

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ULTRASES DALGALARININ ZEOLİT A SENTEZİ ÜZERİNDEKİ
ETKİLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Müh. Özlem ANDAÇ**

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

MAYIS 2002

ÖNSÖZ

Bu çalışmada pek çok kimyasal proses üzerindeki etkileri bilinen ultrases dalgalarının zeolit A sentezi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Çalışmalarım sırasında bana her konuda yardım sağlayan, bilgi birikimini, zamanını ve desteğini esirgemeyen değerli tez hocam Sayın Prof. Dr. Ayşe ERDEM-ŞENATALAR' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

X-ışını kırınım analizleri konusunda çok büyük yardımını ve desteğini gördüğüm Sayın Prof. Dr. Işık ECE' ye ve bilgi birikimi ve tecrübelerinden faydalandığım Sayın Yrd. Doç. Dr. Melkon TATLIER' e teşekkürü bir borç bilirim.

Bütün eğitim hayatım boyunca bana her konuda yardım edip aldığım tüm kararları destekleyen aileme ve çalışmalarım esnasında yanımda olan tüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs, 2002

Özlem ANDAÇ

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	2
2.1. Zeolitler	2
2.1.1. Yapı ve Sınıflandırmaları	2
2.1.2. Kullanım Alanları	6
2.1.2.1. Katalizör Olarak	6
2.1.2.2. İyon Değiştirici Olarak	7
2.1.2.3. Adsorban ve Moleküler Elek Olarak	7
2.1.3. Zeolit Sentezi	7
2.1.3.1. Aluminosilikat Jelden Zeolit Sentezi	9
2.1.3.2. Berrak Çözeltiden Zeolit Sentezi	10
2.1.4. Zeolit A	10
2.2. Sonokimya	13
2.2.1. Ultrases ve Kullanım Alanları	13
2.2.2. Ultrases Dalgalarının Elde Edilmesi	14
2.2.3. Kavitasyon	15
2.2.4. Kavitasyonun Etkileri	16
2.2.4.1. Homojen Sıvı Sistemleri	17
2.2.4.2. Sıvı İçindeki Katı Yüzeyler	17
2.2.4.3. Sıvı İçindeki Toz Halindeki Katılar	18
2.2.4.4. Karışamayan Sıvılar	19
2.2.5. Sonokristalizasyon	20
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	22
3.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler	22
3.2. Deneylerin Yapılışı	22
3.3. Deney Sonuçlarına Uygulanan Analizler	23
3.3.1. X-ışını Kırınım Analizleri	23
3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskop Analizleri	24
4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR	25
5. VARGILAR	35
KAYNAKLAR	36
EKLER	39
ÖZGEÇMİŞ	83

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. İkincil Yapı Birimlerine göre Zeolitler.....	4
Tablo 2.2. Bazı Zeolitler ve Gözenek Açıklıkları.....	5
Tablo 2.3. Si/Al Oranına Göre Zeolitler.....	6
Tablo 2.4. Zeolitler ve Uygulama Alanları.....	7
Tablo 2.5. Sentez Çözeltisi Bileşiminin Etkisi.....	8
Tablo 2.6. Sentez Süresi ve Sıcaklığın Etkisi.....	13
Tablo 2.7. Ses Dalgaları ve Frekansları.....	13
Tablo 2.8. Ultrases Dalgaları ve Kullanım Alanları.....	14
Tablo 3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri.....	22
Tablo 4.1. 50°C Deneylerinde Sentezlenen Zeolitler.....	28
Tablo 4.2. 60°C Deneylerinde Sentezlenen Zeolitler.....	28
Tablo 4.3. İndüksiyon Süreleri ve Eğimler.....	31
Tablo 4.4. 50°C Deneylerinde Ürün Miktarları.....	32
Tablo 4.5. 60°C Deneylerinde Ürün Miktarları.....	32

