) DEE (c) ASETON, (d) THF, (e) EAC	104
7.17. Zeolit A için $(-\Delta H_{sp}/AN^*)-(DN/AN^*)$ grafiği.....	105
7.18. Asidik/bazik bileşikler-ZSM-5 için 1/T'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri a)TCM, b)DEE, c)ASETON, d)THF, e)ETAS	107
7.19. ZSM-5 için $(-\Delta G_{sp}/T)-(1/T)$ grafiği a)TCM, b)DEE, c)ASETON, d)EAC	110
7.20. ZSM-5 için $(-\Delta H_{sp}/AN^*)-(DN/AN^*)$ grafiği	111
7.21. Zeolit A'nın XRD difraktogramı.....	114
7.22. Zeolit Beta'nın XRD difraktogramı	115
7.23. Zeolit X'in referans XRD difraktogramı.....	115
7.24. ZSM-5'in referans XRD difraktogramı.....	116
7.25. Zeolit A'nın referans XRD difraktogramı.....	116
7.26. Zeolit Betanın referans XRD difraktogramı.....	117
7.27. Zeolit A için FTIR sonuçları	120
7.28. Zeolit Beta için FTIR sonuçları.....	121
7.29. Zeolit X için FTIR sonuçları	121
7.30. ZSM-5 için FTIR sonuçları	122
7.31. Zeolit A için SEM görüntüleri	123
7.32. Zeolit Beta için SEM görüntüleri.....	124
7.33. Zeolit X için SEM görüntüleri	124
7.34. Zeolit X için SEM görüntüleri	125
7.35. ZSM-5 için SEM görüntüleri	126
7.36. Zeolit A için SEM EDS sonuç pikleri.....	129
7.37. Zeolit Beta için SEM EDS sonuç pikleri.....	130
7.38. Zeolit X için SEM EDS sonuç pikleri.....	131
7.39. ZSM-5 için SEM EDS sonuç pikleri.....	132
7.40. Zeolit A için TGA sonuç grafiği	136

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.41. Zeolit Beta için TGA sonuç grafiği.....	137
7.42. Zeolit X için TGA sonuç grafiği	137
7.43. ZSM-5 için TGA sonuç grafiği	138

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Zeolitlerin kataliz kullanımları.....	25
3.2. Seçilmiş bazı katalitik reaksiyonlar için besleme/ürün değerleri	26
4.1. Katı yüzey asit ve baz gücünün tayininde kullanılan indikatörler	33
6.1. Kullanılan test bileşikleri ve özellikleri.....	59
6.2. Zeolit A, Zeolit X, Zeolit Beta ve ZSM-5'in ters gaz kromatografisindeki çalışma şartları....	64
7.1. Zeolit A için n-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri	67
7.2. 60-90 °C sıcaklık aralığında Zeolit A için n-alkanların $RT \ln V_N$ değerleri.....	70
7.3. Zeolit X için n-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net Alıkonma hacmi verileri	71
7.4. 150-180 °C sıcaklık aralığında Zeolit X için n-alkanların $RT \ln V_N$ değerleri.....	73
7.5. Zeolit Beta için n-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net Alıkonma hacmi verileri	75
7.6. Zeolit Beta için n-alkanların $RT \ln V_N$ değerleri.....	78
7.7. ZSM-5 için n-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri (60-90 °C)	79
7.8. 150-180 °C sıcaklık aralığında ZSM-5 için n-alkanların $RT \ln V_N$ değerleri	82
7.9. Zeolit A için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri.....	84
7.10. Zeolit A için hesaplanan $-\Delta G_{sp}$ değerleri	87
7.11. Zeolit A için hesaplanan ΔH_{sp} değerleri asitlik/bazlık parametreleri.....	90
7.12. Zeolit X için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri.....	92
7.13. Zeolit X için hesaplanan $-\Delta G_{sp}$ değerleri	95
7.14. Zeolit X için hesaplanan $-\Delta H_{sp}$ değerleri asitlik/bazlık parametreleri	97
7.15. Zeolit Beta için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma Zamanı ve net alıkonma hacmi verileri.....	98
7.16. Zeolit Beta için hesaplanan $-\Delta G_{sp}$ değerleri.....	102
7.17. Zeolit Beta için hesaplanan ΔH_{sp} değerleri asitlik/bazlık parametreleri	104
7.18. ZSM-5 için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri.....	106
7.19. ZSM-5 için hesaplanan ΔG_{sp} değerleri.....	109
7.20. ZSM-5 için hesaplanan $-\Delta H_{sp}$ değerleri asitlik/bazlık parametreleri.....	113
7.21. Zeolit A, Zeolit X, Zeolit Beta ve ZSM-5'in sıcaklıkla γ d değerlerinin değişimi	114
7.22. İncelenen katıların yüzey asitlik bazlık parametreleri.....	115

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.23. Zeolit A XRF analiz sonuçları	120
7.24. Zeolit X için XRF analiz sonuçları.....	120
7.25. Zeolit Beta için XRF analiz sonuçları	121
7.26. ZSM-5 için XRF analiz sonuçları	121
7.27. Zeolit A için SEM EDS yüzdece ağırlık sonuçları.....	128
7.28. Zeolit Beta için SEM EDS yüzdece ağırlık sonuçları	129
7.29. Zeolit X için SEM EDS yüzdece ağırlık sonuçları.....	130
7.30. ZSM-5 için SEM EDS yüzdece ağırlık sonuçları	131
7.31. Asitlik tayini için çeşitli derişimler de petrol eteri ile hazırlanan zeolit A numuneleri ve kullanılan indikatörlerdeki renk değişimi.....	132
7.32. Asitlik tayini için çeşitli derişimler de petrol eteri ile hazırlanan zeolit X numuneleri ve kullanılan indikatörlerdeki renk değişimi.....	132
7.33. Asitlik tayini için çeşitli derişimler de petrol eteri ile hazırlanan zeolit Beta numuneleri ve kullanılan indikatörlerdeki renk değişimi.....	133
7.34. Asitlik tayini için çeşitli derişimler de petrol eteri ile hazırlanan ZSM-5 numuneleri ve kullanılan indikatörlerdeki renk değişimi.....	134
7.35. Ters titrasyon yöntemi ZSM-5 için deney sonuçları	135
7.36. Ters titrasyon yöntemi zeolit X için deney sonuçları.....	135
7.37. Ters titrasyon yöntemi zeolit A için deney sonuçları.....	135
7.38. Ters titrasyon yöntemi zeolit Beta için deney sonuçları	136
7.39. Zeolit A, zeolit Beta, zeolit X ve ZSM-5 için Debye- Scherrer	137
7.40. Tanecik Boyutu Hesaplama Sonuçları	137

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
°C	Santigrat derece
Å	Angstrom
Al ₂ O ₃	Alümina
SiO ₂	Silisyum dioksit
T	Sıcaklık
d	Bitişik düzlemler arası mesafe
n	Kırınım mertebesi
λ	Dalgaboyu
Θ	Demetin geliş açısı

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
DEE	Dietileter
EAC	Etilasetat
EDS	Enerji dağılım spektrometresi
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TCM	Triklorometan
TEM	Geçirmeli elektron mikroskopisi
TGA	Termogravimetrik analiz
TGK	Ters Gaz Kromatografisi
THF	Tetrahidrofur
TPAOH	Tetrapropilamonyumhidroksit çözeltisi
XRD	X- Işını kırınım dağılımı
XRF	X-Işını Floresans spektroskopisi

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Endüstriyel hammaddelerin haricinde endüstriyel ürünlerin de çoğunu oluşturan katı maddelerin kullanım alanlarının geliştirilebilmesi için yüzey özelliklerinin bilinmesi gereklidir. Katı yüzeyler için asit-baz tanımında, Bronsted ve Lewis asit-baz tanımı yapılmaktadır. Bronsted tanımında; kendisiyle bir reaksiyon gerçekleştiren maddeye proton veren madde asit, proton alan madde ise baz olarak adlandırılmaktadır. Bu reaksiyon sonucunda proton veren asit Bronsted bazına dönüşürken proton alabilen baz ise Bronsted asidine dönüşmektedir. Aynı maddenin farklı asit ve baz yapıları Bronsted asit-baz çiftini oluşturur. Asit ve baz için verilen en genel tanım olan Lewis hipotezine göre kimyasal reaksiyon gerçekleştiren iki maddeden elektron boşluğu bulunan ve elektron çiftini kabul eden malzeme asit, elektron çifti bulduran ve elektron çifti verebilen madde bazdır. Buradaki iki çeşit teori, daha çok zeolitlerin katıldığı heterojen katalizli tepkimelerdeki katalizör yüzeyinin asidik ya da bazik özelliklerinin belirlenebilmesi için ve dolgu yüzeyiyle polimer arasındaki asit-baz etkileşimleri sonucundaki ara yüzey adhezyonunu açıklayabilmek için ayrılmayan bir ikilidir (Erbil, 2006).

Katalizörler homojen ve heterojen olarak iki bölümde sınıflandırılır. Heterojen katalizli tepkimelerde katalizör ve reaksiyona giren malzemeler farklı fazlardadır. Reaksiyona girenler genelde gaz veya sıvı fazda olduklarından, katalizör çoğunlukla katı fazdadır.

Heterojen katalizörler üç farklı bileşenden oluşurlar. Bunlar; aktif bileşen, destek (taşıyıcı) ve güçlendiricilerdir. Aktif bileşenler, üretilecek katalizörü tasarlarken ilk olarak karar verilmesi gereken ve kimyasal reaksiyondan sorumlu olan bileşenlerdir. Destek maddeler, aktif bileşen için yüzey alanı sağlarlar. Aynı zamanda katalizörün mekanik özelliklerini iyileştirerek katalizörün kolaylıkla ve daha uzun süre kullanılabilmesini sağlarlar. En iyi bilinen destekler (taşıyıcı) metal oksitlerdir ve yüksek ergime noktasına sahiptirler. İdeal bir destek malzemesi yan reaksiyonlara sebep olacak katalitik aktiviteye sahip olmamalıdır. Bu yüzden, heterojen katalizörler, genellikle katı katalizörler olarak adlandırılır. Heterojen katalizör çeşitlerinden olan destekli katalizörler, destek adı verilen alüminyum oksit, TiO_2 , aktif karbon, zeolitler, silika gel, magnezyum oksit, zirkonyum

oksit ve aluminasilikatlar gibi genellikle katı inert maddelerin yüzeylerine, metaller gibi aktif maddelerin uygulanmasıyla oluşan katalizörlerdir (Leeuwen ve Chadwick, 2011).

Birçok katının katalizör şeklinde kullanıldığı kimyasal tepkimelerde, reaksiyona giren maddeler bazik karakterdeyse, kullanılan katalizör asidik, reaksiyona giren maddeler asidik karakterdeyse kullanılan katalizör bazik karakterde olmalıdır. Bu sebeple endüstriyel proseslerin %75'inde kullanılan ve kullanımı da gittikçe artan heterojen katalizörlerin, asidik özelliklerde mi, yoksa bazik özelliklerde mi olduğunun belirlenmesi oldukça önemlidir.

Katıların yüzey özellikleri bir hayli karışık ve anlaşılması oldukça zor bir konudur. Tek bir teknik, katılarda yüzey kimyasının tümüyle belirlenmesinde yeterli değildir. Katı yüzey üzerinde bazik ve asidik alanların miktarını, yapısını, kuvvetini ve reaktivitesini belirleyebilmek üzere farklı tekniklerden sağlanan bilgilerin birleştirilmesi gerekir.

Yüzey asitlik ve bazlığının belirlenmesinde, farklı pKa değerlerinde bazik indikatörlerin kullanıldığı titrasyon yöntemi ile asidik veya bazik çözücü moleküllerinin kullanıldığı spektroskopik method iki ana yöntemdir. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile Ters Gaz Kromatografisi (TGK) birleştirildiğinde; katı yüzeyin kimyasal bileşimi, asit ve baz alanların dağılımı, katı yüzeylerin etkileşimleri sonucunda meydana gelen bileşimler arasındaki ilişkiler ile ilgili bilgi sağlar. Geleneksel bir yöntem olarak bilinen Hammett indikatör boya adsorpsiyonu katıların ve de iyonik çözeltilerin asidik ve bazik kuvvetlerinin ölçülmesi amacıyla kullanılmaktadır (Sun vd., 2003). Bazik indikatör her bir molekül başına bir proton ekleyebilen nötral madde şeklinde tanımlanır. Pratikte, toz haldeki katı malzeme, benzen, siklohegzan, petrol eteri gibi nötral çözücüye eklenir. Daha sonra üzerine çeşitli organik indikatörler eklenir. Katının asidik kuvveti, adsorplanan baz yüzeyini, konjüge asit formuna dönüştüren kuvvet olarak tanımlanır. Bu da indikatörün renk değişiminden anlaşılır. Benzer şekilde bazik kuvvet; adsorplanan asit yüzeyini konjüge baz formuna dönüştüren kuvvet olarak tanımlanır, bu da indikatörün renk değişiminden anlaşılır.

TGK toz halindeki katı bir maddenin yüzey özelliklerinin incelenmesinde kullanılabilen güçlü bir tekniktir. Kolon içersine yerleştirilen sabit fazın incelendiği TGK,

geleneksel gaz kromatografisinin bir benzeri olmakla birlikte tersidir. Burada hareketli faz sürekli şekilde dolgulu kolon boyunca geçirilir. Çeşitli adsorplanan polar ve apolar maddeler enjekte edilip, bunların verdiği kromatogramlardan yola çıkılarak hesaplamalar yapıp, katının yüzey özellikleri belirlenir. TGK katının yüzey enerjisi ve ayrıca asitlik/bazlık özelliklerinin belirlenmesinde kullanıldığı zaman sonsuz seyrelme bölgesinde çalışılır. TGK aracılığıyla sonsuz seyrelme bölgesinde çalışılarak herhangi bir malzeme için yüzey karakterizasyonu üzerine birçok çalışma yapılmıştır (Sreekanth vd.,2018).

Bu çalışmada sentezlenen zeolitlerin adsorban, destek katısı, iyon değiştici gibi çeşitli amaçlarla ve en önemlisi de katalizör olarak kullanımı, bu alandaki ihtiyaçları araştırmaya yönlendirmiştir. Kullanım alanları incelendiğinde ise, bu katıların yüzey özelliklerinin araştırılma gerekliliği ortaya çıkmıştır. Literatürde konuyla ilgili yapılmış ve yapılmakta olan pek çok çalışmanın olması, konunun önemini ayrıca vurgulamaktadır.

Bu çalışmada; dört ayrı zeolit (Zeolit X, Zeolit A, Zeolit β ve ZSM-5) türü hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak sentezlendi. Sentezlenen zeolitlerin yüzey asitlikleri indikatör boya adsorpsiyonu ve TGK yöntemleri kullanılarak incelendi. Ayrıca elde edilen zeolitlerin bileşimini, şeklini ve morfolojisini belirlemek için birçok geleneksel teknik kullanıldı. Bu teknikler; X-Işını Floresans spektroskopisi (XRF), X- Işını kırınım dağılımı (XRD) yöntemi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemleridir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Xic vd., kısa süreli kristalleştirme sonucu sentezlendikleri zeolit beta örneklerinin, parçacık boyutu dağılımı üzerinde alkalinite etkilerini ve kristal yapılarını incelemiştir. Zeolit beta örneklerinin kristalleşmelerini; statik şartlar altında 150 °C sıcaklıkta 60 saatte gerçekleştirmişlerdir. Sentezlerinde silika jel, sodyum alüminat kullanmışlardır. Jelin bazikliğini sodyum hidroksit kullanılarak ayarlamışlardır. OH/SiO₂ oranının 0.29' den daha düşük olması durumunda, kristalliğin fazla değişmediğini fakat alkalinitenin 0.29'a ulaştığında birden artış gösterdiğini belirtmişlerdir. En yüksek kristalliğin, OH/SiO₂ oranının 0.35 olduğunda elde edildiğini söylemişlerdir. Ürünlerin tane boyutu dağılımlarını incelediklerinde, baziklik arttıkça tane boyutlarının azaldığını söylemişlerdir (Xic vd., 2001).

Kim vd., mikrodalga ışınları altında, florür ortamında zeolit beta sentez sürelerini incelemiştir. Yaptıkları çalışmada tohumlama yöntemini kullanmışlardır. Zeolit beta sentezini 150 °C sıcaklıkta 4 saatte gerçekleştirdiklerini belirtmişlerdir. Zeolit beta sentezinde; tohumlama yöntemiyle, tohumlama olmadan, flor katkılı, flor katkısı olmadan ve hidrotermal yöntemlerini kullanmışlardır. Elde ettikleri jeli, teflon reaktör ile donatılmış bir mikrodalga fırına aktararak, 300-1200 W ve 0-20 saat aralıklarında sabit 150 °C sıcaklıkta sentezi gerçekleştirdiklerini belirtmişlerdir. Mikrodalga fırın kullanılmadan sadece hidrotermal yöntem kullanılarak; 150 °C sıcaklıkta 60 saatte kristalleşme olduğunu söylemişlerdir. Jelde flor katkısı ve tohumlama olmadan mikrodalga fırında 14 saatte, tohumlama yöntemi ile mikrodalgada 14 saatte, flor katkısı ile mikrodalga fırında 8 saatte ve son olarak hem tohumlama hem de flor katkısı ile mikrodalga fırında 4 saatte kristalleşme olduğunu gözlemlemişlerdir. Ürünlerin karakterizasyonlarını XRD ve SEM cihazlarını kullanarak yapmışlardır (Kim vd., 2004).

Andaç vd., ultrasonik yöntemi kullanarak farklı sentez sürelerinin ve farklı sentez sıcaklıklarının zeolit sentezi üzerindeki etkilerini inceleyerek, hidrotermal sentez yöntemi ile karşılaştırmışlardır. Jel bileşeni; 50 Na₂O: Al₂O₃: 5 SiO₂: 1000 H₂O olarak vermişlerdir. 50 ve 60 °C olarak iki farklı sıcaklığın 2 saatten 15 saate değişen saat aralıklarında sentez üzerindeki verimlerine bakmışlardır. Çekirdeklenme ve kristalizasyon oranlarının yanı sıra

ultrasonik yöntemle zeolit veriminin de artış gösterdiğini belirtmişlerdir. Ultrasonik yöntemle yüksek kristalize zeolit elde ettiklerini çalışmalarında göstermişlerdir. En iyi verimi 60 °C sıcaklıkta 6 saatin sonunda elde ettiklerini belirtmişlerdir. Karakterizasyon için XRD ve SEM cihazları kullanmışlardır (Andaç vd., 2005).

Mintova vd., yaptıkları çalışma sonucunda, değişik oranlarda Si/Al oranları ile zeolit beta kristalleri elde etmişlerdir. 100 °C sıcaklıkta hidrotermal yöntemi kullanarak nano kristal zeolit beta sentezlediklerini belirtmişlerdir. Ayrıca ön madde üzerinde Si/Al oranlarının etkisini, kristal boyutunu ve verimini de araştırmışlardır. Yaptıkları çalışma sonucunda; çekirdeklenme sürecinin, Al oranının fazla olduğu çözeltilerde daha hızlı gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Ürünlerin karakterizasyonlarını XRD, DLS, IR, NMR cihazları ile tespit etmişlerdir. Zeolit sentezinde iki farklı metot denemişlerdir. Birinci metotta alüminyum kullanmışlardır. Diğer metotta ise değişik başlangıç jel alkaliniteleri kullanmışlardır. Her iki yöntemde de silika (SiO₂), heksaflurotitanik asit (H₂TiF₆), TEAOH ve amonyum florür kullanmışlardır. Metot I'de daha bazik bir jel kullandıkları için kristalleşme süresinin nispeten daha az olduğunu ileri sürmüşlerdir. Kristalliği yüksek örneklerin 132 saatten daha fazla bir sürede metot II yöntemi ile sentezlendiği açıklamışlardır. Metot I sonucu elde edilen örneklerde küçük partikül boyutlu zeolitlerin elde edildiğini saptamışlardır. Ürünlerin karakteristik özelliklerini; XRD, Elemental Analiz, IR Spektroskopisi, UV Spektroskopisi, SEM kullanılarak tayin ettiklerini belirtmişlerdir (Mintova vd., 2006).

Belviso vd., kurdukları iki sentez düzeneği sayesinde geleneksel hidrotermal sentez yöntemi ile ultrasonik sentez yöntemini karşılaştırmışlardır. Ultrasonik sentez yöntemini hidrotermal yöntem ile birlikte uygulayan araştırmacılar, düşük sıcaklıklarda zeolit sentezi gerçekleştirdiklerini çalışmalarında belirtmişlerdir. 3 çeşit alümina silikat içerikli uçucu külden hazırladıkları çözeltilerini ultrasonik su banyosunda 1 saat beklettikten sonra hidrotermal sentez ile zeolit elde ettiklerini raporlamışlardır. Geleneksel hidrotermal yönteminde ise; uçucu kül örneklerini NaOH ile karıştırdıktan sonra 550 °C sıcaklıkta 1 saat beklettiklerini sonrasında hidrotermal sentez yöntemini uyguladıklarını belirtmişlerdir. Elde ettikleri numunelerin karakteristik analizlerini, XRD ve SEM cihazlarını kullanarak yapmışlardır. İki sentez yöntemini karşılaştıran araştırmacılar; ultrasonik yöntemle elde edilen örneklerden 25 °C sıcaklıkta zeolit oluşumunun gerçekleştiğini, geleneksel

yöntemde ise 60 °C ve üzeri sıcaklıklarda oluşum elde ettiklerini belirtmişlerdir (Belsivo vd., 2011).

Xiao vd. yaptıkları çalışmada, ultrasonik yöntemle kübik yapıya yeni bir zeolit 4A sentezlediklerini belirtmişlerdir. Hazırladıkları jelle uyguladıkları ultrasonik yöntem sonucu zeolit yapısında meydana gelen özellikleri çalışmalarında araştırmışlardır. Ultrasonik yöntemle sentez reaksiyonunda meydana gelen olumlu gelişmelerin, sentez sırasındaki ultrasonik ses dalgalarının ve oluşan kavitasyondan meydana gelebileceğini belirtmişlerdir. Sentezlenen zeolitin gözenek boyutu, morfolojisi ve kristal özellikleri incelemişlerdir. Kristal parçacıkların boyutlarının küçüldüğünü ve klasik kübik yapılarının da değişerek kenarları eğimli kübik yapılar oluştuğunu raporlamışlardır. Geleneksel olarak sentezlenen zeolitlerin kafes yapılarında 80-100 °C sıcaklıklarda bozulmalar olurken, ultrasonik yöntem sonucu kristal kafes yapısının çökme sıcaklığının 805 °'ye yükseldiğini de belirtmişlerdir Xiao vd., 2012).

Askari vd., yaptıkları çalışmada, farklı yapay zeolit türlerinin sentezinde ultrasonik yöntemin etkilerini incelemişlerdir. Sentez sırasında, çekirdek oluşumu ve indüksiyon dönemleri üzerindeki önemli etkileri sebebi ile ultrasonik yöntemin kristalleşmede kullanıldığını belirtmişlerdir. Ayrıca ultrasonik uygulamaların zeolitler üzerindeki etkilerine baktıklarında; zeolitlerin kristal yapılarının, kristallerin büyüklüklerinin, kristalleşme sürelerinin önemli ölçüde etkilendiklerini raporlamışlardır. Çalışmaları sonucunda ultrasonik yöntemle kristalleşme sürelerinin kısaldığını gözlemlediklerini belirtmişlerdir (Askari vd., 2013).

Pal vd., yaptıkları çalışmada; NaP zeoliti kristallerini ultrasonik yöntemle oda sıcaklığında 3 saatte sentezlediklerini raporlamışlardır. Karşılaştırma yapmak için; geleneksel şartlarda hidrotermal yöntem ile ultrasonik yöntemi, aynı başlangıç jeli ile denemişlerdir. NaP zeolitlerini direk olarak, basınç olmaksızın ultrasonik yöntem ile sentezlemişlerdir. Ultrasonik enerji ve ışın süresinin etkileri sonucunda; ultrasonik titreşimlerin artmasının tozların kristalleşme derecelerini düşürdüğünü fakat faz saflığının değişmeden kaldığını belirtmişlerdir. Ürünleri; XRD, IR, DTA, TGA, FESEM ve TEM analizleri ile karakterize etmişlerdir. FESEM analizi sonucunda oda sıcaklığında ultrasonik yöntemle 50 nm'lik zeolit formlarının oluştuğunu raporlamışlardır. Son olarak

araştırmacılar diğer sentez yöntemleri ile ultrasonik yöntemi karşılaştırdıklarında; sentez işlemini gerçekleştirmek için ısıtmaya gerek duyulmadığı gibi sentez süresinin kısalacağını ayrıca bunlara ek olarak; ekipman ve elektrik maliyetinin de diğer işlemlere göre daha düşük olduğunu belirtmişlerdir (Pal vd., 2013).

Sang vd., benzer Si / Al oranına sahip ZSM-5 zeolitleri hidrotermal koşullar altında n-butilamin, etilamin, izopropilamin, etilendiamin, etanol, etanol-amonyum kullanarak sentezlemiştir. Örnekler, ZSM-5 örneklerinin sentezlenişindeki farklılıkların etkilerini anlamak için XRD, SEM, XRF ve BET yüzey alanı ölçümleriyle tanımlanmıştır. ZSM-5'in organik maddelerle sentezi, inorganik maddelerle ve tekli olanlardan nispeten daha kolay olmuştur. SEM sonuçları, farklı maddelerle sentezlenen ZSM-5'in farklı morfoloji ve parçacık boyutuna sahip olduğunu ortaya koymuştur. Sonuçlar, tekil olarak sentezlenen numunenin, diğerlerinden daha az güçlü asit bölgelerine sahip olduğunu göstermiştir. Katalitik özellikleri değerlendirmek için numuneler üzerinde n-heksan kraking reaksiyonu uygulanmıştır. Tüm ZSM-5 zeolitleri, özellikle tekil olarak sentezlenen örnekler için n-heksan kraking reaksiyonunda etkili olmuştur (Sang vd., 2004).

Zhang vd., CO₂ yakalama emiciliği için bir ölçüt olan Zeolit 13X'i, katı atık uçucu küllerden hidrotermal işleme ilave bir silika veya alümin kaynağı eklenmeden sentezlemiştir. Hazırlanan zeolit 13X, XRD, XRF ve TEM ile karakterize edilmiştir. Zeolit 13X'in CO₂ adsorpsiyon performansı, termogravimetrik analiz kullanılarak incelenmiştir. Zeolit 13X, 0,35 cm³/g mikrogözenek hacmine sahip 643 m²/g'lik bir yüksek BET yüzey alanı göstermiştir ve 25 ° C ve normal atmosferde yüksek CO₂ adsorpsiyon kapasitesi (223 mg/g) vermiştir. Bu arada, hazırlanan zeolit 13X, stabil CO₂ adsorpsiyon / desorpsiyon yenilenebilirliği göstermiştir. Sonuçlar, bu çevre dostu ve uygun maliyetli yöntemle sentezlenen zeolit 13X'in, düşük sıcaklıkta CO₂ adsorpsiyonu için yüksek adsorblama kapasitesi, hızlı sorpsiyon / desorpsiyon oranı, sonsuz yenilenebilirlik ve düşük maliyetli gibi üstün özellikleri bakımından potansiyel uygulamasına sahip olduğunu göstermiştir (Zhang vd., 2016).

Wang vd.; yüksek sıcaklıkta kalsinasyon olmadan, doğal kaolinden kontrol edilebilir molekül boyutu ve morfolojisi ile yüksek saflıkta zeolit A'nın sentezi için yeni bir hidrotermal yol çalışmışlardır. Bu yol, daha sonra seyreltik HCl'de çözünen sulu sodyum

alüminosilikatlar (2 hidroksikanrinit ve nefelin hidrat) oluşturmak için doğal kaolinin NaOH ile hidrotermal reaksiyonuyla başlamıştır. Elde edilen asit çözeltisi, kuvars ve muskovit gibi reaksiyona girmemiş safsızlık minerallerini uzaklaştırmak için filtrasyondan sonra, zeolit A'nın hidrotermal sentezi için kullanılan amorf bir Si ve Al jeli oluşturmak için pH = 7'ye ayarlanmıştır. Bu yeni yoldan sentezlenen ve kalsinasyon yönteminden alınan örneklerden birincisinin, ikincisinden daha fazla kontrol edilebilir boyut ve morfolojiye sahip olduğunu ortaya çıkarır, bu da daha yüksek parlaklık ve arttırılmış kation değişim kapasitesine yol açmıştır. Bu yeni yöntemin bir başka önemli avantajı, kuvars, muskovit ve feldispat gibi doğal safsızlık minerallerinin doğal kaolin içindeki uzaklaştırılması olmuştur, bu da yüksek saflıkta zeolit A üretilmesine imkan sağlamıştır (Wang vd., 2014).

Pan vd., ZSM-5'i, tek silika ve alümina kaynağı olarak kaolinit kullanılarak sentezlemiştir. Elde edilen örneklerin fizikokimyasal özellikleri, XRD, SEM, FTIR ve azot adsorpsiyonu ile karakterize edilmiştir. Sonuçlara göre, ZSM-5'in nispi kristallliği % 94,2'dir. Sentez işlemi sırasında organik bir maddenin bulunmamasından dolayı, elde edilen ZSM-5 numuneleri açık bir gözenek sistemine sahiptir ve kalsinasyona gerek kalmaz, bu da maliyeti düşürür ve çevre kirliliğinin oluşmasını önler (Pan vd., 2014).

Gougazch, doğal Ürdün kaolinden çeşitli konsantrasyonlardaki NaOH çözeltilerinde hidrotermal yöntem ile 20 saatte 100°C'de çeşitli zeolitleri sentezlemiştir. Sentez sonucunda zeolit A, kuvars ve hidroksisodalit (HS) karışımı elde edilmiştir. Zeolit A, XRD, IR ve SEM analizlerinden de anlaşılacağı üzere, 1,50-3,50 M'lik NaOH konsantrasyonlarına sahip ana ürün olarak sentezlenmiştir. Zeolit A, önceki çalışmalarda verilen sıcaklıklara göre 700-950°C'den çok daha düşük olan 650°C'de sentezlenebileceğini gösteren uygulanan koşullar altında doğal kaolinden elde edilebilmiştir. Deneylerden elde edilen ürünler, XRD, FTIR ve SEM ile karakterize edilmiştir (Gougazch, 2014).

Jens Weitkam'ın yaptığı çalışmada zeolitin gözenek yapısını ve çeşitliliğini incelemiştir. Zeolitlerin katalizör olarak nasıl ve nerelerde kullanılacağı hakkında sonuca varılmıştır. Ayrıca zeolitin yüzey asit-bazlığı ve iyon değişimi özellikleri üzerine incelemeler yapmıştır. Yaptığı bu çalışmaların sonucunda zeolitlerde Si/Al oranı arttıkça

asitliğin azaldığı görülmüştür. Zeolitin iyon değişimi özelliğinden dolayı deterjan sektöründe geniş kullanım alanı bulabileceği sonucuna varılmıştır (Weitkamp, 1999).

Corma yaptığı çalışmada zeolitlerde Bronsted- Lewis asitliğini incelemiş, zeolitlerin yüzey asit-bazlığı üzerinde çalışmalar yapmıştır. Yaptığı bu çalışmalar sonucunda zeolit yüzeylerin asit özelliği göstermesinin petrol üretim tesislerinde kullanılabilir çok önemli bir özellik olduğu kanısına varmıştır (Corma, 1997).

Diaz vd., çalışmalarında zeolit 13X ve 5A üzerindeki çeşitli hidrokarbonların adsorpsiyon özelliklerini (adsorpsiyon entalpisi, serbest adsorpsiyon enerjisi ve aynı zamanda serbest adsorpsiyon enerjisinin spesifik bileşenleri) ters gaz kromatografisi (IGC) ile değerlendirmiştir. Moleküler çapın entalpi üzerindeki etkileri ile spesifik etkileşimin parametresi arasındaki paralellik, aynı sayıda karbon atomuna sahip hidrokarbon serileri için bulunmuştur. Polar bileşikler için, dipolar moment kalorimetrik ve kromatografik veriler arasındaki ilişkide anahtar rol oynamaktadır (Diaz, 2005).

Zhang vd. çalışmalarında Rodyum (Rh) içeren katalizörleri, destek olarak H-zeolit kullanılarak ıslak emprenye yöntemi ile hazırlamışlardır. Rh/H-zeolit katalizörlerinde (ağırlıkça % 0,5-2,0 Rh) ve H-zeolit üzerinde üç n-alkan (C5-C7), sikloheksan, benzen, trikloretilen ve tetrakloretilen ve H-zeolitin tutulma süresi ters gaz kromatografisi ile ölçmüşlerdir. Standart serbest adsorpsiyon enerjisi, adsorban serbest yüzey enerjisinin dağılım bileşeni ve polar problemler ve katalizörler arasındaki spesifik etkileşim parametreleri değerlendirmişlerdir. Sonuçlar, H-zeolitin adsorpsiyon özelliklerinin rodyum ile modifiye edilebileceğini göstermektedir. (Zhang, 2000)

Batalha vd., oldukları çalışmada izobutanın (i-C4) kütle transfer fenomenleri, 343 K'da üç protonik zeolit üzerinde incelemişlerdir. Kristalitlerin boyutları ve toplanma dereceleri ile tanımlanan bu numuneler Ters Akış Ters Gaz Kromatografisi (RF- GC) ile karakterize edilmiştir. Sayısal hesaplama ile birlikte kullanılan bu basit teknik, yerel monotabaka kapasiteleri, olasılık yoğunluk fonksiyonları ve difüzyon katsayıları gibi fizikokimyasal miktarların zaman içinde çözülmesini sağlamışlardır. Bu çalışmada, etkili difüzyon katsayısının, zeolit aglomeratının boyutundan etkilendiği, yüzey difüzyonunun ise zeolit kristalit boyutuna bağlı olduğu sonucuna varılmıştır (Batalha, 2000).

Kondor vd. çalışmalarında 423-523 K sıcaklık aralığında zeolit üzerinde ölçülen bazı alkil aromatik hidrokarbonların (benzen, toluen, etilbenzen, o-ksilen, m-ksilen ve p-ksilen) adsorpsiyon izoterm verilerini ters gaz kromatografisi kullanarak sunmuşlardır. Gaz-katı dengeleri ve modellenmesi, zeolitın arayüz özellikleri, dağınık, spesifik ve toplam yüzey enerji heterojenite profilleri ve yüzey enerji analizi ile ölçülen adsorban dağılımları temel alınarak sonuçlar yorumlanmıştır (Kondor, 2003)

3. ZEOLİTLER

Zeolitler, iyi tanımlanmış yapıları olan mikro gözenekli kristallerdir. Zeolitler, yüksek sıcaklığa dayanıklılık, iyon değiştirme kapasitesi, adsorpsiyon kapasitesi ve zor şartlara dayanıklılık gibi özellikleri sebebiyle çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Zeolitlerin bazı önemli uygulamaları iyon değişimi, katalizör, adsorpsiyon ve ayırma işlemleridir.

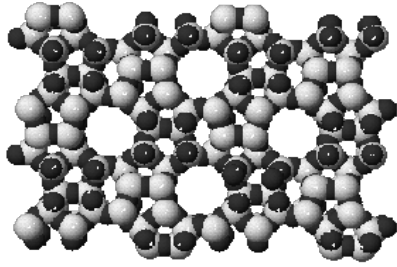
Sentetik zeolitler normal olarak iyi kristalleşmiş toz halinde üretilirler. Kullanımlarından önce toz, genellikle bağlayıcı ilavesiyle küre, tablet ve ekstrüzyon ürünleri haline getirilir. Zeolitin içinde bulunan bağlayıcı gözenekleri tıkayabileceğinden ve adsorpsiyon özelliklerini azaltacağından, yüksek mekanik dayanıklılığa sahip bağlayıcısız zeolit kümelerinin hazırlanması teknolojik açıdan büyük öneme sahiptir (Du ve Wu, 2007).

Zeolitler, ilk kez 1756'da İsveçli mineralog Frederich Cronstedt tarafından keşfedilmiştir. Isıtıldığında patlayıp dağıldığı için Yunanca kaynayan taş anlamına gelen "zeolit" ismini almıştır. Mineral türü olarak 1750'lerden beri bilinir, fakat kristal yapıları X-Işınları Kırınımı, IR Absorpsiyonu, Nükleer Manyetik Rezonans, Elektron Spin Rezonansı gibi yöntemlerin gelişmesiyle ancak 1930'da çözümlenmiştir. Mc. Bain zeolitleri molekül eleği olarak adlandırmıştır. Saf, düzgün yapılı sentetik zeolitler ilk kez 1930'da sentezlenmiştir. Üretimleri ise 1948 yılı civarında Union Carbide Corporation (ABD) tarafından yapılmıştır. Bugün 150'den fazla yapay zeolit bilinmektedir (Türksever, 2002).

Zeolitler, çoğunlukla eşsiz gözenekliliklerine ve yüksek spesifik yüzey alanlarına bağlı olarak katalitik, gaz ayırma ve iyon değişimi gibi çeşitli uygulamalara sahiptir. Bu mineral grubu, bir karışımın farklı bileşenlerini ayırmak için yüksek seçiciliği olan moleküler elekler olarak da yaygın olarak kullanılır. Su arıtımında ve diğer endüstriyel sıvıların saflaştırılmasında adsorban olarak kullanımı mevcuttur (Strzemiecka vd., 2012a)

3.1. Zeolitlerin Yapısı

Zeolitler; çerçeve (kafes) yapılı silikatlar (tektosilikatlar), yani (Al-O-Si) kristal yapılı silikatlar grubundadır. Zeolitlerin yapıları boşluklar içermekte olup, bal peteği veya kafes görünümündedirler. Zeolitlerdeki bu bal peteği veya kafes yapısı, 2-12 °A arasında kanal veya boşluk boyutuna sahiptir. Bu boşluklarda çeşitli katyonlar ve su bulunabilmektedir. Katyonlar genellikle alkali ve toprak alkali metallerdir. Alkali ve toprak alkali metal iyonları sulu çözeltilerde hareketlidirler. Bu iyonlar zeolitlere zayıf bağlarla bağlı olduklarından (kristal yapıda polar su molekülü ile birlikte buldukları için) sulu çözeltilerle kolaylıkla değiştirilebilir. Bu nedenle zeolitler iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır (Türksever, 2002). Şekil 3.1' de zeolitin moleküler yapısı verilmiştir.



Şekil 3.1. Zeolitin moleküler görüntüsü

Zeolit yapısındaki boşluk ve kanallarda bulunan katyonların yerleri bellidir. Ancak, değişik tür zeolit minerallerin de farklı gözlenir. Susuzlaştırma (dehidratasyon) işlemi ile zeolitin gözenekleri içindeki su molekülleri kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Bu işlem için zeolitler genellikle 100 ile 400 °C arasındaki sıcaklıklarda ısıtılır. Bu sıcaklıkta suyu kaybeden zeolitik yapının iskeleti bozulmaz. Su moleküllerinin yapıdan uzaklaştırılması sonucu tüm hacmin yarısına varan oranlarda boşluk elde edilmesi mümkündür. Dehidrate edilerek aktif hale getirilen zeolitlerin, sulu (nemli) ortama maruz bırakılmasıyla kaybettikleri suyu tamamen geri adsorplamaları sağlanabilir (Strzemiecka vd., 2012b).

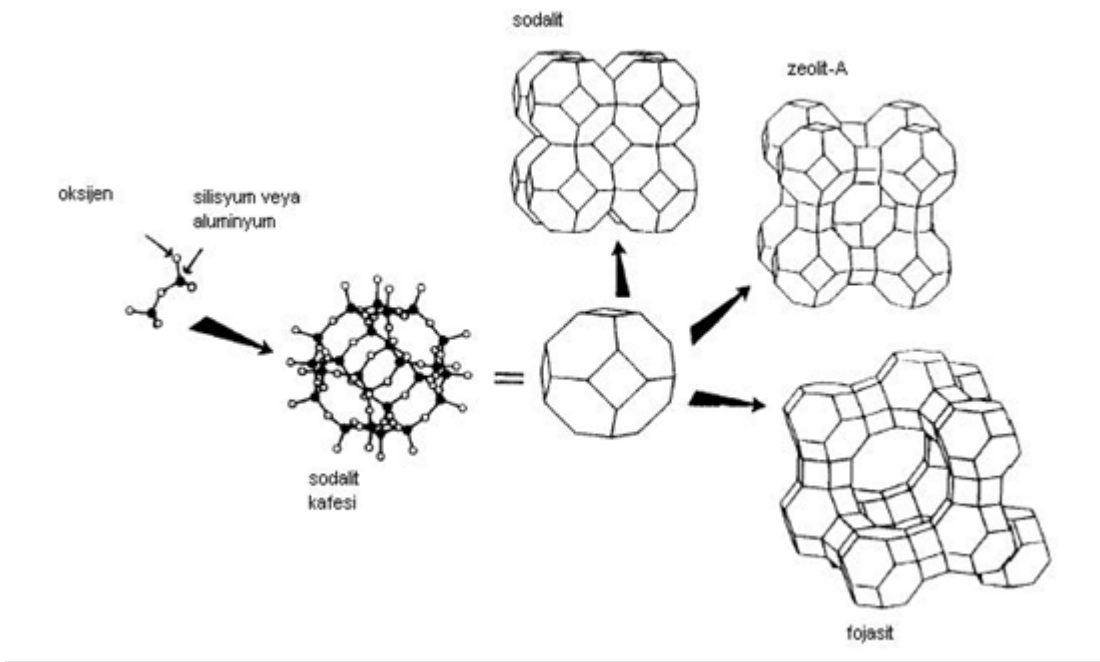
Susuzlaştırma işlemi ile zeolitin gözenekleri içindeki polar su molekülü ile bağlı iyonların bünyeden tamamen uzaklaşması ya da yüzeye yakın gözenek çeperlerine yerleşerek gözenek boyutunu daraltması görülebilir. Bazı katyonlar ise kolay değişmeyen yerlerde, yani çok yüzlü yapının içindedir. Bunlar iyon değişiminde rol almazlar.

Zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine temel oluşturan kanal ve boşluklar çok yüzölçümlerinin arasındaki boşluklardır. Yapı içinde tek tip kanal olabileceği gibi (genelde yapay zeolitlerde olduğu gibi), farklı boyutlu birkaç tip kanal da olabilir (çoğunlukla doğal zeolitlerde olduğu gibi). Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapılarına ve bir dereceye kadar da içerdekileri katyonlara bağlıdır (Díaz vd., 2005).

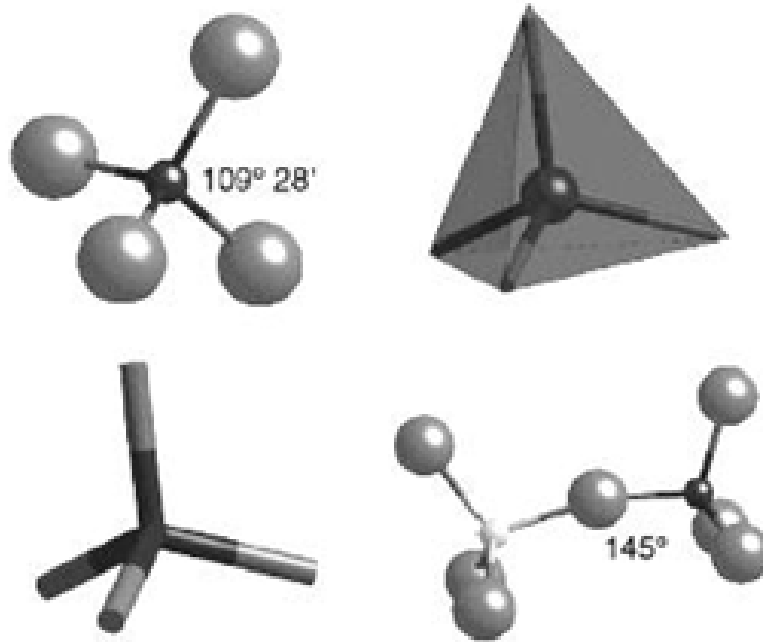
Çoğu zeolitteki kristal yapı Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu geçit pencere olarak adlandırılır ve pencere boyutu halkalardaki atom sayısı ile orantılıdır. Zeolitlerdeki bu pencereler 4 ile 12 arasında oksijen atomu içerir. Penceredeki alüminyum ile silisyum iyonlarının toplamı pencerede mevcut olan oksijen atomlarının toplam sayısına eşittir. 6, 8, 10 ve 12 elemanlı halkalardan meydana gelen pencerelerin boyutları sırasıyla 0,25, 0,5, 0,6, 0,7 nm dolayındadır. Zeolitin kristal yapısındaki, 6 oksijen iyonu içeren pencerenin yaklaşık 0,25 nm olan boyutu, ancak su gibi çok küçük moleküllerin geçişine izin verir.

Zeolit yapısındaki temel yapı birimi: SiO_4 ve AlO_4 düzgün dört yüzölçümleridir (tetrahedronlardır). Bu birimde merkezde Si ve Al atomları, köşelerde ise oksijen atomları vardır. Silisyum iyonu +4, alüminyum iyonu +3 ve oksijen iyonu -2 değerlikli olduğundan bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerlerini karşılar.

Bu dört yüzölçümlerin çeşitli şekillerde bir araya gelmeleri ve düzleşmeleri sonucu “ikincil yapı birimi” denilen tek veya çift ya da dörtlü, beşli ve altılı dört yüzölçümlerden meydana gelmiş birimler oluşur. Şekil 3.2’de zeolitlerin kafes yapılarının şematik olarak gösterimi verilmiştir. Şekil 3.3’te zeolitlerin temel yapı birimi olan dört yüzölçümlü yapının farklı gösterimleri verilmiştir (Auerbach vd., 2003).



Şekil 3.2. Zeolit kafes yapılarının şematik gösterimi.



Şekil 3.3. Zeolitlerin temel yapı birimi olan dörtyüzlü yapının farklı gösterimleri İkincil yapı birimlerinin bir araya gelmesi ile çeşitli çok yüzlüler (polihedra) ve sonuçta bu çok yüzlülerin bileşimi ile, zeolitlerin üç boyutlu boşluklu, iskelet yapıları ortaya çıkar (Bandyopadhyay vd., 1999).

Dörtüzlülerin oluşturduğu iskelet, katyonlar ve su molekülleri ile birlikte zeolitlerin sahip olduğu genel kimyasal formülü oluştururlar. Zeolitlerin genel kimyasal formülü aşağıda verilmiştir.



Burada M^+ genellikle Na, K, Li; M^{++} ise Ca, Mg, Fe, Ba, Sr'dir.

Si/Al oranı zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyen önemli faktörlerden biridir. Bazı zeolitlerde Si/Al oranı belirli sınırlar içerisinde değiştirilebilir. Mineral asitleri aracılığıyla ya da kompleks oluşturma yoluyla alüminyumun bir bölümü yapıdan uzaklaştırılabilir. Bundan dolayı heterojen ve hidrofilik (su seven) bir iç yüzeye sahiptirler.

Si/Al oranı arttıkça (yaklaşık 7,5 olduğu zaman) iç yüzey homojenleşir. Silikaca zengin bazı zeolitler hidrofobik (su sevmeyen) olmasına karşılık organofilik bir iç yüzeye sahiptir. Hidrofobik özelliklerin Si/Al oranının 10'a yakın olduğu durumlarda başladığı gözlenmiştir.

Zeolitlerin gözeneklerinde bulunan katyonların türü, sayısı ve yerleri gözenek içindeki elektrik yükü dağılımını etkiler. Bu nedenle katyon değiştirme yoluyla zeolitlerin gaz ve sıvı moleküllerinin geçişine izin veren pencere boyutları ve dolayısıyla adsorplama özellikleri değiştirilebilir.

Zeolitlerin mikro gözenekleri sentezlendiklerinde kristal suyu ile dolu durumdadırlar. Zeolitlerin polar ve polarize olabilen moleküllere daha fazla ilgi göstermesi Si/Al oranının 10'dan küçük olmasına bağlıdır. Bu oranın 1'e yaklaşmasıyla hidrofilik özellik artmaktadır. Bu özelliğin temelinde zeolitlerin kristal yapısının anyonik niteliği ve bu yapının elektrik yükünü dengeleyen katyonların neden olduğu elektrostatik alan vardır. Bu özelliğinden dolayı zeolitler, gaz ve sıvılar içinde bulunan su buharının tutulmasında kullanılmaktadırlar. Zeolitler morfolojik yapıları, etkin gözenek çapı, kimyasal kompozisyonları, kristal yapıları ve oluşumları açısından sınıflandırılabilir. Morfolojik sınıflandırma, Bragg tarafından 1937 yılında yapılmıştır. Bu sınıflandırmaya

göre zeolitler lifli, tabakalı ve iskelet yapılı olarak gruplandırılmıştır (Lobo, 2003). Etkin gözenek çapına göre ise küçük, orta, büyük ve ekstra büyük gözenek özelliğine göre sınıflandırma yapılmıştır (Klabunde ve Richards, 2009). Kimyasal kompozisyona göre yapılan sınıflandırmada ise Si/Al oranı göz önünde bulundurulmuştur. Termal stabilite düşük silikalı zeolitlerde 700 °C iken yüksek silikalı zeolitlerde 1300 °C'ye kadar çıkmaktadır (Flanigen, 2001).

Yapay zeolit üretimi tarihi, 1862 yılında StClaire Deville tarafından sentezlenen levinit ile başlamaktadır. Bununla beraber, bugün bildiğimiz zeolit sentezinin orijini 1940'ların sonunda Richard Barrer ve Robert Milton gruplarının çalışmalarına dayanmaktadır. 1948 yılında, doğal zeolitlere benzerliği olmayan ilk zeolit Barrer tarafından sentezlenmiştir. Robert daha reaktif hammadde (çöktürülmüş alüminosilikat jelleri) kullanımına öncülük etmiştir. Böylece, reaksiyonların daha ılımlı koşullar altında gerçekleşmesine olanak sağlanarak Zeolit-A ve Zeolit-X'in keşfedilmesine neden olmuştur (Auerbach vd., 2003)

3.2. Zeoliti Oluşturan Elementler

Zeolit yapısı içerisindeki kanallar ve boşluklar ikincil yapı ünitelerinin birleşmeleri esnasında oluşurlar. Kanal açıklıkları mevcut katyon türüne, sıcaklığa ve yapısal oluşuma bağlı olarak farklı boyutlardadır. Pencere boyutları halkalardaki atom sayısı ile orantılıdır. Pencereleler 4-12 arasında oksijen atomu ve eşit sayıda Al ve Si atomu içerir.

Zeoliti oluşturan elementler alüminyum ve silisyumdur. Zeolit içerisinde alüminyum Al_2O_3 (alümina), silisyum SiO_2 (silisyum dioksit) şeklinde bulunur.

3.2.1. Alüminyum

Demirden sonra en çok kullanılan beyaz ve hafif metaldir. Yerkabuğunda kompleks alüminyum silikatlar halinde bulunur. Bunlardan bazıları zeolit ($a[(M^+,M^{++}) (AlO_2)] \cdot bSiO_2 \cdot n H_2O$), kriyolit (Na_3AlF_6) ve boksittir ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$).

3.2.2. Silisyum

Organik kimyada karbon ne kadar önemliyse mineral kimyasında aynı öneme sahip olan silisyum, oksijenden sonra en bol bulunan elementtir. Bileşikleri halinde yaklaşık olarak yer kabuğunun %27'sini oluşturur. Doğada kum, kuvarz, çakmaktaşı gibi çeşitli bileşimlerde bulunur. Silisyum saf haldeyken sert yapılı ve koyu gri renklidir. Silisyum hemen hemen bütün bileşikleri oksit bileşikleridir. Bununla birlikte oksit bileşiklere dönüşmesi bakımından kararsız olan başka bileşikleri de elde edilebilir. Silisyumun atom numarası 14, atom ağırlığı 28, ergime noktası 1700 °C'dir (Payra ve Dutta, 2003).

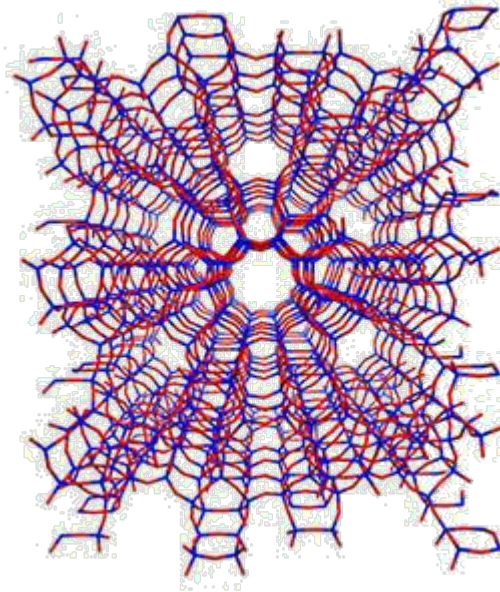
3.3. Önemli Zeolit Türleri ve Özellikleri

Son yirmibeş yıl içinde 150 tür zeolit laboratuvarlarda sentez edilmiş ve 40 tür zeolit mineralinin doğada büyük miktarda ve oldukça saf rezervler olarak bulunduğu anlaşılmıştır. Zeolit minerallerinin sınıflandırılması konusunda kesin bir fikir bulunmamaktadır. İkincil yapı üniteleri ve iskelet yapıları kombinasyonu dikkate alınarak bir sınıflandırma yapılmıştır.

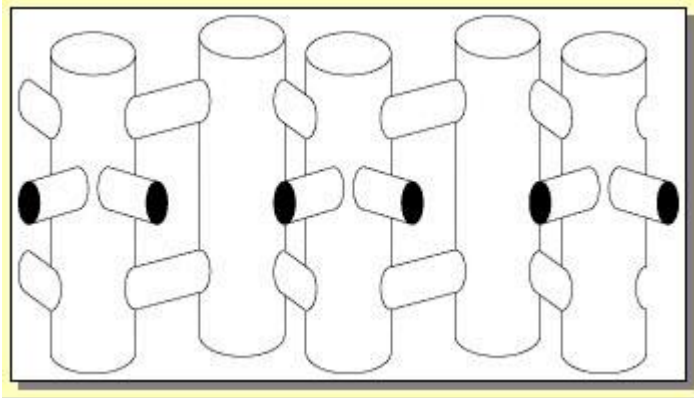
Si/Al oranı 10-100 olan yüksek silika içeren zeolitler hidrofilik zeolitlerin termokimyasal modifikasyonu veya doğrudan sentez ile elde edilebilirler. Bu malzemeler hidrofobik ve organofilik yapıya sahip olup, gözenek büyüklükleri 0,4-0,8 nm civarındadır. Doğrudan sentezleme ile elde edilen yüksek silikalı zeolitlere örnek olarak Beta, ZSM-5, -11, -12, -21, -34, NU-1 zeolitleri verilebilir. Moleküler elekler tipik örnekler olarak silikalit-1, silikalit-2 verilebilir. Silikalit ve ZSM-5 endüstriyel olarak sıkça kullanılmaktadırlar. Düşük ve orta Si/Al oranına sahip zeolitler organik maddelerden suyu uzaklaştırmak amacıyla kullanılabilirken, hidrofobik yapıdaki yüksek Si/Al oranına sahip moleküler elekler sudan organik maddeleri uzaklaştırma amacıyla kullanılabilirler.

Zeolitlerle kataliz endüstriyel olarak özellikle hidrokarbonların dönüşüm reaksiyonları ve aromatik hidrokarbonların alkilenmesi reaksiyonlarında sıkça kullanılmaktadır. Bu zeolitlerden endüstride en yaygın kullanılan ZSM-5'tir. Bu zeolit ilk olarak Mobil Oil firması tarafından sentezi gerçekleştirilmiş olan yüksek alüminyum ve düşük silika içerikli bir türdür. Bu zeolit yapısı düz ve sinüzoidal kanallardan oluşmaktadır. ZSM5, yüksek silika içeren bir zeolit türüdür. (Ulla vd., 2003). ZSM-5 ve

silikalit-1 türü MFI yapıdaki zeolitler kendilerine özgü özel yapıları nedeniyle kataliz ve ayırma proseslerinde çok önemli bir yere sahiptirler. ZSM-5 zeolitinin asit direnci iyi olup, hidroflorik asit dışındaki çeşitli asitlere dirençlidir. Zeolitin alüminyum içeren kısımları asidik özellik göstermektedir. Tetrahedra yapısını oluşturan Al^{+3} ve Si^{+4} iyonları çerçevede nötr yapı oluşabilmesi için net bir pozitif yüke ihtiyaç duyarlar. Bu pozitif yük H^+ iyonu tarafından sağlandığında, bu durumda zeolitin asitliği son derece yüksektir. ZSM-5'in reaksiyonlarında kataliz yeteneği bu asitlikten ileri gelmektedir (Rebrov vd., 2001). ZSM-5 katalizör olarak petrol endüstrisinde, hidrokarbon dönüşüm reaksiyonları için kullanılmaktadır. ZSM-5'in izomerizasyon reaksiyonlarında kullanımına örnek olarak, m-ksilen'in p-ksilene dönüşüm reaksiyonu verilebilir. Asidik özellikteki zeolit izomerizasyonu hızlandırmaktadır. Bunun için iki mekanizma söz konusudur. Birincisi, ürün molekül şekliyle ilgilidir. Normalde p-ksilen zeolit gözenekleri içine kolayca diffüze edilecek şekilde sahiptir ve m-ksilen ile kıyaslandığında bu özellik p-ksilen için bir farklılık yaratmaktadır. Dolayısıyla ksilenin ZSM-5 zeoliti ile katalitik reaksiyonu neticesinde p-ksilen'e dönüşüm daha fazla olmaktadır. İkinci mekanizma ise, p-ksilene dönüşümüne sebep olan zeolit kanalları içindeki reaktif komponentlerin davranışlarıdır (Öhrman vd., 2005). Şekil 3.4 ve şekil 3.5'de sırasıyla ZSM-5 kanal yapısı ve ZSM-5 gözenek yapısı verilmiştir.

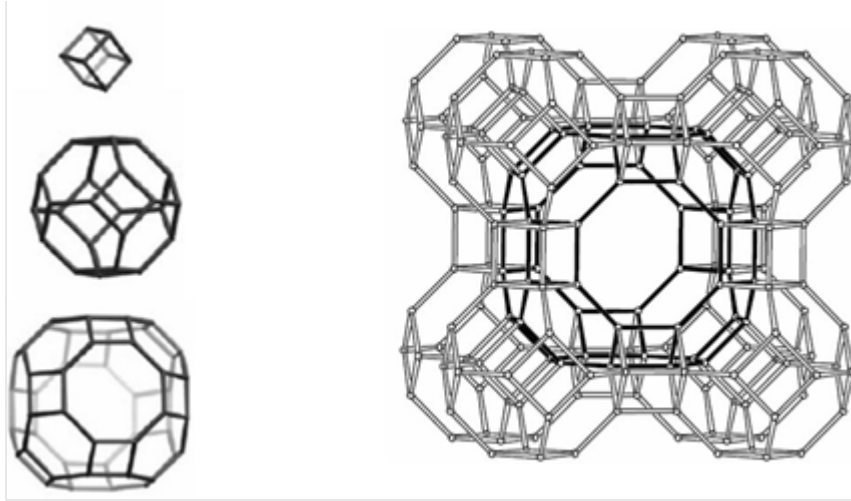


Şekil 3.4. ZSM-5 kanal yapısı



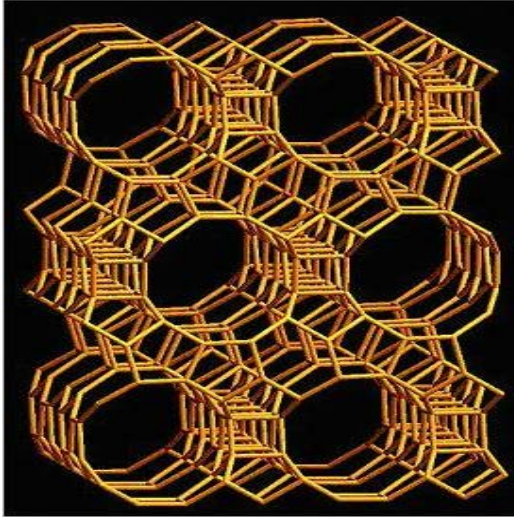
Şekil 3.5. ZSM-5 gözenek yapısı

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'nın kompozit yapı birimlerini: çift 4-halka (D4R), β kafes yapısı ve α kafes yapısı (iç boşluk hacmi) oluşturmaktadır (Corbin vd., 2006). Şekil 3.6'da zeolit A'yı oluşturan yapılar verilmiştir.

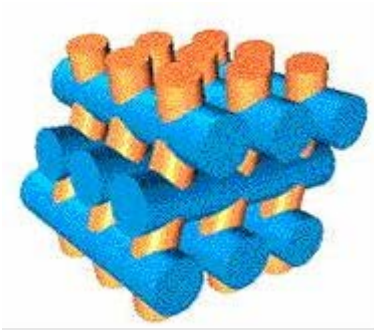


Şekil 3.6. Zeolit A'yı oluşturan yapılar

Sentetik zeolitlerden biri de Zeolit Beta'dır. Yüksek silika içerikli, büyük gözenek ve kristalimsi alüminosilikattır. İlk olarak 1967 yılında Wadlinger tarafından yaklaşık 75 °C - 200 °C sıcaklıkta silika, alüminyum, sodyum oksitler ve tetraetilamonyum hidroksit içeren bir reaksiyon karışımından hidrotermal olarak sentezlenmiştir. Sentez sonucu oluşan ürünlerin özelliklerinde bir standart sağlanamaması zeolit betanın 1988'e kadar yapısal karakterizasyonunu engelledi. 1988'de yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu ve X ışını kırınımı kullanılarak bu zeolitin kristal yapısını belirlendi. Zeolit beta yapısında, düzenlenmiş ve düzensiz çerçevenin bir arada olduğu ve karşılıklı olarak birbiriyle kesişen üç kanal olduğu bildirilmiştir. Çerçeve yapısı iki tip 12 üyeli halka gözeneğine sahiptir. Zeolit beta kanal sistemi 5,6 x 5,6 Å ve 7,7 x 6,6 Å gözenek çaplarına sahiptir (Barcia vd., 2005). Zeolit Beta yüksek Si / Al oranlı ve daha yüksek asidik mukavemetli bir zeolittir. Ek olarak, yüksek Si/Al oranı zeolit betayı hidrofobik hale getirir ve yüksek sıcaklıklarda bile termal olarak kararlıdır, bu nedenle ayırma ve katalitik uygulamalarda kullanılabilir (Tosheva vd., 2001). Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de sırasıyla zeolit betanın çerçeve yapısı ve zeolit betanın kanal sistemi verilmiştir.



Şekil 3.7. Zeolit Beta'nın çerçeve yapısı



Şekil 3.8. Zeolit Betanın kanal sistemi

Zeolit X, yüksek Si / Al oranlı zeolit ailesinin bir üyesidir. Araştırma faaliyeti ve ticari uygulamalar açısından önemli bir zeolittir. Zeolit X, geniş bir yüzey alanına, geniş kanallara ve geniş açıklıkları olan kafeslere sahiptir. Dolayısıyla, zeolit, katyonik değişim özelliklerine sahip iyi bir adsorpsiyon kapasitesi sergiler (El-Naggar vd., 2008).

3.4. Yapay Zeolitlerin Üretimi

Zeolitlerin endüstriyel proseslerde ilk kullanımları, kristalin zeolitlerin moleküler elek davranışları ve bu özelliklerin kullanıldığı ayırım işlemlerindeki yüksek performanslarına dayalı olarak 1940'lı yılların son döneminde başlamıştır. Devam eden yıllarda kristalin, yapı, içerik ve özellikleri iyi şekillendirilmiş sentetik zeolitlerin üretilmesi ile zeolitler, absorpsiyon ve katalitik proseslerde bilinen adsorbant ve katalitik malzemeler yerine etkin bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Bu konudaki ilk örnekler

arttırılmış kapasite ve daha büyük selektivite değerleri ile Zeolit A ve X'in kurutma ve safsızlaştırma işlemlerinde aktive edilmiş alüminyum ve silikajel yerine kullanılmalarıdır. Sentetik zeolitlerin katalitik parçalama proseslerinde akışkan veya hareketli yataklar şeklinde uygulamaları 1962 yılında başlamıştır. Gelişim daha yüksek aktiviteye sahip Zeolit Y'nin ve petrol rafinasyonundaki spesifik reaksiyonlar için ZSM-5 üretilmesi ile devam etmiştir.

Yapay zeolit üretimini amaçlayan ilk çalışmalarda, doğal zeolitlerin oluşturduğu jeotermal koşullarda olduğu gibi yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta sentez çalışmaları yapılmıştır. Ancak zeolit A, X ve Y'nin sentezlerinin atmosfer basıncında ve 100 °C'ı geçmeyen sıcaklıklarda gerçekleştirilebildiği, 1955-1965 yılları arasında yapılan çalışmalarda bulunmuştur. Böylesine uygun sentez koşullarında üretilen ve doğal eşdeğerleri olmayan zeolit A, X ve Y'nin geniş kullanım alanları bulabilmesi molekül eleği endüstrisinin hızla gelişmesini sağlamıştır. Yüksek sıcaklıklarda üretilen zeolitler üzerinde çalışmalar süregelmektedir, ancak bugün de yapay molekül eleği endüstrisinin temel ürünleri, uygun sentez koşullarında üretilen zeolit A, X ve Y olmaya devam etmektedir.

Yapay zeolit üretim yöntemleri, kullanılan hammadde kaynaklarına bağlı olarak ikiye ayrılabilir:

1- Hidrojelden üretim yöntemi: Bu yöntemde sodyum silikat (su camı), çöktürülmüş amorf silika tozu, alüminyum trihidrat ve NaOH ile hazırlanan sodyum alüminat peltesi gibi endüstriyel anlamda yüksek saflıkta hammaddeler kullanılır. Amorf hammaddelerle hazırlanan hidrojelin reaktifliği yüksektir.

2- Doğal minerallerin hammadde olarak kullanımı: Yapay zeolit üretiminde kil minerallerinin NaOH kullanımıyla zeolite dönüştürülmesi, ya da zeolit yapısındaki alüminyum boksitten sağlanması örneklerinde olduğu gibi doğal mineraller de hammadde olarak kullanılabilirler.

Her iki üretim sürecinde de üretilen zeolit sodyum katyonu içerir. Elde edilen ürün ise ince görünümündedir. Bu toz içerisindeki zeolit kristalleri genellikle 0,5-5 µm boyutlarındadır. Ancak zeolitlerin katalizör ve adsorban olarak kullanım alanlarında toz

zeolit kullanımı uygun olmaz. Bu nedenle zeolitlerin parçacık (pelet, granül ya da boncuk) haline getirilmeleri gerekir. Parçacık yapımında bağlayıcı olarak değişik türlerde killer kullanılır. Parçacık üretiminde ürün aşınma dayanıklılığının yüksek olmasının yanı sıra ürünün makro gözenekliliğinin de istenilen düzeyde tutulması gerekir.

Zeolit ürününün kullanımı Na^+ dışında bir katyonu gerektiriyorsa, zeolit üretim süreci ek olarak bir iyon değiştirme işlemi de içerir (Cundy, 2005).

3.5. Zeolitlerde $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Oranının Önemi ve Değiştirilmesi Olanakları

Bazı zeolitlerde AlO_4 dörtyüzlüleri SiO_4 ile değiştirilebilir ve bu durum kristal yapısında bir değişikliğe neden olmaz. Başka bir deyişle bazı zeolitlerin $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı belirli sınırlar içerisinde değiştirilebilir. Alüminyum bakımından zengin zeolitlerin genellikle aside ve sıcaklığa karşı dayanıklılıkları azdır. Bunun nedeni, dörtyüzlülerde bulunan alüminyum yerlerinin su buharına, suya ve aside karşı zayıf olmasından ileri gelir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı arttıkça zeolitlerin asitlere ve sıcaklığa karşı dayanıklılıklarının arttığı gözlenmiştir. Örneğin $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı yaklaşık 10 olan mordenit zeoliti sıcaklığa ve asitliğe karşı yüksek kararlılık gösterir. (Flanigen, 2001).

Zeolitleri birbirinden farklı kılan gözenek özellikleri, iskelet yapılarının morfolojik sonucudur. İskelet yapıdaki Si/Al oranı arttıkça ısı 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).

3.6. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitler, geniş uygulama alanları için spesifik kullanımı sağlayan, karakteristik yapısal özelliklere sahiptir. Yüksek hidrasyon enerjisi, hidrate oldukları zaman sahip oldukları düşük yoğunluk ve boşluk hacmi, katyon değişimi özellikleri, dehidrate olmuş kristaller içerisindeki düzgün moleküler boyutlu kanal sistemlerine sahip olması,

elektriksel iletkenlik, gaz ve su buharı absorpsiyonu, katalitik davranışları, şeklinde bu özellikler özetlenebilir. Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme adsorbsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur (Coronas, 2010).

Katalitik reaksiyonlar, kristalin katalizörlerinin boşlukları içerisinde gerçekleşir. Bu nedenle katalizör olarak kullanılacak malzemenin gözenek boyutları mutlaka reaksiyona girecek malzemelerin içeri girebileceği boyutlarda olmalıdır. Doğal zeolitlerin küçük gözenek boyu dağılımları ile katalitik reaksiyonlar için uygun olmamaları sentetik zeolit kullanımını gündeme getirmiştir. Günümüzdeki yaygın kullanıma temel oluşturan ilk araştırmalar 1958 yılında Union Carbide, Mobil Oil Corp., ESSO şirketlerine ait laboratuvar çalışmalarıyla hidrojen iyonunun asidik özellikleri ve asidik stabilite, çok değerli metal katyonları, zeolit X'in de katyonize yapısı, zeolit A'nın yeni şekil-seçimlilik yapısının geliştirilmesi ile başlamıştır.

Zeolitlerin hidrokarbon dönüşümleri içerisinde ilk kullanımı parçalama prosesinde ham materyalden sıvı fuel-oil üretiminde katalizör olarak zeolit X'in kullanımı ile başlar. Lewis merkezleri ile uygun hidroksil gruplarının karşılıklı etkileşimleri kriting proseslerinde çok değerli metallerin, özellikle toprak alkali metallerin varlığı hidroksil grup içindeki hidrojenin aktivitesini artırır. Çok değerlikli iyon varlığı ile artırılmış katalitik aktivite, seçimlilik ve diğer amorf silis-alüminyum katalizörlere oranla yaklaşık %20 daha yüksek ürün verimi gibi nedenlerden dolayı zeolitlerin kullanımı katalitik parçalama yeni bir dönemin açılmasını sağlamıştır. Hidrokarbon molekülleri ile zeolit katalizörler arasındaki çok yüksek hidrojen iyonu dağılımı yüksek değerli moleküller arası hidrojen transferi hızı gibi özellikler parçalama reaksiyonlarında zeolitlerin kullanım yaygınlığını arttıran faktörlerdir. Gelişen yıllarda zeolitlerin katalitik parçalama işlemlerindeki kullanımları yeni materyal ve proses uygulamaları şeklinde devam etmiştir. Zeolit X'e oranla daha stabil ve aktif olan zeolit Y'nin zeolit X'in yerini almasıyla başlangıçtaki %5 ile %10 arasındaki zeolit katkı oranı giderek artarak %40'lara kadar yükselmiştir. Zeolitlerin kataliz olarak kullanımları Çizelge 3.1'de ve seçilmiş bazı reaksiyonların besleme/ürün değerleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Zeolitlerin kataliz kullanımları.

Hidrokarbon Dönüşümü	Seçimli Şekillenme
Atkilleme	Dehidratasyon
Kraking	Metanolden Benzin Eldesi
Hidro kraking	Organik Kataliz
İzomerleşme	İnorganik
Hidrojenasyon Dehidrojenasyon	H ₂ S Oksidasyonu
Hidroalkilleme	NO ₂ İndirgenmesi
Metanlaşma	CO Oksidasyonu

Çizelge 3.2. Seçilmiş bazı katalitik reaksiyonlar için besleme/ürün değerleri.

Proses	Besleme / Ürün	Rakip Özellikler
Katalitik reforming	Nafta / benzin	Aktivatör gerekli değil, besleme için ön zenginleştirme minimum
Polimerizasyon	Düşük moleküler ağırlıklı Olefin/Benzin	
Alkilleme	Aromatik ve düşük değerli olefinik Akımlar / değerli alkiller	Korozif değil
Hidroalkilleme		Korozif değil; besleme ön zenginleştirme minimum
Hidrojenasyon	Toluen / Benzen	Yüksek aktivite, geliştirilmiş seçicilik
Hidrojenasyon (yağ)	Benzen / Sikloheksan	Geliştirilmiş sülfür direnci
Seçici hidrojenasyon	Doymamış yağ / Doymuş yağ	Yüksek seçicilik, düşük polimerizasyon
Metanizasyon	N-alkanlar	Minimum ayırma problemi
Dehidrojenasyon		Yüksek miktar etkilere karşı direnç
Dehidratasyon	Sentetik gaz / Metan	Geliştirilmiş seçicilik
Dehidrohalojenasyon	Etilbenzen / Sitiren	Geliştirilmiş hız ve miktar

Çizelge 3.1 ve 3.2'den görülebileceği gibi bir diğer kullanım alanı da sulu parçalama ve parafin izomerasyonudur. Zeolit bünyesindeki kuvvetli adsorbatif kuvvetlerle ilişkili olarak yüksek asit dayanımları ve seçicilikleri bu proseslerde zeolitlerin tercihini sağlayan faktörlerdir. Yüksek gözenek açıklığı ve hidrotermal modifikasyon ile elde edilen asidik yapı zeolit katalizörlerin kullanımını sağlar. Zeolit Y izomerizasyon

reaksiyonlarında normal parafinin oktan sayınının yükseltilmesinde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Uzun ömür, sülfür etkisine karşı direnç ve non-korozif özellikler zeolit Y'yi diğer katalizörlerden ayıran faktörlerdir.

Petrol sanayinde kullanılan diğer zeolitler mordenit ve ZSM-5'tir. ZSM-5 katalitik uygulamalarda en fazla ilgi çeken katalizördür. Aktiviteyi sağlayacak yeterlilikte ve hidrofobik yapının korunabileceği miktardaki silisyum içeriği, reaksiyon esnasındaki yüksek stabilitesi ile bir çok katalitik dönüşüm reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Zeolitler;

- n-hegzan gibi organik safsızlıkların sudan uzaklaştırılması,
- stiren üretimi için etil benzen sentezi,
- izomerik saf ksilen üretimi için C8 aromatiklerinin izomerasyonu,
- metanolden benzin üretimi,
- kömür, sentetik veya doğal gazdan sıvı yakıt üretimi

gibi proseslerde pilot tesis ölçeğinde 35 yıldır birçok ülkede kullanılmaktadırlar (Kibaroğlu, 2013).

4. KATI YÜZEY ASİT VE BAZLIĞI

4.1. Katı Asit ve Bazlar

Asit ve baz tanımlamasında Arrhenius, Franklin, Bronsted, Germann, Lewis, Johson, Shatenstein, Pearson gibi çalışmacıların hipotezleri bulunmaktadır. Bu hipotezlerden Arrhenius, Bronsted ve Lewis'e ait olanlar daha yaygın kullanılmaktadır. Arrhenius'a göre bir maddenin yapısında hidrojen ve hidroksil grubu varsa sulu ortamda çözüldüğünde ortamın hidrojen-hidronyum iyonu miktarını artıran veya azaltan etki gösteriyorsa bu maddeler sırasıyla asit veya baz olarak adlandırılır. Bronsted, asit ve baz tanımını biraz daha genişleterek; proton veren asit Bronsted bazına dönüşürken proton alan maddeyi baz olarak adlandırmaktadır. Reaksiyon sonucu proton veren asit Bronsted bazına dönüşürken, proton alan baz ise Bronsted asidine dönüşmektedir. Aynı maddenin asit ve baz yapıları Bronsted asit-baz çiftlerini meydana getirir. Asit ve baz için en genel tanımları veren Lewis hipotezine göre ise; kimyasal reaksiyonda bulunan iki maddeden elektron boşluğu bulduran ve elektron çiftini kabul eden madde asit, elektron çifti taşıyan ve elektron çifti veren madde bazdır (Sarıkaya vd., 2007).

Çoğunluğu katalizör veya katalizör destek maddesi olarak kullanılan katıların yüzey asit ve baz özellikleri tanımlanırken Bronsted ve Lewis asit-baz tanımları kullanılmaktadır. Katı asit; yüzeyine adsorplanan maddeye proton verebilen veya adsorplanan maddeden elektron çifti kabul eden, katı baz ise; yüzeyine adsorplanan maddeden proton alan veya adsorplanan maddeye elektron çifti veren maddeye denir. Katı madde yüzeylerinin yüzey asit baz güçleri, asit-baz miktarı ve asit-baz merkezlerinin tabiatı, ilgili katının sadece bileşimine bağlı olmayıp hazırlama yöntemi, ısı ve diğer aktivasyon şartları ile de değişebilmektedir. Silika alümina örneğinde olduğu gibi, ısı işlem sonucunda katı yüzey üzerinde Bronsted asit merkezleri Lewis asit merkezlerine dönüşebilmektedir (Botes ve Böhringer, 2004).

Lowry-Bronsted teorisine göre, sulu çözeltisine proton verebilen madde asit; sulu çözeltideki proton alabilen madde bazdır. Lowry-Bronsted asit-baz tanımına göre bir asidin

proton kaybetmesi sonucu oluşan molekül veya iyon bu asidin eşlenik (konjuge) bazıdır. Bir bazın proton alması sonucu oluşan molekül veya iyon ise bir bazın eşlenik (konjuge) asidi denir. H_2SO_4 gibi iki proton transfer edebilen maddelere diprotik asitler denir.

Asit-baz teorisi 1923 yılında Lewis tarafından önemli ölçüde genişletildi. Buna göre elektron çifti alabilen maddelerin asit, elektron çifti verebilen maddelerin ise baz olduğu şeklinde tanımlanmıştır. Lewis'e göre asit sadece proton anlamına gelmez. Başka maddeler de yapısında proton olmaksızın asit özelliği gösterebilir. Örneğin, $AlCl_3$ ve BF_3 'ün amonyak ile reaksiyonu da aynen bir protonun reaksiyonu gibidir.

Lewis'in baz kavramı ile Lowery-Bronsted'in baz kavramı birbirine benzer kavramlardır. Çünkü Lewis'in tanımında da bir bazın proton alabilmesi için elektron vermesi gerekir. Lewis asitleri genel olarak 3 temel grupta incelenebilir; e^- çifti alabilen bütün katyonlar, değerlik orbitallerinde e^- eksikliği olan ve merkez atomun koordinasyon sayısını artırabildiği maddeler, merkez atomunda bir veya daha fazla sayıda çoklu bağı olan moleküller (SO_3 , CO_2 gibi). Lewis bazları da 3 ana grupta toplanabilir; bütün anyonlar, ortaklanmamış e^- çifti bulunduran maddeler (su, eter, alkol gibi), metal iyonları ile kovalent bağ oluşturabilen alken ve alkinlerdir.

Katı asit olarak bilinen maddelerden bazıları aşağıdaki gibi gruplandırılabilir;

1. Doğal kil minarelleri: Kaolin, bentonit, monomorillonit, fuller toprağı ve zeolitler gibi.
2. Bağlı inorganik asitler: Silika, kuartz, alümina, diatome toprağına tutturulmuş sülfürik asit, fosforik asit, borik asit gibi.
3. Oksit karışımları: Silika-alumina, alumina-krom (III) oksit, silika-toprak alkali oksitler gibi.
4. Bazı oksit ve inorganik bileşikler: ZnO , TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , bazı sülfür, sülfat, nitrat, fosfat, klorat ve klorür bileşikleri gibi.

Yukarıda belirtilen katı asitlerin çoğunluğu bir katalitik aktiviteye sahiptir. Katı asitlerin katalizlendiği endüstriyel önemi büyük reaksiyonlar arasında; hidrokarbonların izomerleşmesi, olefinlerin polimerleşmesi, alifatik ve aromatik hidrokarbonların olefinler

ile alkillenmesi, hidrokarbonların kralingi sayılabilir. Asit katalizli bu reaksiyonlar karbonyum iyonu ara ürünü üzerinden gerçekleşmekte olup, karbonyum iyonu ise hidrokarbon türevlerinin asit merkezleri ile reaksiyonundan hasıl olmaktadır (Sarıkaya vd., 2007).

Katı baz olarak bilinen maddelerden bazıları aşağıdaki gibi gruplandırılabilir:

- Bağlı bazlar: Silika veya alumina sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, silika, alümina karbon içinde dispers halde alkali ve toprak alkali metaller gibi.
- Oksit karışımları: Silika-alumina, silika-toprak alkali oksitler gibi.
- Bazı oksit ve inorganik bileşikler: Toprak alkali oksitler, bazı karbonat ve bikarbonatlar gibi.

Katı baz katalizli hidrokarbon reaksiyonları arasında; basit olefinlerin çifte bağ izomerleşmesi, olefinlerin dimerleşme ve oligomerleşmesi, aromatik hidrokarbonların olefinler ile alkillenmesi, katılma ve eliminasyon reaksiyonları sayılabilir (Sheldon vd., 2007).

Bazı oksit ve oksit karışım yüzeylerinde hem asit hem de baz merkezleri mevcut olup bu katıların katalitik aktiviteleri her iki türün merkezlerinin fonksiyonudur. Bu maddelere çift (asit-baz) fonksiyonlu katalizler denir. Katı asit ve baz gruplarında görüldüğü gibi çift fonksiyonlu katalizörlerin başlıcaları silika-toprak alkali oksit karışımları, bazı metal oksit ve oksit karışımlarıdır. Çift fonksiyonlu katalizörlerin katalizlediği başlıca reaksiyonlar: çift bağ izomerleşmesi, eliminasyon reaksiyonları, aseton ve alkoller arasında hidrojen transferi reaksiyonları sayılabilir (Sheldon vd., 2001).

Heterojen katalizlerin katalitik aktiviteleri, katalizör bileşimine bağlılığı yanında katalizör hazırlama ve aktivasyon işlemleri ile değişen katı yüzey özelliklerine (gözenek boyutu ve dağılım, mekanik dayanım, aktif merkez sayısı) de bağlıdır. Katı asit ve bazların katalizör ve katalizör destek maddesi olarak kullanımında ise katalizörün katalitik aktivitesi diğer yüzey özellikleri yanında katı – baz özellikleri ile de değişmektedir. (Sarıkaya vd., 2007).

4.2. Yüzey Asitliği

Yüzey asitliği ve bazlığı katıların ilginç özellikleri arasında yer almaktadır. Toz halindeki metaloksitler ve bu kapsama giren killer inorganik kimya endüstrisinin önde gelen ürünleri arasındadır. Bu tozlar genellikle heterojen katalizör, pigment, absorplayıcı ve seramik hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Kullanım sırasında toz partikülleri birbirleri ile temasta oldukları diğer maddelerle yüzey özellikleri nedeniyle etkileşmektedir. Metal oksitlerin gaz ve sıvılara karşı davranışı büyük ölçüde asit – baz etkileşimlerine bağlıdır. Bu tip etkileşimler partiküller arası sinterleşmede önemlidir. Pigmentlerinde çözücülerle ve çevre suyuyla etkileşmesinde yüzey asitliğinin etkisi vardır. İyon değiştirici ve katalizör olarak kullanılması öngörülen katıların öncelikle yüzey asitliklerinin belirlenmesi gerekmektedir. Son yılların önemli araştırma konuları arasında yer alması yüzey asitliğinin önemini ortaya koymaktadır. Katıların yüzey asitliğinin incelenmesinde değişik teknikler kullanılmaktadır. Su ve bazik moleküllerin adsorpsiyonu gravimetrik, volumetrik ve mikroklorimetrik yöntemlerle ve IR spektroskopileriyle izlenerek yüzey asitliği belirlenmektedir. Bunun yanı sıra, titrasyon yöntemleri, katalitik test reaksiyonlarında aktiflik ölçümleri de yüzey asitliğinin belirlenmesi için geniş çapta kullanılan yöntemler arasındadır (Akkuş, 2001).

4.2.1. Asit gücünü belirleme yöntemleri

Yüzey asitliğinin tam olarak tanımlanabilmesi için bir şiddet özelliği olan asit gücü ile bir kapasite özelliği olan asit merkezlerinin sayısının belirlenmesi gerekmektedir. Katı bir yüzeyin asit gücü onun proton verme yeteneği olarak tanımlanır.

$HB^+ \longrightarrow H^+ + B$ şeklinde davranış gösteren bir asit için, asit gücü nicel olarak Hammet ve Deyrup'un asitlik fonksiyonu H_o ile gösterilir (Demir,2002).

$H_o = -\log(a_{H^+} f_B / f_{BH^+})$ (4.1) Burada, a_{H^+} yüzey asitinin hidrojen iyonu aktifliğidir, f_B ve f_{BH^+} sırasıyla adsorplanan indikatörün bazik ve asidik şekillerinin aktiflik katsayılarıdır. Asit gücü tanımı katı yüzeylere uygulandığı takdirde, herhangi bir yüzeyin asit gücü o yüzeyde adsorplanan uygun indikatörlerin renklerinin gözlenmesiyle ölçülmektedir. Hammet indikatörleri olarak adlandırılan bu indikatörler Çizelge 4.1.'de

verilmiştir. İndikatörün asidik renginin görünmesi yüzeyin H_0 değerinin kullanılan indikatörün pK_a değerinden daha düşük olduğunu göstermektedir. Yukarıdaki gibi, H_0 ' ın katı yüzeylerinin asit gücü indeksi olarak kullanılması durumunda, adsorplanmış indikatörün f_B/f_{BH^+} kullanılan indikatörden bağımsız olması gerekir. Benesi'nin çalışması bu oranın ya kullanılan indikatörden bağımsız ya da azalan indikatör bazikliğiyle düzgün bir şekilde değiştiğini göstermiştir. Çizelge 4.1. Katı yüzey asit ve baz gücünün tayininde kullanılan indikatörler

İndikatörler	pK_a	Verilen asit rengi	Verilen baz rengi
4-Nitroanilin	18,4	sarı	turuncu
4-kloro-2-nitroanilin	17,2	sarı	turuncu
2,4-dinitroanilin	15,0	sarı	menekşe
2,4,6-Trinitroanilin	2,2	sarı	Kırmızı-turuncu
fenolftalein	9,2	renksiz	pembe
Bromtimol mavisi	7,2	sarı	yeşil
Nötral kırmızı	6,8	kırmızı	sarı
Broksimol moru	6,0	sarı	mor
Metil kırmızısı	4,8	kırmızı	sarı
Bromkrezol yeşili	4,6	sarı	mavi
Broksimol mavisi	3,8	sarı	mor
Dimetil mavisi	3,3	kırmızı	sarı
Timol mavisi	2,8	kırmızı	sarı
Kristal menekşesi	0,5	sarı	mavi
dicinnimalacetone	-0,3	kırmızı	sarı

Ölçüm esnasında indikatörün asidik rengi görünmesi yüzeyin H_0 değerinin kullanılan indikatörün pK_a değerinden daha düşük olduğunu göstermektedir. H_0 'ın katı yüzeylerin asit gücü indeksi olarak kullanılması durumunda, adsorplanmış indikatörün f_B/f_{BH^+} oranının kullanılan indikatörden bağımsız olması gerekir. Benesi bu oranın ya kullanılan indikatörden bağımsız yada azalan indikatör bazikliği ile düzgün bir şekilde değiştiğini göstermiştir (Demir,2002).

Walling asit gücü için benzer bir tanım önermektedir. Bu tanımda bir yüzeyin asit gücü, adsorplanan nötral bazı konjuge asitine dönüştürme yeteneği olarak aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır:

$$H_o = - \log (a_A f_B/f_{AB}) \quad (4.2)$$

Burada a_A Lewis asidinin yani elektron çifti bağlayıcı merkezlerin aktifliğidir. f_B ve f_{AB} sırasıyla adsorplanan indikatörün bazik ve asidik şekillerinin aktiflik katsayılarıdır.

Katı bir yüzeydeki Lewis asitliği indikatörün renk değişimine neden olsa bile yalnızca H_o değeri ile verilemez (Akkuş, 2001).

Her Lewis asidinin özel bir durum olarak ele alınması gerekir. Bununla beraber, Walling'in çalışmasında alumina ve saf silika yüzeylerinin nötral olduğu belirlenirken silika-alumina ve silika-magnezyanın güçlü birer asit olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, çok güçlü koordine bağ yapan metal iyonları bulunan bazı yüzeylerin de güçlü asit olduğu belirlenerek, yüzey asitliği ve bazı heterojen kataliz olayları arasındaki ilişki tartışılmıştır (Walling, 1950). Benesi'nin çalışmasında ise;

- i) Silika adsorplanmış bir asitin gücünün yükselen asit derişimiyle yükselme eğiliminde olduğu
- ii) Kuru kraking katalizörlerinin sulu sodyum hidroksit çözeltisi ile etkileştirildikten sonra bile güçlü asit niteliklerini korudukları
- iii) Kullanılmamış silika-alumina katalizörlerinin %98'lik sülfirik asit kadar güçlü olduğu
- iv) Silika-magnezya katalizörlerinin silika-alumina katalizörlerinden daha zayıf asitler olduğu belirlenmiştir (Benesi 1956).

Katı yüzetlerin asit gücü Hammett ve Deyrup'un asitlik fonksiyonu H^+ a dayanarak belirlenmiştir. Yüzey_oasitliğinin tanımında ise asit gücünün yanı sıra asit merkezlerinin sayısı da yer almaktadır. Bu nedenle yüzey asitliğini belirlemenin ikinci basamağı asit merkezlerinin sayısının belirlenmesidir.

4.2.2. Asit gücü ve asit merkezlerinin sayısının belirlenmesi

Asit gücünü belirlemek için Hammett indikatörlerinin kullanıldığı yöntemde, asit gücünü belirleyen faktör indikatörün pK_a değeridir. Johnson'un bir çalışmasında ilk önce, belli bir katıda, farklı Hammett indikatörleri kullanılarak asit gücünün belli bir aralıkta olduğu ve farklı asit güçlerine sahip bölgelerin bulunmadığı belirlenmiştir. Sonra bu katının asit gücü aralığının belirlenmesinde kullanılmış olan p-dimetilaminobenzen indikatörü, katının asit merkezlerinin sayısını belirlemek üzere benzen içinde süspansiyon halindeki katının n-bütülamine titrasyonunda kullanılmıştır. Çalışmada, propilenin polimerizasyonunda kullanılan bir seri silika alumina katalizörlerinin asit merkezlerinin sayısının amin titrasyonu metodu ile başarılı bir şekilde belirlenebildiği gösterilmiştir. Diğer çalışmalarda (Benesi, 1956; Henmi ve Wada, 1974) Hammett indikatörlerinin takımı kullanarak katıların benzen içindeki süspansiyonlarının n-bütülamine ile titrasyonu gerçekleştirilmiş ve her asit gücüne karşılık gelen asit merkezlerinin sayısı belirlenmiştir. Bu yöntem, çeşitli asit gücü aralıklarında gruplandırılabilen asit merkezleri bulunduran katalizörlerin yüzey asitliklerini belirlemede yararlı olmuştur.

Yüzey asitliği, indikatörler yanında yapılan titrasyonlarla belirlenebildiği gibi enstrümental titrasyonlarla da belirlenebilmektedir.

4.2.2.1. Titrasyon yöntemleri

Killerin asitle aktiflenmesinden ortaya çıkan yüzey asitliğini belirlemeyi amaçlayan bir çalışmada diğer yöntemlerin yanı sıra bir hacimsel titrasyon yöntemi de kullanılmıştır. Bu yöntemde, kilin üzerine NaOH eklenmiş ve bir süre H_2SO_4 ile fenolftalein indikatörü eşliğinde geri titre edilmiştir. Yüzey asitliği 100 g kil başına milieşmolar NaOH olarak belirlenmiştir. (H- reçinesi ile karıştırılmış nontronitin asitliği hem potansiyometrik hem de kondüktrometrik titrasyonlar ile belirlenmiştir (Kapoor, 1972). Bu tür çalışmalarda hem kilin toplam baz kapasitesi hem de asitliğin doğasına ilişkin bilgi edinilebilmektedir, çünkü titrasyon eğrisindeki her bir dönüm noktası farklı asidik merkezlerin nötralleşmesini göstermektedir. Suyun keskin dönüm noktasını engelleyici asidik özelliği nedeniyle, sulu ortamda killerdeki asidik merkezlerin titrasyonu iyi sonuç vermemektedir. $pK_a > 8$ olan sulu sistemlerde keskin dönüm noktalarının elde edilmesi genellikle mümkün değildir. Bu

nedenle, bahsedilen çalışmada sulu ortam titrasyonlarının yanı sıra susuz ortam titrasyonları da yapılmış ve hidrolitik etkiler nedeniyle zayıf asidin sudaki titrasyonu sırasında perdelenmiş olan dönüm noktası bu tür etkilerin olmadığı susuz ortam titrasyonlarında çok daha keskin bir şekilde ortaya çıkmıştır. Başka bir çalışmada K^+ , H^+ veya Al^{+3} ile doyurulan kaolinitler potansiyometrik olarak cam–kalomel elektrot sistemi kullanılarak suda ve asetonitrilde titre edilmiştir. Al^{+3} , H^+ , Al^{+3} ve K^+ ile doyurulmuş 2:1 tabakalarından oluşan montmorillonitlerin yüzey asitlikleri suda, asetonitrilde ve dimetilformamiddeki potansiyometrik titrasyonları ile belirlenmiştir.

Sulu sistemlerde metal sülfürleri çok bulunur. Metal sülfür çökeleklerin oluşmasının, doğal sularda ağır metallerin derişimini kontrol eden önemli bir mekanizma olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle, sulu CdS' ün yüzey asitliği hem elektrokinetik hem de alkalimetrik titrasyon yöntemleriyle belirlenmiştir. Çalışmada, hem alkalimetrik titrasyonun hem de zeta potansiyel ölçüm yöntemlerinin CdS(k)'ün yüzey asitliğini belirlemek için kullanılabileceği kanısına varılmıştır. Zeta potansiyel ölçümlerinden yüzeyin Lewis asitliğine geçilebileceği anlaşılmıştır.

Daha önce de bahsedildiği gibi bazik moleküllerin adsorpsiyonu katıların asitliğini belirlemek için geniş çapta kullanılmıştır.

4.2.2.2. Baz adsorpsiyon yöntemleri

Bu yöntemler genel olarak;

- Asit merkezlerinin sayısını verenler
- Bronsted ve Lewis merkezlerinin ayırt edilmesinde kullanılanlar olmak üzere iki ana grupta toplanabilir.

Asit merkezlerinin sayısını ölçmek için baz adsorpsiyon yöntemleri;

Çeşitli killerde asit merkezlerin sayısını belirlemek amacıyla amin adsorpsiyonu kullanılmaktadır. Bu yöntemde, bilinen ağırlıkta havada kurutulmuş örneklerin üzerine farklı hacimlerde n-bütülin benzendeki çözeltisi eklenerek tüp içinde dengeye gelmesi beklenmektedir. Dengeye gelmiş süspansiyonların üstünde kalan bölümden belli miktarlar

alınarak bunlar trikoloroasetil asitin benzendeki çözeltisiyle 2,4-dinitrofenol indikatörü eşliğinde titre edilerek dengede kalan n-bütülinin miktarı bulunmaktadır. Eklenen miktardan deneye de kalan miktarın çıkarılmasıyla adsorplanan n-bütülinin miktarına geçilebilmektedir.

Brönsted ve Lewis asitliğini ayırt eden baz adsorpsiyon yöntemleri;

Asitlik terimin çoğunlukla Brönsted türü ve Lewis türü asitliğin ayırt edilmesini gerektirir. Burada asitlik ve bazlık için Brönsted ve Lewis tanımlarının bir hatırlatmasını yapmalıyız.

1923 yılında birbirinden bağımsız olarak J.M. Brönsted ve T.M. Lowry tarafından ortaya atılan kavramlara göre, bir asit hidrojen bulduran ve bu hidrojeni serbest bırakabilen bir madde ve bir baz bir proton alabilen bir maddedir. Bu tanım reaksiyon ortamı olarak mutlaka suyu şart koşturmaktadır. Bu açıdan asit baz etkileşimleri bir HA asidinden bir protonun B bazına geçerek HA'ın konjuge bazı olan A'yı ve B'nin konjuge asidi olan HB⁺ yi oluşturduğu bir denge reaksiyonundan oluşmaktadır:



Aynı yıl Lewis tarafından farklı bir yaklaşım teklif edilmiştir. Bu görüşe göre asit (tanımlanmamış bir elektronik gruplamaya sahip) bir koordinasyon bağı oluşturmak üzere bir elektron çifti alabilen her madde olarak tanımlanmıştır. Tersine bir baz ise ortaklanmamış elektron çifti içeren ve bir koordinasyon bağı oluşturmak üzere bu elektron çiftini verebilen maddedir. Böylece, Lewis tipindeki bir asit baz etkileşimi aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.



Katı yüzeylerdeki Brönsted ve Lewis asitliklerini belirlemek için CO, amonyak, n-bütülinin, piridin ve piperidin gibi bazik moleküllerin adsorpsiyonu IR veya FTIR spektroskopik teknikleriyle, yüzey asit merkezlerinin IR spektroskopik belirlenmesi, bu

moleküller katı yüzeyinde adsorplandığında titreşimsel etkilenmenin gözlemlenmesi temeline dayanmaktadır (Akkuş, 2001).

Spektrumlarda gözlenen belli adsorpsiyon bantları Lewis ve Brönsted asitliğini birbirinden ayırt etmek için kullanılmaktadır. Bu yöntemde, farklı pK_b 'li bazik moleküllerin kullanılmasıyla yüzeylerin asit güçlerini belirlemek mümkündür ve spektrumlardaki hassas bantların şiddetlerinin integralinde Lewis ve Brönsted asitliği hakkında yarı kantitatif bilgi de elde edilebilmektedir (Akkuş, 2001).

5. ZEOLİTLERİN KARAKTERİZASYONU

Zeolitler doğal ve yapay olmak üzere ikiye ayrılır. Zeolitlerin karakterizasyonu gerek yapay zeolitlerin ne kadar başarılı olarak sentezlendiğinin belirlenmesinde gerekse de zeolitlerin yapısını, çeşitini ve diğer özelliklerini belirlemek için önemlidir. Zeolitlerde belli bir işleme başlanılmadan önce uygun özellikte olup olmadıklarına bakılır. Eğer değıller ise başka bir sentez metodu kullanılarak veya zeolit modifikasyona tabi tutularak uygun hale getirilir. Hangi özelliğın hangi uygulamada, hangi zeolit için ne kadar önem taşıdığı değışmektedir. Örneğın Zeolit A için gözenek büyüklüğü, kimyasal bileşimi ve morfolojik madde büyüklüğü, iyon değışimi için önemliyken kararlılık ve asitlik özellikleri bu özelliklerinin yanında önemsiz kalmaktadır. Zeolit Y için kimyasal yapı, asidite, kararlılık özellikleri önemlidir. Bunun yanı sıra gözenek büyüklüğü ve parçacık büyüklüğü daha az önemli özelliklerdir. Bu nedenden dolayı hangi işlem için hangi zeolitın ve metodun kullanılacağı büyük önem taşımaktadır.