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : TO_4 Dört yüz lüsü.....	3
Şekil 2.2 : İkincil Yapı Birimleri.....	3
Şekil 2.3 : Bazı Çok yüz lü Yapıları.....	4
Şekil 2.4 : Gözenek Açıklıklarına Göre Zeolitler.....	5
Şekil 2.5 : Bazı Kanal Sistemleri.....	5
Şekil 2.6 : β Kafes Yapısı ve Zeolit A.....	11
Şekil 2.7 : Zeolit A' nın Sentez Alanı.....	12
Şekil 2.8 : Reaktan Molar Oranlarının Senteze Etkisi.....	12
Şekil 2.9 : Ultrasonik Banyo ve Prob.....	15
Şekil 2.10 : Ultrases Dalgalarının İlerleyişi.....	15
Şekil 2.11 : Kavitasyon Baloncuğunu Oluşumu.....	16
Şekil 2.12 : Homojen Sıvı Sistemleri.....	17
Şekil 2.13 : Sıvı İçindeki Katı Yüzeyler.....	18
Şekil 2.14 : Sıvı İçindeki Toz Halindeki Katılar.....	18
Şekil 2.15 : Karışmayan Sıvılar.....	19
Şekil 2.16 : Metastabil Bölge Genişliği.....	21
Şekil 4.1 : 80°C Su Banyosu Numunesi X-ışını Kırınımı.....	26
Şekil 4.2 : 80°C Etüv Numunesi X-ışını Kırınımı.....	27
Şekil 4.3 : 70°C Su Banyosu Numunesi X-ışını Kırınımı.....	29
Şekil 4.4 : 50°C Deneyleri Kristalinite Eğrileri.....	30
Şekil 4.5 : 60°C Deneyleri Kristalinite Eğrileri.....	31
Şekil 4.6 : 60°C Statik Numunesi SEM Resmi.....	33
Şekil 4.7 : 60°C Ultrasonik Numunesi SEM Resmi.....	33

ULTRASES DALGALARININ ZEOLİT A SENTEZİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

ÖZET

Zeolitler, iyon değiştirme ve adsorpsiyon özellikleri, moleküler elek olarak kullanımlarına olanak sağlayan tekdüze gözenek yapıları ve yüksek kataliz özellikleriyle çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler. Zeolit A, en yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip olan zeolitlerden olup, özellikle deterjanlarda su yumuşatıcı olarak kullanılmaktadır.

Zeolit sentezi berrak çözelti ya da jel bileşimleri kullanılarak geręekleřtirilebilir. Sentezlenen zeolitin çeşidi, kullanılan sentez çözeltisinin bileşimine, sıcaklığa ve sentez süresine bağlı olarak değişir. Zeolitlerin daha kararlı zeolit yapılarına dönüşme işteği sentez çalışmalarını güçleştirmektedir.

İnsan kulağının işitme sınırından daha yüksek frekanstaki sesler olan ultrases dalgaları başlıca iki uygulama alanına sahiptir. Yüksek frekanstaki ultrases dalgaları özellikle görüntüleme ve malzemelerdeki hataların tespitinde kullanılırlar. Düşük frekanstaki ultrases dalgalarının ise kimyasal prosesler üzerinde çok önemli etkileri vardır. Bu etkileri kavitasyon olayı ile açıklanabilir. Ultrases dalgaları içinde ilerledikleri sıvı ortamındaki moleküller arasındaki bağları koparabilirler. Bu durumda oluşan boşluk ortamdaki gaz ya da buhar molekülleri ile doldurulur. Oluşan kavitasyon baloncuğu bir süre sonra patlar ve çok yüksek sıcaklık ve basınçtaki içeriği çevreye yayılır. Kavitasyon olayının kimyasal reaksiyonları hızlandırma, reaksiyon mekanizmasını değiştirme ve indüksiyon süresini kısaltma gibi olumlu etkileri olduğu bilinmektedir.

Bu çalışmanın amacı ultrases dalgalarının zeolit A sentezi üzerindeki etkilerini incelemektir. Bu amaçla 50 ve 60 °C' de statik ve ultrasonik koşullarda olmak üzere deneyler geręekleřtirilmiřtir. Elde edilen numuneler, uygulanan X-ışını kırınım analizleri ile karakterize edilmiştir. Bu sayede oluşan zeolit A fazının zeolit X,

hidroksisodalit ve losoda dönüşüm süreleri gözlenmiş ve kristalinite eğrileri oluşturulmuştur. Kristalinite eğrilerinden indüksiyon süreleri ve kristal büyüme hızları hesaplanmıştır. Kristal boyut ve morfolojisine SEM resimlerine bakılarak karar verilmiştir.

X-ışını kırınım grafikleri, ultrases dalgalarının zeolit A fazının oluşumunu ve diğer fazlara dönüşümünü hızlandırdığını göstermiştir. Ultrasonik ortamda indüksiyon süresinin kısaldığı ve kristal büyüme hızlarının arttığı kristalinite eğrileri yardımıyla anlaşılmıştır. SEM resimleri yardımıyla hesaplanan tanecik boyutları ultrases dalgaları etkisi altında gerçekleştirilen sentezlerde daha homojen ve küçüktür.

EFFECTS OF ULTRASOUND ON THE SYNTHESIS OF ZEOLITE A

SUMMARY

Zeolites can be used in diverse processes due to their ion exchange, adsorption and catalytic properties and their uniform pore structures. Zeolite A is one of the most important ion exchanger zeolites and is widely used in detergents as a water softener.

Zeolites can be synthesized from clear solutions or from hydrothermal gels. The most important parameters determining the zeolite that will be formed are time, temperature and the composition of the synthesis solution. Zeolites tend to transform into more stable phases as time proceeds and this undesirable aspect of zeolite synthesis causes additional problems.

Ultrasound is inaudible to the human ear because of its high frequencies. Ultrasound is used in two main areas; high frequency ultrasound is used in imaging and diagnosis. The low frequency ultrasound can affect chemical processes. These effects can be explained by means of cavitation. Ultrasound wave can break the chemical bonds between the liquid molecules in which it penetrates. The void will be filled by the gas or vapor molecules in the liquid and a cavitation bubble forms. When this bubble explodes, the hot spots with very high temperature and pressures will occur. Cavitation can increase the reaction rate, change the reaction pathway, and reduce the induction time.

The objective of this project is to examine effects of ultrasound on the synthesis of zeolite A synthesis. For this purpose, experiments were carried out at static and ultrasonic conditions and temperatures of 50 and 60 °C. The samples were characterized by X-ray diffraction analysis, and phase transformations were observed. The induction time and the nucleation rate were calculated by means of

the crystallinity curve. SEM pictures were used to determine the crystal size and the morphology.

It was observed that ultrasound increased the rate of the formation of the zeolite A , and the rate of transformation of the zeolite A into zeolite X, hydroxysodalite, and losod. In addition, ultrasound reduced the induction time and increased the crystal growth rate. From the SEM pictures, it was concluded that ultrasound decreased crystal size and increased homogeneity.

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Zeolitler, düzgün gözenek yapıları, yüksek iyon değiştirme ve adsorpsiyon kapasiteleri, yüksek seçicilikleri ve ısı kararlılıkları ile pek çok alanda kullanım olanağına sahip ender malzeme gruplarından biridir. Sentez koşullarının değiştirilmesi ile istenen özelliklere sahip zeolit sentezleme olanağının bulunması, zeolitlere olan ilgiyi arttırmaktadır.

Zeolitler içinde en çok kullanılanlardan olan zeolit A, özellikle iyon değiştirme ve hidrofilik özellikleriyle ön plana çıkmaktadır. Deterjan formülasyonlarına su yumuşatıcı olarak eklenen zeolit A sentezi gün geçtikçe önem kazanmaktadır.