Bir zeolitın yapısal durumunu kontrol etmek için ilk kontrol X-ışını cihazı ile yapılmaktadır. İncelenen zeolit için cihazdan alınan sonuçlar ile datalarda olan bilgiler kıyaslanıp, iki grafikteki piklerin birbirleriyle olan uyumuna bakılmaktadır. Eğer bütün pik noktaları tutuyorsa zeolitın ideal yapıda olduğı söylenebilir. Eğer tutmuyorsa; incelenen maddenin zeolit olmadığı, başka bir tür zeolit olduğı veya yapısının farklı olduğı öngörülebilir. Karakterizasyonun temel amacı moleküler boyutta aktif yüzeyle ilgili bilgi elde etmektir. Yüzey spektroskopilerinin uygun kombinasyonu ile atomik boyutta istenen karakterizasyon elde edilebilmektedir (Balıkçı 2007).

5.1. X-ışını Floresans Spektroskopisi Analizi (XRF)

Numune üzerine gönderilen X-ışınlarının absorplanan kısmının tüm enerjisi iç kabuktaki elektrona aktarılır ve bu süreçte, dışa elektron aktarımı olur. Bu aktarım ile oluşan boşluk, atomu kararsız bir yapıya dönüştürür. Etki tamamlanıp atom tekrar kararlı yapıya dönüşeceği zaman, dıştan içeriye elektron transferi meydana gelir. Söz konusu

transfer sırasında salınan karakteristik x-ışınları, x-ışını floresans (XRF) olarak adlandırılırlar.

XRF yöntemi, numunelerdeki elementel yüzde bileşimlerin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yöntemin hızlı, ucuz, güvenilir ve numune tahribatına yol açmıyor olması, tercih edilme nedenlerini oluşturmaktadır. Yöntemin kullanıldığı XRF spektrometreleri incelendiğinde temel olarak dalgaboyu dağılımlı (WDXRF), enerji dağılımlı (EDXRF) ve toplam yansıma (TXRF) olmak üzere üç temel tekniğin var olduğu görülmektedir. WDXRF spektrometresinde floresans x-ışınları, bir kristal üzerine düşürülür ve Bragg yasası ile dalgaboyu ölçülür. Bu teknikte tüm açılar farklı birkaç kristal kullanılarak gerçekleştirilir. Her ne kadar zaman alan bir teknik olsa da sodyumdan uranyuma kadar tüm elementler saptanabilir. EDXRF tekniğinde X-ışınlarının enerjisi doğrudan ölçülür ve genellikle kısa dalgaboylu x-ışınları yayan elementlerin analizleri için tercih edilir. TXRF tekniğinde numune miktarı mikrogram mertebeleri ile sınırlıdır.

X-ışınları Floresans (XRF) spektroskopisi elementel kompozisyonu belirlemede kullanılan önemli yöntemlerden biridir. X-ışınları Floresans Spektrometresi ile;

- Si, Al, Ti, Mn, Mg gibi ana element oksitleri yüzde (%) ağırlık cinsinden (MnO, MgO ...)
- Rb, Ba, Sr gibi eser elementleri,
- Cr, Ni, Co, Cu ve Zn gibi geçiş elementlerini,
- La, Ce, Pr, Nd gibi nadir toprak elementlerinin ppm düzeyinde analiz edilir.

Atom numarası 9 ile 92 arasında olan elementlerin kantitatif analizini yapar. Atom numarası 9'un altında olan elementleri inceleyemez. Kimyasal bağ derecesinde yeterince hassas değildir.

XRF çalışma prensibi; temel olarak eğer atom yüksek enerjili bir X-ışını fotonu düşürülecek olursa atomdan fotoelektronlar kopartılacaktır. Bu koşulda atomun yörüngelerinde bir ya da daha fazla elektron boşlukları oluşacak ve kararsız olan atom dış yörüngelerdeki elektronların boşlukları doldurması ile kararlı duruma gelecektir. Fakat her bir elektron boşluğu doldurmada atom orbital enerji farkı ile orantılı bir foton

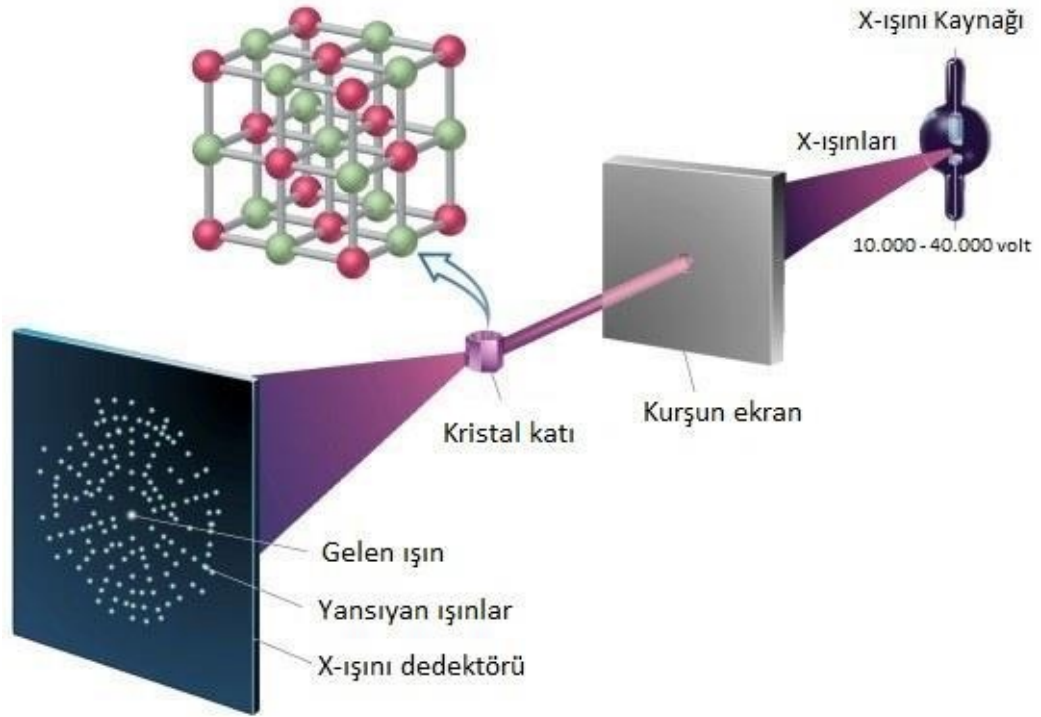
yayınlayacaktır. Bu karakteristik foton enerjiler algılanarak kimyasal kompozisyon nitel ve nicel olarak hesaplanabilir (Anonim 2013).

5.2. X-Işını Kırınımı Analizi (XRD)

X-ışını kırınım yöntemi (XRD), kristal fazlarının atomik dizilimlerine bağlı olarak x-ışınlarını belirli şekillerde kırması esasına dayanır. 1912 yılında Laue tarafından literatüre kazandırılan bu karakteristik kırınım olayı ile maddelerin nitel ve nicel analizleri son derece yüksek hassasiyetlerde yapılabilmektedir. XRD yönteminde temel olarak, x-ışını demeti numune üzerine gönderilir. Numune ile temas eden ışınların bir kısmı saçılır, bir kısmı kırınıma uğrar, bir kısmı iletilir, bir kısmı ise absorplanır. Kırınıma uğrayan ışınlar, belirli doğrultularda yoğunlaşarak bir kırınım deseni oluştururlar. Bu kırınım desenin bir fotoğraf filmi üzerine kaydedilmesiyle elde edilen veriler, standart referans desenlerle karşılaştırılarak numunenin içeriği ile kristal yapısı yani a, b, c ve alfa (α), beta (β), gama (γ) birim hücre parametreleri yardımıyla, birim hücrede kaç tane atom veya molekül olduğu belirlenir.

X-ışını kırınımı analizleri, katı numunelerdeki atomik ve moleküler düzenleri anlamamızı sağlar. Katı numunedeki mevcut kristal yapıya zarar vermeyen ve bu kristal fazların belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bilinmeyen numuneden elde edilen kırınım diyagramı ile daha önceden belirlenmiş kırınım diyagramının sistematik olarak karşılaştırılmasıyla numune karakterize edilir

X-ışını kırınım desenleri kullanılarak, kristal yapı ve içerisindeki atomların dizilişleri ilk kez Max Van Laue tarafından incelenmiştir. İncelemeler, kırınım desenlerinde Laue desenleri olarak anılan aydınlık nokta dizilerinin parlaklıkları ve aralarındaki mesafelerden yola çıkılarak yapılmaktadır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Kırınım deseni alınmasının şematik gösterimi

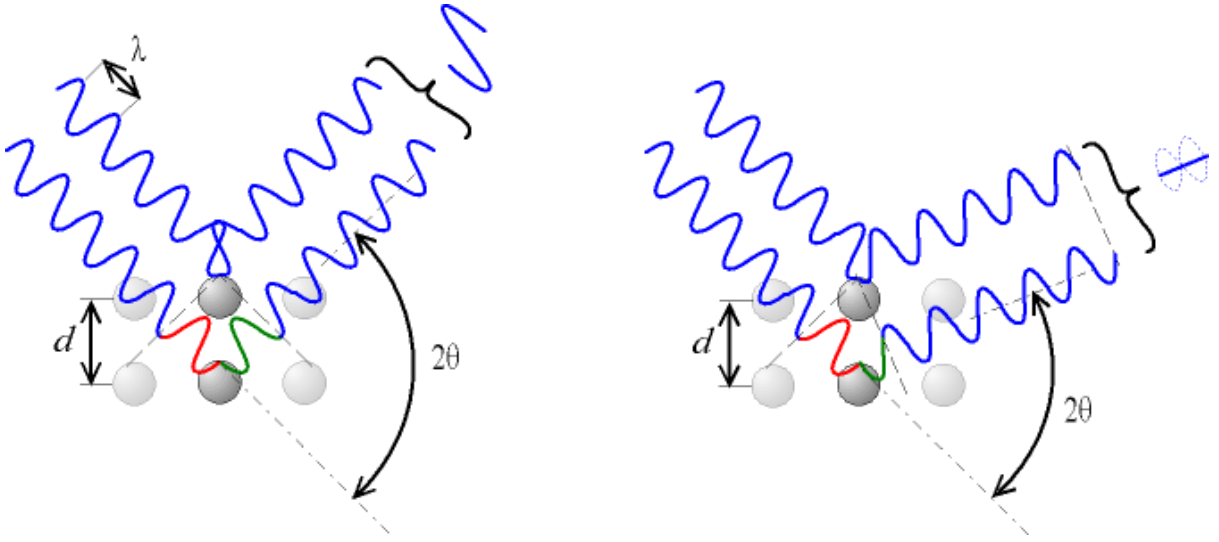
Kullanılan referans desenler, saf kristal fazlara ait deneysel XRD profil değerlerinin yer aldığı verilerden oluşmaktadır ve Toz Kırınım Standartları Ortak Komisyonu (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS) dosyalarında arşivlenmiştir.

XRD analizlerindeki kırınım olayı, kristallerin paralel atom düzlemlerinden oluştuğunu göz önüne alan, Bragg yasasına dayanmaktadır. Gönderilen x-ışını demeti her bir düzlemden ayrı ayrı yansımaya uğrar. Yansıma öncesinde ve sonrasında aynı fazda olan ışınlar, pozitif girişim oluşturarak aydınlık noktalar kümesi meydana getirirler. Söz konusu pozitif girişim, farklı ışın demetlerinin kat ettikleri yollar arasındaki farkın, dalga boyunun tam katı olduğu durumlarda meydana gelir ve Eşitlik 5.1 ile ifade edilir. Burada d: bitişik düzlemler arası mesafe; n: kırınım mertebesi; λ : dalgaboyu; Θ : demetin geliş açısına karşılık gelmektedir (Şekil 5.2).

$$2d\sin\Theta = n\lambda \quad (5.1)$$

XRD analizlerini gerçekleştiren cihazlar, temel olarak x-ışını tüpü, ışık kaynağından gelen ışıktan tek dalgaboylu ışık elde edilmesini sağlayan monokromatörler (dalga boyu seçicileri), istenmeyen dalga boylarının absorbe edilmesini sağlayan filtreler,

x-ışını demetinin saçılmasını engelleyen yönlendiriciler ve radyasyon enerjisinin tamamını veya bir kısmını elektrik sinyaline çeviren detektörlerden oluşmaktadır. Gelişen teknolojiye paralel olarak, XRD cihazları ile kristalin malzemelerin, kayaçların, polimerlerin ve ince filmlerin nitel ve nicel incelemelerinin parmak izi hassasiyetinde yapılmasına olanak sağlamaktadır.



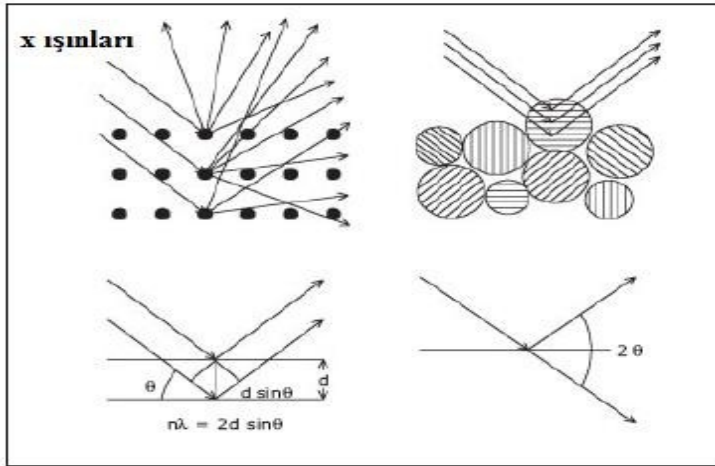
Şekil 5.2. X ışınlarının yansıması (Anonim, 2004).

Yapılan bu analizlerin arka planında; Laue, döner kristal ve toz kırınımı olmak üzere üç temel teknik yer almaktadır. Laue yöntemi büyük tek kristallerin yöneliminin ve simetrisinin belirlenmesinde tercih edilir. Bu yöntemde, sabit kristalden yansıyan radyasyon ölçülür. Elde edilen kırınım deseninin simetrisi, gelen ışın doğrultusunda bakıldığında kristal simetrisini ortaya koyar. Döner kristal yönteminde ise tek kristal, monokromatik x-ışını demetine dik bir eksen üzerine yerleştirilir ve döndürülür. Döndürme işleminin temel nedeni, uygun Bragg açısının elde edilebilmesidir. Bu yöntem ile birim hücrenin büyüklüğü ve atomların hücre içindeki dizilimleri belirlenebilmektedir. Tek kristal haline getirilemeyen örnekler için toz kristal yöntemi tercih edilir. Bu yöntemde, kristal yerine toz kristal kullanılır böylece döndürme işlemine gerek kalmaz.

X-ışını kırınım deseni analizleri katalizör karakterizasyonunda en eski ve en sık kullanılan tekniklerinden biridir. X-ışınları dalga boyları 0,1–0,001 nm aralığında elektromagnetik dalgalardır. Dalga boyu kısa olduğundan foton enerjileri görünür ışığa

göre daha büyük (binlerce elektron-volt mertebesinde) olur. X-ışınları katı içine çok iyi nüfuz edebildiğinden içyapıyı ölçmek için ve kristal yapıların incelenmesinde önemli bir yer tutar. XRD, yığın faz yapısını belirlemek, yığın fazdaki dönüşüm kinetiğini incelemek ve parçacık boyutunu belirlemek için kullanılmaktadır.

XRD yönteminde, X-ışınlarının kristal örgülerdeki kırınımından yararlanır. Kristal malzemeden 5-6 mg toz örnek alınarak bir cam üzerindeki yarığa yönlendirilerek yerleştirilir. Hazırlanan numunenin üzerine monokromatik X-ışını gönderilir. Düzlemlere belirli bir θ açısıyla gönderilen X-ışını kristale çarptığında her atomdan ışımının bir bölümü saçılacaktır. Aralarında d uzaklığı olan ardışık iki düzlemdeki atomlardan saçılan dalgalar arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ olur (Şekil 5.3).



Şekil 5.3. X-ışınlarının kafes üzerinde kırınımı

Eşitlik 5.1'den yararlanılarak, her kristal örgü için karakteristik değerler olan ve d değeri olarak isimlendirilen kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafeler (katmanlar arası uzaklık) bulunur. Bir kristaldeki her d değeri 2θ açısı ile bağlantılı olarak pik verir ve çok sayıda d uzaklığı için, bir kristal örgü “ d değeri serisi” ile karakterize edilir (Serway and Beichner, 2002). X-ışını kırınım desenleri, malzemenin yapı tayininde kullanılmaktadır.

Malzemenin kristal yapısı ve kristal boyutu XRD analizleriyle belirlenebilmektedir. Mezogözenekli malzemelerde sadece 2 ile 10° gibi düşük açı aralığında pikler görülmektedir. Daha yüksek açılarda pikler gözlenmez. Düzlemler arasındaki mesafeyi belirlemek için Bragg yasası (Eş. 5.1) kullanılmaktadır (Yıldız vd., 1997);

Cihazda gonyometre merkezine yerleştirilmiş paralel X-ışınları üreten bir kollimatör bulunmaktadır. Cihazın çalışma prensibinde gonyometrenin döndürülmesiyle belirli yansıma açıları ayarlanır ve istenilen dalga boyundaki X-ışını kristal üzerine düşürülür. Kristal üzerine gelen X-ışınları Bragg Yasasına uyarak dalga boylarına göre farklı fakat belirli açılarla yansır. Bir kristalin kırınım diyagramı, belirli Bragg açılarından yansıyan X-ışınlarının oluşturduğu tepeleri içerir. Elde edilen bu diyagramlardan pik pozisyonlarına göre hangi fazların mevcut olabileceği, pik yüksekliklerinden fazların derişimi, pik genişliklerinden de kristalit boyutu hesaplanabilir (Balıkçı, 2007).

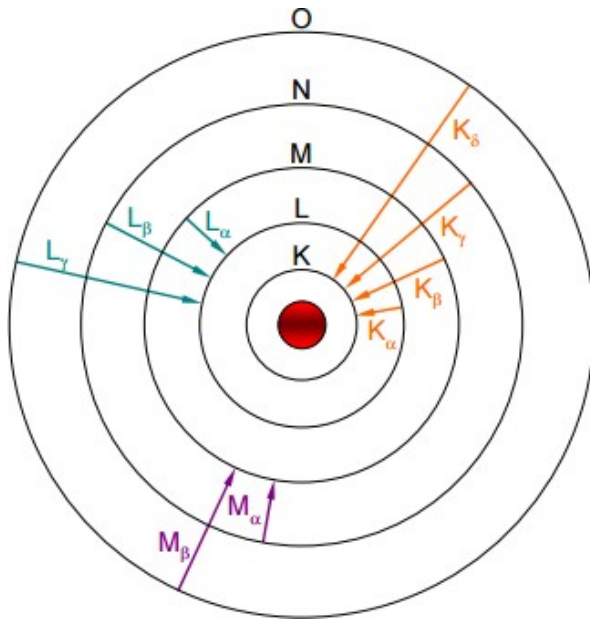
5.3. Elektron mikroskopisi

Bir elektron ışınının yörüngesini elektrik ya da manyetik alan ile değiştirilebilir. Elektronlar elektrik ve/veya manyetik alan ile bir noktada odaklanabilir. Hızlandırılmış elektronlar çok kısa dalga boyuna sahiptir ve böylece çok kısa dalga boyları ile daha fazla büyütme oranları ve daha iyi ayırma gücü elde edilmesi sağlanır. Standart elektron mikroskopunun ayırma gücü birkaç nanometre mertebesindedir. Belirli bileşenlerin (metal/destek katalizördeki metal parçacıkları) yerleşmeleri ve boyut dağılımı ile ilgili bilgi sağlamaktadır. Elektron mikroskobu yüksek vakum bölgesinde yer alır; hava molekülleri tarafından saptırılamaz. Elektron mikroskopları iki çeşittir. Bunlar: Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) (Taylor, 1991).

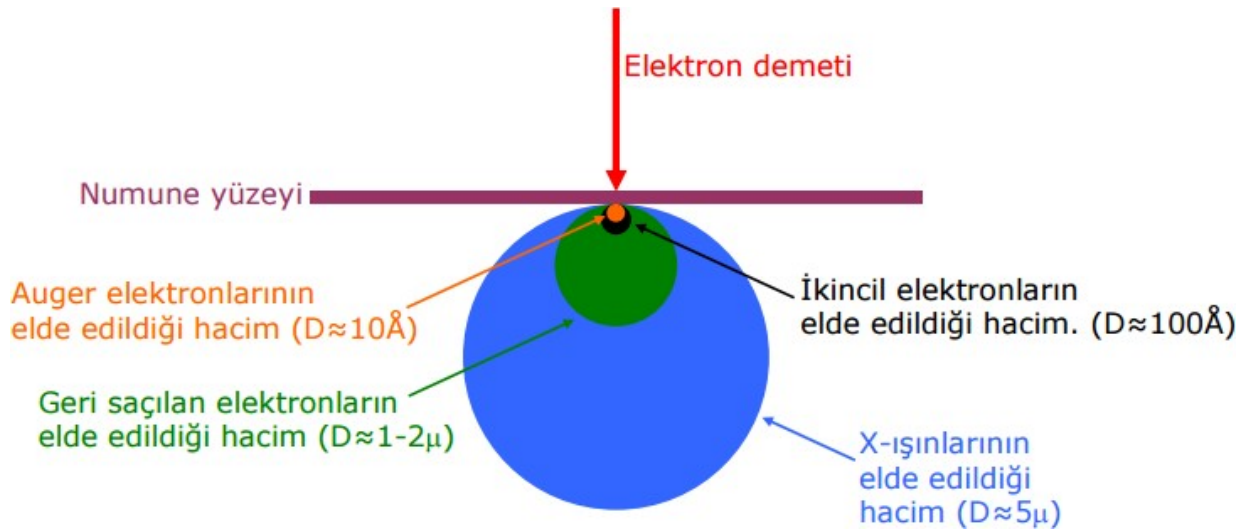
5.3.1. Taramalı elektron mikroskopisi ve enerji dağılım spektrometresi (SEM/EDS):

SEM/EDS yüzey analiz, elementel analiz ve kimyasal karakterizasyon süreçlerinde yaygın olarak kullanılan tekniklerden birisidir. Yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilebilen yöntem ile yüzeye dair detaylı bilgiler elde edilebilmektedir. Öte yandan çapı nanometre seviyelerinde olan alanlarda dahi elementel analizler yapılmasına imkân sağlar. SEM/EDS analizlerinde; ilk olarak numune, elektron demeti ile bombardımana tutulur. Elektronlar numune yüzeyini oluşturan atomların çekideğine yakın olan elektron kabuklarına (k,l,m,n) etki ederek bu bölgelerden elektron kopmasına sebebiyet verirler. (Se: Secondary electron) (Şekil 5.4).

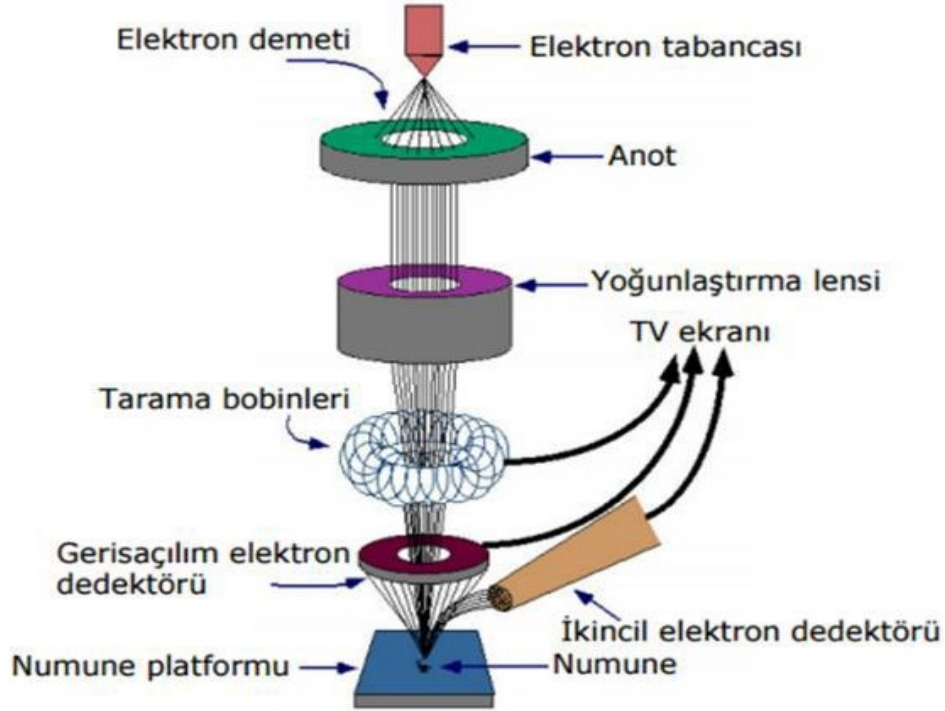
En iç kabuktan (k) kopan elektron, burada elektron boşluğu oluşturur ve bu boşluk dış yörünge elektronları ile doldurulur. Bu esnada x-ışını salınımı ve Auger elektron saçılımı gerçekleşir. K kabuğundaki boşluğun üst kabuklardaki elektron ile doldurulması sonucu salınan enerjinin fazlası, elektron kopmasına neden olabilir. Kopan bu elektron ise Auger elektronu olarak adlandırılır. Salınan enerjiler, atomlara özgü olduğundan karakterizasyon süreçlerinde ayırt edici olarak kullanılırlar. Öte yandan Pe' ye ait elektronların bir kısmı da geri saçılır. (Şekil 5.5).



Şekil 5.4. Elektron kabukları (Anonim, 2010).



Şekil 5.5. Pe, Se, Auger elektronu, geri saçılma. (a) şematik, (b) hacimsel gösterim (Anonim, 2010).



Şekil 5.6. Elektron mikroskobu temel bileşenleri (Anonim, 2010).

Elektronların sayısı, numunenin atom numarası ile doğru orantılıdır. Bahsi geçen Pe, Se, Auger elektronları ve x-ışınları kullanılarak, donanımı Şekil 5.6'da verilen mikroskop üzerinde resimler oluşturulur. Geri saçılan elektronlardan elde edilen görüntüler temel olarak numunenin atom numarasıyla ilgili bilgi verir. Atom numarası ile parlaklık arasında doğru orantı bulunmaktadır ve bu durum SEM görüntülerinde konsantrasyon farkı olarak gözlemlenir (Anonim, 2015; Sarıkaya, 1979).

Taramalı elektron mikroskopisinde (SEM), TEM'e göre daha kalın örneklerde elektron ışınlarının yüzeyden yansımaları ile incelenebilir. Elektron ışını örnek yüzeyine 5-20 nm odaklanır ve örnek yüzeyini taramaya başlar. Elektronlar yüzeyde yer alan ve bağlı oldukları atomların yörüngelerinden çıkarak pozitif yüklü dedektöre gelirler. Bu elektronlar ikincil elektronlar olarak bilinir. Birincil elektron ışını yüzeyi taramaya başladığında ikincil elektronları kayıt ederek yüzey topolojisi görüntülenir. Birincil

elektron ışını ile noktasal boyutlar ve elektronların etkileşimde bulunduğu malzeme hacmine bağlı olarak üç boyutlu SEM görüntüleri elde edilir. Yüksek hızlandırıcı voltaj, düşük ışın noktasal çapı, odak sisteminin iyi ayarlanmış olması ve numunenin akımla yüklenmemiş olması gibi uygun koşullar altında genel olarak 3 nm' lik görüntüsel çözünürlük elde edilmektedir. SEM'in ayırma gücü 10nm mertebesindedir. SEM incelemeleri için örneğin yüzeyi elektrik iletkenliği özelliğine sahip olmak zorundadır. Bu nedenle iletken olmayan katılar elektriksel iletken tabaka ile (vakumla altın kaplanması) kaplanmaktadır.

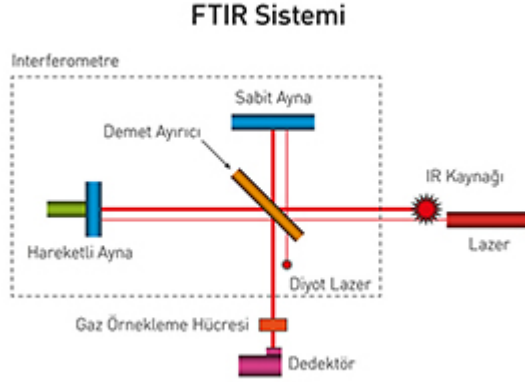
SEM'de görüntülerin büyütülmesi taranan alanların küçültülmesi ile sağlanır. Numune üzerinde AxA boyutunda bir alanın taramalı haritası görüntü ekranı üzerinde BxB boyutunda bir alanın taranmış alanına çevrilirken B/A oranında lineer büyütme sağlanır. Görüntü ekranının üzerindeki alan sabit olduğundan istenen büyütme oranı numune üzerinde taranan alanın boyutları küçültülerek sağlanır.

Taramalı elektron mikroskopisinde örneğin yüzeyi 5-20 nm odaklanmış elektron ışını ile nokta nokta taranmaktadır. Elektron ışını ve katı örnek arasındaki etkileşimler uygun dedektör kullanılarak görüntü üretmek için kullanılmaktadır. SEM incelemeleri için örneğin yüzeyi elektrik iletkenliği özelliğine sahip olmak zorundadır. Bu nedenle iletken olmayan katılar elektriksel iletken tabaka ile (vakumla altın kaplanması) kaplanmaktadır. Emisyon çalışma moduna ek olarak, taramalı elektron mikroskopları farklı çalışma modlarında yürütülebilmektedir (örneğin; geçirme/gönderme modu). Geçirme modundaki katı örnek yeterince ince (<100 nm) olmalıdır ve katıda elektron ışınlarının olduğu yerde değişik sinyaller ölçülmelidir (Balıkçı, 2007).

5.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR)

FTIR matematiksel Fourier dönüşümü yöntemi ile ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen bir kimyasal analitik yöntemdir. Elektromanyetik ışık dizisinin kızıl ötesi bölgesi 14000 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} arasındadır ve yakın dalga boylu kızıl ötesi (NIR; $4000\sim 14000 \text{ cm}^{-1}$), orta dalga boylu kızıl ötesi (MIR; $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$) ve uzak dalga boylu kızıl ötesi (FIR; $4\sim 400 \text{ cm}^{-1}$) olmak üzere üç ana bölgeden oluşmaktadır (Lopez, 2016).

FTIR, çeşitli maddelerin yapısı ve farklı işlemlerden sonra oluşan kimyasal değişimler hakkında hızlı bilgi veren bir yöntem olduğundan oldukça kullanışlıdır (Pandey, 1999). Kil ve organokillerin (Xue vd., 2007; Madejová, 2003), kil/polimer nanokompozitlerin (Darder vd., 2003; Davis vd., 2003) karakterizasyonunda FTIR metodu kullanılmaktadır. FTIR, hızlı, ucuz, basit ve örneğe zarar vermeyen bir metottur. Şekil 5.7’de FTIR çalışma prensibi veriliştir.



Şekil 5.7. FTIR çalışma prensibi

5.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)

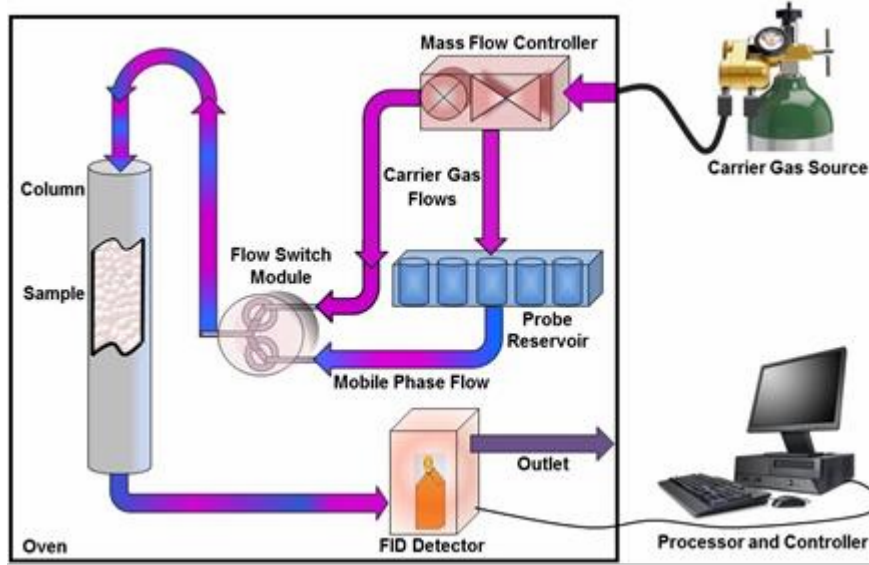
TGA, bir numunenin kütlesinin, kontrollü bir atmosferde kontrollü bir sıcaklık programı altında sıcaklığa (termal) veya zamanın bir fonksiyonu olarak izlendiği (denge) bir tekniktir. TGA, hassas bir denge tarafından desteklenen bir numune kefesinden oluşur. Bu kefe bir fırında bulunur ve deney sırasında ısıtılır veya soğutulur. Numunenin kütlesi deney sırasında izlenir. Numune tasfiye gazı numune ortamını kontrol eder. Bu gaz, eylemsiz veya numune üzerinde akan ve bir egzozdan çıkan reaktif bir gaz olabilir.

TGA, kimya ve ilaç endüstrisinde yaygın bir analiz yöntemidir. Polimerler, gıdalar, farmasötikler ve diğer birçok malzeme üzerinde uygulanır. Termogravimetrik analiz için kullanılan modern bir cihaz; duyarlı bir analitik termo terazi, fırın, inert veya reaktif gaz atmosferi temin etme sistemi, cihaz kontrolü ve veri değerlendirilmesi için mikro bilgisayar ya da mikro işlemci içermelidir. Kaydedici örnek kütlesinin sıcaklığa bağlı değişiminin grafiğini çizer.

En fazla tercih edilen termo terazi kütlesi 5- 20 mg aralığında çalışandır. Termogravimetride kullanılan fırınların çoğunda sıcaklık aralığı oda sıcaklığından 1500°C'lere kadar uzanır. Azot veya argon gazı ile numunenin yükseltgenmesi (oksidlenmesi) önlenir (Uslu, 2011).

5.6. Ters Gaz Kromatografisi (TGK)

Klasik GK' ye benzer şekilde, bir TGK cihazı bir fırın, kolon, dedektör, akış kontrol cihazı ve işlemci olarak bir bilgisayardan oluşur (Santos vd., 2001). Geleneksel GK sütunlarının aksine, bir TGK kolonu düz bir cam tüptür. Bazı araştırmalarda paslanmaz çelik (Papirer vd., 2000), bakır (Planinšek vd., 2003) ve teflon (Stapley vd., 2006) kolonları da kullanılmıştır. İki kurulum arasındaki temel fark, sabit ve hareketli fazın niteliğidir. TGK' da, çalışılan örnek sabit faz olarak kolona yerleştirilir. Sabit faz, kristalimsi bir toz, amorf bir bileşik, elyafı bir kompozisyon veya viskoz bir sıvı olabilir. Bu yöntemin en büyük avantajlarından biri, özel bir numune hazırlama gerekmemesidir. Aslında, TGK metodu diğer yüzey enerji analiz tekniklerine kıyasla minimum numune hazırlamayı gerektirmektedir (Voelkel, 2012). Bu nedenle, çeşitli katı formlar ve hatta yarı katı maddeler hızlı ve verimli bir şekilde tanımlanabilir. Sabit fazın katı bir form olması durumunda, teknik TGK olarak adlandırılırken, TGK sıvı örnekleri veya bir sıvı sabit fazı ifade eder. Sabit fazı analiz etmek için, iyi karakterize edilmiş tek bir gaz veya uçucu bir maddenin buharının düşük bir konsantrasyonu, sabit faz boyunca inert bir taşıyıcı gaz yoluyla enjekte edilir. Sabit fazın ilgili özellikleri, iyi tanımlanmış bir çözücünün sabit faz ile etkileşiminin alıkonma verilerinin analiz edilmesiyle belirlenebilir. Şekil 5.8'de tipik bir gaz kromatografi çalışma şeması verilmiştir.



Şekil 5.8. Tipik bir gaz kromatografisi şeması

TGK deneyleri iki kromatografik koşul altında yapılabilir: sonsuz seyrelme ve sonlu konsantrasyon (Thielmann vd., 2000). Sonsuz seyrelme çok düşük çözücü konsantrasyonlarını ifade eder ve çok az miktarda çözücü molekülünün sisteme girilmesiyle elde edilir. Çözücü molekülü veya adsorbat miktarı sınırlı olduğu için, etkileşimlerin sadece yüzeydeki yüksek enerjili bölgelerle gerçekleştiği ve bu nedenle düşük enerji bölgelerinde etkileşimlerin ihmal edilebilir olduğu varsayılmaktadır. TGK dedektörlerinin yüksek duyarlılığı (yaklaşık 10^{-9} mol), sonsuz seyrelmedeki deneyler için idealdir (Sen, 2005).

Alkanların sabit faz ile etkileşimi için simetrik tepelerin kromatografik diyagramı üretilir (Newell vd., 2001) Bu yöntemde ölçülen parametre net alıkonma süresidir ve yüzey serbest enerjisi, yüzeylerin asit-baz özelliklerini, yüzey polaritesini ve dağılım bileşenlerini belirlemek için başarıyla kullanılmıştır. Aktiflik katsayıları, Flory-Huggins termodinamik etkileşim parametreleri, serbest adsorpsiyon enerjisi ve yüzey heterojenliği, yüzey aktivitesi ve adsorpsiyon entropisi örnek verilebilir (Chehimi vd., 1999). TGK sonsuz seyrelmede yüksek hassasiyet gösterdiğinden, geleneksel ıslanabilirlik ölçümleri gibi diğer tekniklerle tespit edilmesi imkansız olan karakteristik farklılıklar arasında ayırım yapma potansiyeline sahiptir (Revelli vd., 2009)

TGK' nın en ilginç ve yaygın kullanılan uygulamalarından biri, yüzey enerjisinin ölçülmesidir. TGK ölçümlerinin prensipleri ile ilgili olarak, bu metottan elde edilen temel veriler, alıkonma süresi veya alıkonma hacmidir. Alıkonma verileri, çözücü molekülü ile sabit faz arasındaki etkileşimlerin bir sonucu olarak bir tepe oluşturmak için sırasıyla gerekli zaman ve taşıyıcı gaz hacmini belirtir. Bir malzemenin çeşitli özellikleri bu etkileşimlerin niteliği ve büyüklüğü analiz edilerek hesaplanabilir. Katıların yüzeyleri, dağıtıcı ve spesifik (dağıtıcı olmayan) özellikler ile tanımlanmaktadır. Dağıtıcı ve spesifik bileşenlerin toplamı, toplam katı yüzey enerjisini temsil eder. Geçmişte, bir katının yüzey enerjisi, yüzey enerjilerinin dağılım bileşeninin ve spesifik bileşeninin toplamı ile tanımlanmıştır. Daha sonra, asit-baz (alıcı-verici) katkılarının, dağılım bileşenini tanımlamak için daha hızlı bir terim olduğu bulunmuştur (Charmas vd., 2000).

Schultz yöntemi yüzey enerjisinin dağılım bileşenini belirlemek için en yaygın olarak uygulanan yöntemlerden biridir. Hesaplamalar, sıvı n-alkan çözücülerinin sonsuz seyrelmedeki alıkonma parametrelerine dayanır. Alkanlar, asit-baz etkileşimi olmadığından kullanılmıştır. Yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, Henry Yasasına uyulduğu sonsuz seyrelmede elde edilen alıkonma parametrelerinden hesaplanır. Bu koşullar altında, adsorbat molekülleri arasında bir etkileşim olmadığı varsayılmaktadır. Sonuç olarak TGK kromatogramında simetrik bir Gauss zirvesi beklenir. Kolonun içine enjekte edildikten sonra, çözücü molekülünün, ölü zaman, sabit faz ile etkileşime girmesi zaman alır. Bu değer genellikle incelenen sabit fazdan inert bir gaz geçirilerek belirlenir. Bu nedenle, çözünen madde, alıkonma süresinden sonra kolondan çıkar. Net alıkonma süresini ölçmek için, ölü zamanın toplam alıkonma zamanından düşülmesi gerekir.

Katıların yüzeyleri aktifliğine, asit-baz özelliklerine, yüzey alanlarına ve gözenekliliklerine göre karakterize edilir. Bu özelliklerin hemen hemen hepsi ters gaz kromatografisi ile ölçülebilir (Voelkel vd., 2009).

TGK, katıların yüzey enerjileri ve asit-baz özelliklerinin çalışılmasında kullanıldığında genellikle sonsuz seyrelme bölgesinde çalışılır. Böylece prob-prob etkileşimleri ihmal edilebilir çünkü prob tarafından katı yüzeyin kaplanması çok düşük düzeydedir. Sadece katı-prob etkileşimi hesaba katılır.

Ters gaz kromatografisindeki temel değer net alıkonma hacmidir. Sonsuz seyrelmede net alıkonma hacmi, enjekte edilen prob buharının kolondan çıkması için gereken taşıyıcı gaz miktarıdır (Sun ve Berg, 2003). Net alıkonma hacmi (V_N) aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$V_N = F_0 \cdot T_0 \cdot \frac{3}{2} \left[\frac{(P_g/P_c)^2 - 1}{(P_g/P_c)^3 - 1} \right]^{1/2} \cdot (t_A - t_0) \quad (5.2)$$

Burada, t_A probun kolondaki kalma süresi, t_0 ise kolondaki katıyla etkileşimi olmayan maddenin kalma süresidir. P_g ve P_c , kolon giriş ve çıkış basınçlarıdır, T/T_0 oranı akış hızı oda sıcaklığında ölçüldüğünden, kolon sıcaklığındaki akış hızı değerine geçmek için kullanılır. Taşıyıcı gazın kolon çıkışında, oda sıcaklığında ölçülen akış hızı ise F_0 ile ifade edilmiştir (Aşkın ve Bilgiç, 2005).

Katıların yüzey serbest enerjileri, endüstride çeşitli uygulama ve süreçler için önemli rol oynamaktadır. Kompozitlerde ve kaplamalarda bileşenlerin birbiri ile uyumluluğunda ve yapışmasında katıların yüzey serbest enerjileri çok önemli bir etkidir. Katalizör ve adsorbanların yüzey etkileşimleri, onların katalitik ve adsorpsiyon özelliklerini etkiler. Yüzey enerjisi, tanecik aglomerasyonu, ıslanabilirlik ve taneciklerin yapışıcılarla etkileşimi gibi olayları aynı zamanda taneciklerin sıvılardaki dağılım davranışını etkilemesi açısından oldukça önemlidir. Katıların yüzey enerjilerinin karakterizasyonu ile onların yüzey özelliklerinin geliştirilebilmesi için, bilhassa yüzey modifikasyonu yapılabilmesi için önemli bilgilere ulaşılmayı sağlar. Yüzey biliminin temellerinin anlaşılmasına yardımcı olur (Ylä-Mäihäniemi vd., 2008).

Bir katının yüzey serbest enerjisinin (γ_s), dağılım bileşeni (γ_s^d) ve spesifik bileşeni (γ_s^{sp}) olarak iki bileşeni vardır. Katının yüzey serbest enerjisi apolar dağılım bileşeni ile polar spesifik bileşenin toplamıdır. Dağılım bileşeni, nispeten zayıf olan van der Waals dağılım kuvvetlerine dayanır. Spesifik bileşen polar kuvvetlerin tümünü içerir (Santos ve Guthrie, 2005).

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^w \quad (5.3)$$

Ters gaz kromatografisinden faydalanılarak yüzey dağılım serbest enerjisinin hesaplanmalarında çeşitli metotlar vardır fakat bunlardan iki tanesi çok yaygın olarak kullanılır. Bunlar, Dorris-Gray ve Schultz metotlarıdır (Shi vd., 2011). Bu iki yöntemde γ_s^d hesaplanırken bir homolog alkan serisi buharı, çok küçük derişimler enjekte edilip, izotermal koşullarda sırasıyla kolona gönderilir. Her bir alkan için, elde edilen alıkonma zamanı verisinden çalışılan kolon sıcaklığı için tek bir sayısal γ_s^d değeri hesaplanır (Ylä-Mäihäniemi vd., 2008).

Schultz metoduna göre, bir sıvı n-alkan serisi, prob olarak kullanılır. Karbon sayısı n şeklinde olan bir probun, adsorpsiyon dağılım serbest enerjisi (ΔG_{ads}), onun net alıkonma hacmi ile ilişkilidir.

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(V_{N,n}) + C \quad (5.4)$$

Burada, $V_{N,n}$ karbon sayısı n olan bir n-alkan probunun net alıkonma hacmi, R_{ideal} gaz sabiti, T mutlak kolon sıcaklığı (K) ve C ise referans hale bağlı bir sabittir. Fowkes yaklaşımına göre, iki apolar tür arasındaki adhezyon işi (W_a) aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$W_a = 2 \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d} \quad (5.5)$$

Bu denklemde, γ_s^d sabit katı fazın yüzey dağılım serbest enerjisi, γ_L^d ise sıvı alkanın (prob) yüzey dağılım serbest enerjisidir. Adsorpsiyon serbest enerjisi adhezyon işi ile ilişkisi aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$- \Delta G_{ads} = N \cdot a \cdot W \quad (5.6)$$

Eşitlik 5.6'daki adsorpsiyon molar serbest enerjisi bir mol molekül tarafından işgal edilen yüzey alanı için toplam adhezyon işine eşittir. Burada a, adsorplanan alkan türünün

kapladığı moleküler yüzey alanı, N ise Avogadro sayısıdır. Eşitlik 5.4 ve 5.5'in eşitlik 5.6 ile birleştirilmesiyle,

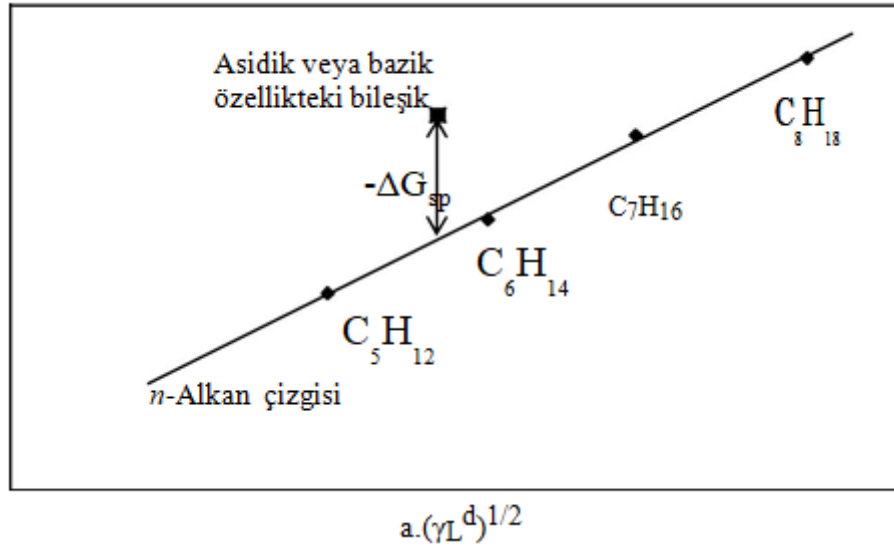
$$RT \cdot \ln \left(\frac{V_{N,n}}{V_N} \right) = 2N \cdot a \cdot \sqrt{\gamma_S^d} \sqrt{\gamma_L^d} + C' \quad (5.7)$$

Herhangi bir prob için adsorpsiyon serbest enerjisi, dağılım bileşeni (ΔG^d) ve asit-baz bileşeninden (ΔG^{sp}) oluşur.

$$\Delta G^o = \Delta G^d + \Delta G^{sp} \quad (5.8)$$

$$\Delta G^{sp} = -RT \cdot \ln \left(\frac{V_N}{V_{N,ref}} \right) \quad (5.9)$$

Alkan problarda, $\Delta G^o = \Delta G^d$ dir. Sonuç olarak polar etkileşim olmadığından $\Delta G^{sp}=0$ 'dır. Adsorpsiyon serbest enerjisinin spesifik bileşeni (ΔG^{sp}) probun elektron verme/alma yeteneği ile ilişkilidir (Lindsay vd., 2007). Polar bileşiklerin ΔG^{sp} değerlerinin elde edilmesi için her probun $a \cdot \gamma_L^d$ değerine karşı $RT \cdot \ln (V_N)$ değeri grafiğe geçirilir. n-alkanlar nötr olduğundan, sadece dağılım etkileşimlerine sahip olduklarından doğrusal bir ilişki elde edilir. Eşitlik 5.9'da V_N , asidik veya bazik özellikteki organik bileşiğin net alıkonma hacmi, $V_{N,ref}$ ise n-alkan doğrusundaki varsayımsal net alıkonma hacmidir. Şekil 5.9'da n-alkan çizgisiyle asidik ya da bazik özellikteki organik bileşiğin bulunduğu nokta arasındaki dikey uzaklık, o organik bileşiğin $-\Delta G^{sp}$ değerini verir. Adsorpsiyon entalpisinin spesifik bileşeni (ΔH^{sp}), ΔG^{sp} 'nin sıcaklıkla ilişkisinden belirlenebilir (Eşitlik 5.10).



Şekil 5.9. . $RT \ln V_N$ 'e karşı $a. \gamma_L^d$ grafiğinde γ_s^d ve ΔG^{sp} 'nin belirlenmesi

$$\Delta G^{sp} = \Delta H^{sp} - T. \Delta S^{sp} \quad (5.10)$$

Yukarıdaki eşitliğe göre ise $\Delta G^{sp}/T$ değerlerine karşı, $1/T$ değerleri grafiğe geçirilip, elde edilen doğrunun eğiminden, ΔH^{sp} , kesme noktasından adsorpsiyon entropisinin spesifik bileşeni (ΔS^{sp}) elde edilir. ΔG^{sp} en az üç sıcaklıkta ΔH^{sp} ise en az dört test bileşiği için belirlenmelidir (Voelkel vd., 2009).