Ultrases dalgaları insan kulağının işitme sınırının üstündeki frekanslardaki ses dalgaları olup iki ayrı grupta toplanabilirler. Yüksek frekanstaki ultrases dalgaları özellikle görüntü alma ve malzemelerdeki hasarların tespitinde kullanılmaktadır. Düşük frekanstaki ultrases dalgalarının ise pek çok reaksiyon üzerindeki olumlu etkileri yıllardır bilinmektedir. Bu etkiler kavitasyon olayı ile açıklanabilir. Ultrases dalgaları etkisiyle sıvı molekülleri arasında oluşan boşlukların ortamdaki gaz veya buhar tarafından doldurulması sonucu açığa çıkan kavitasyon baloncuğunun patlaması sonucu çok yüksek sıcaklık ve basınç değerlerine ulaşılmaktadır. Böylece reaksiyon hızının artması, reaksiyon mekanizmasının değişmesi, indüksiyon süresinin kısılması gibi olumlu değişimler yaratılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı ultrases dalgalarının zeolit A sentezi üzerindeki etkilerini araştırmaktır. İki ayrı sıcaklıkta gerçekleştirilen sentez çalışmaları ile ultrases dalgalarının sentez süresi ve faz dönüşmelerine etkisi incelenmiştir. X-ışını kırınım grafikleri yardımıyla oluşturulan kristalinite eğrileri kullanılarak, indüksiyon süresi ve kristal büyüme hızının ultrasonik ortamdaki değişimleri izlenmiştir. Ultrases dalgalarının tanecik boyutu üzerindeki etkileri SEM resimleri yardımıyla araştırılmıştır.

2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 ZEOLİTLER

Endüstriyel açıdan çok yaygın kullanım alanlarına sahip olan ve çok sayıda araştırmanın konusu olan zeolitler kristal yapılı, mikro gözenekli aluminosilikatlardır. 1756 yılında İsveçli bilim adamı Axel Frederick Cronsted ilk zeolit minerali olan stilbiti keşfetmiştir. Bulduğu mineralin ısıtılması sonucunda buhar çıkışı olduğunu gözleyen Cronsted, bu minerali Yunanca'da "kaynamak" ve "taş" anlamlarına gelen "zeo" ve "lithos" kelimelerinden oluşan "zeolit" olarak adlandırmıştır [1-3]. 1909 yılında çabazitin adsorplama yeteneğinin keşfi ve 1925 yılında ilk moleküler elek özelliğinin gözlenmesiyle zeolitlere olan ilgi artmıştır. 1930'ların sonunda Barrer' in zeolit sentezine yönelik çalışmaları, 1949-1954 yılları arasında Union Carbide şirketinden iki araştırmacı olan Milton ve Breck A, X ve Y zeolitlerini sentezlemişler ve ayırma ve kataliz işlemlerinde ticari olarak kullanılabilirliklerini ortaya çıkarmışlardır [1,3]. Günümüzde bilinen 200'ü aşkın zeolit yapısından ancak 40 kadarı doğaldır. Sentez koşullarının değiştirilmesiyle istenen zeolit özelliklerine ulaşılması mümkün olduğundan uygulamalarda sentetik zeolitler tercih edilmektedir.

2.1.1 YAPI VE SINIFLANDIRMA

Zeolitler alkali ve toprak alkali metallerin sulu (hidrate) aluminosilikat kristalleridir [1,3]. Genel formülleri şu şekilde verilebilir:



M: Değişebilir katyon

n: Katyonun değeri

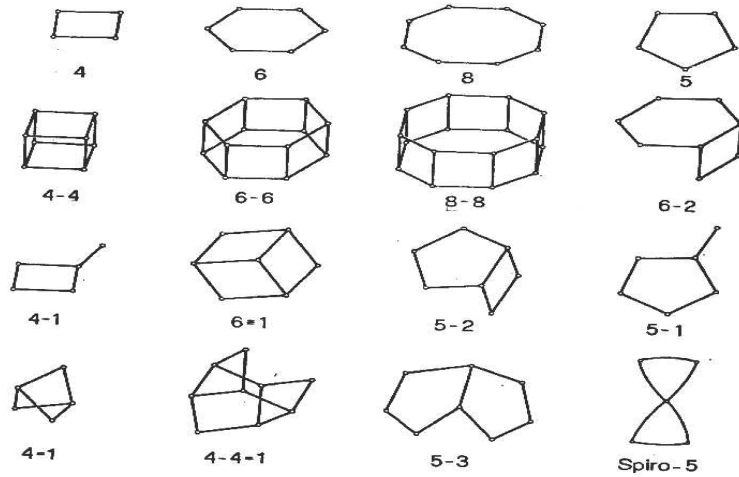
y: İskelet yapıdaki silisyum sayısı (2-10)