Adsorban-adsorplanan arasındaki spesifik etkileşim entalpileri, asit-baz özellikleri ile ilişkilidir.

$$- \Delta H^{sp} = K_A \cdot DN + K_D \cdot AN^* \quad (5.11)$$

Burada K_A ve K_D parametreleri, yüzeyin elektron alabilme ve verebilme kabiliyetini tanımlar. AN^* , ilk kez Riddle (1990) tarafından önerilen, ve adsorplanan test maddesinin alıcı sayısını ve DN ise Gutmann tarafından elde edilen (1978) verici sayısını gösterir. Eşitlik 5.11'in düzenlenmesi ile aşağıdaki eşitlik 5.12 elde edilir.

$$\frac{\Delta H^{sp}}{AN} = K_A \cdot \left(\frac{DN}{AN} \right) + K_D \quad (5.12)$$

Asidik, bazik, amfoterik özelliklere sahip ve dikkatlice seçilmiş olan test bileşikleri yardımıyla, K_A ve K_D değerleri hesaplanabilir. Yukarıdaki eşitliğe göre, $(-\Delta H^{sp}/AN^*)$ ile (DN/AN^*) değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi, K_A 'yi, kesim noktası ise K_D 'yi verir.

Son olarak katı yüzeyin genel ama kullanışlı bir tanımlaması, K_D/K_A olarak bilinen bir S_C parametresinin belirlenmesi ile elde edilebilir. Bu parametrelerden elde edilen değerlere göre; $S_C \leq 0,9$ ise yüzey asidik; $S_C \geq 1,1$ ise yüzey bazik, eğer 0,9 ile 1,1 arasında ise yüzey amfoterik olarak kabul edilmektedir (Cava vd., 2007).

6. MATERYAL VE YÖNTEM

6.1. Maddeler

Sodyum alüminat ($\text{Al}(\text{Al}_2\text{O}_3)$: 50-56%, Na (Na_2O): 37-45%) Sigma Aldrich'den temin edilmiştir. Sodyum hidroksit (NaOH) Acros'dan temin edilmiştir (Saflık \geq %97, MW=40). Sodyum silikat çözeltisi ($d=1,296-1,396$ g/mL) Merck'den temin edilmiştir. Tetrapropilamonyumhidroksit çözeltisi (TPAOH, $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{NO}$, %35 suda, MW=147,26 g/mol). Silikajel160 (0,2-1 mm) Merck'den temin edilmiştir. Tetraetilamonyumhidroksit (TEAOH) Merck'den temin edilmiştir. ($d=1,04$ g/cm³). Ters gaz kromatografisi deneylerinde kullanılan uçucu bileşikler ve bunların özellikleri Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Kullanılan test bileşikleri ve özellikleri (Santos et al.,2002; Shi et al., 2011)

	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Safılık (%)	α (\AA^2)	γ^d_L (mJ/m^2)	DN (kJ/mol)	AN* (kJ/mol)
<i>n</i>-Pentan	72,15	99,0	45,0	16,1	-	-
<i>n</i>-Hekzan	86,18	95,0	51,5	18,4	-	-
<i>n</i>-Heptan	100,21	99,0	57,0	20,3	-	-
<i>n</i>-Oktan	114,23	99,0	62,8	21,3	-	-
<i>n</i>-Nonan	128,26	99,0	68,9	22,7	-	-
<i>n</i>-Dekan	142,29	99,0	75,0	23,4	-	-
Aseton	58,08	99,5	42,5	16,5	71,40	10,46
DEE	74,12	99,5	47,0	15,0	80,64	5,88
TCM	119,38	100,0	44,0	26,5	0,00	22,68
Etilasetat	88,11	99,0	48,0	19,6	71,82	6,28
THF	72,11	99,5	45,0	22,5	84,42	2,09

6.2. Cihazlar ve Çalışma Şartları

6.2.1. Gaz kromatografi cihazı

Elüsyon pikleri Agilent 7890A model gaz kromatografisi cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak, 40 mL/dk akış hızı ve yüksek saflıkta azottur. Analizlerde iç çapının 5,35 mm olduğu bilinen 2 m uzunluğunda paslanmaz çelik kolon kullanılmıştır. Elde edilen bu veriler cihaza bağlantısı gerçekleştirilmiş bilgisayara kaydedilmiştir. Agilent 7890A marka gaz kromatografi cihazı Şekil 6.1’de verilmiştir.



Şekil 6.1. Agilent 7890A gaz kromatografi cihazı

6.2.2. X-ışınımı kırınımı (XRD) analizi

Sentezlenen numunelerin XRD analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkez Laboratuvarlarında (ARUM) Panalitical Empryean, x-ışını kırınım cihazı ile yapılmıştır. Zeolit A, Zeolit X ve Zeolit Beta numuneleri $2\theta=2-50^\circ$ çekim aralığında incelenmiştir.

6.2.3. X-ışınımı floresanı spektroskopisi (XRF) analizi

Sentezlenen numunelerin XRF analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkez Laboratuvarlarında Panalitical Zetium Minerals Edition, X-ışını Floresans Spektroskopisi Analizi cihazı ile yapılmıştır.

6.2.4. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizi

Sentezlenen numunelerin SEM, EDS analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkez Laboratuvarlarında, Hitachi Regulus 8230 Taramalı Elektron Mikroskopu cihazı ile yapılmıştır. Analizlerde elde edilen görüntüler 0,5, 1, 3, 5, 10 ve 15 mikrometre aralığında çekilmiştir.

6.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR) analizi

Sentezlenen numunelerin FTIR analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkez Laboratuvarlarında Perkin Elmer Spectrum Two FTIR spektrometre analizi cihazı ile yapılmıştır.

6.3. Deneysel Yöntemler

6.3.1. Zeolit A sentezi

Zeolit A sentezi için 30 mL saf su, polietilen bir behere alınan 0,778 gram sodyum alüminata eklenmiştir. Homojen bir karışım için manyetik karıştırıcıda, yaklaşık 50°C 'de, 1 saat sürekli karıştırılmıştır. Başka bir polietilen beher içerisinde bulunan 17 gram sodyum hidroksit çözeltisine 40 mL saf su ilave edilip bir başka karıştırıcıda 1 saat karıştırılmıştır.

1 saat sonra hazırlanan sodyum alüminat çözeltisi, sodyum hidroksit çözeltisine ilave edilip 1 saat daha karıştırılmaya devam edilmiştir. 6 mL su 3,78 mL sodyum silikat çözeltisine polietilen bir beherde eklenmiştir. Sodyum silikat çözeltisi bir pipet yardımıyla, karıştırılmaya devam edilen çözeltiliye damla damla eklenmiştir ve 1 saat daha karıştırılmaya devam edilmiştir. Karışım dar boyunlu, polietilen, kapaklı bir şişe içerisine alınıp 100°C'de etüvde 4 saat bırakılmıştır. Dört saat sonunda örnek saf su ile pH 8 oluncaya kadar yıkanıp süzülmüştür. Daha sonra numune etüvde 100°C'de kurutulup saklanmıştır. Zeolit A kademeli olarak arttırılarak 800°C'de 6 saat kalsine edilmiştir (Robson vd., 2001)

6.3.2. Zeolit X sentezi

Zeolit X sentezi için 30 mL saf su, polietilen bir behere alınan 1,2 g sodyum alüminata eklenmiştir. Homojen bir karışım için manyetik karıştırıcıda, yaklaşık 50°C'de, 1 saat sürekli karıştırılmıştır. Başka bir polietilen beher içerisinde bulunan 7,8 gram sodyum hidroksite 40 mL saf su ilave edilip bir başka karıştırıcıda 1 saat karıştırılmıştır. 1 saat sonra hazırlanan sodyum alüminat çözeltisi, sodyum hidroksit çözeltisine ilave edilip 1 saat daha karıştırılmaya devam edilmiştir. 7 mL saf su 9,362 mL sodyum silikat çözeltisine polietilen bir beherde eklenmiştir. Sodyum silikat çözeltisi bir pipet yardımıyla, karıştırılmaya devam edilen çözeltiliye damla damla eklenmiştir ve 1 saat daha karıştırılmaya devam edilmiştir. Karışım dar boyunlu, polietilen, kapaklı bir şişe içerisinde alınıp 90°C'de etüvde 16 saat bırakılmıştır. 16 saat sonunda örnek saf su ile pH 8 oluncaya kadar yıkanıp süzülmüştür. Daha sonra numune etüvde 90°C'de kurutulup saklanmıştır. Zeolit X sıcaklık kademeli olarak artırılarak 800°C'de 6 saat kalsine edilmiştir (Robson vd., 2001)

6.3.3. Zeolit Beta sentezi

Zeolit Beta sentezi için 2,8 gram sodyum alüminat polietilen behere alınıp üzerine 4 mL deiyonize su eklenmiştir. Bir başka beherde 1,01 gram sodyum hidroksit üzerine 4,72 mL deiyonize su pipet yardımıyla eklenmiştir. Bu iki çözelti ayrı karıştırıcılarda 1 saat civarı karıştırılır. Bir saat sonra sodyum alüminat çözeltisi sodyum hidroksit çözeltisine eklenmiştir. Karıştırma devam ederken 55,77 mL tetraetil amonyum hidroksit yavaş yavaş ilave edilmiştir. Karıştırıcıda bir süre daha bekletilen çözeltiliye 30,43 gram silikajel 60 yavaş yavaş, karıştırılmaya devam edilerek ilave edilmiştir. Numune polietilen, dar boyunlu, kapaklı şişede 8 gün, 150°C'de etüvde bekletildikten sonra saf su ile pH 9 oluncaya kadar yıkanmıştır. Uygun pH aralığındaki zeolit etüvde 100°C'de etüvde kurutulmuştur (Akata vd., 2004)

6.3.4. ZSM-5 sentezi

16 mL sodyum silikat çözeltisine 162,5 mL saf su eklenmiştir. 4,48 g NaOH ve 0,68 g alüminyum hidroksit, 18,75 mL saf su içinde çözülmüştür. Hazırlanan alüminyum

hidroksit çözeltisi sodyum silikat çözeltisine eklenip 15 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 7,43 g tetrapropil amonyum bromür (TPABr), 75 mL suyun içinde çözülerek yeni bir karışım hazırlanmıştır. Yeni karışım 15 dakika karıştırılan çözeltiliye ilave edilerek 110 mL saf su eklenmiştir. Hazırlanan son karışım 15 dakika karıştırılarak sentez jeli elde edilmiştir. Hazırlanan sentez jeline 30 dakika boyunca ultrasonik yöntemle homojenizasyon işlemi uygulandıktan sonra 150°C’de 72 saat yaşlandırılmıştır. Alınan ürün süzildükten sonra pH 7 oluncaya dek saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan çökelek 24 saat 110°C’ de etüvde kurutulmuştur. 24 saatin sonunda etüvden alınan ürün desikatörde oda sıcaklığına getirilmiştir. Ürün 300°C’de kül fırında 30 dakika kalsine edilir. 30 dakika sonunda sıcaklık dakikada 6°C artırılarak 540°C’ye getirilir. 540°C’de 8 saat daha ısı işlem uygulandıktan sonra desikatörde oda sıcaklığında soğutulur (Robson vd., 2001)

6.3.5. Kolon hazırlanması

Kolonda analizi yapılacak tüm numuneler $150 < D_p < 300$ µm tanecik boyutuna elenmiştir. Kolon önce su, sonra da aseton ile yıkandıktan sonra, etüvde 110 °C’de 3 saat bekletilerek kurutulmuştur. Dolgu malzemesi kolona vakum yardımıyla doldurulmuş, dedektör ve enjeksiyon ucu cam yünü ile kapatılmıştır. Dedektöre bağlantı yapılan ucu takılmadan analizdeki en yüksek çalışma sıcaklığında 6 saat süreyle kolondan taşıyıcı azot gazı geçirilerek dolgu malzemesi şartlandırılmıştır.

6.3.6. Ters gaz kromatografisi analizleri

Analizler yapılmadan önce uygun kolon sıcaklığı ön denemeler yapılarak belirlenmiştir. Ayrıca sonsuz seyrelme bölgesine ulaşıp ulaşılmadığını anlamak için elüsyon pikinin inorganik bileşik enjeksiyon miktarı (0,02 µL; 0,1 µL; 0,2 µL vs.) ile değişmediği kontrol edilmiştir. Tüm analizler 0,1 µL enjeksiyon hacminde, Hamilton gaz geçirmez şırınga ile otomatik enjektörde yapılmıştır. Kolondaki ölü zaman metan gazı kullanılarak belirlenmiştir. Her bir net alıkonma hacmi üç kez tekrarlanan analizlerin ortalaması ya da en uygun görüleni alınarak hesaplanmıştır. Bütün analizlerde alev iyonlaşma dedektörü (FID) kullanılmıştır. İncelenen malzemeler için ters gaz kromatografisindeki çalışma şartları Çizelge 6.2’te verilmiştir.

Çizelge 6.2. Zeolit A, Zeolit X, Zeolit Beta ve ZSM-5'in ters gaz kromatografisindeki çalışma şartları

	Zeolit A	Zeolit X	Zeolit beta	ZSM-5
Dolgu Maddesi Miktarı (g)	6,5	2,650	2	2
Dedektör Sıcaklığı (°C)	250	300	350	300
Enjektör Sıcaklığı (°C)	200	250	300	250
Kolon Sıcaklığı (°C)	60-70 80-90	150-160 170-180	250-260 270-280	150-160 170-180

6.3.7. Hammett indikatörü ters titrasyon yöntemi ile asitlik ve bazlık tayini

Zeolit'in yüzey asit baz gücü tayininde, indikatörlerin benzendeki %0,1 lik çözeltileri kullanıldı. İndikatör olarak metil kırmızısı, dimetil sarısı, nötral kırmızısı, timol mavisi ve kristal viyolet kullanıldı.

100-200 mesh boyutundaki katı örnek (zeolit) 60 dk kadar 200°C'de etüvde kurutuldu. Etüvden alınan zeolit desikatörde soğutuldu. Hassas terazide 0,02 – 0,04 g aralığında deney tüpleri içerisine tartıldı. Bu tartımların üzerine 1,5 mL petrol eteri eklendi.

Yüzey asitliğinin tayini; Tartımı alınan tüm numunelerin hepsi için 100 mL titrasyon çözeltisinden (0,5 M n-bütülamın) gerekli miktarlar olarak hesaplandı. Sırasıyla 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ve 0,5 mmol/g 'lık çözeltiler hazırlamak için hesaplanan miktarlar 0,5 M n-bütülamın çözeltisinden (BA) 0,02 derecelendirilmiş mikro pipetle çekilerek deney tüplerinin üzerine ilave edildi. Bu aşamadan sonra numuneler ultrasonik banyoda 60 dk kadar bekletildi. Ultrasonik banyodan alınan her süspansiyon kullanılan indikatör sayısına bağlı olarak beş değişik grup olacak şekilde birbirine yakın miktarlarda santrifüj tüplerine paylaştırıldı. Son olarak daha önceden hazırlanmış % 0,1 'lik indikatör çözeltisinden

numuneler üzerine damlatıldı. 0,1 mmol/g'lık çözelti için gerekli BA miktarlarının örnek hesaplaması, diğer derişimler için ilave edilen miktarlar ve her indikatör için gözlenen renk değişimleri Çizelge 4.1' de örnek olarak verilmiştir.

Her bir deney tüpü için yapılan hesaplamalar aşağıda gösterildiği gibidir.

Örnek hesaplama (0,1 mmol/g için)

$$X = \frac{0,1 \text{ mmol (BA)}}{1 \text{ g zeolit}} \times 0,0332 \text{ g (zeolit)} = 0,00332 \text{ mmol (BA)}$$

$$Y = \frac{1000 \text{ mL (BA)}}{500 \text{ mmol (BA)}} \times 0,00332 \text{ mmol (BA)} = 6,64 \text{ } \mu\text{L (BA)}$$

Burada X 0,1 mmol/g'lık çözelti için gerekli BA miktarı; Y ise diğer derişimler için ilave edilen miktarlardır.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

Ters gaz kromatografisi ile araştırılan malzemelerin deney şartları ve verileri bu bölümde verilmiştir. Bu verilerden elde edilen yüzey enerjisinin dağılım bileşeni ve asitlik/bazlık parametrelerinin bulunabilmesi için yapılan hesaplamalar bu kısımda verilmiştir. Tüm ters gaz kromatografisi deneylerinde taşıyıcı gaz (azot) akış hızı $666,7 \text{ mm}^3/\text{s}$ değerinde sabitlenmiştir.

7.1. Ters Gaz Kromatografisi ile Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşenin Hesaplanması

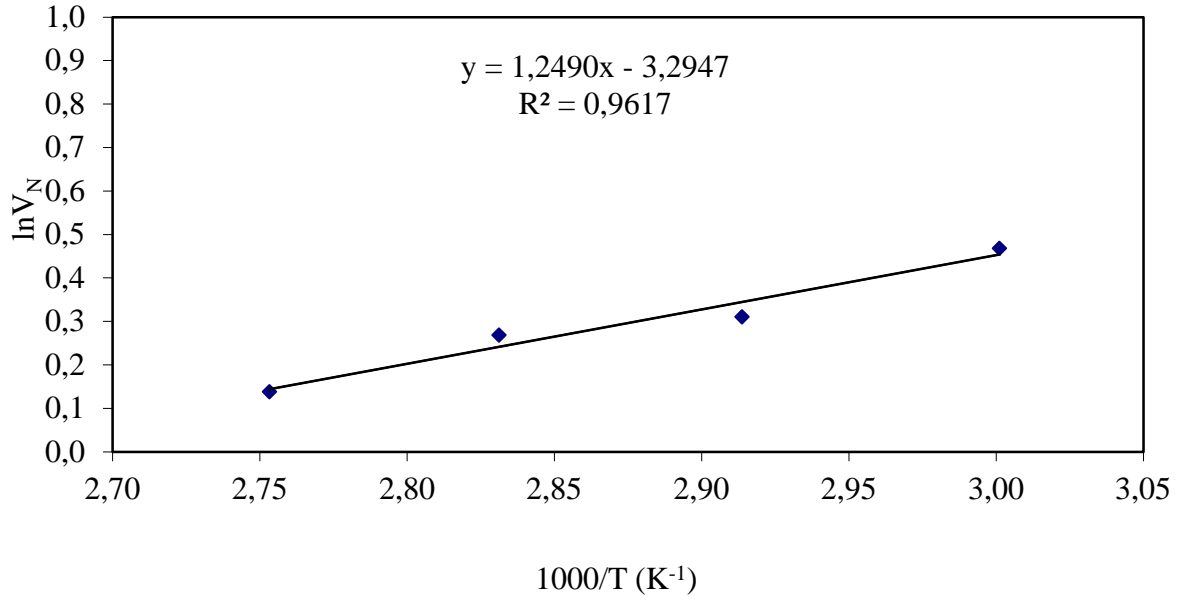
7.1.1. Zeolit A yüzey enerjisinin dağılım bileşenin hesaplanması

Zeolit A için n-alkanların elüsyon pik koşulları, alıkonma süresi ve net alıkonma hacim verileri Çizelge 7.1’de verilmiştir. Zeolit A için n-alkanların, pikleri ve net alıkonma hacmi ile açığa çıkan veriler $60-90^\circ\text{C}$ için Çizelge 7.1’de verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesiyle Şekil 7.1 çizilmiştir.

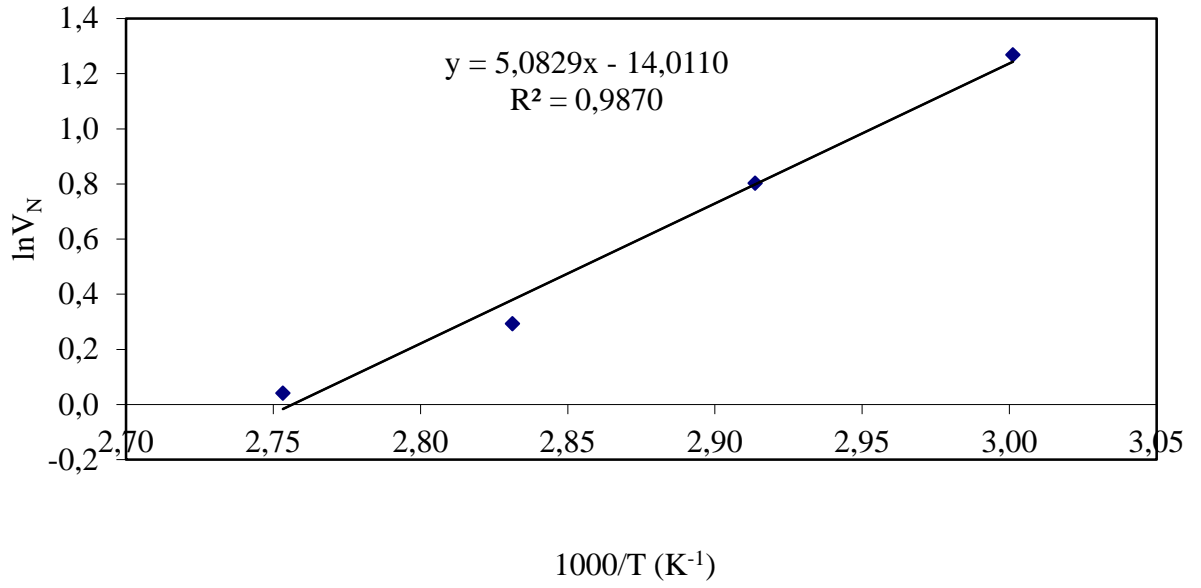
Burada T kolon sıcaklığını, t_0 boş kolondan gazın çıkış süresini, t_A kolona gönderilen maddenin kolonda alıkonma süresini, P_g ve $P_ç$ ise sırasıyla enjekte edilen maddenin kolona giriş ve kolondan çıkış süresini ifade etmektedir.

Çizelge 7.1. Zeolit A için *n*-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri (60 - 90 °C)

<i>n</i> -Alkanlar	T (°C)	T ₀ (°C)	P _g (mmHg)	P _ç (mmHg)	t ₀ (s)	t _A (s)	V _N (cm ³)
<i>n</i> -Heptan	60	20,6	1324,727	691,117	0,643	0,696	1,596
	70	20,6	1326,071	691,066	0,625	0,669	1,364
	80	20,8	1324,830	690,962	0,602	0,643	1,308
	90	20,8	1324,830	690,962	0,588	0,623	1,148
<i>n</i> -Oktan	60	20,6	1324,209	691,117	0,643	0,761	3,554
	70	20,6	1325,451	691,169	0,625	0,697	2,232
	80	20,8	1324,623	691,169	0,602	0,644	1,340
	90	20,8	1336,880	691,169	0,588	0,62	1,043
<i>n</i> -Nonan	60	21	1325,554	691,531	0,643	0,963	9,623
	70	21	1357,669	722,405	0,625	0,824	6,255
	80	21	1327,054	691,324	0,602	0,735	4,235
	90	21	1326,123	691,221	0,588	0,684	3,145
<i>n</i> -Dekan	60	28	1447,084	689,721	0,643	5,394	130,262
	70	27,8	1454,272	689,669	0,625	3,309	75,552
	80	27,8	1463,581	689,669	0,602	2,345	50,243
	90	27,6	1474,182	689,669	0,588	1,763	34,657

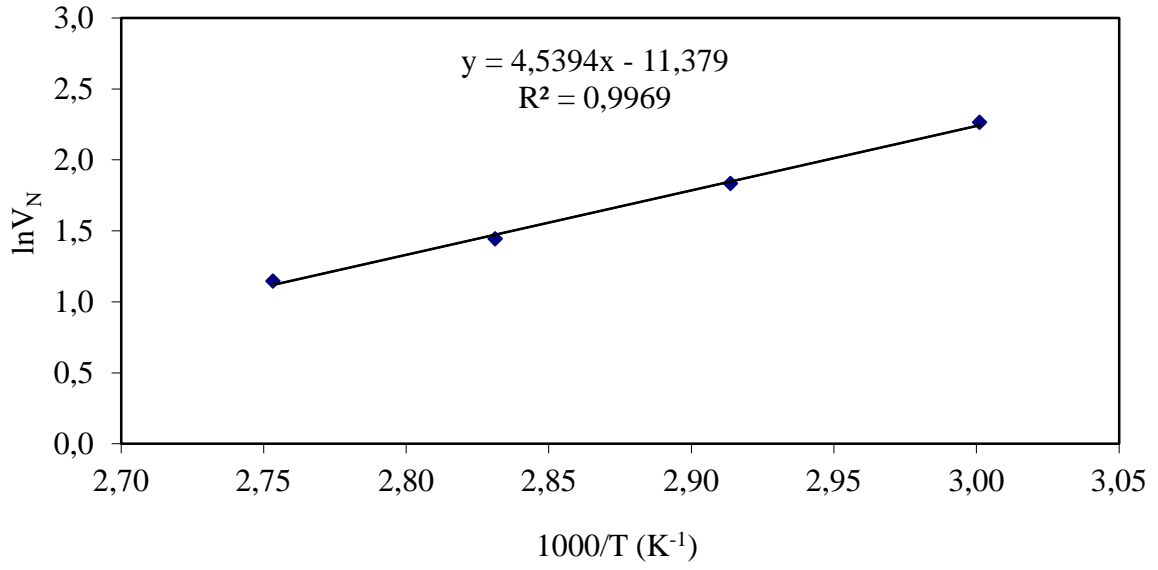


(a)

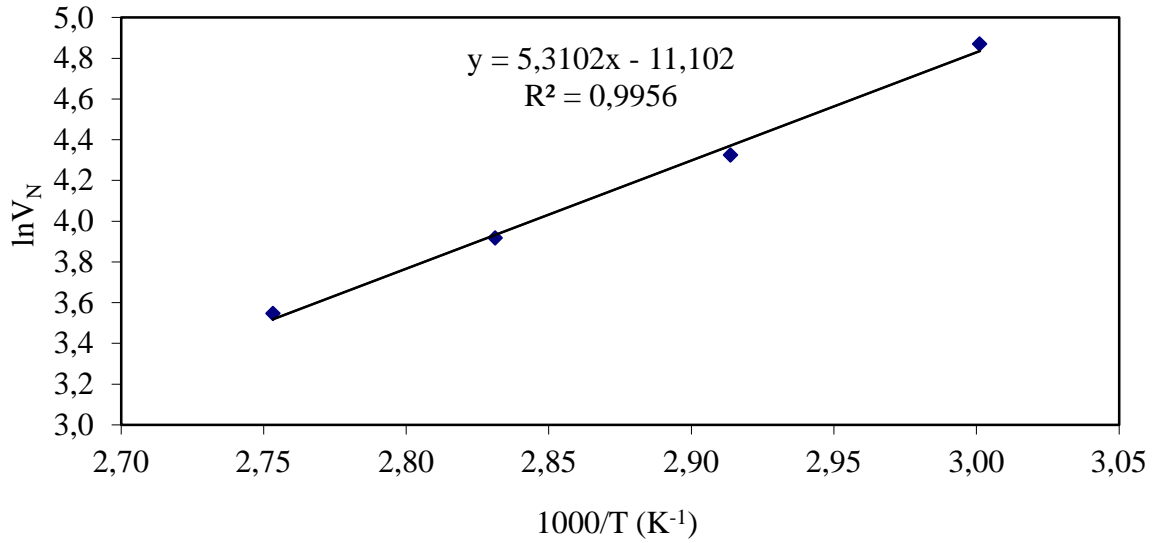


(b)

Şekil 7.1. Heptan (a), Oktan (b),-Zeolit A için $(1000/T)-(\ln V_N)$ grafikleri(60-90°C)



(c)



(d)

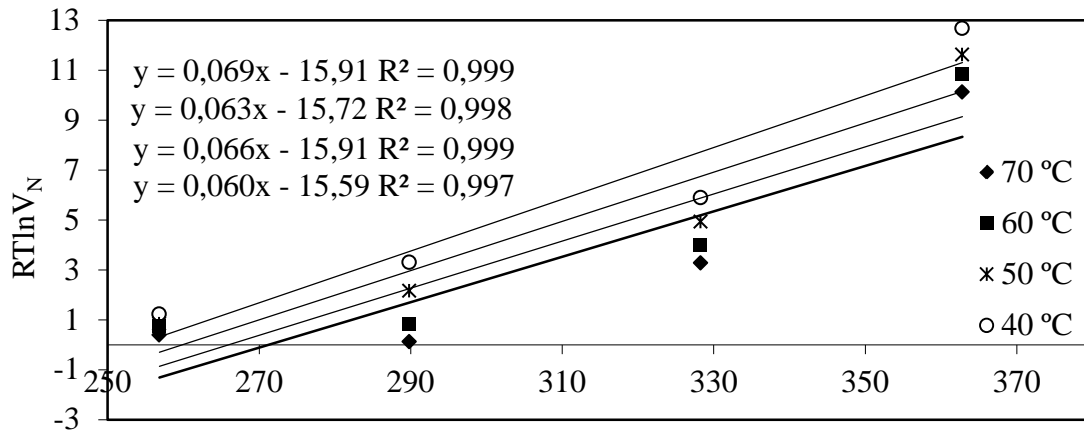
Şekil 7.1. Heptan (a), Oktan (b), Nonan (c), Dekan (d)–Zeolit A için $(1000/T)$ – $(\ln V_N)$ grafikleri(60-90°C)

Yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, Schultz ve arkadaşlarının yöntemine göre hesaplanmıştır. 60-90 °C sıcaklık aralıkları için hesaplanan $RT \ln V_N$ değerleri Çizelge 7.2.'de verilmiştir. n-Alkan serisi için Çizelge 6.1'deki verilere göre hesaplanan $a.(\gamma^d)^{1/2}$

değerine karşı Çizelge 7.2'deki $RT\ln V_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 7.2) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 7.2. 60-90 °C sıcaklık aralığında Zeolit A için n-alkanların $RT\ln V_N$ değerleri

	$RT\ln V_N$ (kJ/mol)			
	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
<i>n</i> -Heptan	1,217	0,833	0,743	0,393
<i>n</i> -Oktan	3,302	2,158	0,811	0,119
<i>n</i> -Nonan	5,896	4,927	3,999	3,269
<i>n</i> -Dekan	12,680	11,621	10,851	10,117



$$a(\gamma_L^d)^{0.5}(\text{Å}^2\text{mJ}^{0.5}\text{m}^{-1})$$

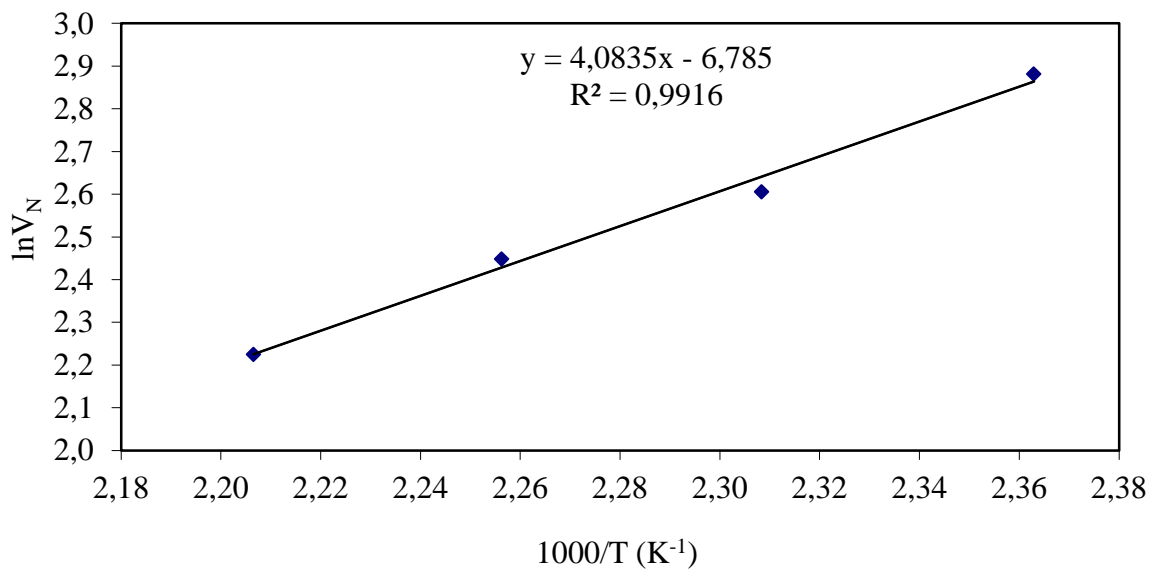
Şekil 7.2. Zeolit A için 60-90 °C sıcaklık aralığında $RT\ln V_N - a(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği

7.1.2. Zeolit X yüzey enerjisinin dağılım bileşenin hesaplanması

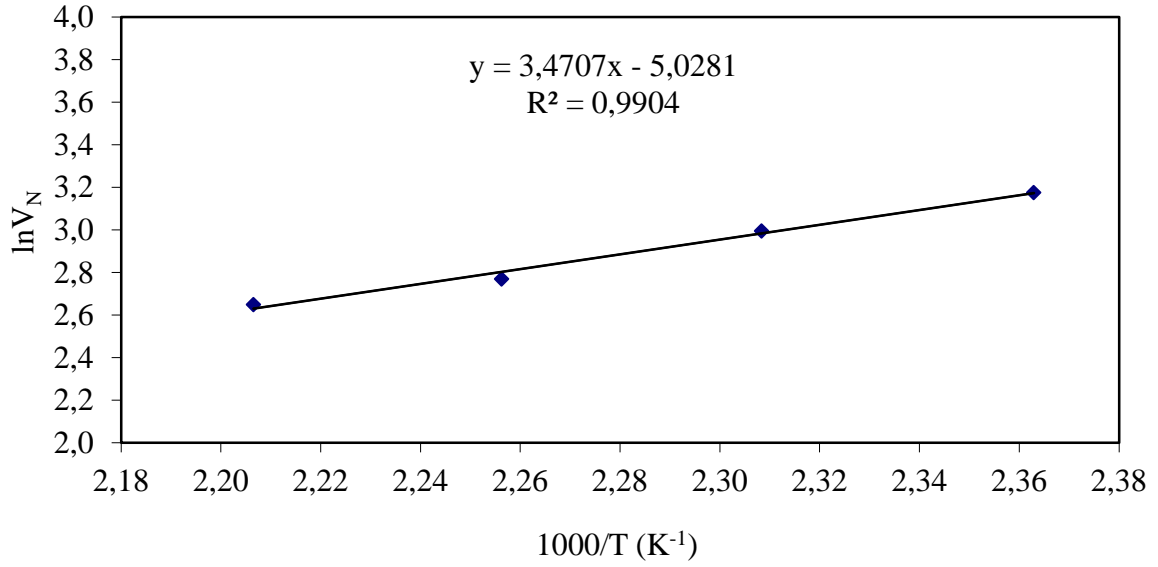
Zeolit X için n-alkanların 666,7 mm³/s azot gazı akış hızında pik ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler (150-180 °C) için Çizelge 7.3'te verilmiştir. Bu verilerin grafiğe geçirilmesiyle Şekil 7.4 çizilmiştir.

Çizelge 7.3. Zeolit X için n-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri (150-180 °C)

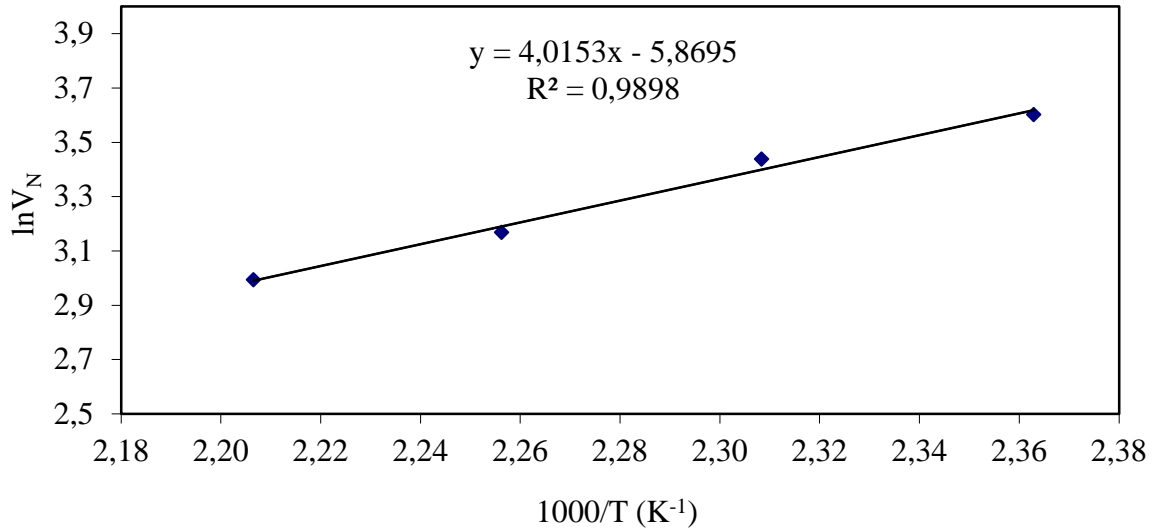
<i>n</i> -Alkanlar	T (°C)	T ₀ (°C)	P _g (mmHg)	P _ç (mmHg)	t ₀ (s)	t _A (s)	V _N (cm ³)
<i>n</i> -Oktan	150	20	1334,190	690,859	0,583	1,051	17,836
	160	20	1338,224	690,755	0,571	0,919	13,544
	170	20	1341,120	690,652	0,564	0,855	11,567
	180	20	1344,378	690,704	0,551	0,779	9,251
<i>n</i> -Nonan	150	20	1336,673	691,273	0,583	1,212	23,949
	160	20	1340,189	691,169	0,571	1,085	19,991
	170	20	1340,034	691,014	0,564	0,965	15,955
	180	20	1337,966	691,014	0,551	0,898	14,134
<i>n</i> -Dekan	150	20	1338,896	691,686	0,583	1,546	36,637
	160	20	1336,983	691,583	0,571	1,369	31,107
	170	20	1340,965	691,428	0,564	1,161	23,752
	180	20	1340,396	691,376	0,551	1,041	19,940



(a)



(b)



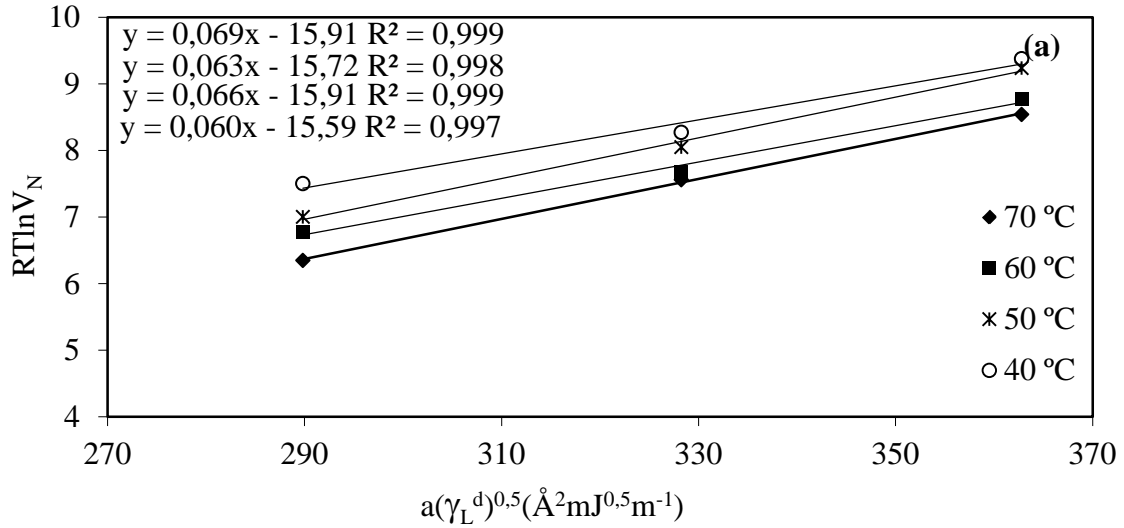
(c)

Şekil 7.3. Oktan (a), Nonan (b), Dekan (c)–Zeolit X için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri (150-180 °C)

150-180 °C sıcaklık aralıkları için hesaplanan $RT\ln V_N$ değerleri Çizelge 7.2’de verilmiştir. n-Alkan serisi için Çizelge 6.1’deki verilere göre hesaplanan $a.(\gamma^d)^{1/2}$ değerine karşı Çizelge 7.4’deki $RT\ln V_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 7.4) elde edilen doğruların eğimlerinden γ^d değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 7.4. 150-180°C sıcaklık aralığında Zeolit X için n-alkanların $RT\ln V_N$ değerleri

	$RT\ln V_N$ (kJ/mol)			
	150 °C	160 °C	170 °C	180 °C
n-Heptan	7,002	5,900	5,043	4,024
n-Oktan	9,638	8,633	7,410	6,601
n-Nonan	12,317	11,072	10,090	9,021



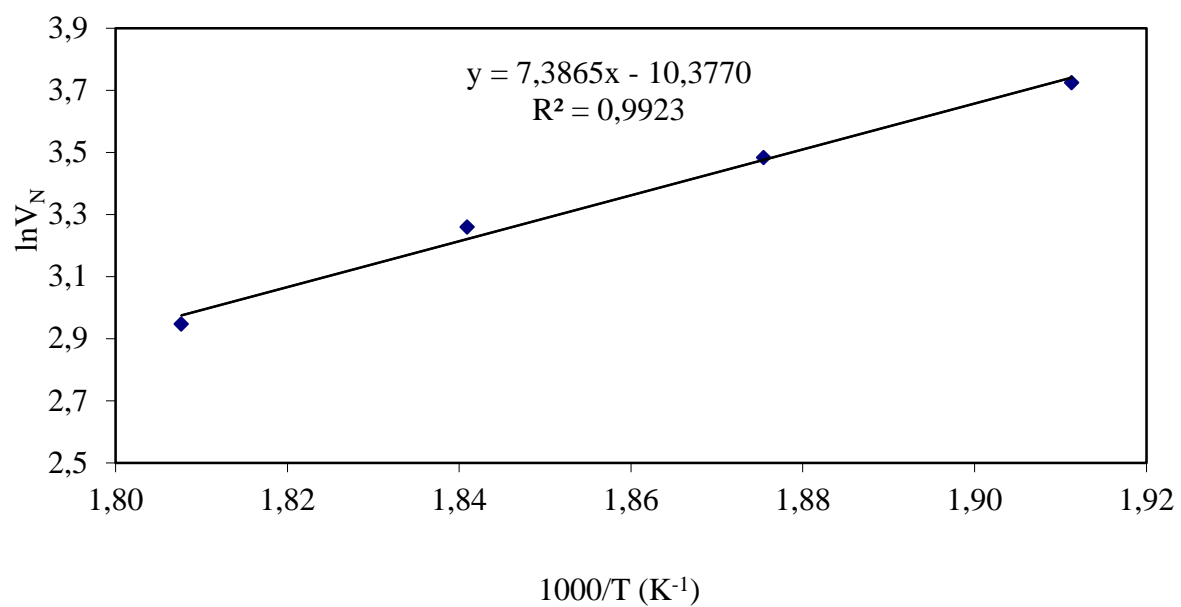
Şekil 7.4. Zeolit X için 150-180 °C sıcaklık aralığında $RT\ln V_N$ - $a.(\gamma^d)^{1/2}$ grafiği

7.1.3. Zeolit Beta yüzey enerjisinin dağılım bileşenin hesaplanması

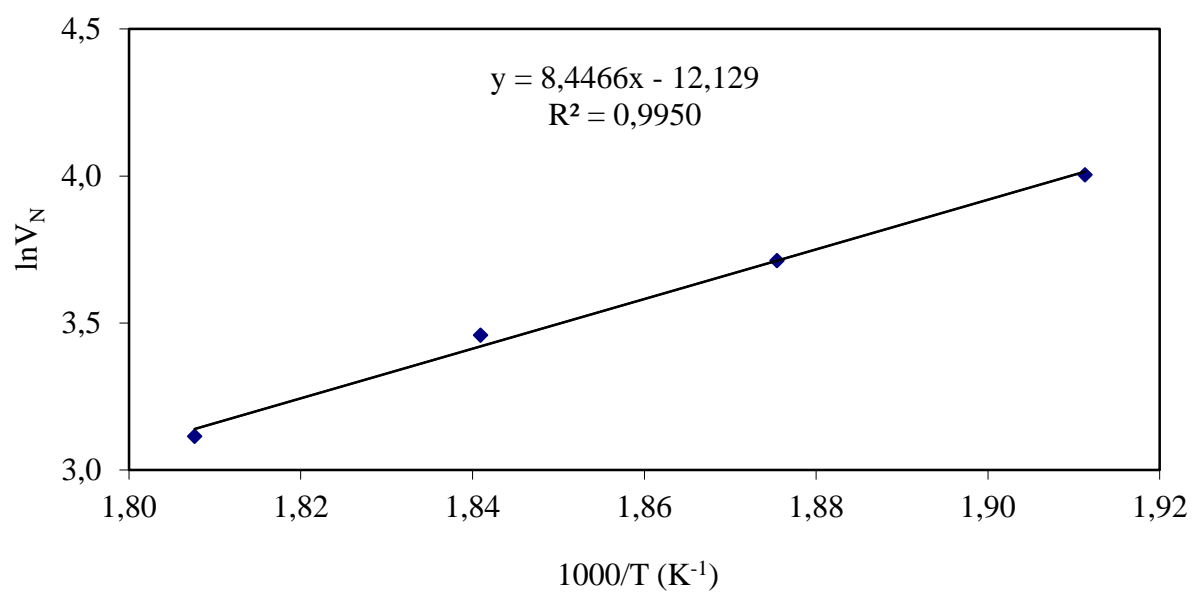
Zeolit Beta için n-alkanların elüsyon pik koşulları, alıkonma süresi ve net alıkonma hacim verileri Çizelge 7.5’te verilmiştir. Zeolit Beta için n-alkanların, pikleri ve net alıkonma hacmi ile açığa çıkan veriler 250-280 °C için Çizelge 7.5’de verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesiyle Şekil 7.1 çizilmiştir.