w: Birim hücredeki su molekülleri sayısı

Zeolitlerin kristal yapıları birbirleriyle oksijen iyonlarını paylaşarak bağlanmış olan AlO_4 ve SiO_4 dörtyüzlülerinden oluşur. En küçük yapı birimini oluşturan TO_4 ($\text{T}=\text{Al}, \text{Si}$) dörtyüzlüsünde merkezde bulunan T'ler köşelerdeki O^{2-} iyonları ile sarılmıştır (Şekil 2.1). TO_4 ' lerdeki oksijenle 4 bağ yapabilen Si^{+4} iyonu yerine 3 bağ yapabilen Al^{+3} iyonu bulunduğunda kristal yapıda bir (-) yük fazlası oluşur. Bu (-) yük fazlası zeolit yapısındaki kanal ve kafeslerde bulunan katyonlar tarafından dengelenmektedir.

Şekil 2.1 TO_4 dörtyüzlüsü.

Zeolitlerin birincil yapı birimi olan TO_4 dörtyüzlülerinin çeşitli biçimlerde birleşmesi ile ikincil yapı birimleri oluşmuştur. Zeolit yapısında bulunan ikincil yapı birimleri Şekil 2.2'de verilmiştir:



Şekil 2.2 İkincil yapı birimleri.

Zeolitleri çok çeşitli şekillerde sınıflandırmak mümkündür. İkincil yapı birimlerine göre zeolitler Tablo 2.1'de verilmiştir [1].

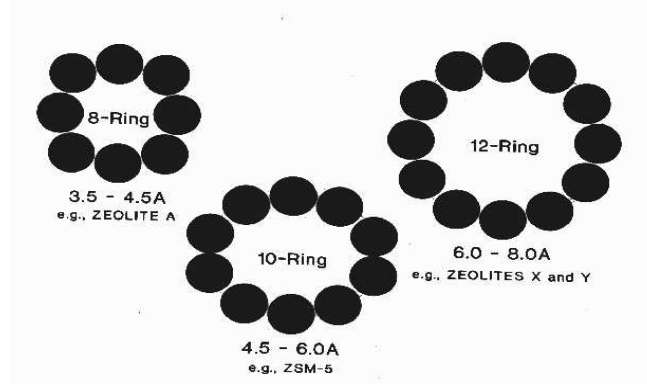
Tablo 2.1 İkincil yapı birimlerine göre zeolitler.

Grup	İkincil Yapı Birimi
1	Tek 4 halka (S4R)
2	Tek 6 halka (S6R)
3	Çift 4 halka (D4R)
4	Çift 6 halka (D6R)
5	Kompleks 4-1
6	Kompleks 5-1
7	Kompleks 4-4-1

İkincil yapı birimlerinin farklı geometrik şekillerde düzenlenmesi ile üç boyutlu çok yüzlü yapı birimleri oluşmaktadır. Şekil 2.3'te Yunan harfleriyle (alfa, beta, gama) tanımlanan kafes yapıları gösterilmiştir.

Şekil 2.3 Zeolit iskeletinde bulunan bazı çokyüzlüler.