Çizelge 7.5. Zeolit Beta için *n*-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri (250 - 280 °C)

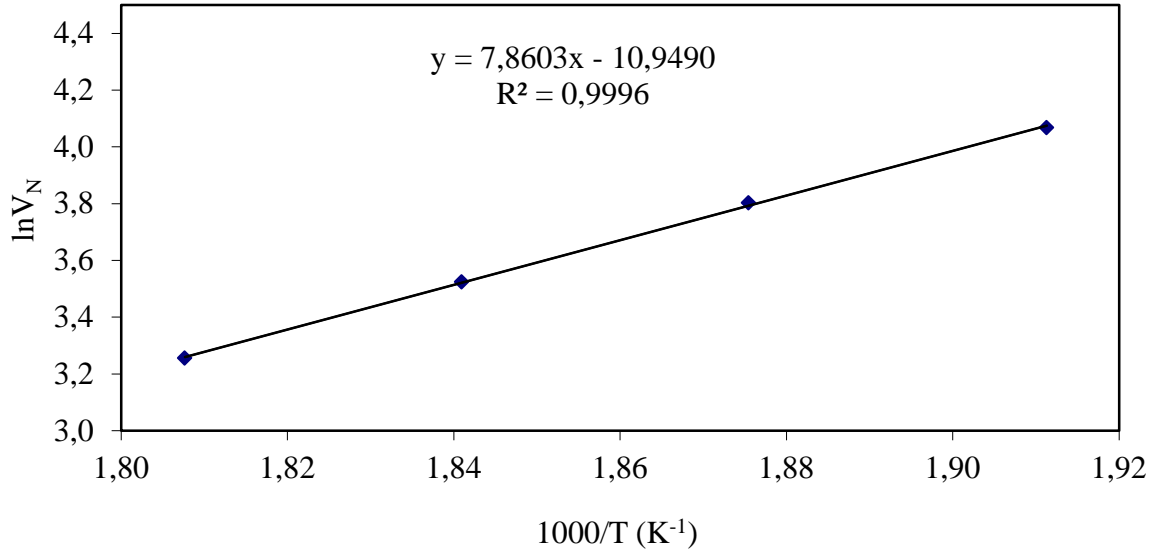
<i>n</i> - Alkanlar	T (°C)	T ₀ (°C)	P _g (mmHg)	P _ç (mmHg)	t ₀ (s)	t _A (s)	V _N (cm ³)
<i>n</i> -Heptan	250	20,4	1313,236	694,288	0,651	1,518	41,434
	260	20,4	1313,711	694,427	0,640	1,308	32,530
	270	20,4	1312,465	694,484	0,627	1,151	26,016
	280	20,2	1310,908	694,717	0,617	0,993	19,046
<i>n</i> -Oktan	250	20,6	1313,696	693,946	0,651	1,799	54,791
	260	20,6	1313,960	694,029	0,640	1,481	40,903
	270	20,6	1312,574	694,117	0,627	1,267	31,739
	280	20,6	1313,091	694,246	0,617	1,063	22,522
<i>n</i> -Nonan	250	21	1314,487	693,600	0,651	1,878	58,434
	260	21	1313,696	693,739	0,640	1,562	44,805
	270	20,8	1313,520	693,812	0,627	1,312	33,918
	280	20,8	1313,251	693,863	0,617	1,131	25,925
<i>n</i> -Dekan	250	21,4	1314,694	693,393	0,651	2,154	71,456
	260	21,4	1314,756	693,455	0,640	1,655	49,179
	270	21,2	1314,782	693,507	0,627	1,325	34,479
	280	21,2	1313,292	693,543	0,617	1,154	27,038



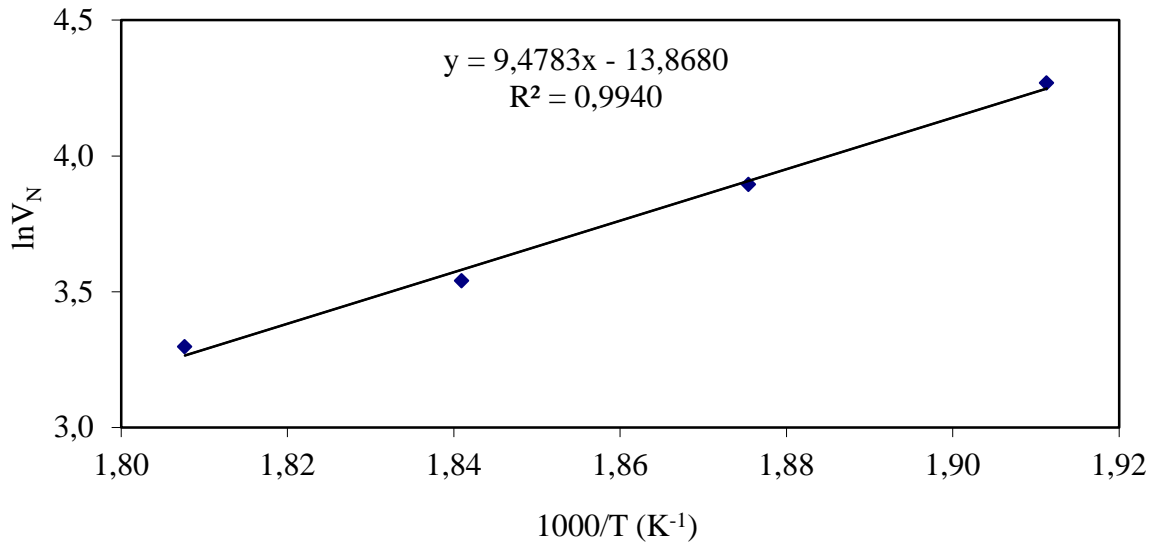
(a)



(b)



(c)



(d)

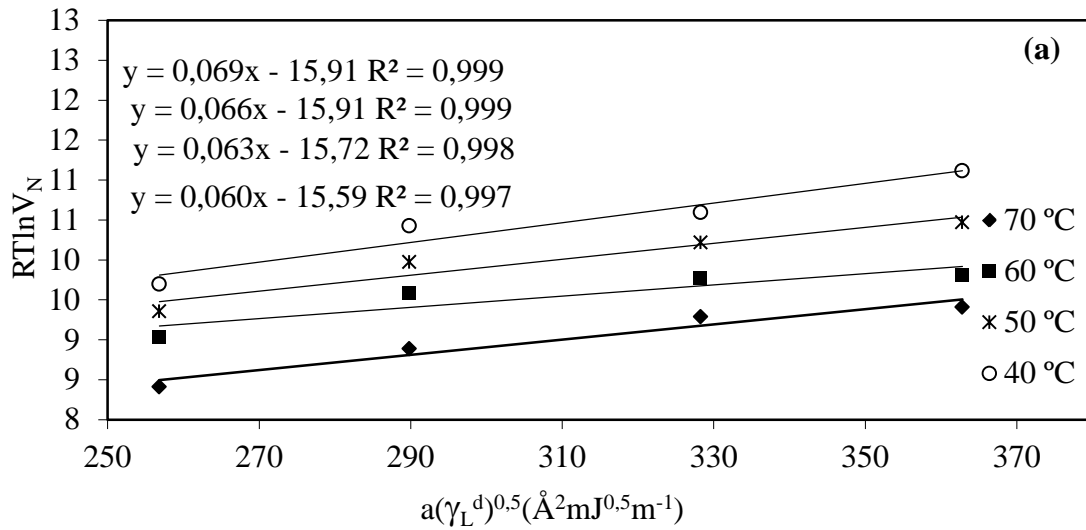
Şekil 7.5. Heptan (a), Oktan (b), Nonan (c), Dekan (d)–Zeolit Beta için $(1000/T)$ – $(\ln V_N)$ grafikleri (250-280 °C)

Yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, Schultz ve arkadaşlarının yöntemine göre hesaplanmıştır. 250-280 °C sıcaklık aralıkları için hesaplanan $RT \ln V_N$ değerleri Çizelge 7.5.'de verilmiştir. n-Alkan serisi için Çizelge 6.1'deki verilere göre hesaplanan $a.(\gamma d)^{1/2}$

değerine karşı Çizelge 7.6'daki $RT\ln V_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 7.6) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 7.6. 250-280 °C sıcaklık aralığında Zeolit Beta için n-alkanların $RT\ln V_N$ değerleri

	$RT\ln V_N$ (kJ/mol)			
	250 °C	260 °C	270 °C	280 °C
<i>n</i> -Heptan	9,697	9,357	9,027	8,408
<i>n</i> -Oktan	10,425	9,972	9,578	8,887
<i>n</i> -Nonan	10,593	10,217	9,762	9,288
<i>n</i> -Dekan	11,116	10,467	9,808	9,408



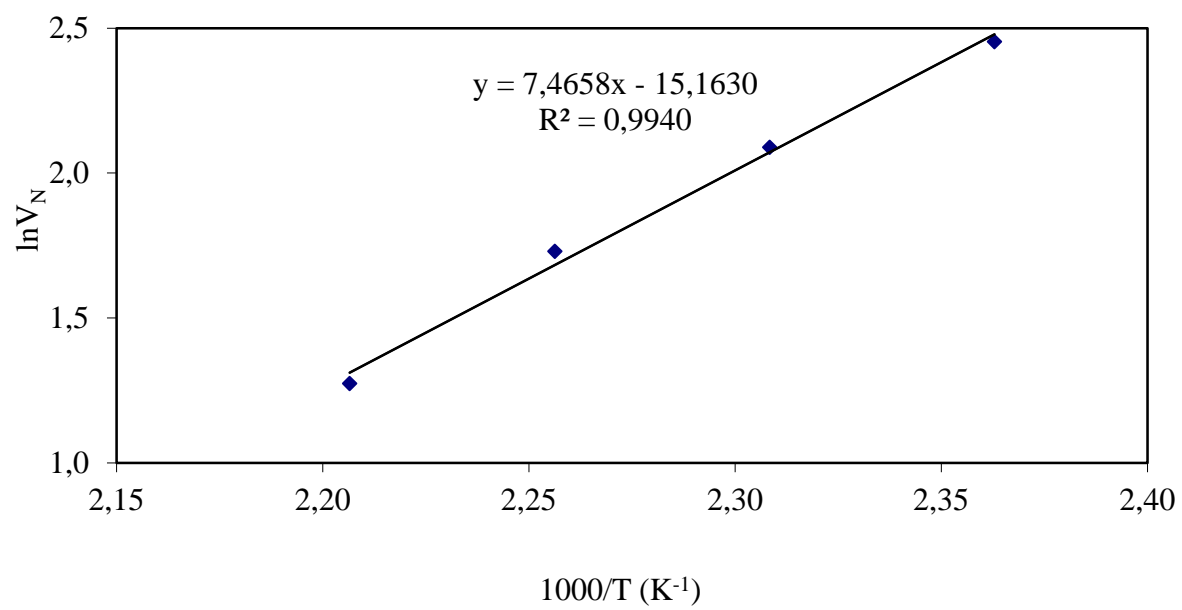
Şekil 7.6. Zeolit Beta için 250-280 °C sıcaklık aralığında $RT\ln V_N$ - $a(\gamma_L^d)^{1/2}$ grafiği

7.1.4. ZSM-5 yüzey enerjisinin dağılım bileşenin hesaplanması

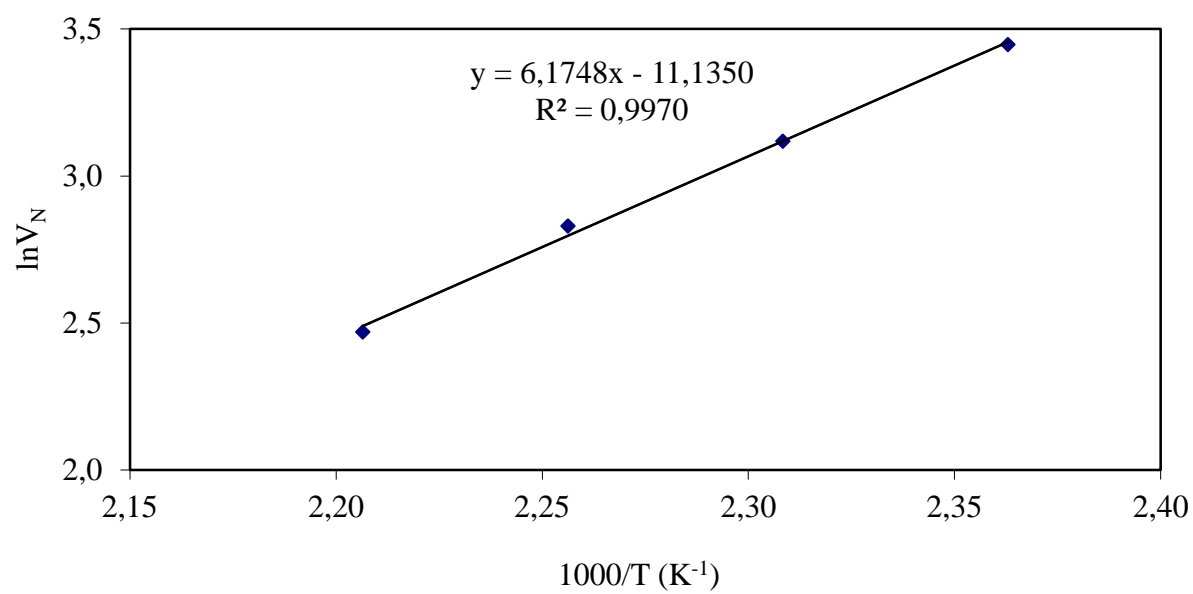
ZSM-5 için n-alkanların 666,667 mm³/s azot gazı akış hızında pik ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler (60-90 °C) için Çizelge 7.7'de verilmiştir. Bu verilerin grafiğe geçirilmesiyle Şekil 7.7 çizilmiştir.

Çizelge 7.7. ZSM-5 için n-alkanların elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri (60-90 °C)

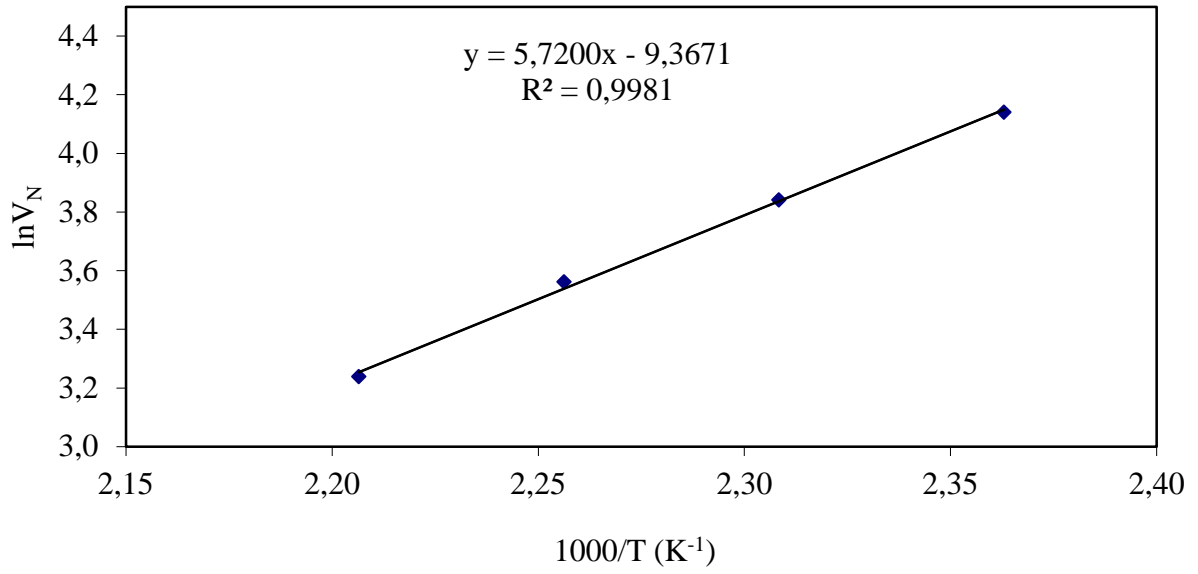
<i>n</i> -Alkanlar	T (°C)	T ₀ (°C)	P _g (mmHg)	P _ç (mmHg)	t ₀ (s)	t _A (s)	V _N (cm ³)
<i>n</i> -Heptan	150	20,6	1330,901	687,725	0,762	1,068	11,620
	160	20,6	1334,976	687,818	0,75	0,958	8,068
	170	20,6	1335,013	687,958	0,733	0,875	5,636
	180	20,6	1335,064	688,061	0,717	0,805	3,572
<i>n</i> -Oktan	150	20,4	1326,273	687,596	0,762	1,586	31,390
	160	20,4	1321,541	687,518	0,75	1,328	22,597
	170	20,4	1319,669	687,456	0,733	1,156	16,936
	180	20,6	1310,670	690,973	0,717	1,003	11,806
<i>n</i> -Nonan	150	20,8	1321,991	691,304	0,762	2,402	62,794
	160	20,8	1321,127	691,283	0,75	1,937	46,544
	170	20,8	1321,520	691,221	0,733	1,611	35,212
	180	20,8	1323,258	691,252	0,717	1,339	25,484
<i>n</i> -Dekan	150	20,8	1322,260	691,495	0,762	4,338	136,928
	160	20,8	1323,403	691,448	0,75	3,296	99,723
	170	20,8	1322,141	691,402	0,733	2,456	69,091
	180	20,8	1321,360	691,474	0,717	1,998	52,553



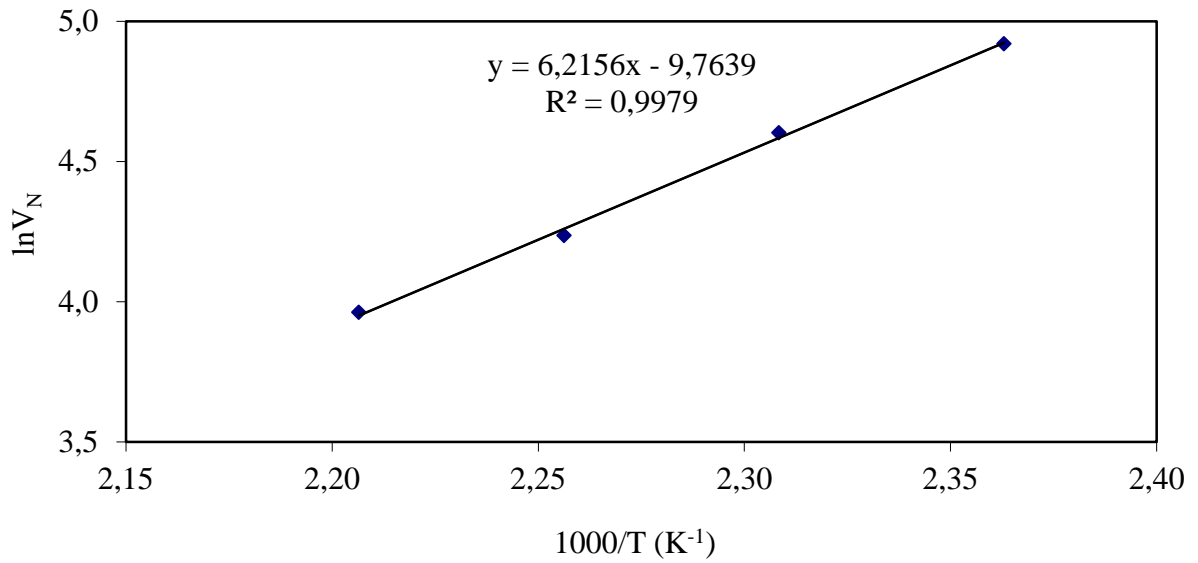
(a)



(b)



(c)



(d)

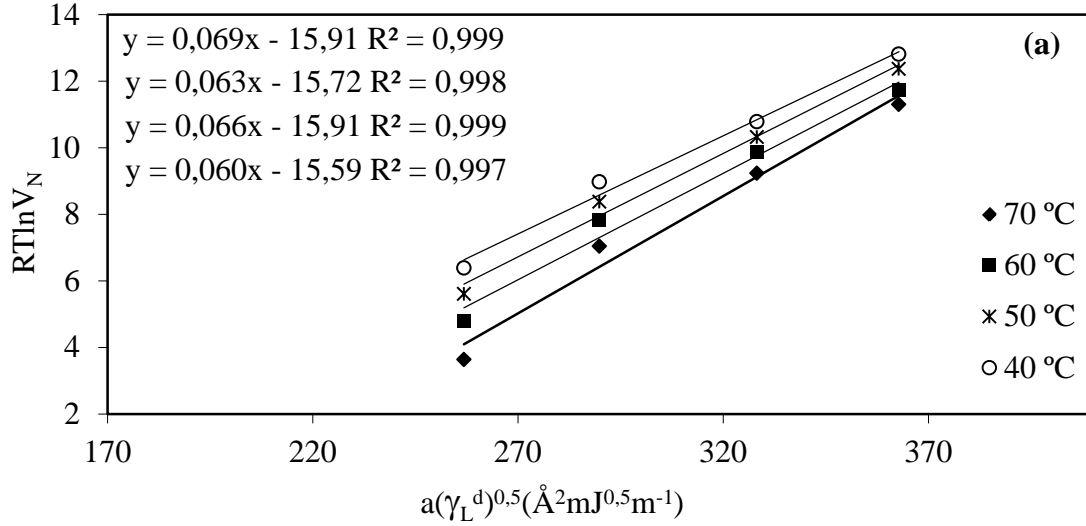
Şekil 7.7. Heptan (a), Oktan (b), Nonan (c), Dekan (d)–ZSM-5 için $(1000/T)$ – $(\ln V_N)$ grafikleri (150-180 °C)

150-180 °C sıcaklık aralıkları için hesaplanan $RT \ln V_N$ değerleri Çizelge 7.8’de verilmiştir. n-Alkan serisi için Çizelge 6.1’deki verilere göre hesaplanan $a.(\gamma^d)^{1/2}$ değerine

karşı Çizelge 7.8'deki $RT\ln V_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 7.8) elde edilen doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 7.8. 150-180 °C sıcaklık aralığında ZSM-5 için *n*-alkanların $RT\ln V_N$ değerleri

	$RT\ln V_N$ (kJ/mol)			
	150 °C	160 °C	170 °C	180 °C
n-Heptan	6,387	5,610	4,790	3,632
n-Oktan	8,974	8,378	7,838	7,044
n-Nonan	10,780	10,319	9,866	9,239
n-Dekan	12,810	12,367	11,733	11,305



Şekil 7.8. ZSM-5 için 150-180 °C sıcaklık aralığında $RT\ln V_N$ - $a(\gamma^d)^{1/2}$ grafiği

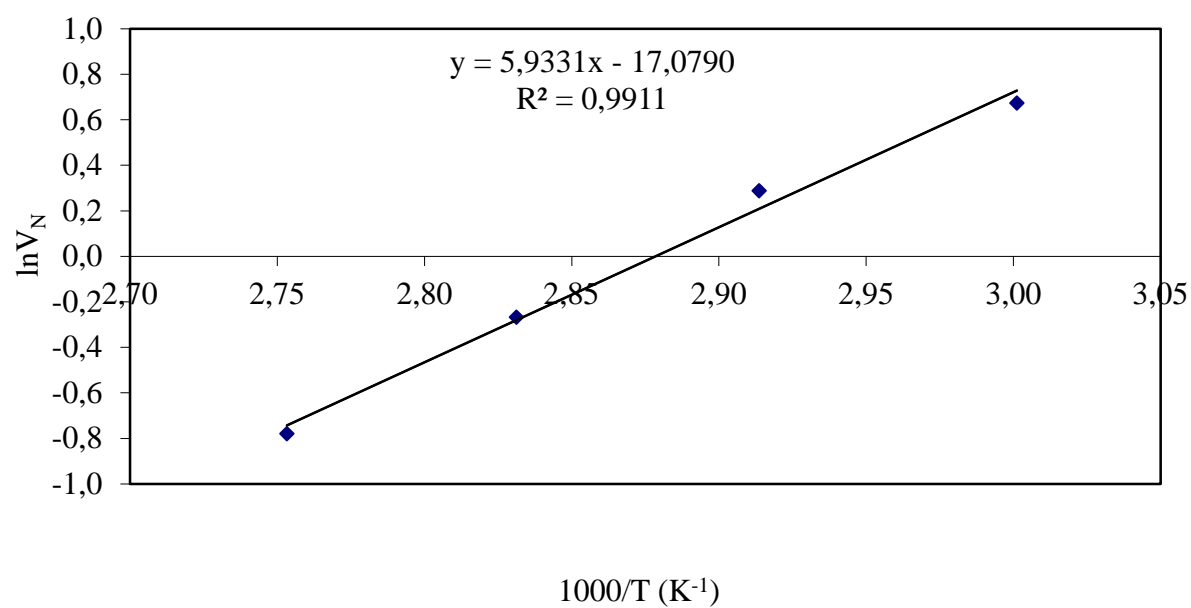
7.2. Ters Gaz Kromatografisi ile Yüzeysel Asitlik-Bazlık Parametrelerinin Hesaplanması

7.2.1. Zeolit A için yüzeysel asitlik-bazlık parametrelerinin hesaplanması

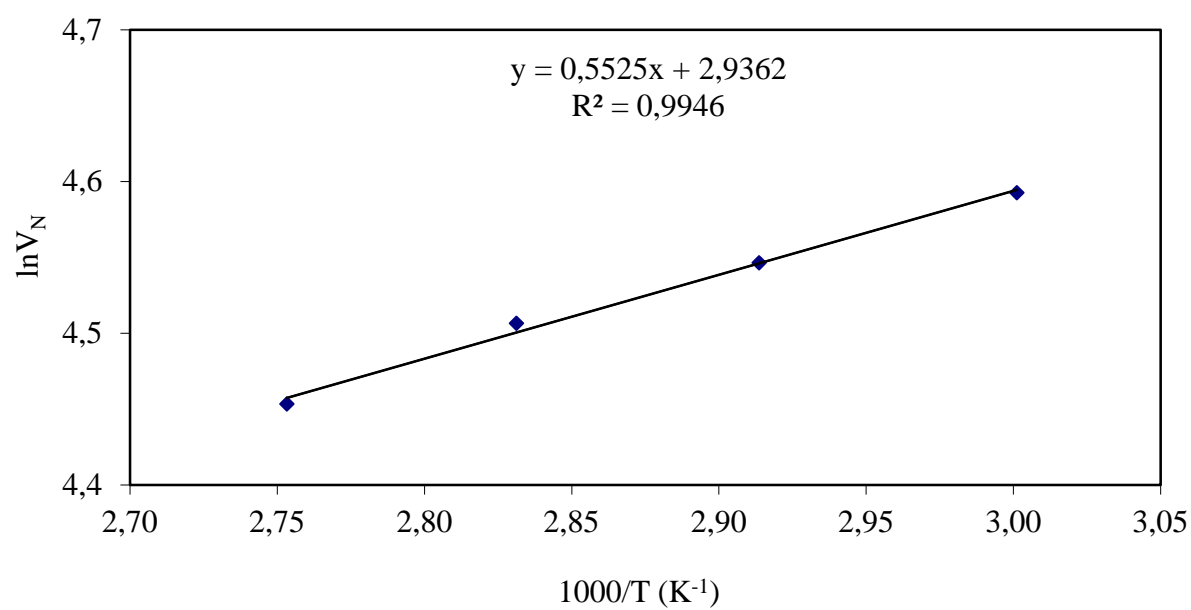
Zeolit A için asidik/bazik bileşiklerin, 666,667 mm³/s taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 7.9'de verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 7.9 çizilmiştir.

Çizelge 7.9. Zeolit A için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

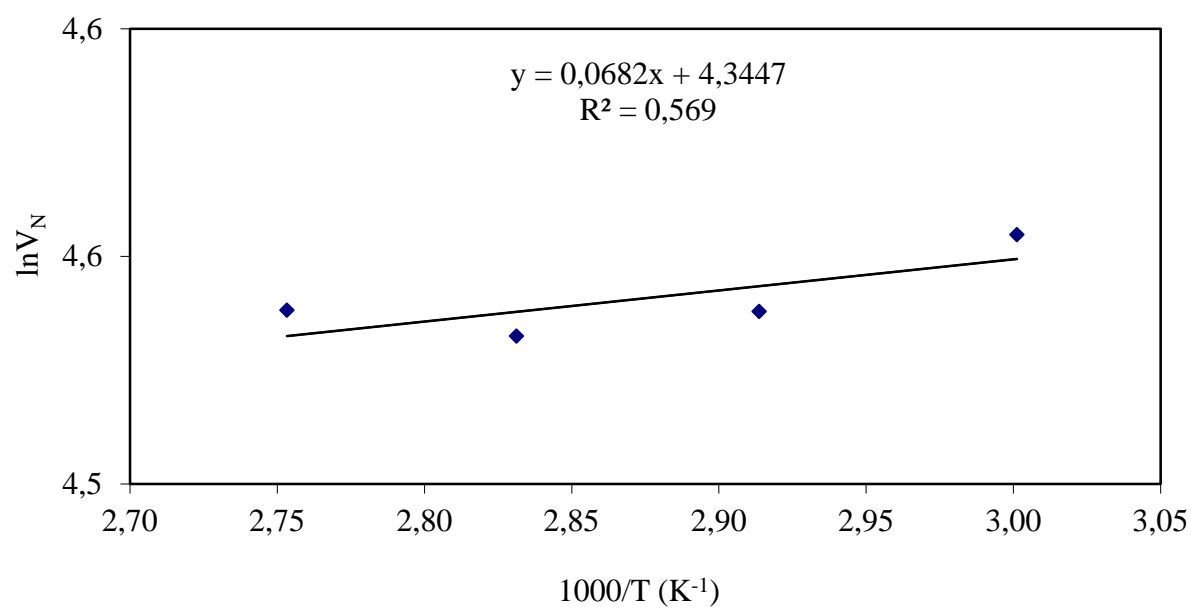
Asidik/bazik bileşikler	T (°C)	T ₀ (°C)	P _g (mmHg)	P _ç (mmHg)	t ₀ (s)	t _A (s)	V _N (cm ³)
ASETON	60	25	1289,612	695,668	0,643	3,769	95,080
	70	25	1291,422	695,720	0,625	3,612	93,487
	80	24,8	1292,146	695,772	0,602	3,488	92,987
	90	24,8	1289,664	695,617	0,588	3,407	93,517
DEE	60	24,8	1288,837	695,772	0,643	3,885	98,729
	70	24,8	1288,837	695,772	0,625	3,631	94,289
	80	24,8	1289,561	695,668	0,602	3,41	90,598
	90	24,8	1289,302	695,668	0,588	3,177	85,910
Etilasetat	60	25	1288,423	695,875	0,643	4,869	128,653
	70	25	1290,905	695,875	0,625	4,291	114,791
	80	25	1289,923	695,823	0,602	4,206	116,197
	90	25	1289,974	695,875	0,588	3,667	102,084
TCM	60	21	1322,865	692,359	0,643	0,708	1,959
	70	21,2	1324,054	692,307	0,625	0,668	1,333
	80	21,2	1325,244	692,307	0,602	0,626	0,765
	90	21,2	1327,416	692,255	0,588	0,602	0,458
THF	60	18,4	1316,556	687,446	0,643	2,11	44,539
	70	21,2	1328,709	692,100	0,625	1,41	24,270
	80	21,2	1328,915	692,203	0,602	1,147	17,341
	90	21,2	1328,760	692,255	0,588	1,005	13,646



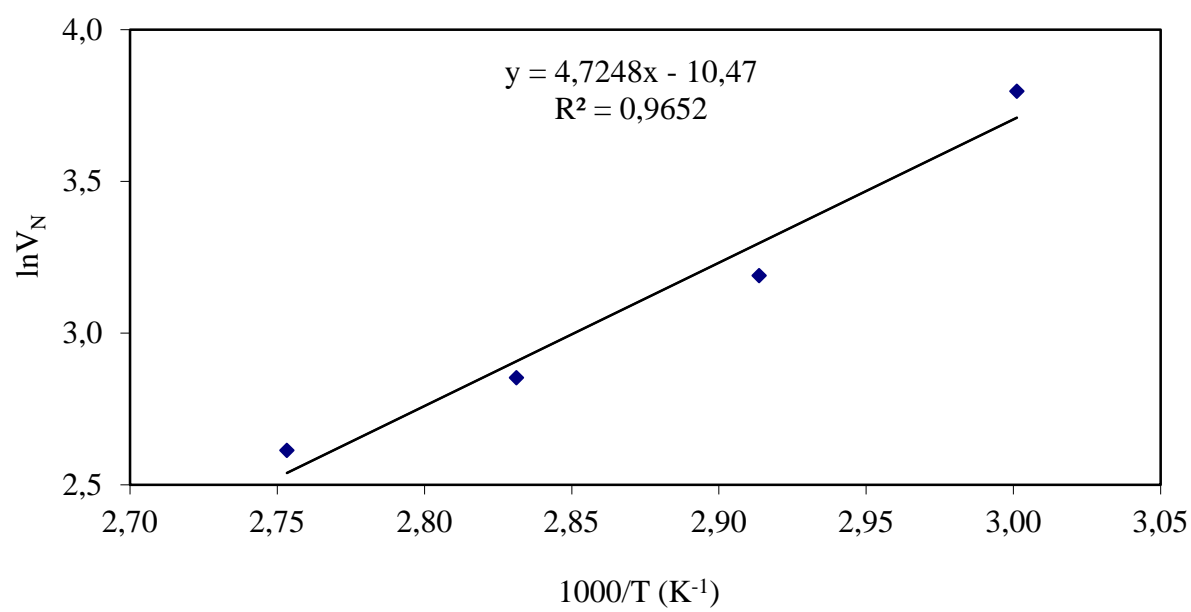
(a)



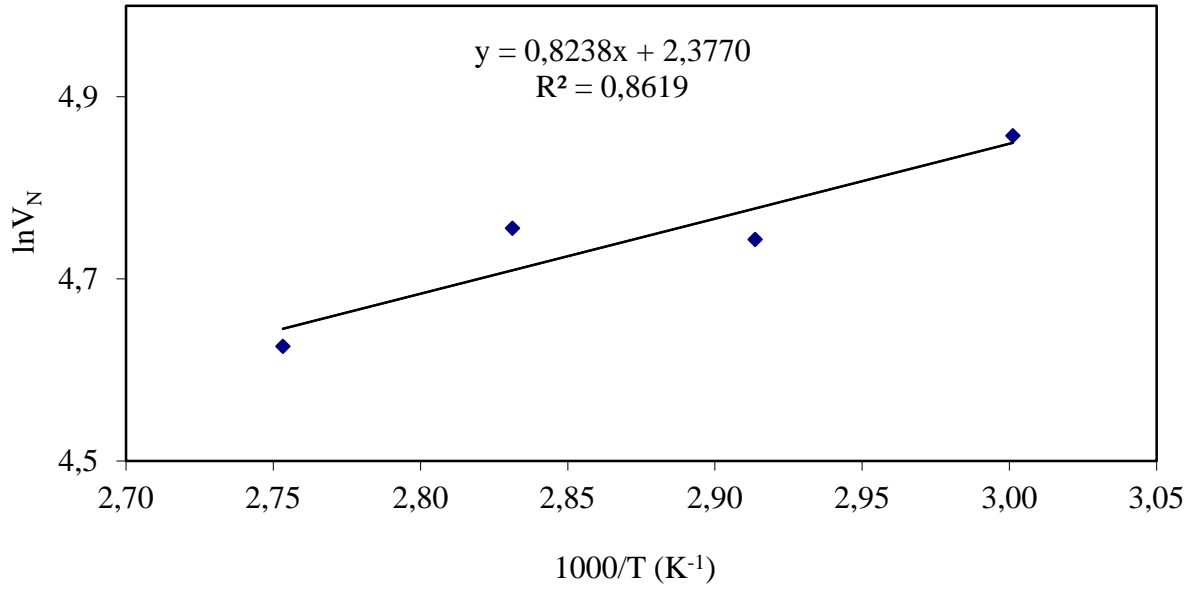
(b)



(c)



(d)



(e)

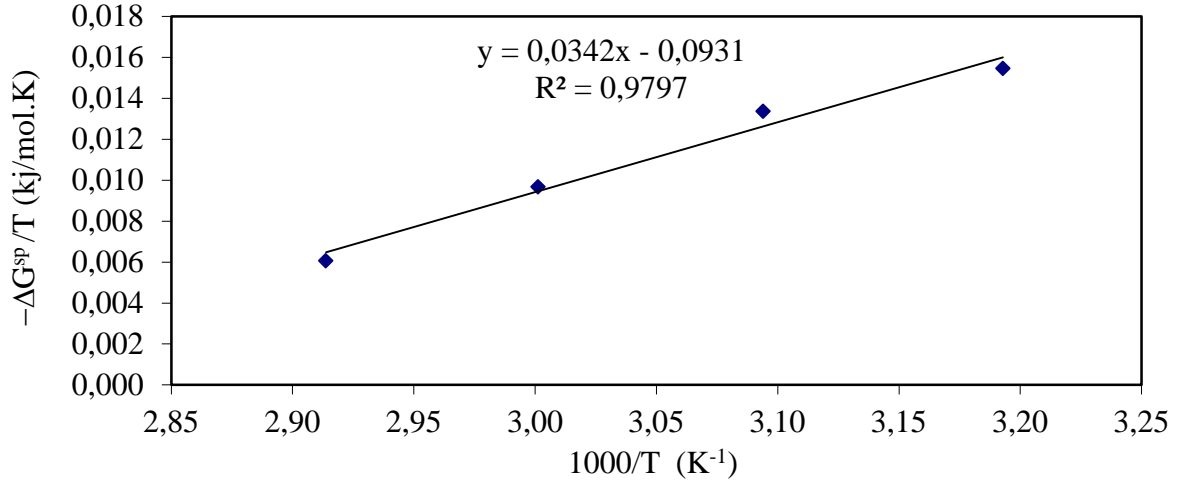
Şekil 7.9. Asidik/bazik bileşikler-Zeolit A için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri (a) TCM, (b) DEE, (c) ASETON, (d) THF, (e) EAC

İncelenen sıcaklık aralığında n-alkanların ve asidik/bazik bileşiklerin $a.(\gamma^d)^{1/2}$ değerine karşılık $RT \ln V_N$ değerleri grafiğe geçirilmiştir. Bu grafikte, n-alkan doğrusu ile asidik veya bazik özellikteki organik bileşiğin bulunduğu nokta arasındaki dikey uzaklıktan, o bileşiğe ait $-\Delta G_{sp}$ değerleri bulunmuştur. Bu değerler Çizelge 7.10'da verilmiştir.

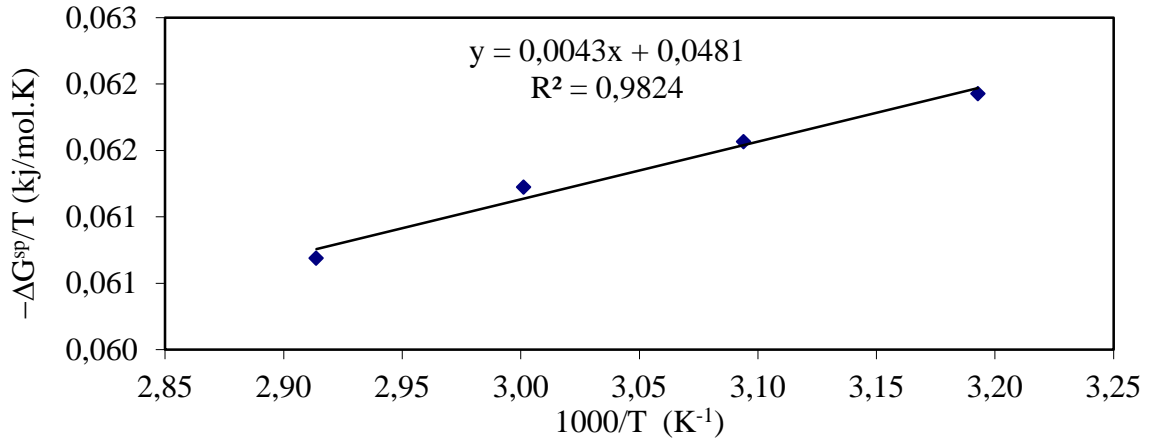
Çizelge 7.10. Zeolit A için hesaplanan $-\Delta G_{sp}$ değerleri

	$-\Delta G_{sp}$ (kJ/mol)			
	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
TCM	0,2464	1,1096	1,1451	1,6951
DEE	7,9744	8,4659	7,5178	7,8777
ASETON	12,3577	12,5423	11,8215	11,8126
EAC	0,8978	1,6237	1,6236	1,9202

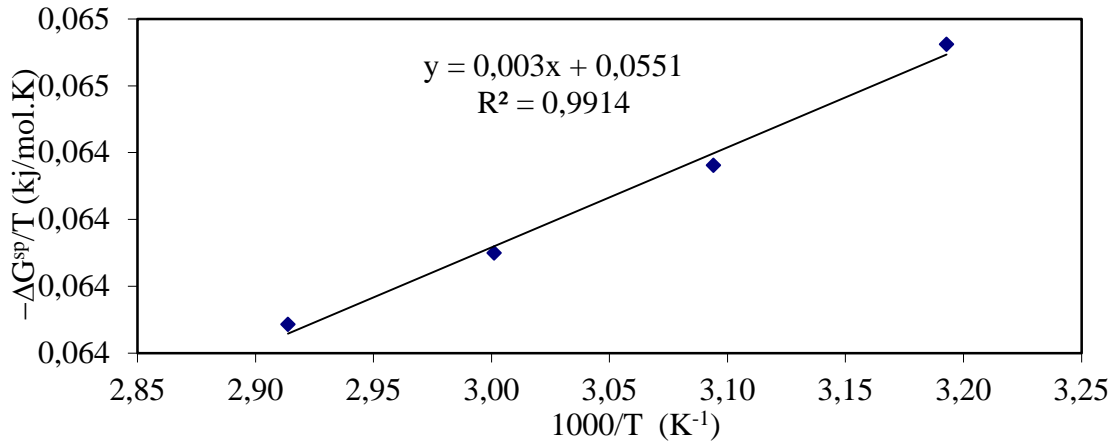
Adsorpsiyon serbest entalpisinin spesifik bileşenin hesaplanması için $-\Delta G_{sp}/T$ değerlerine karşı $1000/T$ değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 7.8). Elde edilen doğruların eğiminden $-\Delta H_{sp}$ değerleri (Çizelge 7.10) hesaplanmıştır. $-\Delta H_{sp}/AN^*$ değerlerine karşılık DN/AN^* değerleri grafiğe geçirilmiştir.



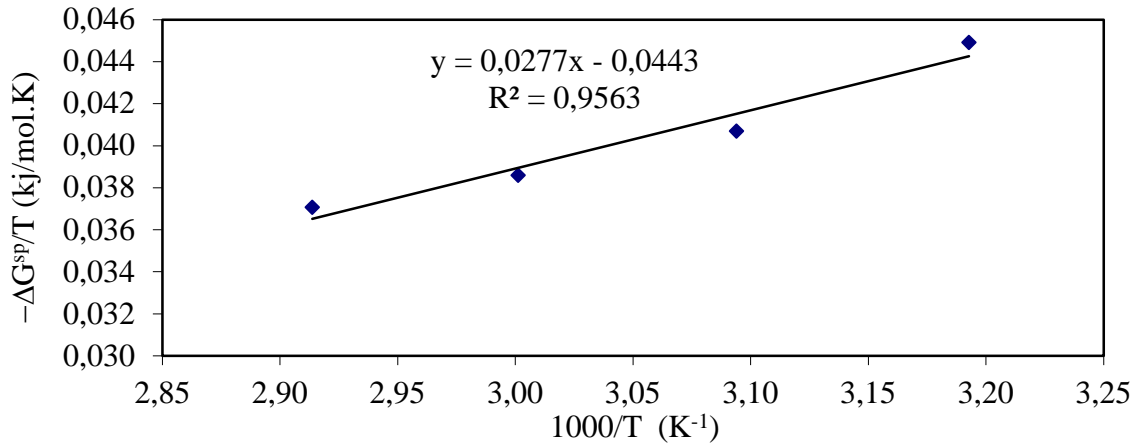
(a)



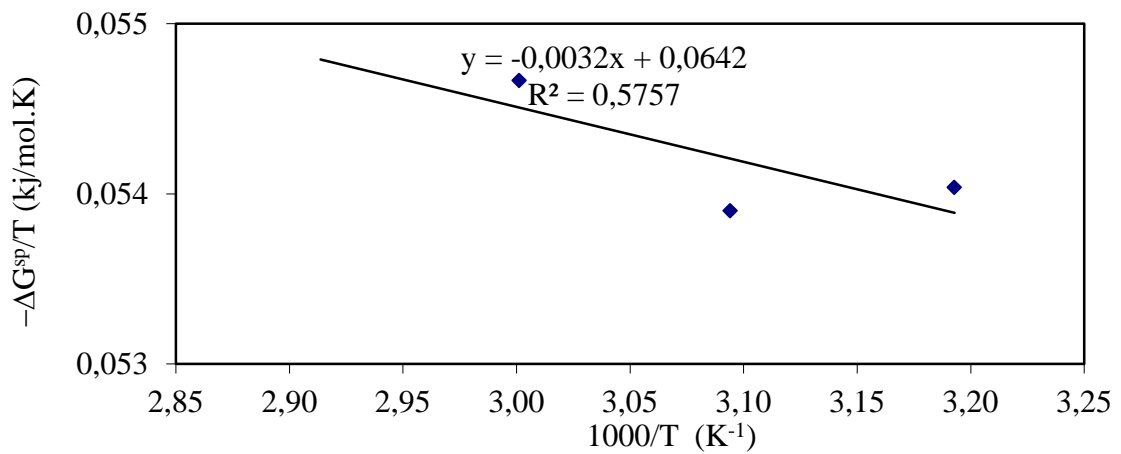
(b)



(c)



(d)

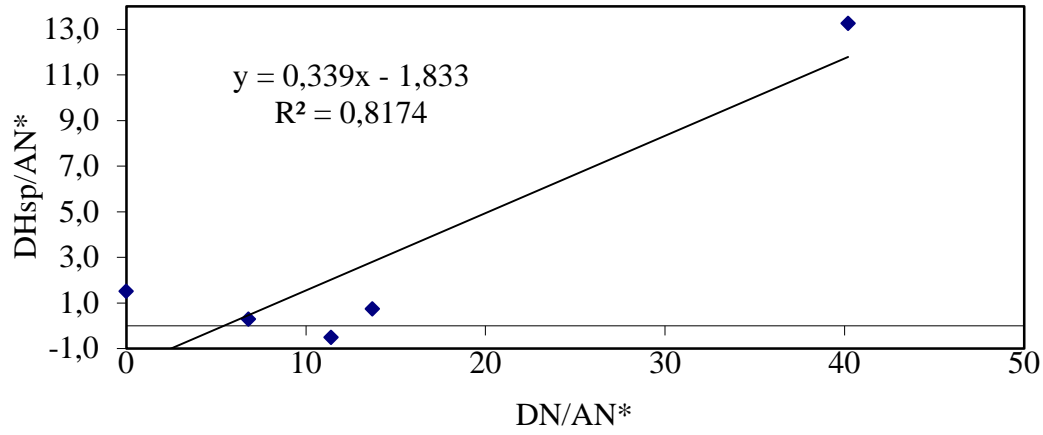


(e)

Şekil 7.10. Zeolit A için $(-\Delta G^{sp}/T)-(1/T)$ grafiği (a) TCM, (b) DEE, (c) ASETON, (d) THF, (e) EAC

Çizelge 7.11. Zeolit A için hesaplanan ΔH_{sp} değerleri asitlik/bazlık parametreleri

Organik Bileşikler	$-\Delta H_{sp}$ (kJ/mol)	$-\Delta H_{sp}/AN^*$	DN/AN*
TCM	-0,014150731	-0,626416	0,00
DEE	-0,009296771	-1,587130	13,71
ASETON	0,008995090	0,859951	6,80
THF	0,016536843	7,904801	40,20
EAC	0,001468282	0,233952	11,40

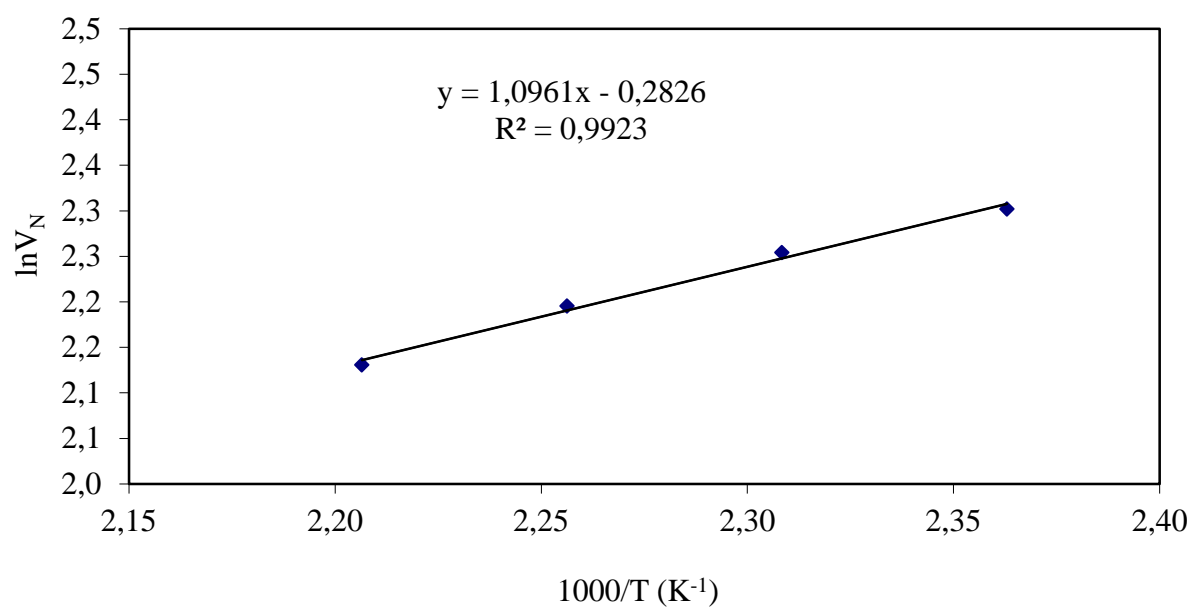
Şekil 7.11. Zeolit A için $(-\Delta H_{sp}/AN^*)-(DN/AN^*)$ grafiği

7.2.2. Zeolit X için yüzey asitlik-bazlık parametrelerinin hesaplanması

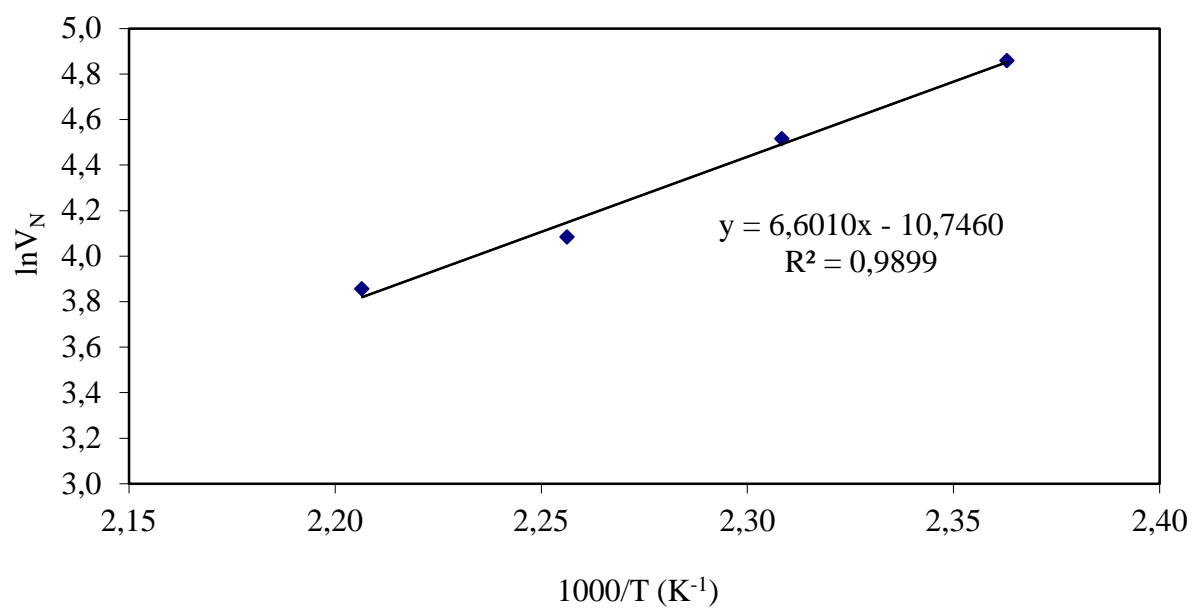
Zeolit X için asidik/bazik bileşiklerin, 666,7 mm³/s taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 7.12'da verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 7.12 çizilmiştir.

Çizelge 7.12. Zeolit X için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

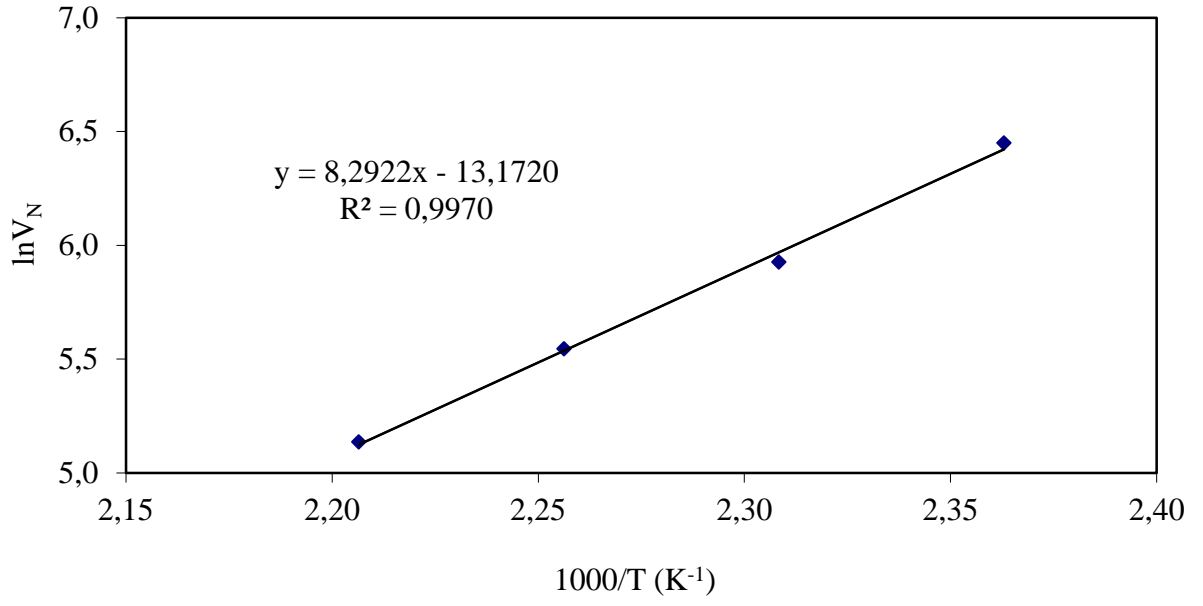
Asidik/bazik bileşikler	T (°C)	T ₀ (°C)	P _g (mmHg)	P _ç (mmHg)	t ₀ (s)	t _A (s)	V _N (cm ³)
DEE	150	20	1338,638	692,514	0,583	3,964	128,764
	160	20	1339,827	692,565	0,571	2,917	91,402
	170	20	1343,292	692,203	0,564	2,057	59,372
	180	20	1340,913	692,152	0,551	1,712	47,272
Etilasetat	150	28,2	1341,637	692,824	0,583	0,893	11,470
	160	27,8	1340,758	692,772	0,571	0,838	10,130
	170	27,8	1341,689	692,669	0,564	0,81	9,543
	180	28,2	1342,154	692,514	0,551	0,755	8,078
ASETON	150	23	1351,101	693,807	0,583	17,443	632,074
	160	22,8	1357,514	694,013	0,571	10,355	374,464
	170	22,6	1357,359	693,962	0,564	7,096	255,951
	180	22,6	1354,566	693,962	0,551	4,788	170,034
TCM	150	20	1342,103	692,048	0,583	0,846	9,992
	160	20	1342,310	691,997	0,571	0,816	9,526
	170	20	1343,447	691,841	0,564	0,79	8,983
	180	20	1342,051	691,738	0,551	0,758	8,419



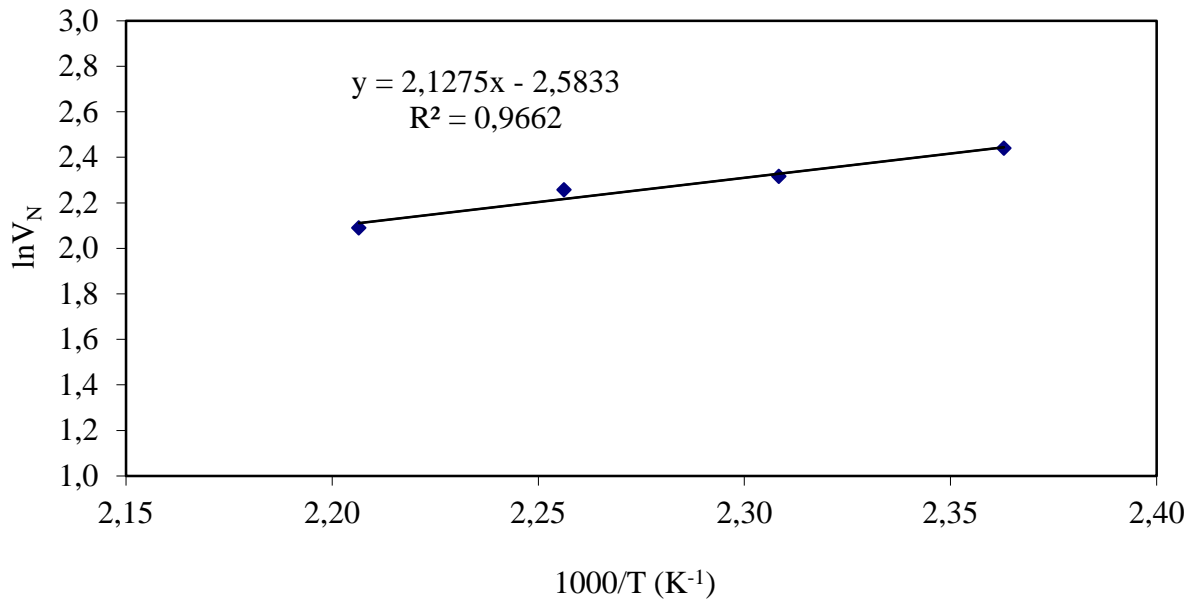
(a)



(b)



(c)



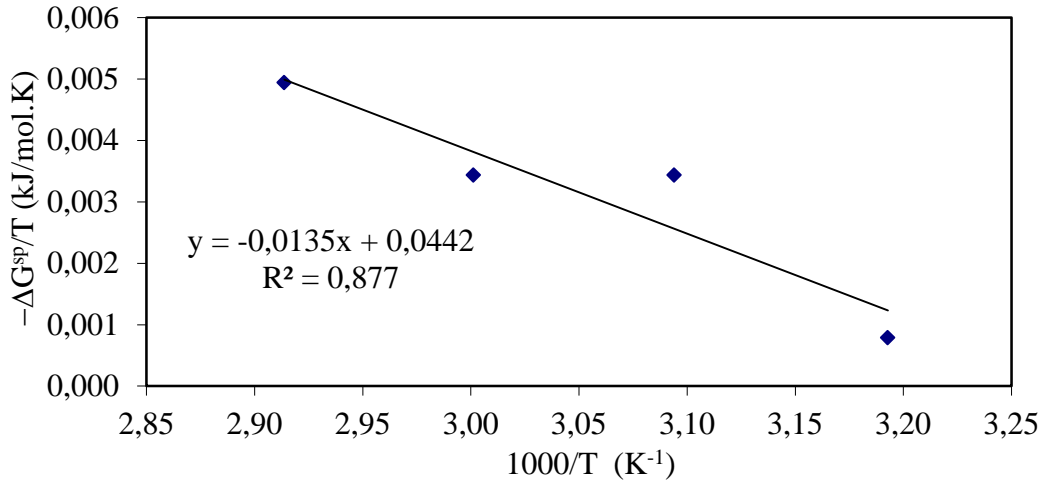
(d)

Şekil 7.12. Asidik/bazik bileşikler-Zeolit X için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri a)TCM, b)DEE, c)ASETON, d)EAC

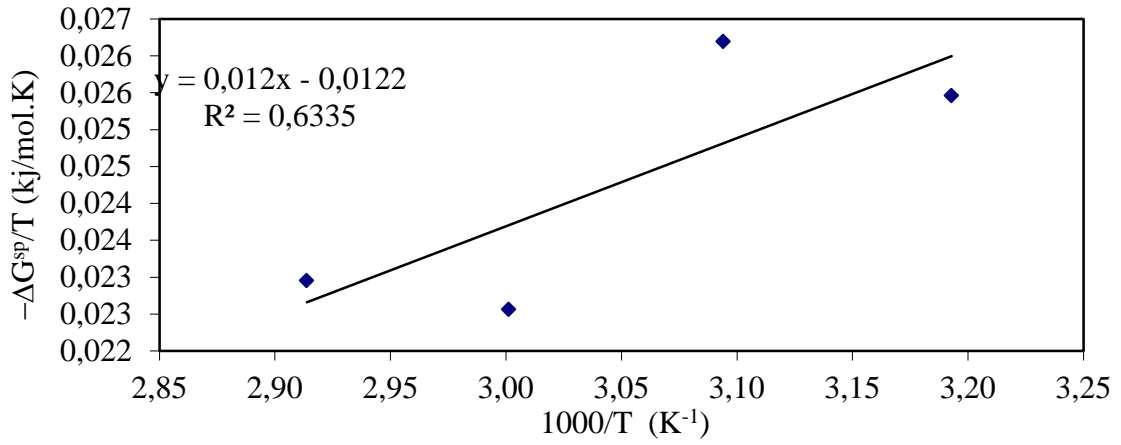
Çizelge 7.13. Zeolit X için hesaplanan $-\Delta G_{sp}$ değerleri

	$-\Delta G_{sp}$ (kJ/mol)			
	150 °C	160 °C	170 °C	180 °C
TCM	-1,3131	-1,0772	-0,4413	-0,1617
DEE	4,4705	4,9811	5,5771	5,7289
ASETON	13,0153	13,3163	13,3956	13,4130
THF	7,4747	6,9958	6,8531	6,5584

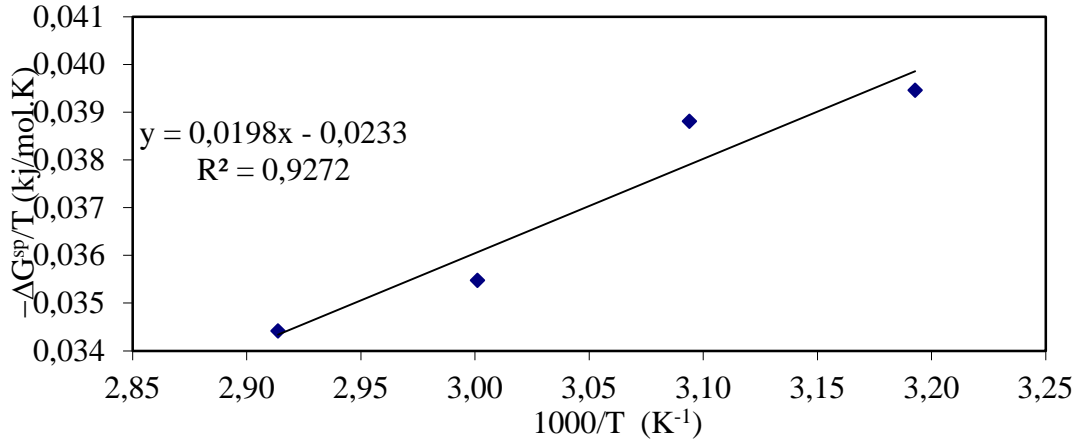
Adsorpsiyon serbest entalpisinin spesifik bileşenin hesaplanması için $-\Delta G_{sp}/T$ değerlerine karşı $1000/T$ değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 7.12). Elde edilen doğruların eğiminden $-\Delta H_{sp}$ değerleri (Çizelge 7.13) hesaplanmıştır. $-\Delta H_{sp}/AN^*$ değerlerine karşılık DN/AN^* değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil. 7.12 çizilmiştir.



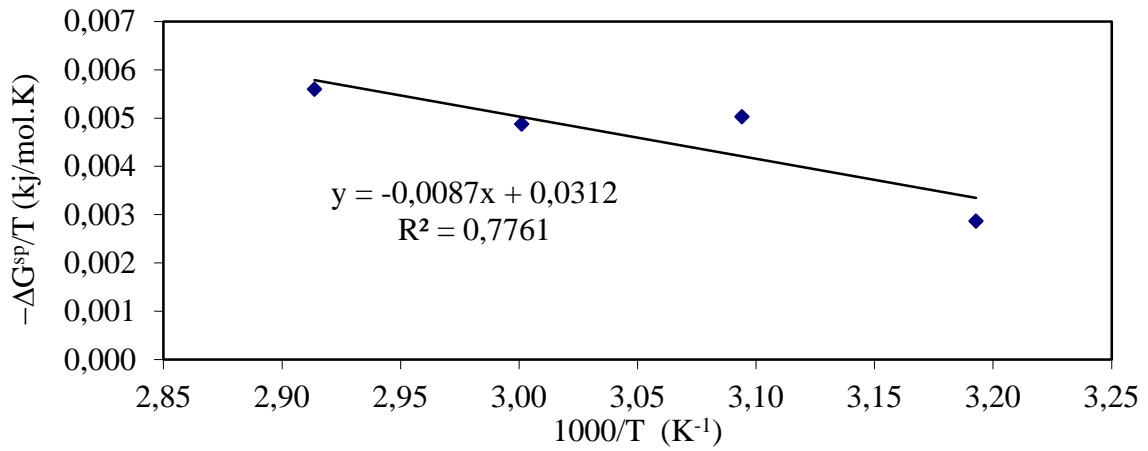
(a)



(b)



(c)

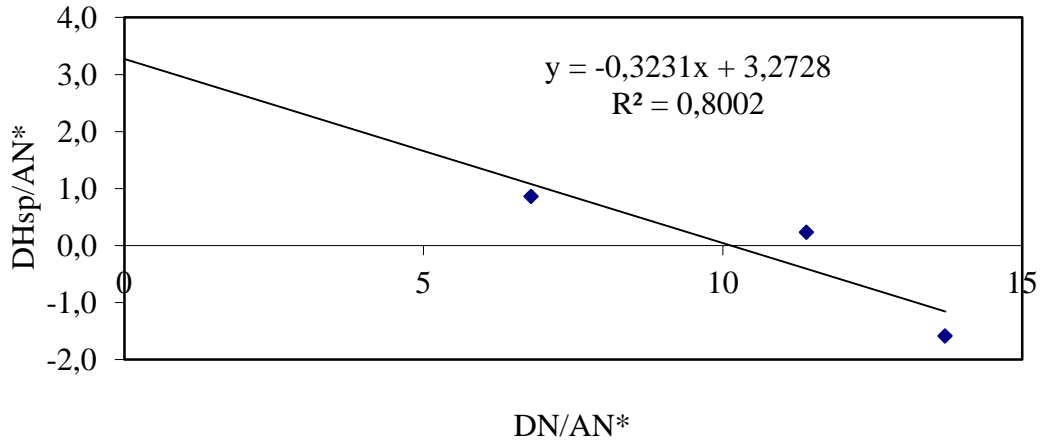


(d)

Şekil 7.13.. Zeolit X için $(-\Delta G^{sp}/T)-(1/T)$ grafiği a)TCM, b)DEE, c)ASETON, d)EAC

Çizelge 7.14. Zeolit X için hesaplanan $-\Delta H_{sp}^{SP}$ değerleri asitlik/bazlık parametreleri

Organik Bileşikler	$-\Delta H_{sp}$ (kJ/mol)	$-\Delta H_{sp}/ AN^*$	DN/ AN^*
TCM	-0,01415	-0,626416	0,00
DEE	-0,00930	-1,587130	13,71
ASETON	0,00900	0,859951	6,80
Etilasetat	0,00147	0,233952	11,40

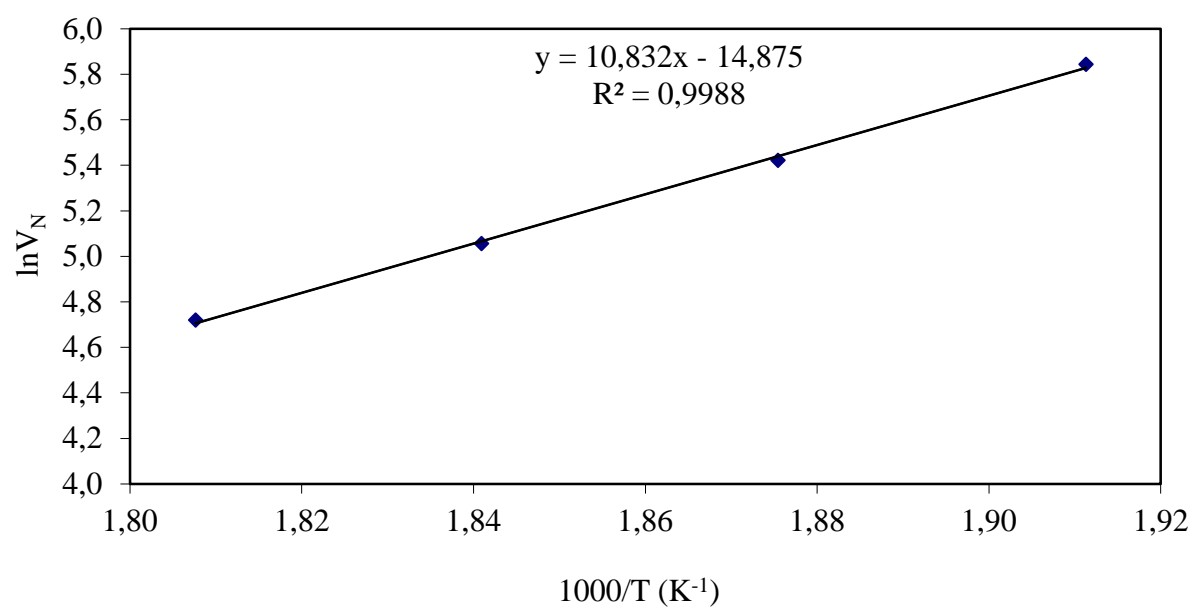
Şekil 7.14. Zeolit X için $(-\Delta H_{sp}/AN^*)-(DN/AN^*)$ grafiği

7.2.3. Zeolit Beta yüzey asitlik-bazlık parametrelerinin hesaplanması

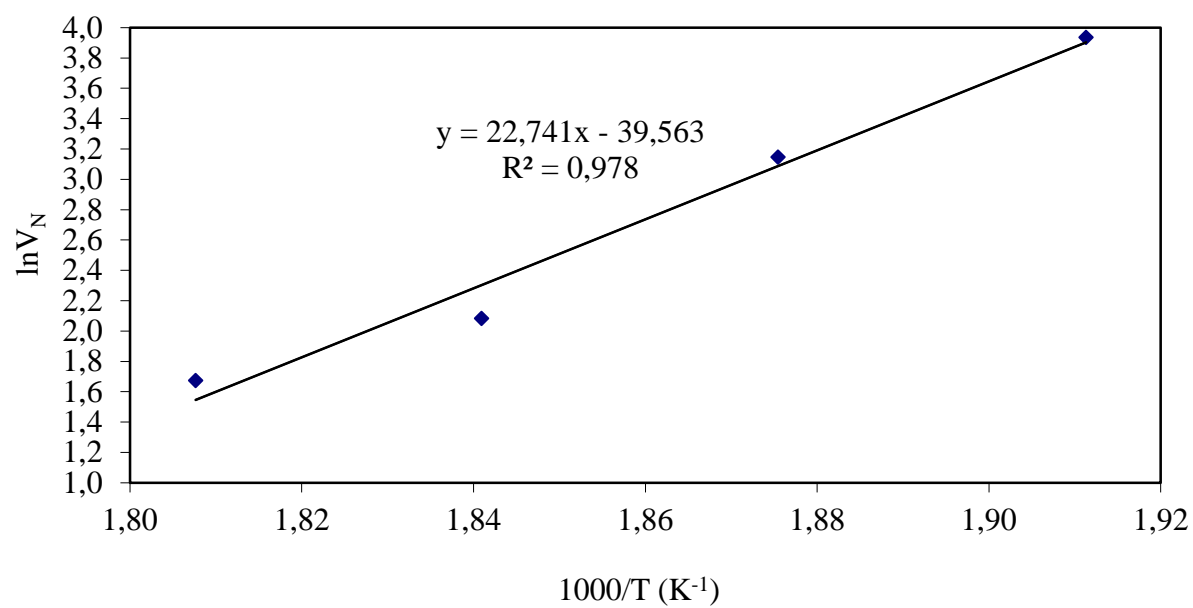
Zeolit Beta için asidik/bazik bileşiklerin, $666,7 \text{ mm}^3/\text{s}$ taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 7.15’de verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 7.15 çizilmiştir.

Çizelge 7.15. Zeolit Beta için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

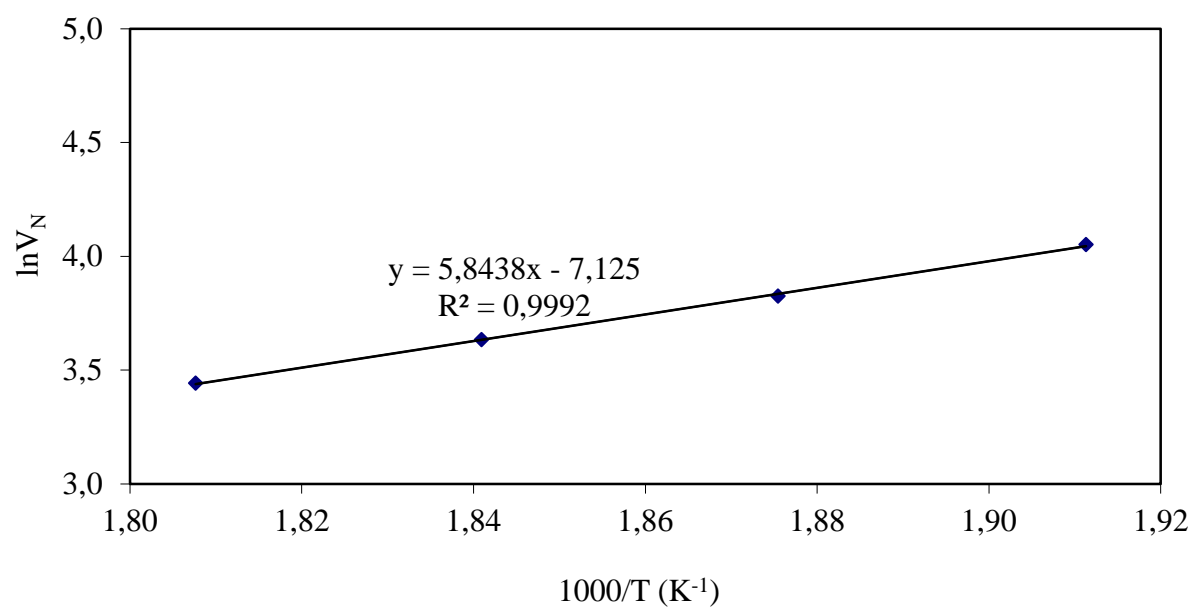
Asidik/bazik bileşikler	T (°C)	T ₀ (°C)	P _g (mmHg)	P _ç (mmHg)	t ₀ (s)	t _A (s)	V _N (cm ³)
ASETON	250	21,4	1311,570	691,252	0,651	1,86	57,448
	260	21,4	1315,242	691,252	0,640	1,588	45,812
	270	21,4	1315,020	691,340	0,627	1,396	37,867
	280	21,4	1306,719	691,314	0,617	1,237	31,238
DEE	250	21	1307,542	691,360	0,651	1,723	51,131
	260	21	1302,256	691,505	0,640	1,117	23,260
	270	20,8	1297,964	691,557	0,627	0,788	8,023
	280	20,8	1296,149	691,572	0,617	0,722	5,335
Etilasetat	250	22	1315,733	693,243	0,651	0,989	16,025
	260	21,8	1317,311	693,217	0,640	0,876	11,400
	270	21,8	1318,024	693,258	0,627	0,785	7,772
	280	21,6	1316,271	693,264	0,617	0,711	4,714
THF	250	22	1304,547	692,141	0,651	2,199	74,224
	260	22	1316,333	693,170	0,640	1,77	54,575
	270	22	1316,354	693,191	0,627	1,548	45,315
	280	22	1315,377	693,248	0,617	1,277	33,092



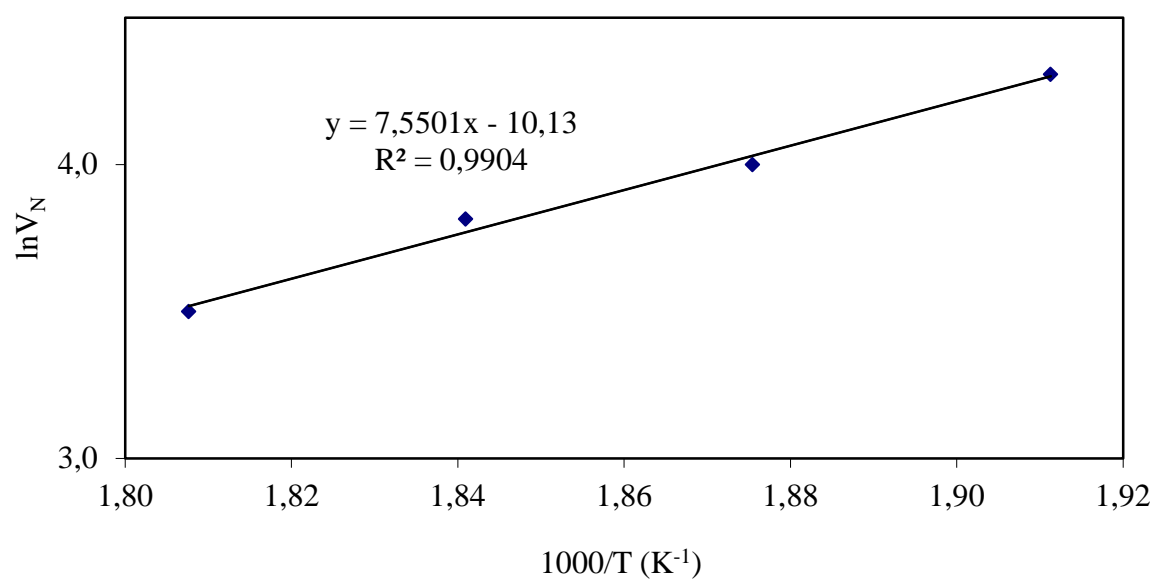
(a)



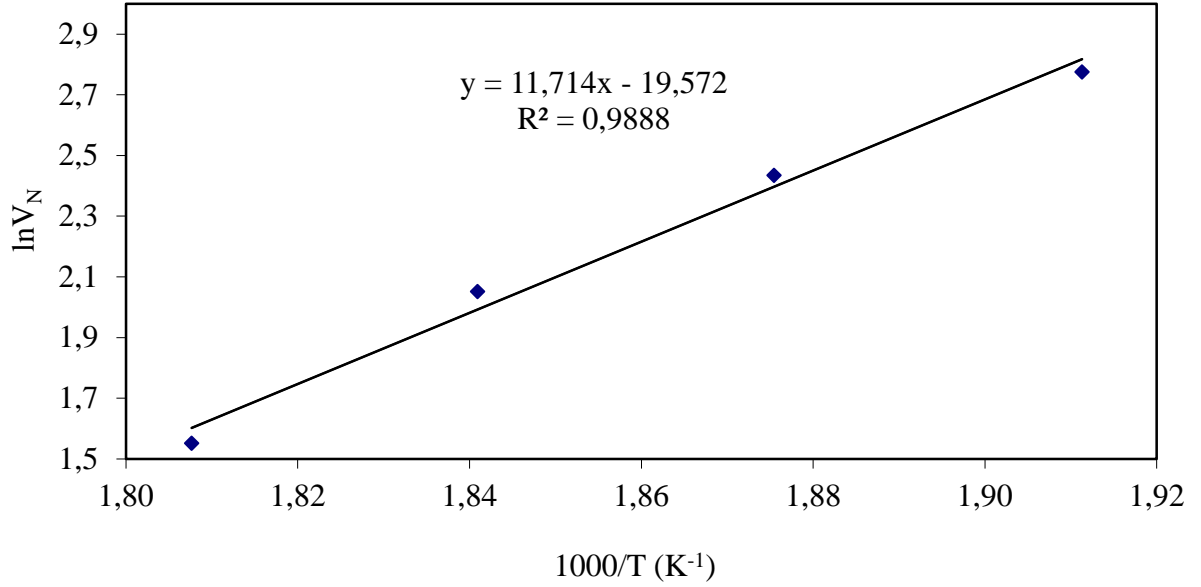
(b)



(c)



(d)



(e)

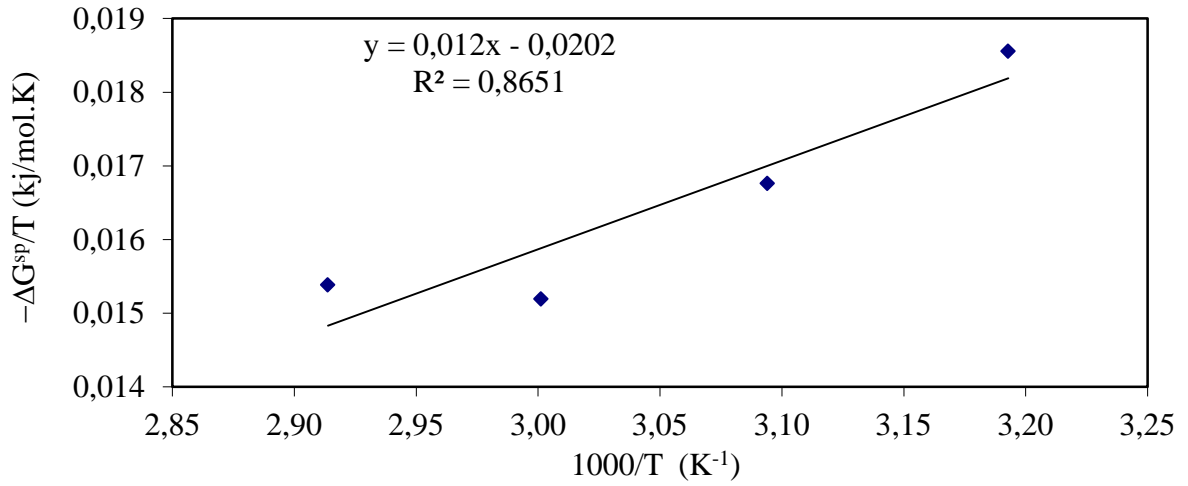
Şekil 7.15. Asidik/bazik bileşikler-Zeolit Beta için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri (a) TCM, (b) DEE, (c) ASETON, (d) THF, (e) EAC

İncelenen sıcaklık aralığında n-alkanların ve asidik/bazik bileşiklerin $a.(\gamma_s^d)^{1/2}$ değerine karşılık $RT \ln V_N$ değerleri grafiğe geçirilmiştir. Bu grafikte, n-alkan doğrusu ile asidik veya bazik özellikteki organik bileşiğin bulunduğu nokta arasındaki dikey uzaklıktan, o bileşiğe ait $-\Delta G_{sp}$ değerleri bulunmuştur. Bu değerler Çizelge 7.16'de verilmiştir.

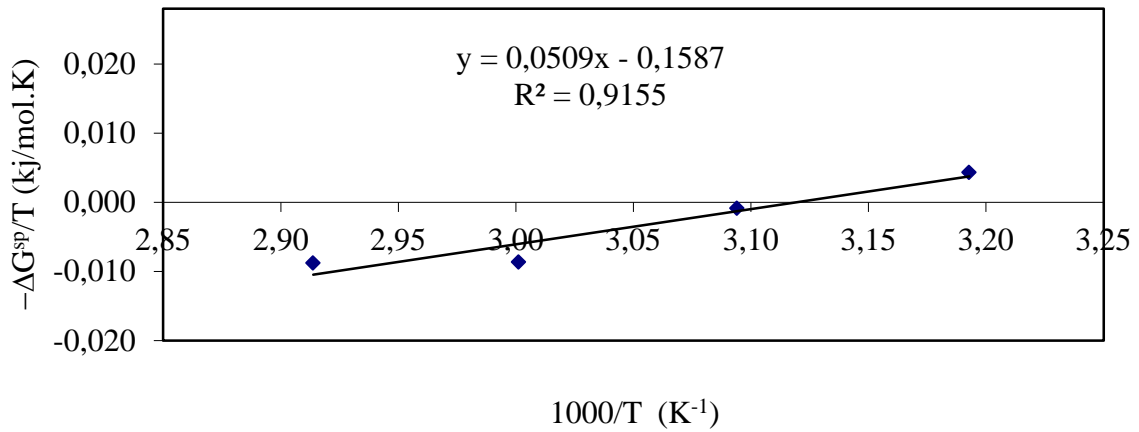
Çizelge 7.16. Zeolit Beta için hesaplanan $-\Delta G^{sp}$ değerleri

	$-\Delta G_{sp}$ (kJ/mol)			
	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
THF	1,9407	1,7015	1,6957	1,9014
DEE	1,3576	-0,2767	-2,8794	-3,0068
ASETON	1,7767	1,6384	1,4853	2,1258
EAC	-2,0393	-2,4970	-3,1817	-3,6501

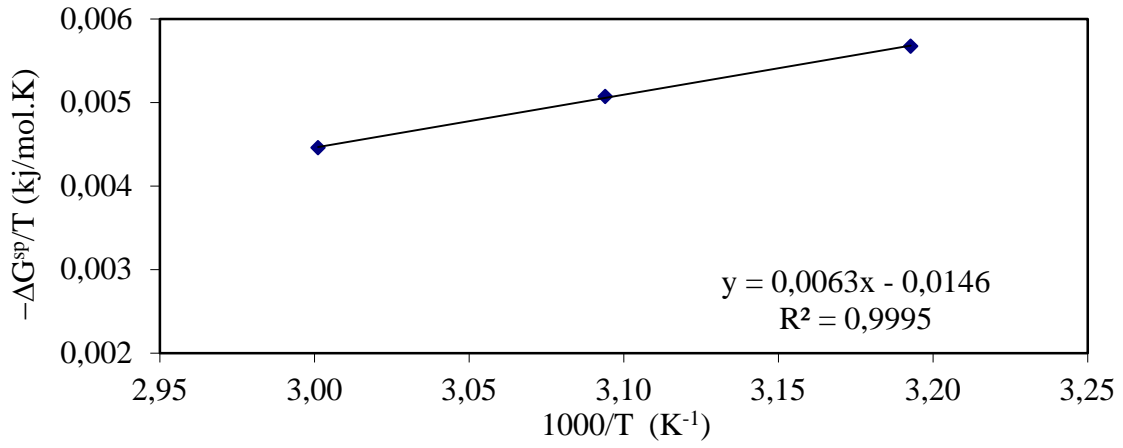
Adsorpsiyon serbest entalpisinin spesifik bileşenin hesaplanması için $-\Delta G_{sp}/T$ değerlerine karşı $1000/T$ değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 7.8). Elde edilen doğruların eğiminden $-\Delta H_{sp}$ değerleri (Çizelge 7.9) hesaplanmıştır. $-\Delta H_{sp}/AN^*$ değerlerine karşılık DN/AN^* değerleri grafiğe geçirilmiştir.



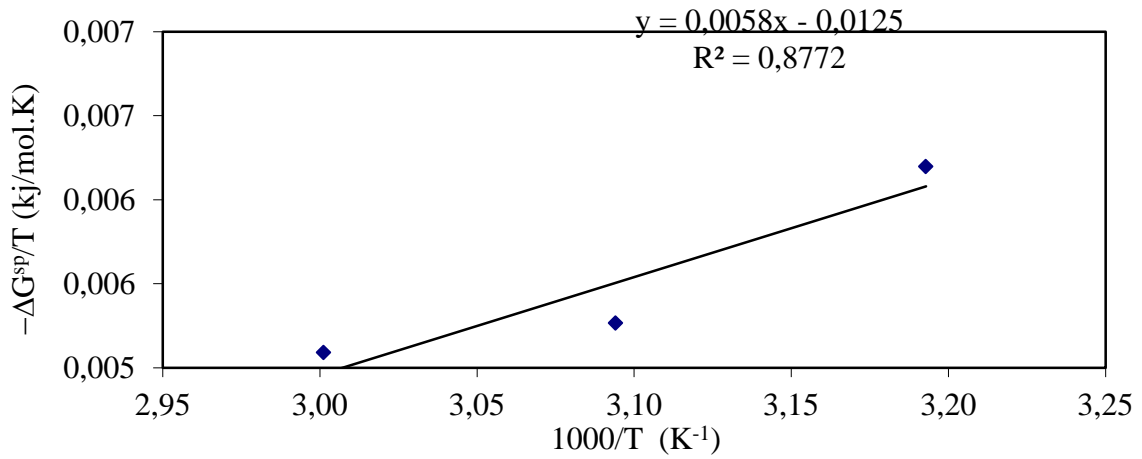
(a)



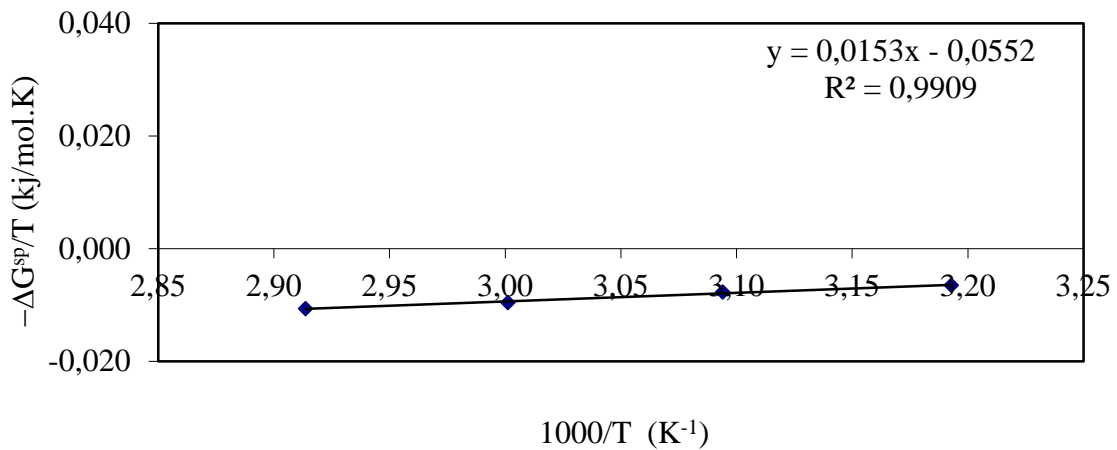
(b)



(c)



(d)

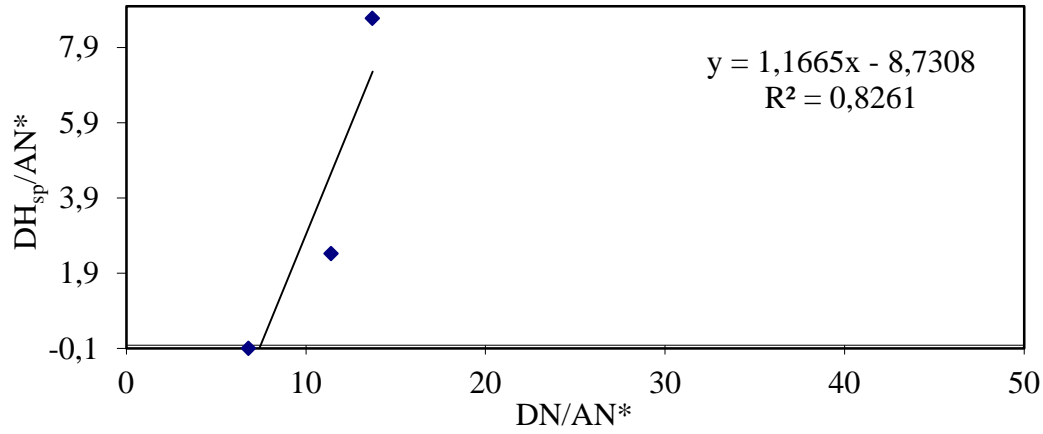


(e)

Şekil 7.16.. Zeolit Beta için $(-\Delta G_{sp}/T)-(1/T)$ grafiği (a) TCM, (b) DEE, (c) ASETON, (d) THF, (e) EAC

Çizelge 7.17. Zeolit Beta için hesaplanan ΔH^{sp} değerleri asitlik/bazlık parametreleri

Organik Bileşikler	$-\Delta H_{sp}$ (kJ/mol)	$-\Delta H_{sp}/ AN^*$	DN/ AN^*
DEE	0,05090	8,688818	13,71
ASETON	-0,00087	-0,083246	6,80
THF	0,00239	1,144452	40,20
EAC	0,01526	2,431215	11,40

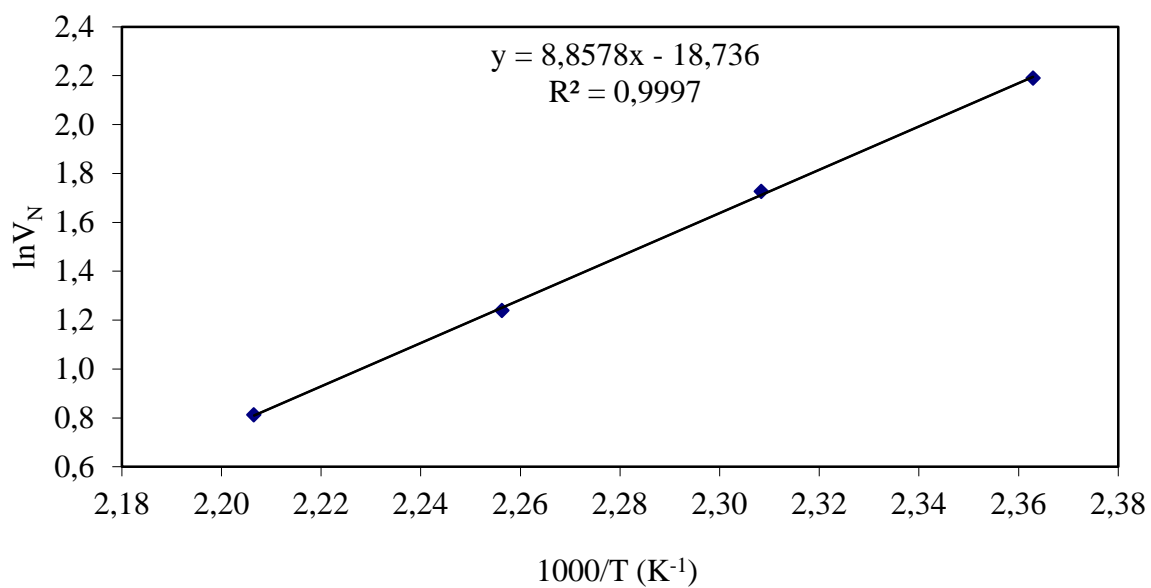
Şekil 7.17. Zeolit A için $(-\Delta H_{sp}/AN^*)-(DN/AN^*)$ grafiği

7.2.4. ZSM-5 yüzey asitlik-bazlık parametrelerinin hesaplanması

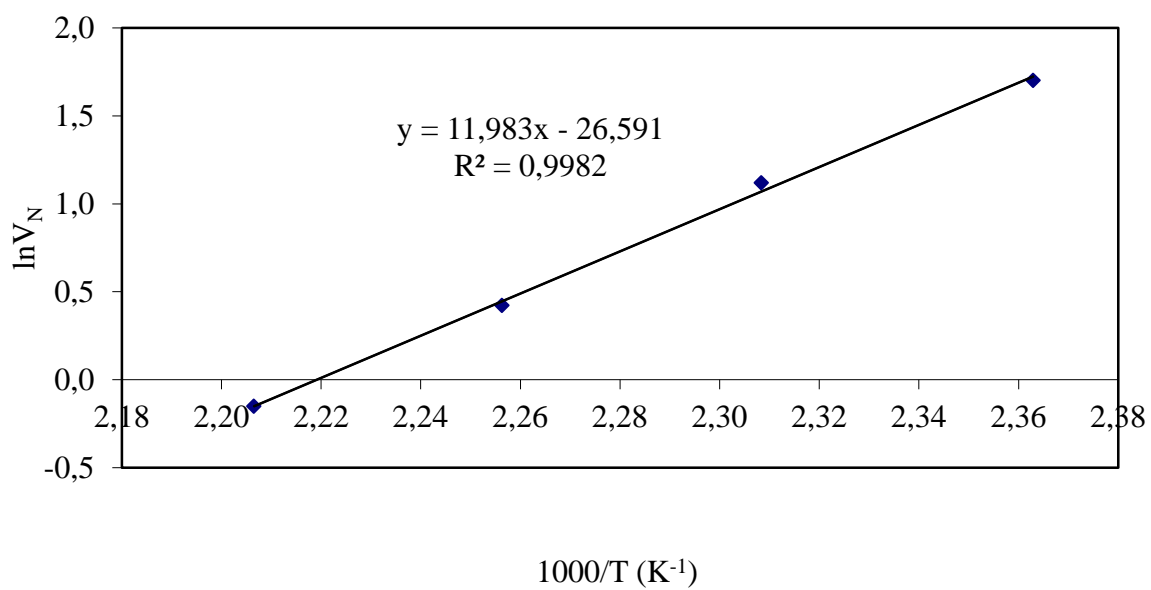
ZSM-5 için asidik/bazik bileşiklerin, $666,7 \text{ mm}^3/\text{s}$ taşıyıcı gaz akış hızında elüsyon pikleri ve net alıkonma hacmi ile ilgili veriler Çizelge 7.18'da verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 7.18 çizilmiştir.