Zeolitler, moleküler elek özelliklerinin önemli olduğu uygulamalar için gözenek boyutlarına göre de sınıflandırılabilirler (Şekil 2.4). Zeolitlerin gözenek boyutları, gözenegi oluşturan TO_4 sayısından etkilenmektedir. Zeolitlerin gözenek boyutları 0.3-0.8 nm arasında değişmektedir. Gözenek boyutu 3.5-4.5 Å° arası değişen (8-üyeli halkalı) zeolitler küçük gözenekli, 4.5-6 Å° arası değişen (10-üyeli halkalı) zeolitler orta gözenekli, 6-8 Å° arası değişen (12-üyeli halkalı) zeolitler büyük gözenekli olarak isimlendirilirler [3]. Tablo 2.2' de endüstriyel açıdan önemli bazı zeolitler ve gözenek açıklıkları verilmiştir.

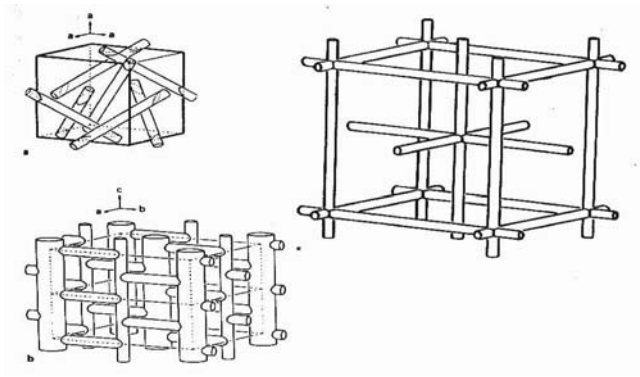


Şekil 2.4 Gözenek açıklıklarına göre zeolitler.

Tablo 2.2 Bazı zeolitler ve gözenek açıklıkları.

8-Üyeli Halka	10-Üyeli Halka	12-Üyeli Halka
Zeolit A	ZSM-5	Fojasit
Bikitayt	Silikalit	Mordenit
Brewsiterit	ZSM-11	Kankrinit
Çabasit	Dikiardit	Gmelinit
TMA-E	Epistibit	Zeolit L
Edingtonit	Ferriyerit	Mazzit
Eriyonit	Stilbit	Ofreit
Gismodin	ZSM-23	ZSM-12
Filipsit	ZSM-22	Zeolit beta
Natrolit	ZSM-48	

Zeolitlerin gözenek boyutunun yanısıra, gözeneklerin birbirine bağlandığı kanal sistemlerinin geometrisi de önemlidir. Zeolit kristal yapısındaki boşluklar birbirine bağlanarak 1, 2 veya 3 boyutlu kesişen ya da kesişmeyen kanalları oluştururlar (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Zeolit yapısında bulunan bazı kanal sistemleri.

Zeolitleri iskelet yapılarındaki Si/Al oranına göre sınıflandırmak da mümkündür. Si/Al oranına göre zeolitler Tablo 2.3'te verilmiştir:

Tablo 2.3 Si/Al oranına göre zeolitler.

Düşük silikalı zeoliteler	Orta silikalı zeolitler	Yüksek silikalı zeolitler
$Si/Al < 4$ Zeolit A , Zeolit X	$4 < Si/Al < 20$ Mordenit, Çabazit	$20 < Si/Al < 200$ ZSM-5

Si/Al oranı arttıkça termal kararlılık ve asidite artarken, iskelet yapıdaki Al içeriği azaldığından katyon konsantrasyonu ve dolayısıyla iyon değişirme kapasitesi azalacaktır. Ayrıca düşük silikalı zeolitler hidrofilik özellik gösterirken, yüksek silikalı zeolitler hidrofobiktir [1].

2.1.2 KULLANIM ALANLARI

2.1.2.1 KATALİZÖR OLARAK

Zeolitler, mikro gözenekli yapıları sayesinde şekil-seçici katalizör olarak kullanılabilirler. Gözenek açıklıkları ve çeşitli reaksiyonlarda söz konusu olan reaktan, ara ürün ve ürün moleküllerinin boyut ve şekillerine bağlı olarak da boyut/şekil seçici bir katalitik davranış gösterirler.

Zeolitler yüksek ısı kararlılıkları ve asidik özellikleri ile asit-katalizör olarak önemli uygulama alanlarına sahiptirler. Asidik özellikleri yapılarında bulunan Bronsted ve Lewis asit merkezlerinden kaynaklanmaktadır. Zeolitlerin aktivitesi, asit merkezlerinin türü ve kuvvetinin bir fonksiyonudur.