Çizelge 7.18. ZSM-5 için asidik/bazik bileşiklerin elüsyon pik şartları, alıkonma zamanı ve net alıkonma hacmi verileri

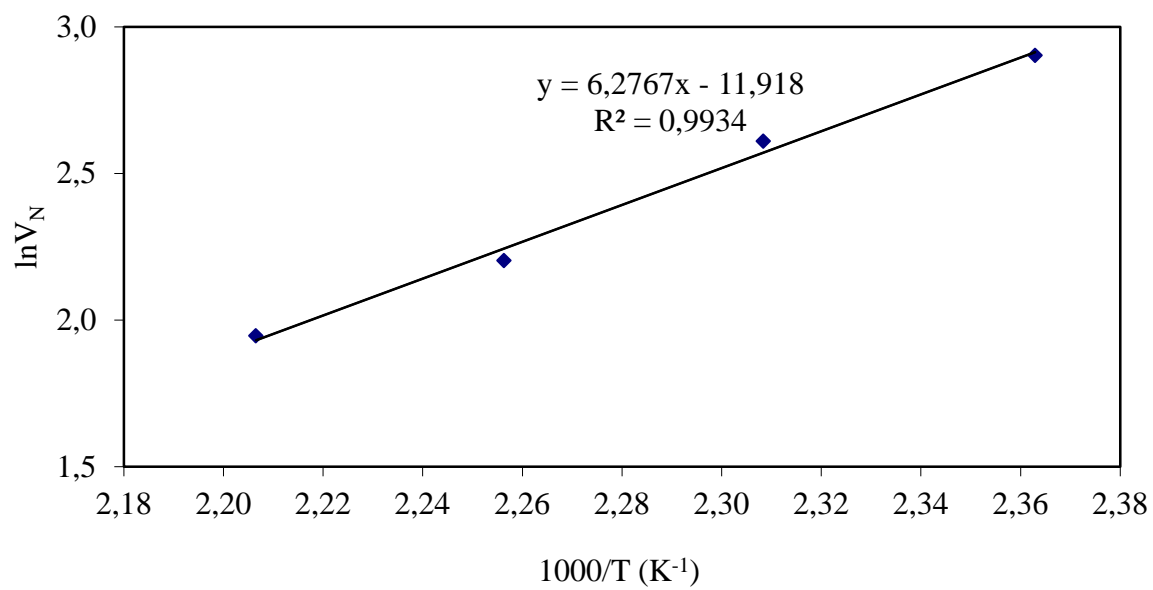
Asidik/bazik bileşikler	T (°C)	T ₀ (°C)	P _g (mmHg)	P _ç (mmHg)	t ₀ (s)	t _A (s)	V _N (cm ³)
DEE	150	21,4	693,217	692,514	0,762	0,905	5,473
	160	21,4	693,196	692,565	0,75	0,828	3,057
	170	21,4	693,196	692,203	0,733	0,771	1,524
	180	21,4	693,181	692,152	0,717	0,738	0,860
Etilasetat	150	21,4	1320,838	692,710	0,762	2,686	73,677
	160	21,4	1321,650	692,627	0,75	2,558	70,832
	170	21,4	1323,242	692,581	0,733	2,243	60,466
	180	21,4	1324,065	692,576	0,717	1,73	41,460
ASETON	150	21,4	1320,951	693,445	0,762	1,237	18,203
	160	21,4	1322,937	693,103	0,75	1,097	13,592
	170	21,4	1324,142	693,119	0,733	0,959	9,050
	180	21,4	1323,687	693,026	0,717	0,888	7,004
TCM	150	21,2	1317,890	691,624	0,762	0,995	8,933
	160	21,2	1317,099	691,816	0,75	0,893	5,616
	170	21,2	1318,624	691,903	0,733	0,819	3,453
	180	21,2	1322,001	691,909	0,717	0,772	2,254
THF	150	21,4	1319,121	692,958	0,762	1,596	31,977
	160	21,4	1321,401	692,964	0,75	1,329	22,695
	170	21,4	1321,598	692,953	0,733	1,152	16,801
	180	21,2	1323,718	692,902	0,717	0,992	11,269



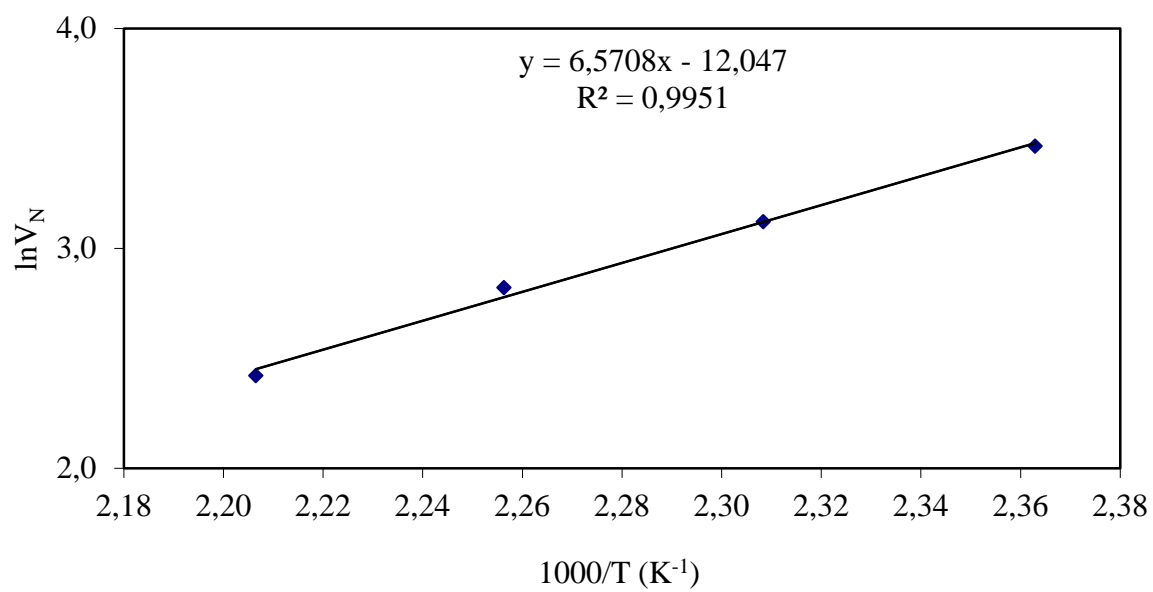
(a)



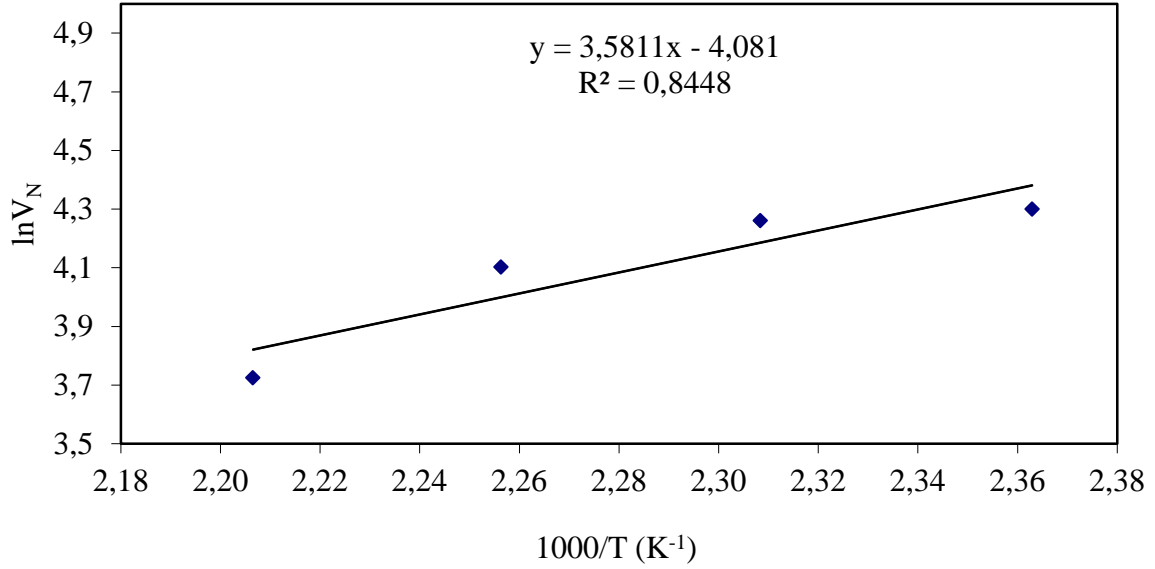
(b)



(c)



(d)



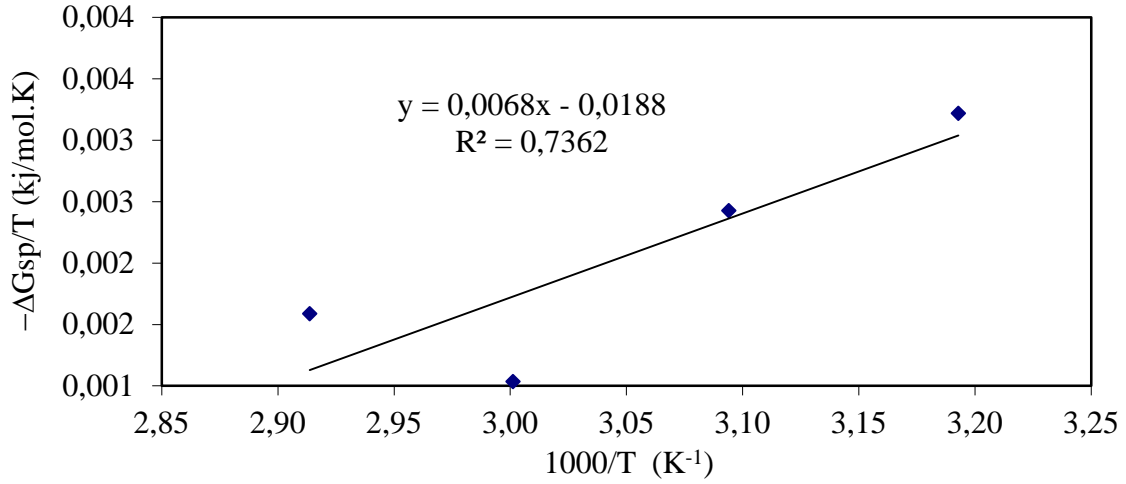
(e)

Şekil 7.18. Asidik/bazik bileşikler-ZSM-5 için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri a)TCM, b)DEE, c)ASETON, d)THF, e)ETAS

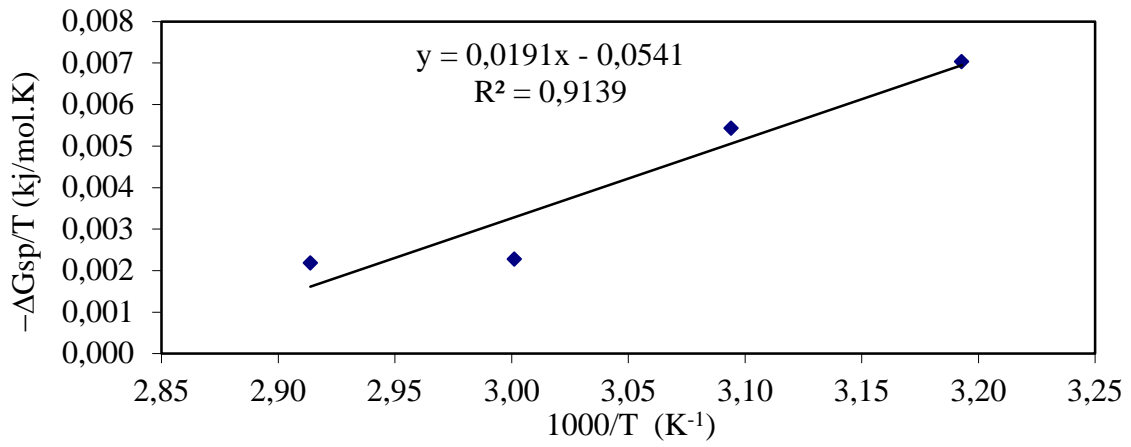
Çizelge 7.19. ZSM-5 için hesaplanan $-\Delta G_{sp}$ değerleri

	$-\Delta G_{sp} \text{ (kJ/mol)}$			
	150 °C	160 °C	170 °C	180 °C
TCM	1,007	0,784	0,344	0,544
DEE	2,203	1,754	0,757	0,749
ASETON	5,886	6,347	6,294	7,397
THF	4,946	5,187	5,397	5,875
ETAS	7,175	8,305	9,005	9,659

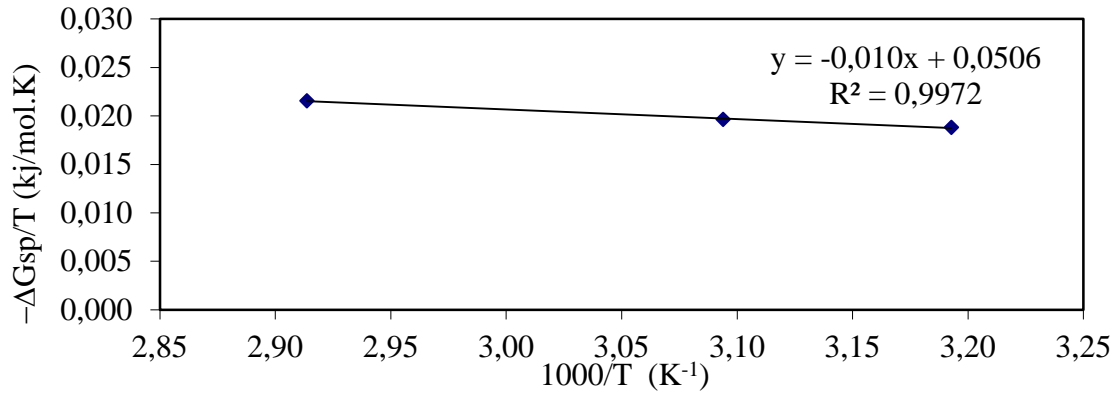
Adsorpsiyon serbest entalpisinin spesifik bileşenin hesaplanması için $\Delta G^{sp}/T$ değerlerine karşı $1000/T$ değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 7.18). Elde edilen doğruların eğiminden $-\Delta H^{sp}$ değerleri (Çizelge 7.19) hesaplanmıştır. $-\Delta H^{sp}/AN^*$ değerlerine karşılık DN/AN^* değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil. 7.20 çizilmiştir.



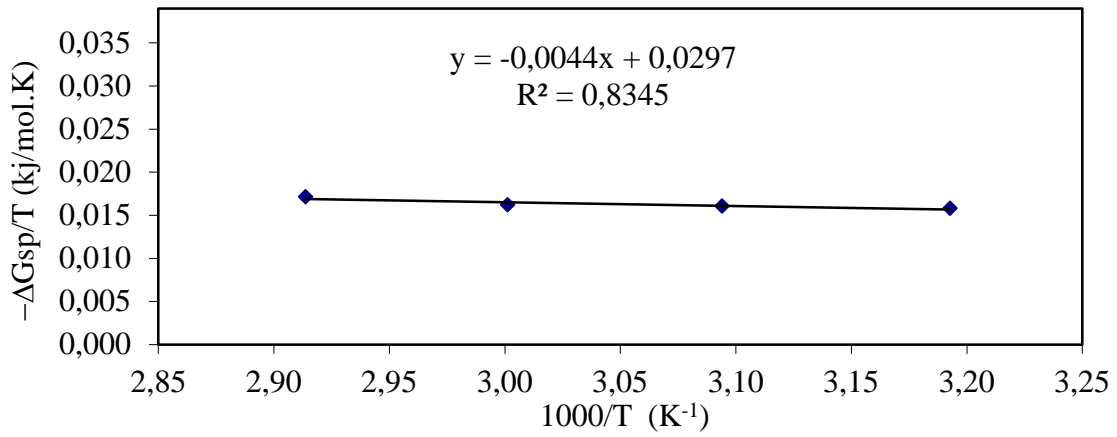
(a)



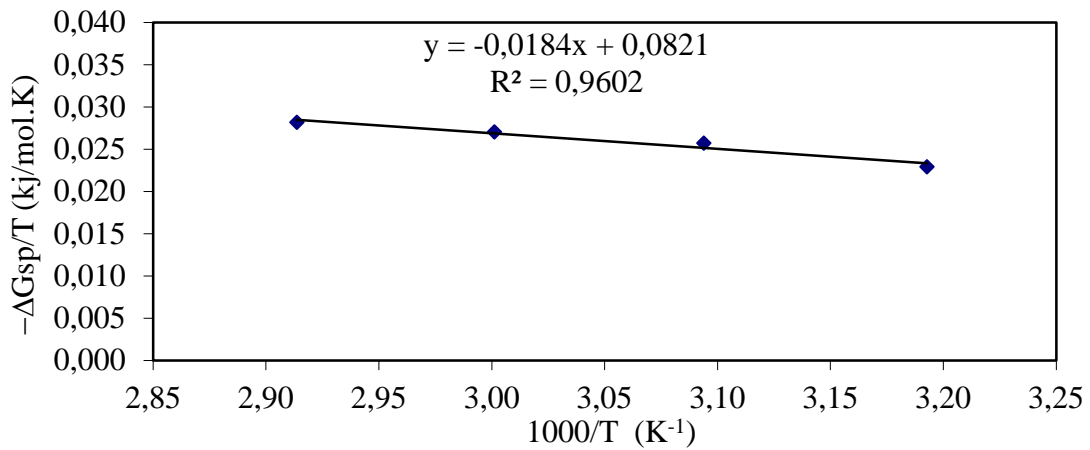
(b)



(c)



(d)

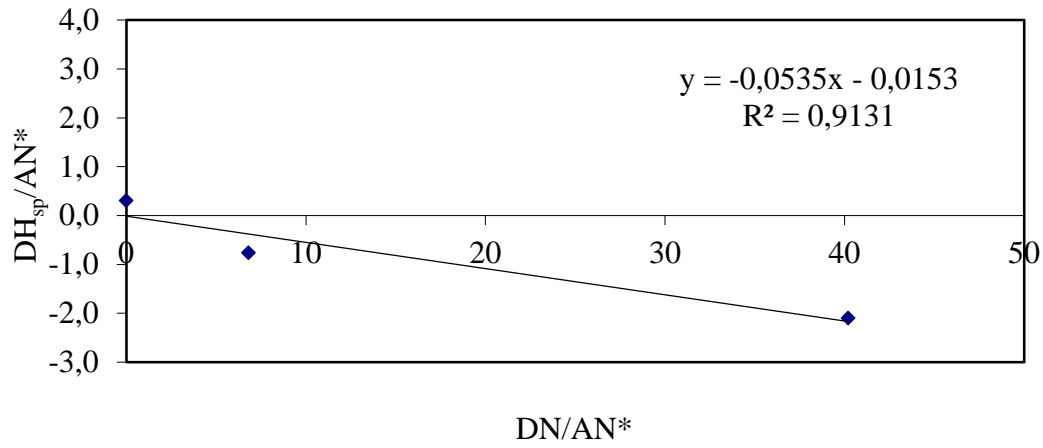


(e)

Şekil 7.19. ZSM-5 için $(-\Delta G_{sp}/T)-(1/T)$ grafiği a)TCM, b)DEE, c)ASETON, d)EAC

Çizelge 7.20. ZSM-5 için hesaplanan $-\Delta H_{sp}$ değerleri asitlik/bazlık parametreleri

Organik Bileşikler	$-\Delta H_{sp}(\text{kJ/mol})$	$-\Delta H_{sp}/ \text{AN}^*$	DN/AN^*
DCM	0,00684	0,302834	0,00
DEE	0,01912	3,263755	13,71
ASETON	-0,00797	-0,761889	6,80
THF	-0,00439	-2,100286	40,20
ETAS	-0,01841	-2,933599	11,40

Şekil 7.20. ZSM-5 için $(-\Delta H_{sp}/\text{AN}^*)-(\text{DN}/\text{AN}^*)$ grafiği

7.3. Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni

TGK ile incelen Zeolit A, Zeolit X ve Zeolit beta'nın çeşitli sıcaklıklarda hesaplanan γ_s^d değerleri Zeolit A, Zeolit X, Zeolit Beta ve ZSM-5 için Çizelge 7.21'de verilmiştir.

Çizelge 7.21. Zeolit A, Zeolit X, Zeolit Beta ve ZSM-5'in sıcaklıkla γ_s^d değerlerinin değişimi

Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni, γ_s^d (mJ/m ²)				
Sıcaklık	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
Zeolit A	74,176	67,116	61,369	57,150
Sıcaklık	150 °C	160 °C	170 °C	180 °C
Zeolit X	6,441	6,234	5,118	4,514
Sıcaklık	250 °C	260 °C	270 °C	280 °C
Zeolit Beta	1,048	0,687	0,341	0,626
Sıcaklık	150 °C	160 °C	170 °C	180 °C
ZSM-5	23,998	26,659	28,213	34,314

Zeolit A için yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, 60-90°C sıcaklık aralığında 74,176 ile 57,150 mJ/m² arasında değiştiği belirlenmiştir. Zeolit X için yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, 150-180°C sıcaklık aralığında 6,441 ile 4,514 mJ/m² arasında değiştiği belirlenmiştir. Zeolit Beta için yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, 250-280°C sıcaklık aralığında 0,341 ile 1,048 mJ/m² arasında değiştiği belirlenmiştir. ZSM-5 için yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, 150-180°C sıcaklık aralığında 23,998 ile 34,314 mJ/m² arasında değiştiği belirlenmiştir.

7.4. Yüzey Asitlik/Bazlık Parametreleri

Zeolit A, Zeolit X, Zeolit Beta ve ZSM-5 için yüzey asitlik-bazlık parametreleri Çizelge 7.22'de verilmiştir.

Çizelge 7.22. İncelenen katıların yüzey asitlik bazlık parametreleri

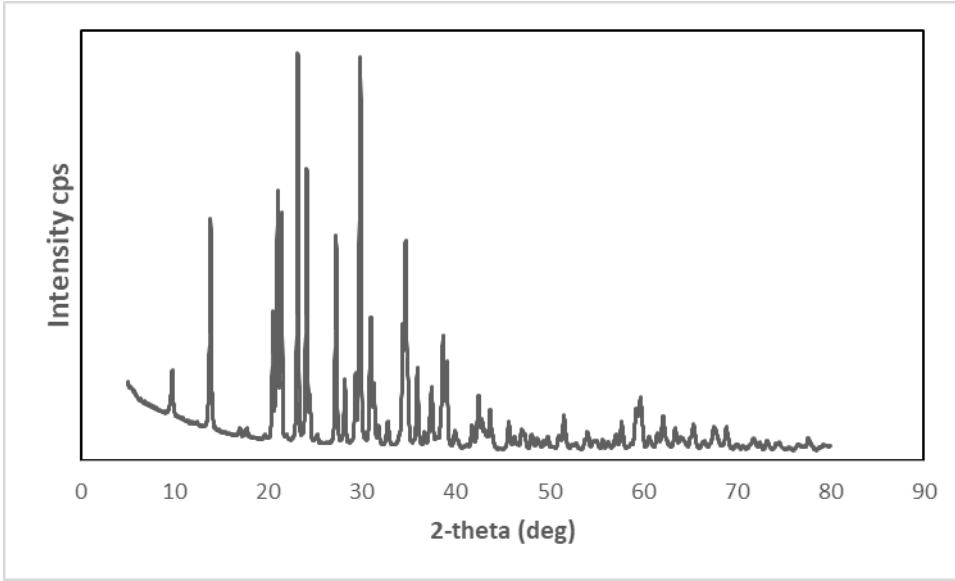
	K_A	K_B	$S_C=K_D/K_A$
Zeolit A	0,086	-0,200	-2,309
Zeolit X	0,086	0,200	2,309
Zeolit Beta	1,167	-8,710	-7,467
ZSM-5	-0,053	-0,015	0,287

Termodinamik bir method olarak söylenegelen TGK ile sonsuz seyrelme bölgesinde işlem yapıldı ve kolon içindeki sabit faz ve çözücü molekülleri arasındaki etkileşimlerden faydalanılarak, yüzey asitlik (K_A) ve bazlık (K_B) parametreleri belirlendi.

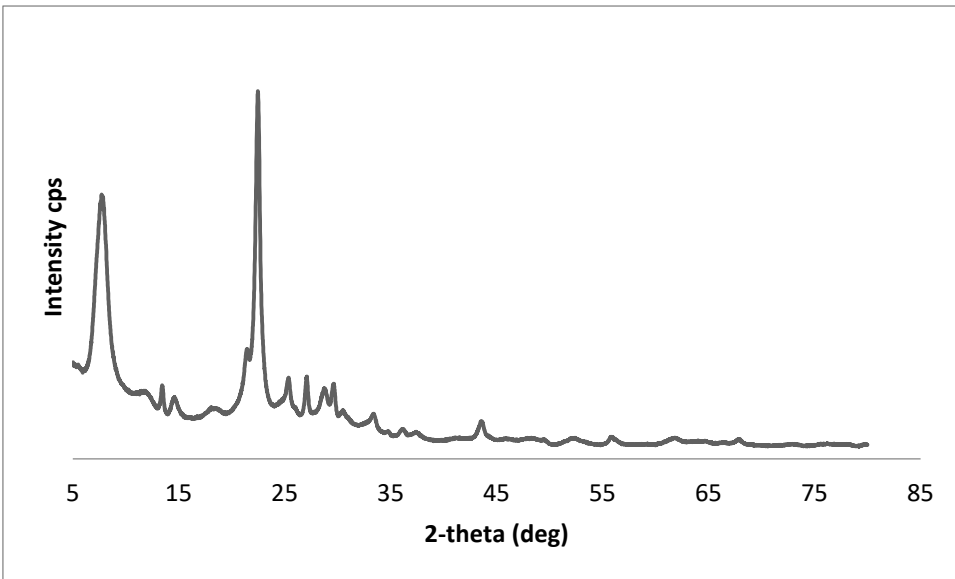
TGK ile katı malzemelerin yüzey asit-baz özelliklerini belirlemek amacıyla polar çözücülerden yararlanıldı. Zeolit A için K_A 0,086 ve K_B 0,200 olarak hesaplandı. Zeolit X için K_A 0,086 ve K_B 0,200 olarak hesaplandı. Zeolit Beta için K_A 1,167 ve K_B 8,710 olarak hesaplandı. ZSM-5 için K_A 0,053 ve K_B 0,015 olarak hesaplandı.

7.5. XRD Difraktogramları

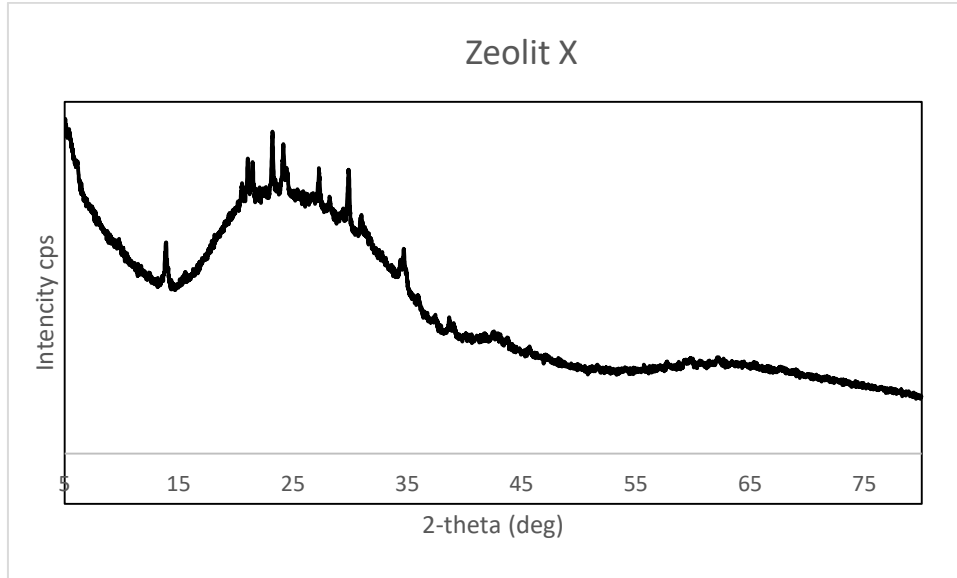
Zeolit A, Zeolit Beta, Zeolit X ve ZSM-5'in XRD difraktogramları sırasıyla Şekil 7.21, 7.22, 7.23 ve 7.24'te verilmiştir.



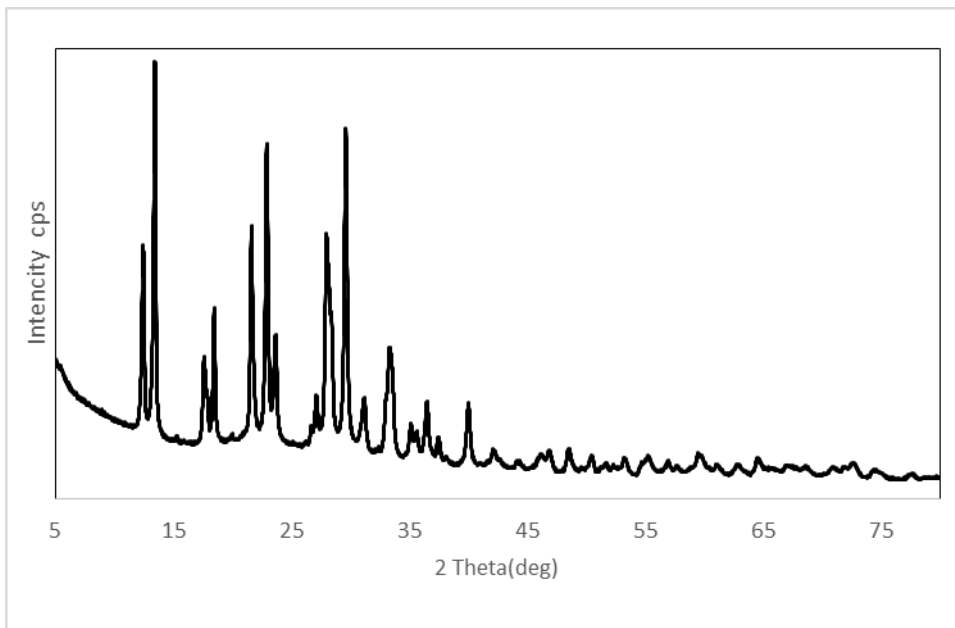
Şekil 7.21. Zeolit A'nın XRD difraktogramı



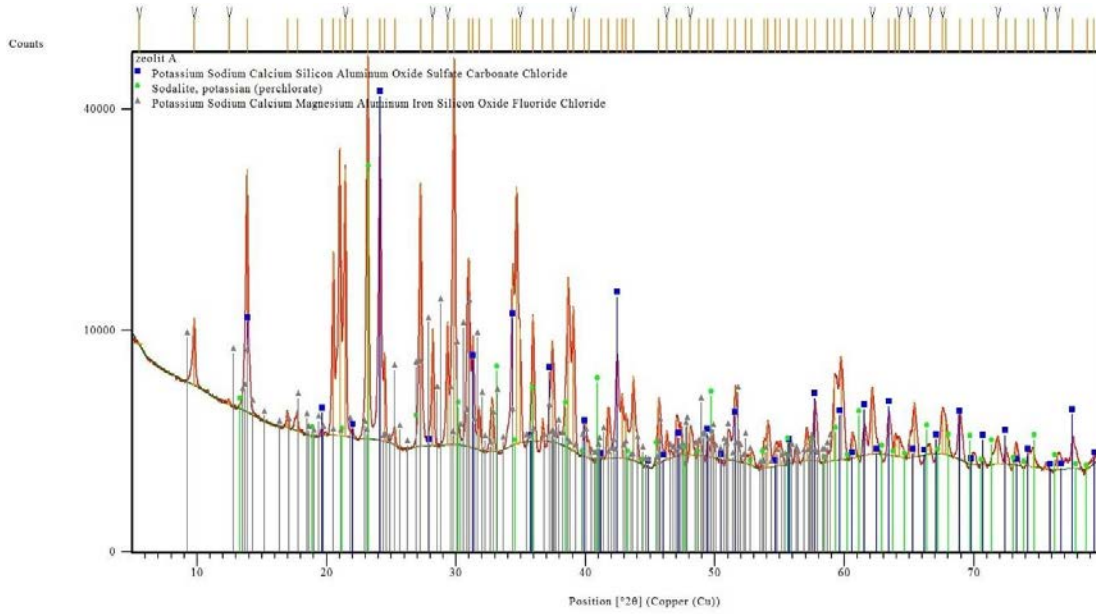
Şekil 7.22. Zeolit Betanın XRD difraktogramı



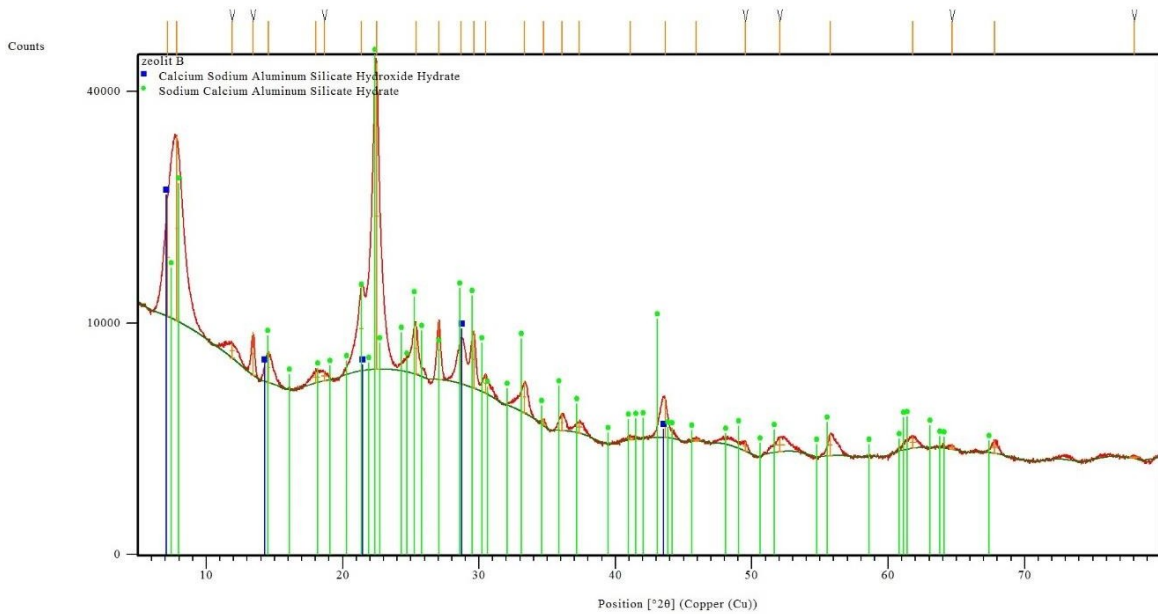
Şekil 7.23. Zeolit X'in XRD difraktogramı



Şekil 7.24. ZSM-5'in XRD difraktogramı



Şekil 7.25. Zeolit A'nın referans XRD difraktogramı



Şekil 7.26. Zeolit Betanın XRD referans difraktogramı

XRD analizi, zeolitlerin kristal yapılarını tanımlamak için etkili bir teknolojidir. Zeolit A ve Betanın referans XRD difraktogramları Şekil 7.25 ve 7.26'da verilmiştir. Zeolit A ve Beta için muhtemel referanslar ile eşleştirme yapılmıştır (Udhoji vd., 2005).

7.6. XRF Analiz Sonuçları

9.45 gram olarak tartılıp alınan zeolit A, X, Beta ve ZSM-5 numuneleri için XRF sonuçları sırasıyla çizelge 7.23, çizelge 7.24, çizelge 7.25 ve çizelge 7.26'da verilmiştir.

Çizelge 7.23. Zeolit A XRF analiz sonuçları

Bileşen	%, ağırlıkça
Cl	0,145
K ₂ O	0.113
SiO ₂	38,231
Na ₂ O	26,857
Al ₂ O ₃	34,441
CuO	0,022
ZnO	0,020
NiO	0,046
CaO	0,051
Fe ₂ O ₃	0,075

Çizelge 7.24. Zeolit X için XRF analiz sonuçları

Bileşen	%, ağırlıkça
SiO ₂	45,533
Cl	0,126
Na ₂ O	20,754
Al ₂ O ₃	33,306
CaO	0,042
CuO	0,020
ZnO	0,020
Fe ₂ O ₃	0,119
NiO	0,080

Çizelge 7.25. Zeolit Beta için XRF analiz sonuçları

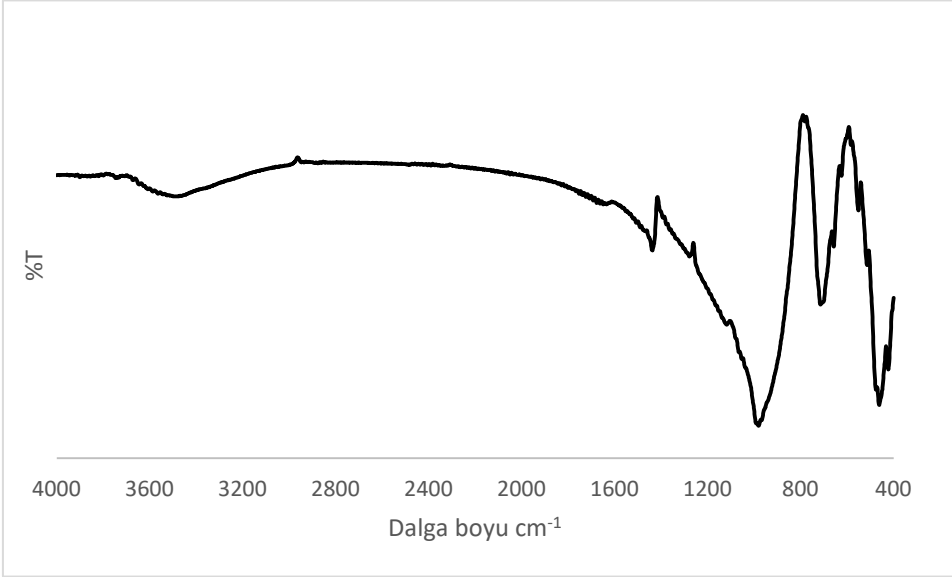
Bileşen	%, ağırlıkça
SiO ₂	92,402
CaO	0,046
Na ₂ O	0,398
Al ₂ O ₃	7,002
CuO	0,025
ZnO	0,012
Fe ₂ O ₃	0,069
NiO	0,046

Çizelge 7.26. ZSM-5 için XRF analiz sonuçları

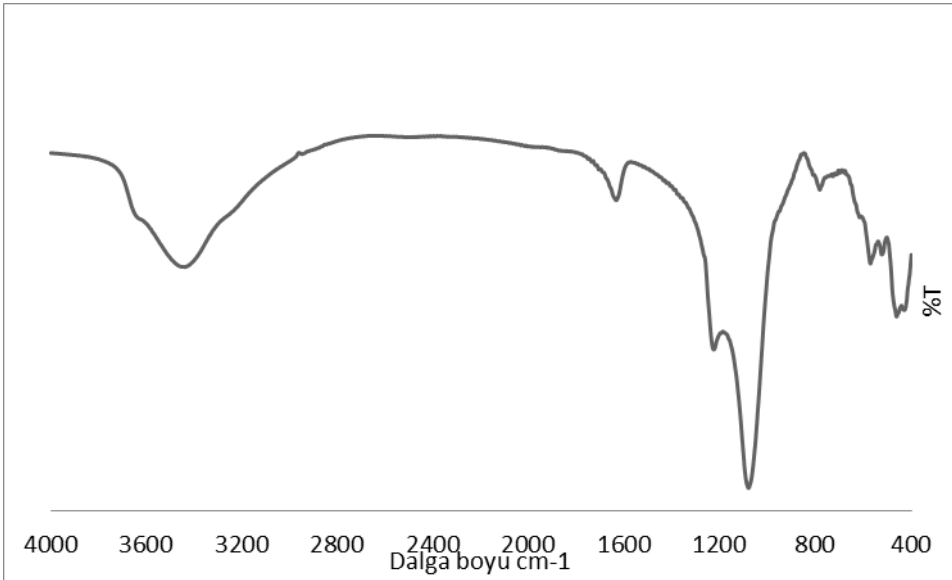
Bileşen	%, ağırlıkça
SO ₃	0,021
K ₂ O	0,027
CaO	0,135
Na ₂ O	12,876
Al ₂ O ₃	33,439
SiO ₂	53,040
TiO ₂	0,122
CuO	0,016
ZnO	0,012
ZrO ₂	0,018
MnO	0,011
Fe ₂ O ₃	0,255
NiO	0,027

7.7. FTIR Analiz Sonuçları

Zeolit A, zeolit Beta, zeolit X ve ZSM-5 için FTIR analiz sonuçları sırasıyla Şekil 7.27- 7.30'da verilmiştir.



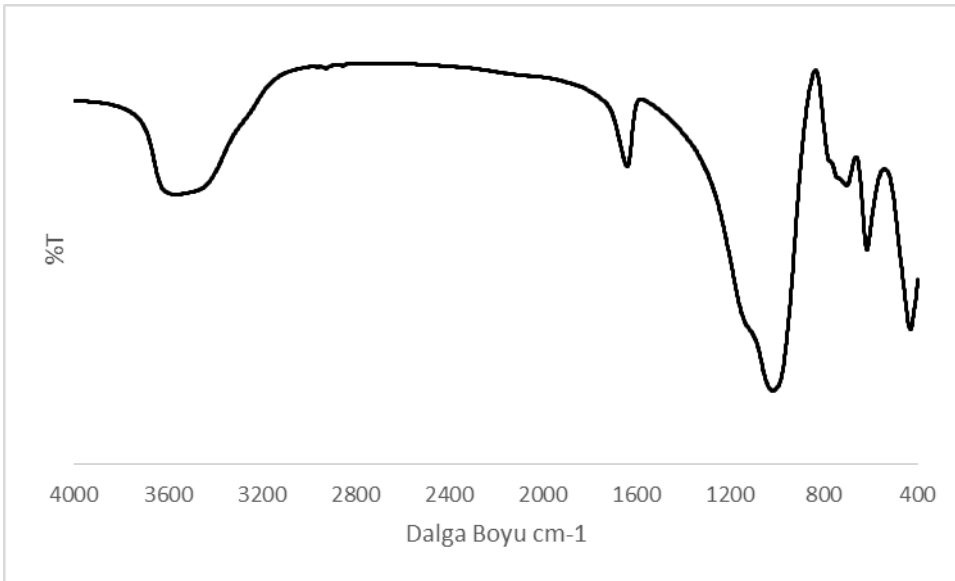
Şekil 7.27. Zeolit A için FTIR sonuçları



Şekil 7.28. Zeolit Beta için FTIR sonuçları



Şekil 7.29. Zeolit X için FTIR sonuçları

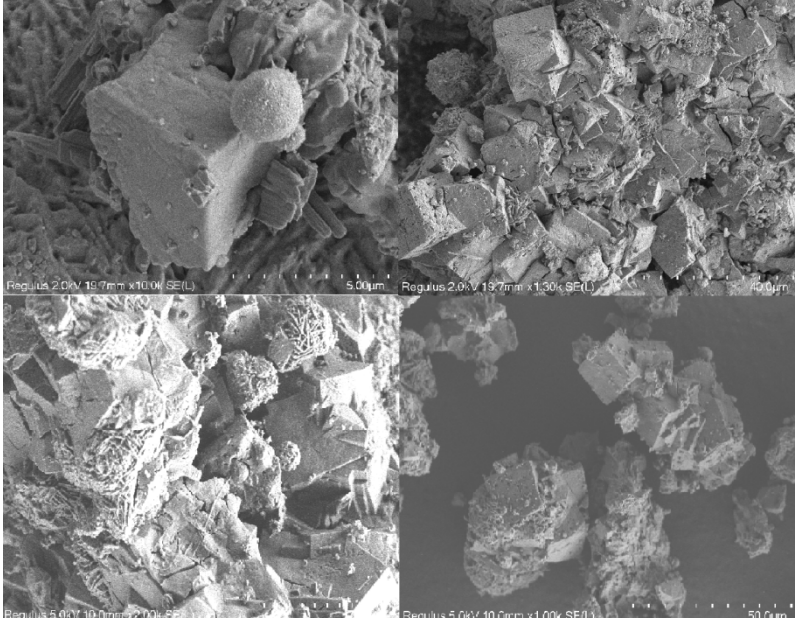


Şekil 7.30. ZSM-5 için FTIR sonuçları

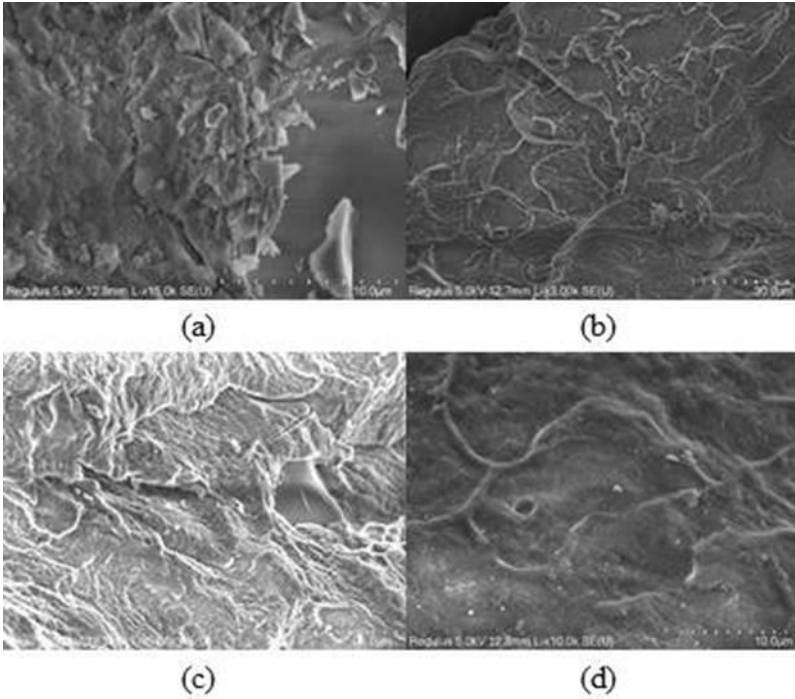
Şekildeki zeolit A'nın titreşimleri orta ve uzak kızıl ötesi bölgedeki tipik bantlara yol açar. Si veya $\text{AlO}_4 / 2$ tetrahedral dış ve iç titreşimler arasında bir ayırım yapılır. Ana IR piklerinin zeolit A'daki referans değerleri şöyledir; iç tetrahedral $1250\text{--}920\text{ cm}^{-1}$, asimetric gerilme (nasym); $720\text{--}650\text{ cm}^{-1}$, simetrik gerilme (nsym); $500\text{--}420\text{ cm}^{-1}$, Si / Al-O bükümü; dış bağlantılar: $650\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, çift halka titreşimleri; $420\text{--}300\text{ cm}^{-1}$, gözenek açma titreşimleri; $1150\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$, asimetric gerilme; ve $820\text{--}750\text{ cm}^{-1}$, simetrik gerilmedir.(Javed vd., 2014).

7.8. Zeolit A, X, Beta ve ZSM-5'in SEM Görüntüleri

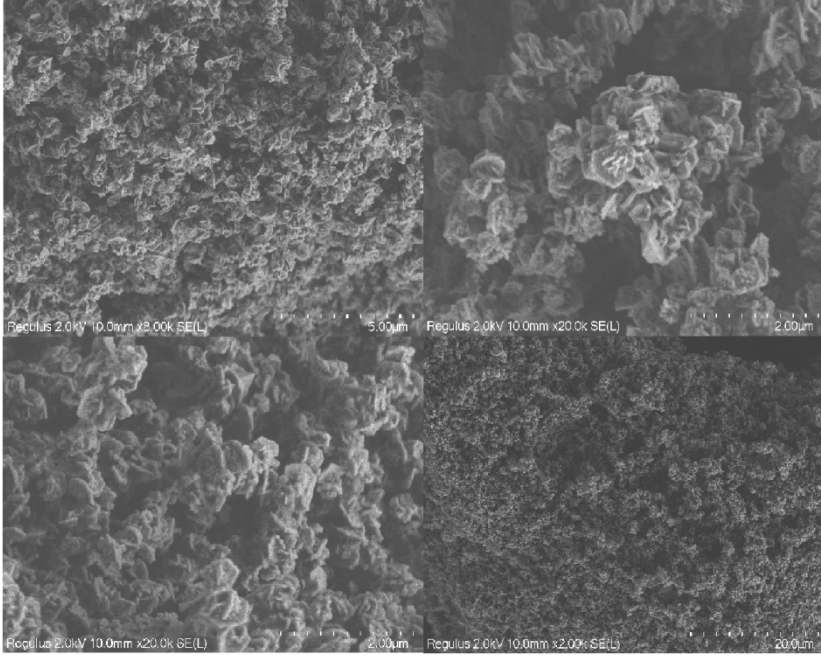
Şekil 7.31-7.35'de zeolit A, zeolit Beta, zeolit X ve ZSM-5'e ait çeşitli büyüklüklerde SEM görüntüleri verilmiştir.



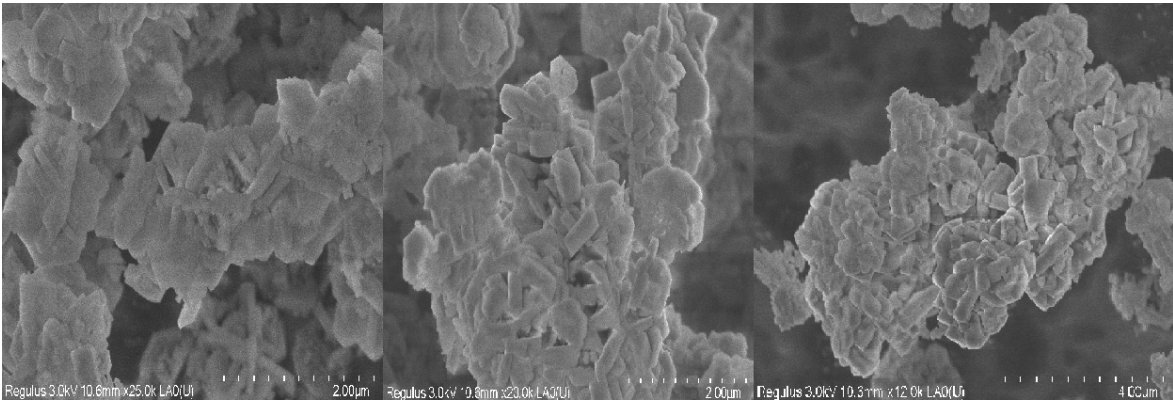
Şekil 7.31. Zeolit A için SEM görüntüleri a)5µm, b)10µm, c)40µm, d)50µm



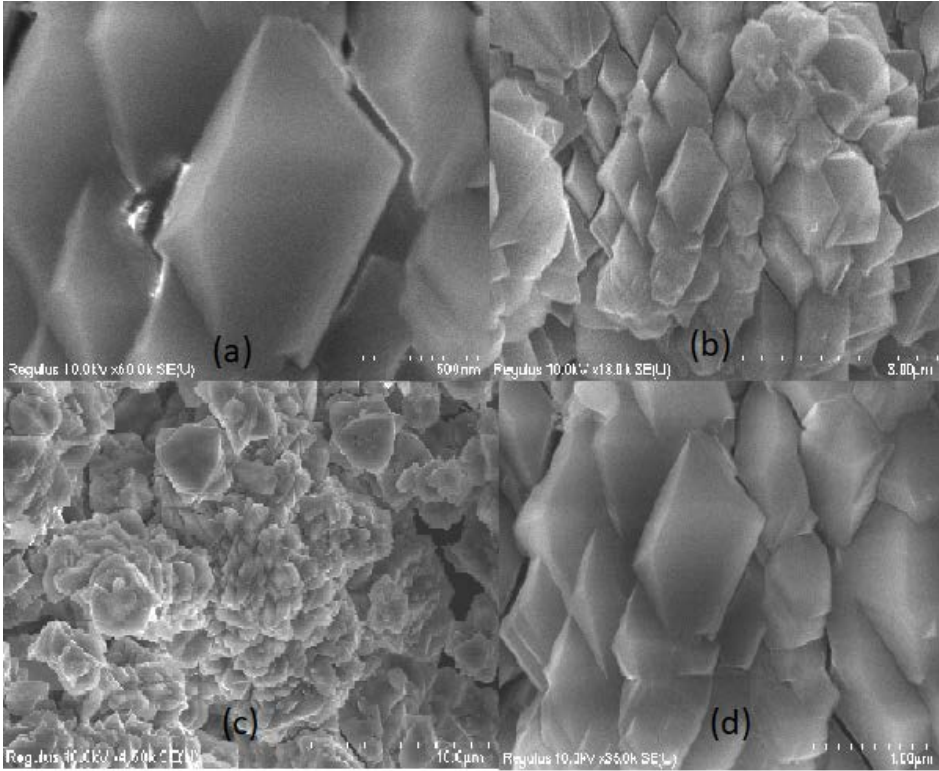
Şekil 7.32. Zeolit Beta için SEM görüntüleri a)15µm, b)10µm, c)5µm, d)3µm



Şekil 7.33. Zeolit X için SEM görüntüleri a)2µm, b)5µm, c)10µm, d)20µm



Şekil 7.34. Zeolit X için SEM görüntüleri a)15µm, b)10µm, c)5µm

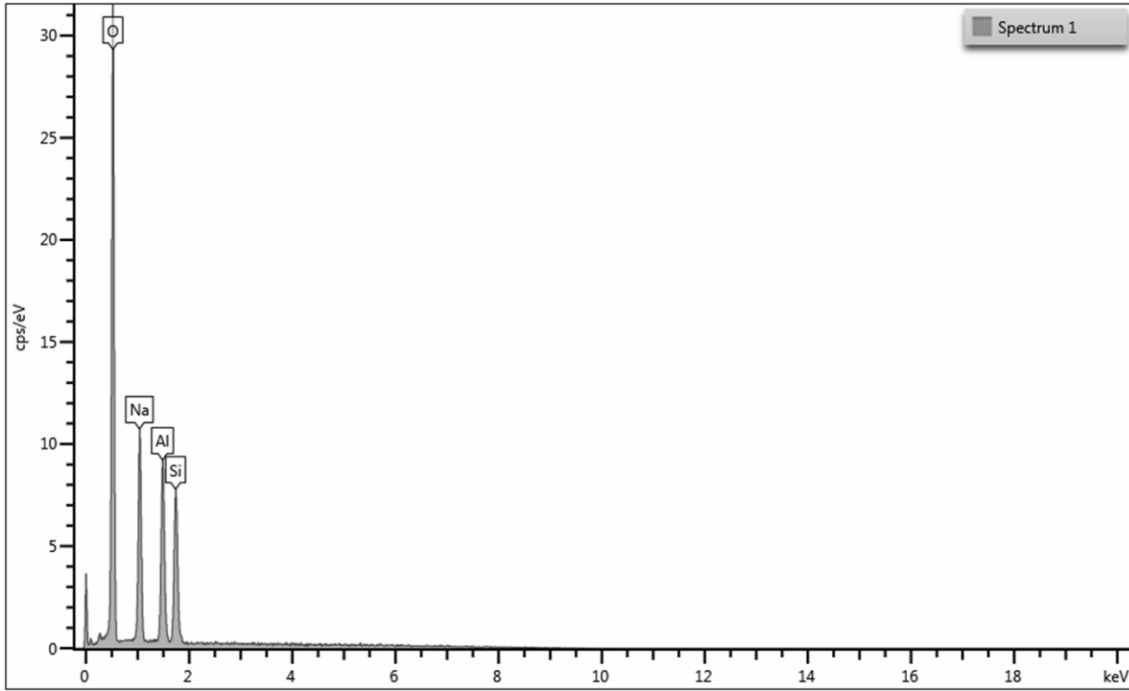


Şekil 7.35. ZSM-5 için SEM görüntüleri a)50µm, b)10µm, c)3µm, d)1µm

SEM mikrografisi XRD-analizinden elde edilen sonucu da destekler. SEM analizleri sonucunda ZSM-5'in kübik zeolit kristalinin varlığı ortaya çıkmıştır. SEM görüntüleri, zeolit A için silis ve alüminin birbiri üzerinde kaydığını belirten bir plaka benzeri yapıya işaret etmiştir. Zeolit Beta'ya ait SEM görüntülerinde plaka benzeri yapının bir kısmının kısmi hasarı gözlenmiştir ve SEM görüntüsünden, numunenin homojen bir partikül büyüklüğünün oluşmadığı anlaşılmıştır. SEM ayrıca XRD-analizinden elde edilen sonuçları da destekler. Şekil 8.13 ve 8.14'den de anlaşılacağı üzere; zeolit X'te iyi kristalize bir yapı saptanmıştır. Bu morfoloji, zeolit X tipi zeolitlerin karakteristik özelliğidir. Yüzey morfolojisini mikron düzeyinde incelemek için ZSM-5'te SEM gözlemleri yapılmıştır. Elektron mikrografları, kristallerin boyutunun ve morfolojisinin Si/Al molar oranına bağlı olduğuna ikna edici bir şekilde göstermektedir.

7.9. Zeolit A, X, Beta ve ZSM-5'in SEM EDS Sonuçları

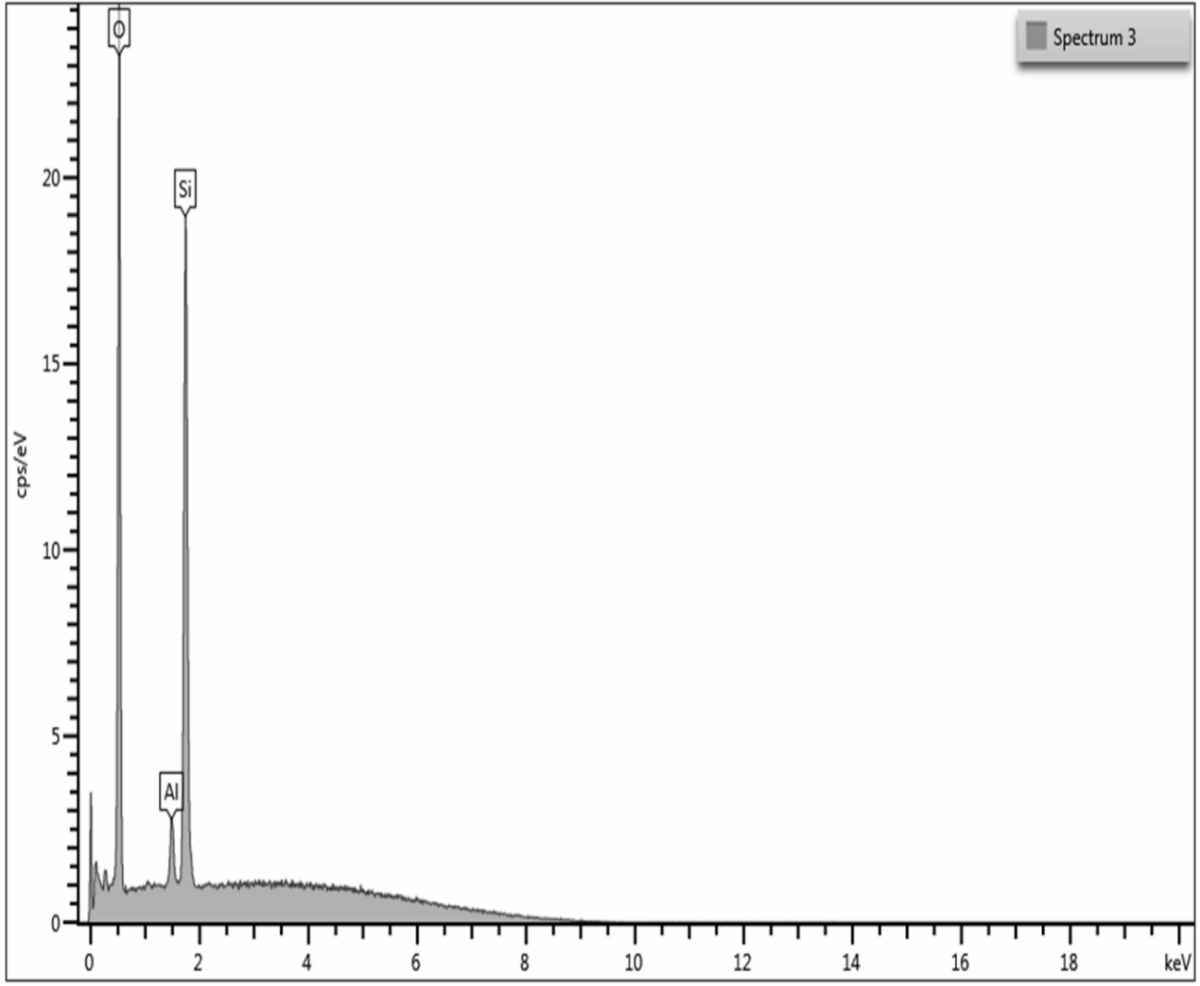
Şekil 7.36, 7.37, 7.38 ve 7.39' da sırasıyla Zeolit A, Zeolit Beta, Zeolit X ve ZSM-5' e ait SEM EDS sonuç pikleri verilmiştir. Çizelge 7.27, 7.28, 7.29 ve 7.30'da sırası ile Zeolit A, Zeolit Beta, Zeolit X ve ZSM-5' e ait SEM EDS sonuç yüzdeleri verilmiştir.



Şekil 7.36. Zeolit A için SEM EDS sonuç pikleri

Çizelge 7.27. Zeolit A için SEM EDS yüzdece ağırlık sonuçları

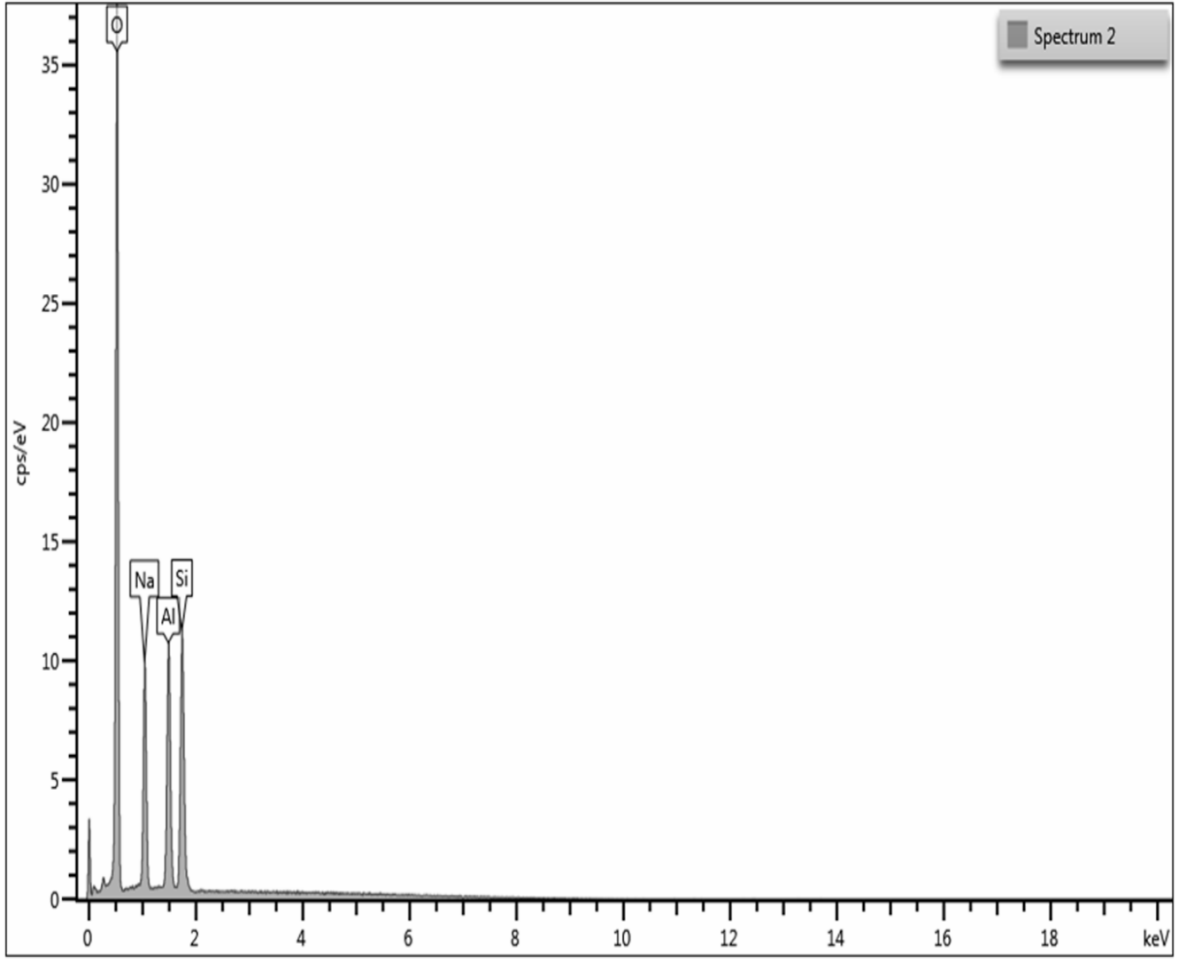
Element	Ağırlık (%)
O	41,49
Na	17,60
Al	20,23
Si	20,68
Toplam	100,00



Şekil 7.37. Zeolit Beta için SEM EDS sonuç pikleri

Çizelge 7.28. Zeolit Beta için SEM EDS yüzdece ağırlık sonuçları

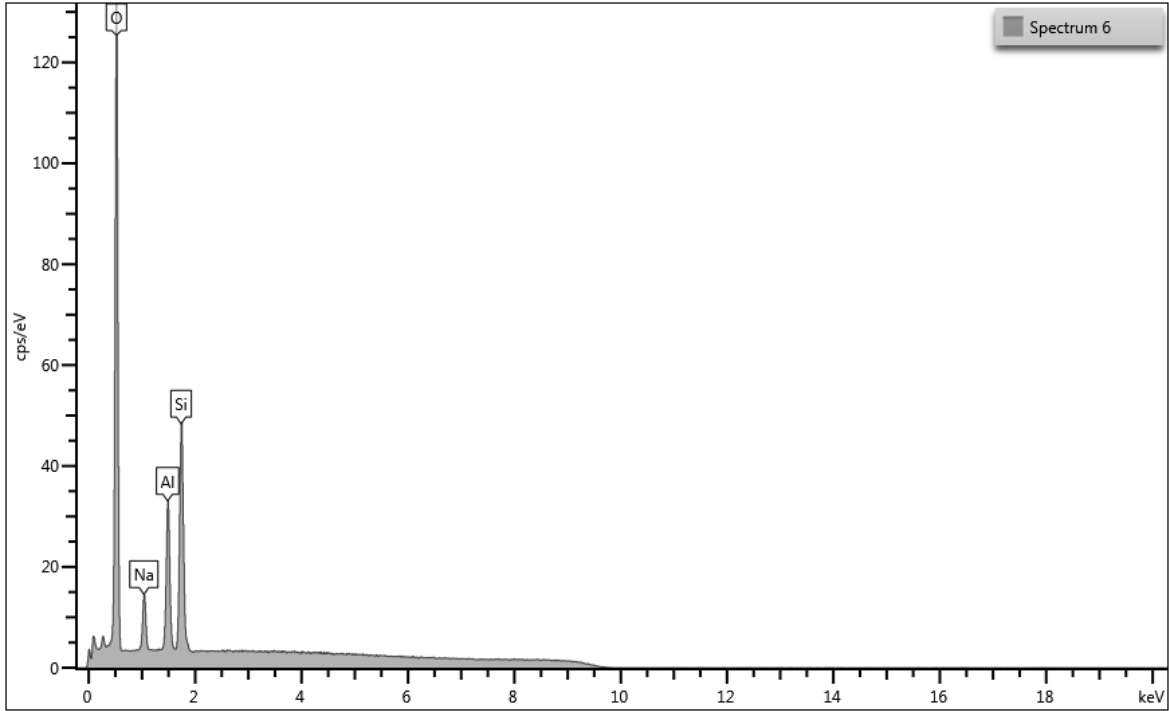
Element	Ağırlık (%)
O	40,30
Al	4,52
Si	55,18
Toplam	100,00



Şekil 7.38. Zeolit X için SEM EDS sonuç pikleri

Çizelge 7.29. Zeolit X için SEM EDS yüzdece ağırlık sonuçları

Element	Ağırlık (%)
O	41,79
Na	13,95
Al	19,49
Si	24,77
Toplam	100,00



Şekil 7.39. ZSM-5 için SEM EDS sonuç pikleri

Çizelge 7.30. ZSM-5 için SEM EDS yüzdece ağırlık sonuçları

Element	Ağırlık (%)
O	52.85
Na	5.29
Al	14.50
Si	27.36
Toplam	100.00

Zeolit A, X, Beta ve ZSM-5'in SEM EDS sonuçları beklenen elementleri içermektedir. Si/Al oranları Zeolit A, X, Beta ve ZSM-5 için sırasıyla 1,02; 1,27; 12,21; 1,89'dur. Si/Al oranı arttıkça yüzey asitliği azalmaktadır. Bu sonuçlara göre yüzey asitlik sıralaması Zeolit A, Zeolit X, ZSM-5 ve Zeolit Beta şeklindedir.

7.10. Hammet İndikatör Ters Titrasyon Yöntemi Deneysel Sonuçlar

Çizelge 7.31, 7.322, 7.33 ve 7.34’te sırasıyla zeolit A, zeolit X, zeolit Beta ve ZSM-5’in asitlik tayini için çeşitli derişimler de petrol eteri ile hazırlanan zeolit numuneleri ve kullanılan indikatörlerdeki renk değişimi verilmiştir.

Çizelge 7.31. Asitlik tayini için çeşitli derişimler de petrol eteri ile hazırlanan zeolit A numuneleri ve kullanılan indikatörlerdeki renk değişimi

			İNTİKATÖRLER					
BA (mmol/g)	Zeolit A miktarı (g)	Y (μ L)	Dimetil sarısı	Metil kırmızısı	Timol mavisi	Nötral kırmızı	Kristal violet	
0,1	0,0400	8,00	(sarı)	(kırmızı)	(mavi)	(şeffaf)	(şeffaf)	
0,2	0,0370	14,80	(sarı)	(kırmızı)	(mavi)	(şeffaf)	(şeffaf)	
0,3	0,0307	22,20	(sarı)	(kırmızı)	(mavi)	(şeffaf)	(şeffaf)	
0,4	0,0219	17,52	(sarı)	(kırmızı)	(mavi)	(şeffaf)	(şeffaf)	
0,5	0,0256	25,60	(sarı)	(kırmızı)	(mavi)	(şeffaf)	(şeffaf)	

Çizelge 7.32. Asitlik tayini için çeşitli derişimler de petrol eteri ile hazırlanan zeolit X numuneleri ve kullanılan indikatörlerdeki renk değişimi

			İNTİKATÖRLER					
BA (mmol/g)	Zeolit X miktarı (g)	Y (μ L)	Dimetil sarısı	Metil kırmızısı	Timol mavisi	Nötral kırmızı	Kristal violet	
0,1	0,0400	8,00	(sarı)	(kırmızı)	(mavi)	(beyaz)	(beyaz)	
0,2	0,0316	12,64	(sarı)	(kırmızı)	(mavi)	(beyaz)	(beyaz)	
0,3	0,0233	13,98	(sarı)	(sarı)	(mavi)	(beyaz)	(şeffaf)	
0,4	0,0210	16,80	(sarı)	(kırmızı)	(mavi)	(beyaz)	(beyaz)	
0,5	0,0243	24,30	(sarı)	(sarı)	(mavi)	(şeffaf)	(şeffaf)	

Çizelge 7.33. Asitlik tayini için çeşitli derişimler de petrol eteri ile hazırlanan zeolit Beta numuneleri ve kullanılan indikatörlerdeki renk değişimi

			İNTİKATÖRLER				
BA (mmol/g)	Zeolit Beta miktarı (g)	Y (μ L)	Dimetil sarısı	Metil kırmızısı	Timol mavisi	Nötral kırmızı	Kristal violet
0,1	0,0400	8,00	(kırmızı)	(kırmızı)	(sarı)	(şeffaf)	(şeffaf)
0,2	0,0331	13,24	(kırmızı)	(kırmızı)	(sarı)	(şeffaf)	(şeffaf)
0,3	0,0326	19,56	(kırmızı)	(kırmızı)	(sarı)	(menekşe)	(şeffaf)
0,4	0,0279	22,32	(sarı)	(kırmızı)	(şeffaf)	(menekşe)	(şeffaf)
0,5	0,0217	21,70	(kırmızı)	(sarı)	(sarı)	(şeffaf)	(şeffaf)

Çizelge 7.34. Asitlik tayini için çeşitli derişimler de petrol eteri ile hazırlanan ZSM-5 numuneleri ve kullanılan indikatörlerdeki renk değişimi

			İNTİKATÖRLER				
BA (mmol/g)	ZSM-5 miktarı (g)	Y (μ L)	Dimetil sarısı	Metil kırmızısı	Timol mavisi	Nötral kırmızı	Kristal violet
0,1	0,0381	7,62	(sarı)	(sarı)	(mavi)	(sarı)	(şeffaf)
0,2	0,0271	10,84	(sarı)	(sarı)	(mavi)	(sarı)	(şeffaf)
0,3	0,0365	21,90	(sarı)	(sarı)	(mavi)	(sarı)	(şeffaf)
0,4	0,0291	23,28	(sarı)	(sarı)	(mavi)	(sarı)	(şeffaf)
0,5	0,0255	25,50	(sarı)	(sarı)	(mavi)	(şeffaf)	(şeffaf)

Çizelge 7.35. Ters titrasyon yöntemi ZSM-5 için deney sonuçları

BA (mmol/g)	Metil kırmızısı	Dimetil sarısı	Timol mavisini	Nötral kırmızı	Kristal viyoleto
0,1	+	-	-	-	-
0,2	+	-	-	-	-
0,3	+	-	-	-	
0,4	+	-	-		
0,5	+	-	-		
Toplam	0,5 (mmol /g)				

Çizelge 7.36. Ters titrasyon yöntemi zeolit X için deney sonuçları

BA (mmol/g)	Metil kırmızısı	Dimetil sarısı	Timol mavisini	Nötral kırmızı	Kristal viyoleto
0,1	+	-	-	-	-
0,2	+	-	-	+	-
0,3	+	-	-	+	
0,4	-	-	-	+	
0,5	-	-	-	-	
Toplam	0,6 (mmol /g)				

Çizelge 7.37. Ters titrasyon yöntemi zeolit A için deney sonuçları

BA (mmol/g)	Metil kırmızısı	Dimetil sarısı	Timol mavisini	Nötral kırmızı	Kristal viyoleto
0,1	+	+		-	-
0,2	+	+		-	-
0,3	-	+		-	-
0,4	+	+		+	
0,5	+	-		+	
Toplam	1 (mmol/g)				

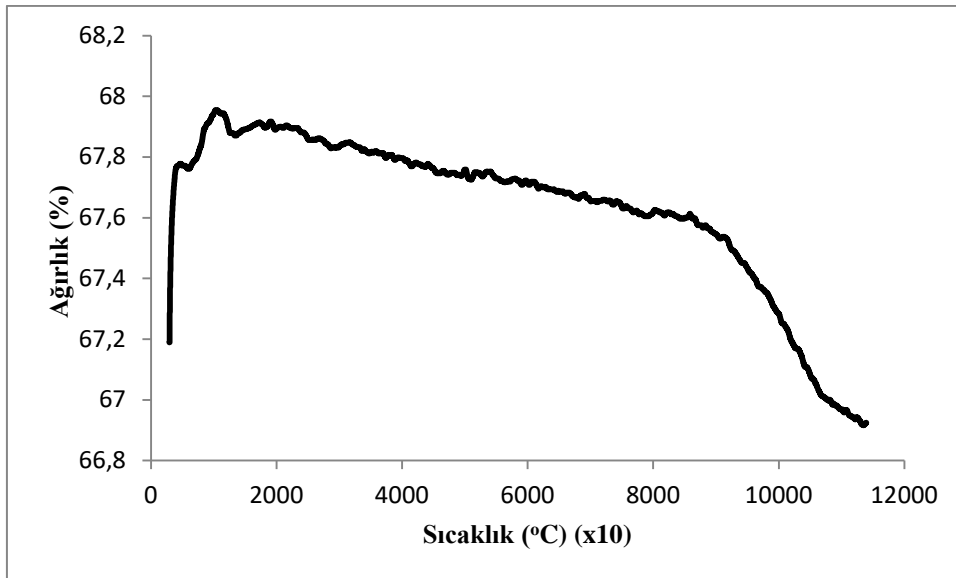
Çizelge 7.38. Ters titrasyon yöntemi zeolit Beta için deney sonuçları

BA (mmol/g)	Metil kırmızısı	Dimetil sarı	Timol mavisi	Nötral kırmızı	Kristal violet
0,1	-	-	-	+	-
0,2	-	-	-	+	-
0,3	-	-	-	+	-
0,4	-	-	-	+	-
0,5	-	-	-	-	-
Toplam	0,4 (mmol/g)				

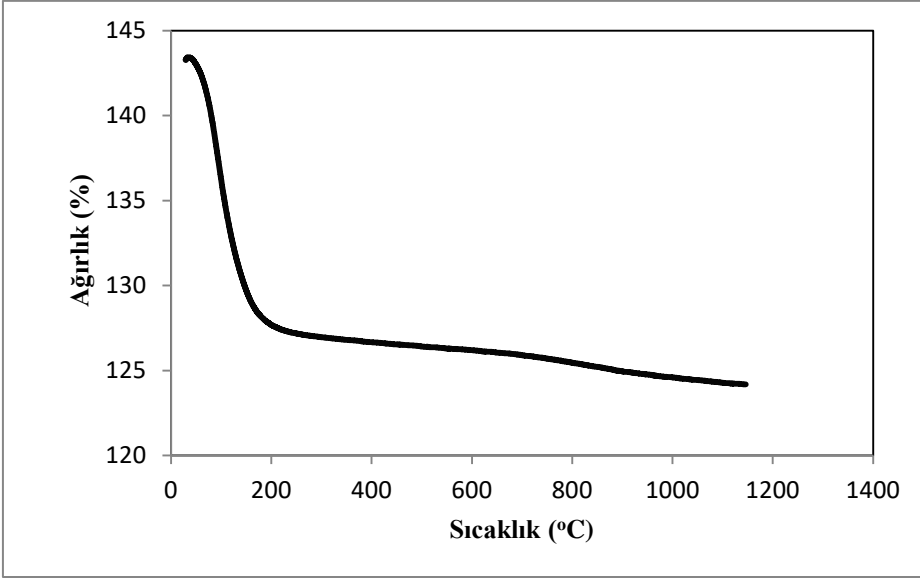
Çizelge 7.35, 7.36, 7.37 ve 7.38'de sırasıyla ZSM-5, zeolit X, zeolit A ve zeolit Beta için indikatörler eklendikten sonra katıda meydana gelen değişimlerin sonuçları verilmiştir. SEM EDS sonuçlarına benzer şekilde asitlik büyükten küçüğe Zeolit A, Zeolit X, ZSM-5 ve Zeolit Beta şeklinde çıkmıştır.

7.11. Zeolit A, Zeolit Beta, Zeolit X ve ZSM-5 için TGA Sonuçları

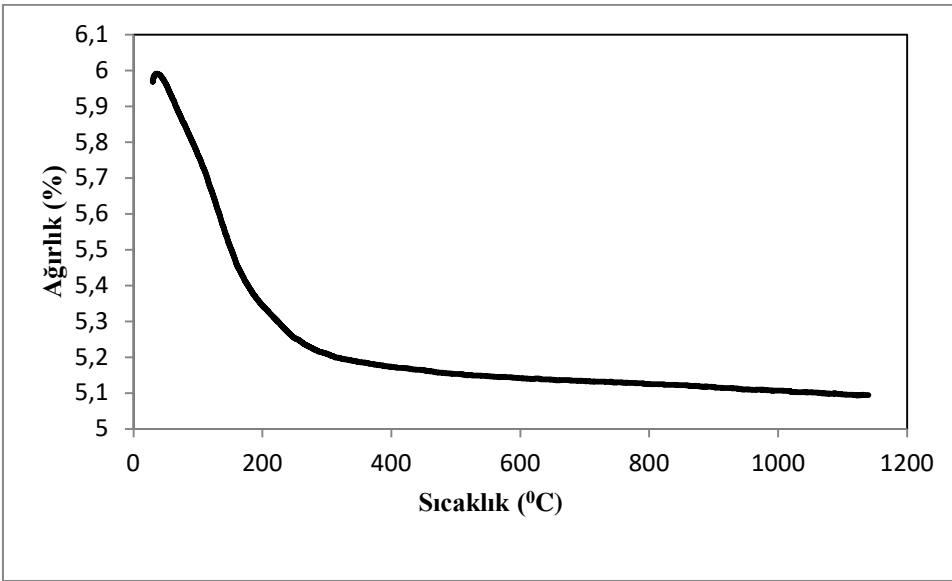
Şekil 7.40, 7.41, 7.42 ve 7.43'de sırasıyla zeolit A, zeolit Beta, zeolit X ve ZSM-5'in TGA sonuç grafikleri verilmiştir. Sonuçlar 30°C-1150°C aralığında çalışılmıştır.



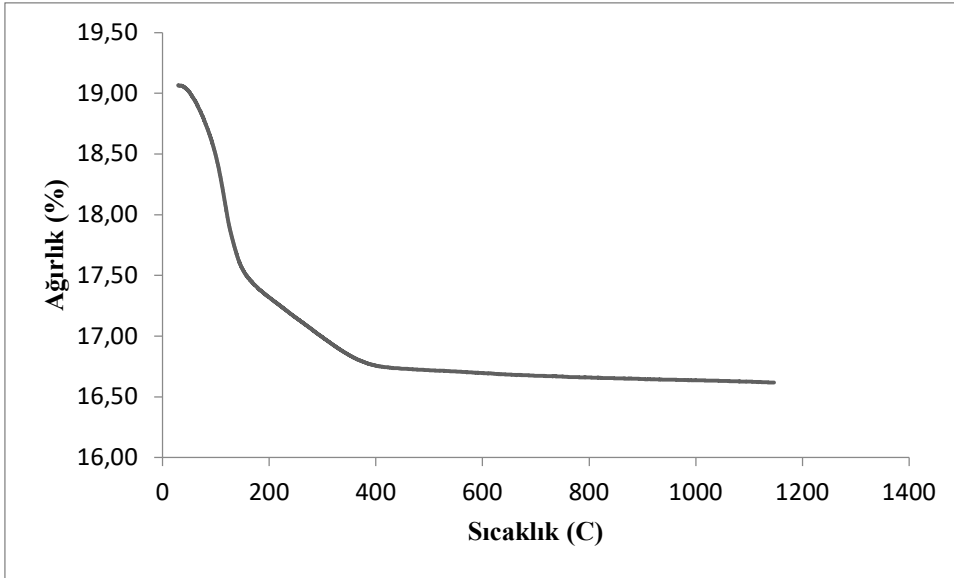
Şekil 7.40. Zeolit A için TGA termogramı



Şekil 7.41. Zeolit Beta için TGA termogramı



Şekil 7.42. Zeolit X için TGA termogramı



Şekil 7.43. ZSM-5 için TGA termogramı

Şekil 7.36'da, zeolit A'ya ait termogravimetrik analiz eğrisi yer almaktadır. Zeolit A'da 105 °C'ye kadar % 1,2 kadar bir kütle artışı gözlenmiştir. Zeolit A, iki basamakta bozulmuştur. İlk bozulmanın yaklaşık olarak 105°C, ikinci bozulmanın ise 830°C civarında olduğu belirlenmiştir. Toplamda %6'lık bir kütle kaybı tespit edilmiştir. Şekil 7.37'de, zeolit Beta'ya ait termogravimetrik analiz eğrisi yer almaktadır. Zeolit Beta, iki basamakta bozulmuştur. İlk bozulmanın yaklaşık olarak 30°C, ikinci bozulmanın ise 170°C civarında olduğu belirlenmiştir. Toplamda %13'lük bir kütle kaybı tespit edilmiştir. Şekil 7.38'de, zeolit X'e ait termogravimetrik analiz eğrisi yer almaktadır. Zeolit X, iki basamakta bozulmuştur. İlk bozulmanın yaklaşık olarak 30°C, ikinci bozulmanın ise 180°C civarında olduğu belirlenmiştir. Toplamda %17'lik bir kütle kaybı tespit edilmiştir. Şekil 7.39'da, ZSM-5'e ait termogravimetrik analiz eğrisi yer almaktadır. ZSM-5, üç basamakta bozulmuştur. İlk bozulmanın yaklaşık olarak 30°C, ikinci bozulma 140°C, üçüncü bozulmanın ise 380°C civarında olduğu belirlenmiştir. Toplamda %13'lük bir kütle kaybı tespit edilmiştir.

7.12. Zeolit A, zeolit Beta, zeolit X ve ZSM-5 için Debye- Scherrer Tanecik Boyutu Hesaplama Sonuçları

Çizelge 7.39'da Debye-Scherrer denklemi üzerinden yapılan hesaplamalar sonucunda bulunan zeolit A, Beta, X ve ZSM-5'e ait bazı sabitler ve tanecik boyutları verilmiştir.

Çizelge 7.39. Zeolit A, zeolit Beta, zeolit X ve ZSM-5 için Debye- Scherrer Tanecik Boyutu Hesaplama Sonuçları

	Zeolit A	Zeolit Beta	Zeolit X	ZSM-5
Teta	11,5981	3,5849	11,5966	6,7432
Beta	0,0027	0,0045	0,0018	0,0025
K	0,9	0,9	0,9	0,9
Pi	1,5406	1,5406	1,5406	1,5406
D (tanecik boyutu) (°A)	91,3217	343,7987	1373,2685	630,1307

Debye Scherrer tanecik boyutu hesaplama sonuçlarına göre, kristal tanecik boyutu sıralaması Zeolit A<Zeolit Beta<ZSM-5<Zeolit X şeklindedir.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Zeolit A için yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, 60-90°C sıcaklık aralığında 74,176 ile 57,150 mJ/m² arasında değiştiği belirlenmiştir. Zeolit X için yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, 150-180°C sıcaklık aralığında 6,441 ile 4,514 mJ/m² arasında değiştiği belirlenmiştir. Zeolit Beta için yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, 250-280°C sıcaklık aralığında 0,341 ile 1,048 mJ/m² arasında değiştiği belirlenmiştir. ZSM-5 için yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, 150-180°C sıcaklık aralığında 23,998 ile 34,314 mJ/m² arasında değiştiği belirlenmiştir.

Sonuçlara bakıldığında hesaplanan γ sd değerleri zeolit A ve zeolit X için artan sıcaklıkla birlikte azalmıştır. Ayrıca zeolit X için hesaplanan γ sd değerinde Zeolit A içeren örneklerle göre önemli bir azalma gözlenmiştir.

TGK ile katı malzemelerin yüzey asit-baz özelliklerini belirlemek amacıyla polar çözücülerden yararlanıldı. Zeolit A için KA 0,086 ve KB 0,200 olarak hesaplandı. Zeolit X için KA 0,086 ve KB 0,200 olarak hesaplandı. Zeolit Beta için KA 1,167 ve KB 8,710 olarak hesaplandı. ZSM-5 için KA 0,053 ve KB 0,015 olarak hesaplandı.

Riddle ve Fowkes 1990 yılında KA ve KB değerlerini karşılaştırarak yüzey karakterini tanımlayan $S_C = K_B/K_A$ parametresini öngörmüşlerdir (Riddle ve Fowkes, 1990). S_C nin 1' den büyük olması yüzeyin bazik karakterde, S_C ' nin 1' den küçük olması yüzeyin asidik karakterde olduğunun bir göstergesidir. Zeolit A için $S_C = -2,30931$; zeolit X için $S_C = 2,3093$; zeolit Beta için $S_C = -7,46681$ ZSM-5 için $S_C = 0,286522$ olarak hesaplandı. Elde edilen zeolitlerden ZSM-5'in asidik, diğerlerinin yüzeyinin bazik karakterde olduğu anlaşıldı.

Sonuçlar bize sentezlenen zeolit A ve Beta numuneleri için XRD difraktogramların referans difraktogramlarla örtüştüğünü gösterir niteliktedir. Zeolit X numunesi için sağlıklı bir sonuç alınamamıştır. XRD analizinden, zeolit A kristallerinin amorf alüminosilikat jel yapısından oluştuğu ve kristalleşmenin var olduğu anlaşılmaktadır. Zeolit A ve Zeolit Beta

numunelerin düzgün bir kristal yapı oluştuğu, keskin piklerden söylenebilir. Tipik olarak, X zeolitin yaklaşık $2\theta = 6^\circ, 10^\circ, 16^\circ, 23.5^\circ, 27^\circ, 31^\circ$ 'deki geniş kırınım pikleri, X-tipi ile tutarlı değildir. (Treacy and Higgins, 2007). Analiz edilen fazların kırınım zirveleri keskin değildir ve kristal yapısının tam oluşumu gözlemlenmemektedir. ZSM-5 için XRD desen değerleri, literatürde bildirilenlerle iyi uyum sağlayan Şekil 8.4'te verilmiştir. Zeolitin kristaline tekabül eden $2\theta = 5-10^\circ$ ve $21-25^\circ$ civarında güçlü bir kırınım zirvesi şekilde görülmektedir (Bao,2011). (101), (200), (301), (501), (303) ve (503) düzlemlerine karşılık gelen $2\theta = 7.9^\circ, 8.9^\circ, 23.3^\circ, 24.5^\circ$ ve 26.8° deki pikler ZSM-5 iskeleti ile aynı özellikleri taşımaktadır (Liu vd., 2015). Zeolit iskeletinde alüminyum içeriğini belirleyen iki küçük tepe $42.0-45.0^\circ$ 'de tespit edilmiştir.

Si/Al oranı arttıkça iç yüzey homojenleşir. Zeolit Beta için homojen bir yapıya sahip olduğunu söyleyebiliriz. Bu durumda Zeolit Betanın, silika yönünden zengin olmakla birlikte hidrofobik bir yapıya sahip fakat organofilik bir iç yüzeye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Hidrofobik özellik göstermenin bu oranın 10'a yakın olduğu durumlarda ortaya çıktığı gözlemlenmektedir. Zeolit A, Zeolit X ve ZSM-5'in analiz sonuçlarından anlaşılmaktadır ki referans değerlerle de örtüştüğü üzere alüminyum yönünden zengindir. Bu da aside, sıcaklığa, suya ve su buharına karşı daha savunmasız olduğunu destekler niteliktedir.

Zeolit A'nın titreşimleri orta ve uzak kızıl ötesi bölgedeki tipik bantlara yol açar. Si veya $AlO_4 / 2$ tetrahedral dış ve iç titreşimler arasında bir ayrım yapılıır. Ana IR piklerinin zeolit A'daki referans değerleri şöyledir; iç tetrahedral $1250-920\text{ cm}^{-1}$, asimetrik gerilme (nasy); $720-650\text{ cm}^{-1}$, simetrik gerilme (nsym); $500-420\text{ cm}^{-1}$, Si / Al-O bükümü; dış bağlantılar: $650-500\text{ cm}^{-1}$, çift halka titreşimleri; $420-300\text{ cm}^{-1}$, gözenek açma titreşimleri; $1150-1050\text{ cm}^{-1}$, asimetrik gerilme; ve $820-750\text{ cm}^{-1}$, simetrik gerilmedir.(Javed vd., 2014).

SEM mikrografisi XRD-analizinden elde edilen sonucu da destekler. SEM analizleri sonucunda ZSM-5'in kübik zeolit kristalinin varlığı ortaya çıkmıştır. SEM görüntüleri, zeolit A için silis ve alüminin birbiri üzerinde kaydığını belirten bir plaka benzeri yapıya işaret etmiştir. Zeolit Beta'ya ait SEM görüntülerinde plaka benzeri yapının bir kısmının kısmi hasarı gözlenmiştir ve SEM görüntüsünden, numunenin homojen bir

partikül büyüklüğünün oluşmadığı anlaşılmıştır. SEM ayrıca XRD-analizinden elde edilen sonuçları da destekler. Zeolit X'te iyi kristalize bir yapı saptanmıştır. Bu morfoloji, zeolit X tipi zeolitlerin karakteristik özelliğidir. Yüzey morfolojisini mikron düzeyinde incelemek için ZSM-5'te SEM gözlemleri yapılmıştır. Elektron mikrografları, kristallerin boyutunun ve morfolojisinin Si/Al molar oranına bağlı olduğuna ikna edici bir şekilde göstermektedir.

Zeolit A, X, Beta ve ZSM-5'in SEM EDS sonuçları beklenen elementleri içermektedir. Si/Al oranları Zeolit A, X, Beta ve ZSM-5 için sırasıyla 1,02; 1,27; 12,21; 1,89'dur. Si/Al oranı arttıkça yüzey asitliği azalmaktadır. Bu sonuçlara göre yüzey asitlik sıralaması Zeolit A, Zeolit X, ZSM-5 ve Zeolit Beta şeklindedir. SEM EDS sonuçlarına benzer şekilde asitlik büyükten küçüğe Zeolit A, Zeolit X, ZSM-5 ve Zeolit Beta şeklinde çıkmıştır.

Zeolit A'da 105 0C'ye kadar % 1,2 kadar bir kütle artışı gözlenmiştir. Zeolit A, iki basamakta bozulmuştur. İlk bozulmanın yaklaşık olarak 105°C, ikinci bozunmanın ise 830°C civarında olduğu belirlenmiştir. Toplamda %6'lık bir kütle kaybı tespit edilmiştir. Zeolit Beta, iki basamakta bozulmuştur. İlk bozulmanın yaklaşık olarak 30°C, ikinci bozunmanın ise 170°C civarında olduğu belirlenmiştir. Toplamda %13'lük bir kütle kaybı tespit edilmiştir. Zeolit X, iki basamakta bozulmuştur. İlk bozulmanın yaklaşık olarak 30°C, ikinci bozunmanın ise 180°C civarında olduğu belirlenmiştir. Toplamda %17'lik bir kütle kaybı tespit edilmiştir. ZSM-5, üç basamakta bozulmuştur. İlk bozulmanın yaklaşık olarak 30°C, ikinci bozunma 140°C, üçüncü bozunmanın ise 380°C civarında olduğu belirlenmiştir. Toplamda %13'lük bir kütle kaybı tespit edilmiştir.

Debye Scherrer tanecik boyutu hesaplama sonuçlarına göre zeolit A, zeolit Beta, zeolit X ve ZSM-5 için kristal tanecikboyutları sırasıyla 91,3217; 343,7987; 1373,2685 ve 630,1307 °A'dır, kristal tanecik boyutu sıralaması Zeolit A<Zeolit Beta<ZSM-5<Zeolit X şeklindedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akkuş, G., 2001, Asitle Aktiflendirilmiş Bir Montmorilonitin Yüzey Asitliğinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst., s. 32-36
- Aşkın, A. and Bilgiç, C., 2005, Thermodynamics of adsorption of hydrocarbons on molecular sieves NaY and CaY by inverse gas chromatography, 112, 159-165
- Atak, S., 1999, Kolsit ve Şelitin Flotasyon Özellikleri, Doktora Tezi, İTÜ, İstanbul, s.79
- Auerbach, S. M., Corrado, K. A. And Dutta, P.K. , 2003, Handbook of Zeolite Science And Technology, New York, 8 p.
- Aytekin, P., 1999, Isıl İşlemler ve Asit Aktivasyonu ile Balıkesir Bentonitinin Gözenekli Yapısının Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fan Bilimleri Enst. Kimya Anabilim Dalı, s.15.
- Á.I. López-Lorente, B. Mizaikoff, 2016, Recent advances on the characterization of Nanoparticles using infrared spectroscopy, TrAC Trends Anal. Chem. 84 97–106
- Bandyopadhyay R., Kubota Y., Sugimoto N., Fuku-shima Y., Sugi Y., Micropor. Mesopor. Mater. 32 (1999) 81.
- Bayın, Ö., 1981, Kimya Lise 11 Fen Kolu, Işık Matbaası, İstanbul, s. 341.
- Benesi, H., A., 1956, Acidity of Cotdyst Surfoce. I. Acid Strength From Colors of Adsorbed Indicitors, J. Am. Chem. Soc. , 78 p.
- Botes, F. G.ve Böhringer, W.(2004). The addition of HZSM-5 to the Fischer Tropsch process for improved gasoline production. Applied Catalysts A: General 267. 217-225.
- Charmas B, Leboda R. Effect of surface heterogeneity on adsorption on solid sur-faces: a pplication of inverse gas chromatography in the studies of energetic hetero-geneity of adsorbents. J Chromatogr A 2000;886:133–52.
- Cehimi MM, Abel M-L, Perruchot C, Delamar M, Lascelles SF, Armes SP. The determination of the surface energy of conducting polymers by inverse gas chromatography at infinite dilution. Synth Met 1999;104:51–9
- Corbin, D.R., Sacco, A.J. and Zhang, Q., 2006. Process fot the Production of Nano-Sized Zeolite A, United States Patent, No: US70148337
- Corma, A., 1997, Solid Acid Catalysts, Spain, 63 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Coronas, J., (2010). "Present and Future Synthesis Challenges for Zeolites", *Chemical Engineering Journal*, 156:236-242
- Cundy, C.S., Cox, P.A., (2005). "The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism", *Microporous and Mesoporous Materials*, 82: 1-78)
- Demir, E., 2002, Simektitlerin Yüzey Asitliğinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst. , Kimya Anabilim Dalı, Ankara, s. 17-18.
- Díaz E, Ordóñez S, Vega A, Coca J. Evaluation of adsorption properties of zeolites using inverse gas chromatography: comparison with immersion calorimetry. *Thermochim Acta* 2005;434:9–14.)
- Drzaj, B., Hocevar, S. And Pejovnik, S., 1985, *Zeolites Synthesis, Structure, Technology And Application*, Elsevier, Amsterdam, 690 p.
- Du X., Wu E., Porosity of microporous zeolites A,X and ZSM-5 studied by small angle Xray scattering and nitrogen adsorption, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68 (2007) 1692-1699
- Erbil H. Y., 2006, *Surface Chemistry Of Solid and Liquid Interfaces*, s. 5.S. Ebnesajjad, 2008. *Adhesives Technology Handbook*, s. 24.
- Flanigen, E.M., (2001). *Introduction to Zeolite Science and Practice* (eds van Bekkum, H., Flanigen E.M., Jacops, P.A., Jansen, J.C.), Second Edition, Elsevier, Amsterdam).
- Kayıkcı, N., 1978, Eskişehir Yöresi Bentonitlerinin Yağ Ağartma Kapasitelerinin Belirlenmesi ve Boyar Madde Adsorpsiyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, A. Ü. , Müh. Mim. Kimya Müh. Böl. , Eskişehir, s. 100.
- Kızıldere, C., Öner, B. Sarıkaya, Y. 2007, Sepiolitin Yüzey Asit Baz Gücünün Hammet İndikatör Yöntemi İle Tayin Edilmesi, Bittirme Ödevi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Müh. Mim. Fak. Kim. Müh. , Eskişehir, s. 19-22
- Kisilev, A. V. Ann Lyqin V. I., 1975, *Infrared Spectro of Surface*, John Wiley and Sons, New York, s. 384
- Klabunde, K. J., Richards, R. M., (2009). *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley & Sons, New Jersey.).
- Leya, J., 1983, *Surface Chemistry of Froth Flolation*, Plenum Pres, New York, 758 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lobo, R.F., (2003). Handbook of Zeolite Science and Technology, (Editors: Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutta, P.K.), Taylor & Francis, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel.)
- El-Naggar M.R., El-Kamash A.M., M.I. El-Dessouky, A.K. Ghonaim, 2008, Two-step method for preparation of NaA-X zeolite blend from fly ash for removal of cesium ions, *J. Hazard. Mater.* 963-972
- Newell HE, Buckton G, Butler DA, Thielmann F, Williams DR. The use of inverse phase gas chromatography to measure the surface energy of crystalline, amorphous, and recently milled lactose. *Pharm Res* 2001;18:662–6.
- Öhrman, O., Hedlund, J., Msimang, V. and Möller, K., 2005. Thin ZSM-5 Film Catalyzed on Quartz and Alumina Supports, *Microporous Mesoporous Matter.*, 78, 199-208.
- Papirer E, Brendlé E, Balard H, Dentzer J. Variation of the surface properties of nickel oxide upon heat treatment evidenced by temperature programmed desorption and inverse gas chromatography studies. *J Mater Sci* 2000;35:3573–7.
- Planinšek O, Zadnik J, Rozman Š, Kunaver M, Dreu R, Srčič S. Influence of inverse gas chromatography measurement conditions on surface energy parameters of lactose monohydrate. *Int J Pharm* 2003;256:17–23.
- Payra P., Dutta P.K., Handbook of Zeolite Science and Technology, 1: Zeolites: A Primer, Marcel Dekker Inc., New York/Basel, 2003
- Rebrov, E.V., Seijger, G.B.F., Calis, H.P.A., Croon, M.H.J.M. and Bleek, M., 2001. The Preparation of Highly Ordered Single Layer ZSM-5 Coating on Prefabricated Stainless Steel Microchannels, *Applied Cat.A*, 206, 125-143.
- Revelli A-L, Sprunger LM, Gibbs J, Acree Jr WE, Baker GA, Mutelet F. Activity coefficients at infinite dilution of organic compounds in trihexyl (tetradecyl) phosphonium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide using inverse gas chromatography. *J Chem Eng Data* 2009;54:977–85
- Sheldon R.A., van Bekkum H., *Fine Chemicals Through Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- Sheldon R.A., Arends I, Hanefel U., *Green Chemistry and Catalysis, 2. Solid Acids and Bases as Catalysts*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- Riddle, J.F.L., Fowkes, F.M., Spectral shifts in acid-base chemistry. 1. Van der Waals contributions to acceptor numbers, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 3259-3264, 1990.)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Santos J, Gil M, Portugal A, Guthrie J. Characterisation of the surface of a cellu-losic multi- purpose office paper by inverse gas chromatography. *Cellulose* 2001;8:217
- Satterfield, C. , N. , 1983 Heterogenous Catalysis in Practice, Mc Graw Hill Book Chem. , Camp.
- Sen A. Inverse gas chromatography: Defence Scientific Information & Documentation Centre. UK: Defence Research & Development Organisation, Ministry of Defence; 2005.
- Sienko, M. J., Plane, R. A. , 1983, Temel Kimya, Savaş Kitap ve Yayınevi, Ankara, s. 605.
- Stapley J, Buckton G, Merrifield D. Investigation to find a suitable reference material for use as an inverse gas chromatography system suitability test. *Int J Pharm* 2006;318:22–7.)
- Strzemiecka B, Kasperkowiak M, Łożyński M, Paukszta D, Voelkel A. (2012a) Examination of zeolites as fragrance carriers. *Microporous Mesoporous Mater* 2012;161:106–14.
- Strzemiecka B, Héberger K, Voelkel A. (2012b) Similarity and grouping of perlite and zeolite abrasive fillers: a replacement test. *J Appl Polym Sci* 2012;127:3839–47.
- Tanebe, K. , 1970, Solid Acids And Bases, Their Catalytic Properties, Kodensa, Tokyo, Acedemic Pres, New York, 58 p.
- Thielmann F, Baumgarten E. Characterization of microporous aluminas by inverse gas chromatography. *J Colloid Interface Sci* 2000;229:418–22..)
- Thielmann F, Butler D, Williams D, Baumgarten E. Characterisation of microporous materials by dynamic sorption methods. *Stud Surf Sci Catal* 2000;129:633–8).
- Tosheva, L., Mihailova, B., Valtchev, V., Sterte, J., “Zeolite Beta Spheres”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 48, 2001, p. 31-37
- Türksever, Ö. , F. , 2002, Zeolit Esaslı Seramik Nem Sensörü Üretimi ve Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst. , Seramik Müh.
- Ulla, M.A., Mallada R., Coronas, J., Gutierrez, L., Miro, E. and Santamaria, J., 2003. Synthesis and Characterisation of ZSM-5 Coatings onto Cordierite Honeycomb Supports, *Applied Cat.A*, 253, 257-269