Zeolitlerin katalizör olarak kullanıldığı en önemli alanlar petrol rafinasyonu, katalitik kraking, sentez gazı ve petrokimyasalların üretimi ile çeşitli aromatisasyon, alkilasyon reaksiyonlarıdır [2,4,5].

2.1.2.2 İYON DEĞİŞTİRİCİ OLARAK

Zeolit kristal yapısı içinde kristal yapı yükünü dengeleyen katyonlar, sulu çözeltilerde bulunan iyonlarla yer değiştirebilmektedir. Bu sayede zeolitler su yumuşatılmasında, atıksulardan amonyum giderilmesinde ve nükleer atıkların arıtılmasında yaygın şekilde kullanılırlar [2,6,7].

2.1.2.3 ADSORBAN VE MOLEKÜLER ELEK OLARAK

Zeolit yapısındaki kanal ve gözeneklerde bulunan su, ısıtılarak yapıdan uzaklaştırılabilir. Böylece geride gaz ve sıvı molekülleri ile doldurulabilecek geniş boşluklar açığa çıkar. Zeolitler böylece kurutma, ayırma, saflaştırma işlemlerinde etkin olarak kullanılabilirler [2]. Tablo 2.4'te zeolitlerin başlıca uygulama alanları gösterilmiştir.

Tablo 2.4 Zeolitler ve uygulama alanları.

Katalizör olarak	İyon Değiştirici olarak	Adsorban olarak
İzomerizasyon	Atık sulardan amonyak giderme	Gaz ayırma
Kraking	Radyoaktif atık giderme	İzomer ayırma
Hidrokraking	Su yumuşatıcı olarak deterjanlarda	Çeşitli çevre kirleticilerinin tutulması (NO _x , CO)
Alkilasyon		Kükürtlü bileşik tutma
Aromatizasyon		

2.1.3 ZEOLİT SENTEZİ

Sulu aluminosilikatlar olan zeolitler uygun hidrotermal koşullarda sentezlenebilirler. Ürünü toz halinde elde edebilmek için genellikle yüksek sıcaklık ve basınçla çalışılır.[8]

Zeolit sentezinde sentez çözeltisinde bulunması gereken başlıca bileşenler silika kaynağı, alumina kaynağı, hidroksil iyonu kaynağı ve sudur. Silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisi, koloidal silika, tetraetoksisilan (TEOS) gibi çok çeşitli sentetik malzemeler yerine doğal silikatlar olan kaolin, halloysit gibi mineraller de kullanılabilir. Ancak içerdikleri safsızlıklar nedeniyle doğal silika kaynakları tercih edilmez [9]. Sodyum aluminat, metal aluminyum tozu ve aluminyum tel ise başlıca alumina kaynaklarıdır. Sentez ortamında pH'ın yüksek tutulması için gerekli olan hidroksil iyonları ise genellikle sodyum hidroksit ya da potasyum hidroksit şeklinde sağlanmaktadır. Bazı özel zeolit yapılarının sentezlenmesinde "template" adı verilen kristal yapısı düzenleyici moleküllere ihtiyaç duyulmaktadır. En önemli kristal yapısı düzenleyiciler tetrametilamonyum (TMA) ve tetrapropilamonyum (TPA) iyonlarıdır.

Elde edilecek zeolit çeşidini ve özelliklerini ;

- ◆ Sentez karışımının bileşimi
 - ◆ Sıcaklık
 - ◆ Sentez süresi
- belirler.

Sentez çözeltisinin bileşimi, elde edilecek zeolit çeşidini etkileyen en önemli parametredir. Tablo 2.5'te iki farklı başlangıç bileşiminde elde edilen iki ayrı zeolit gösterilmiştir [3].

Tablo 2.5 Sentez çözeltisinin sentezlenecek zeolit türü üzerindeki etkisi.

Na-A	Sentez Karışımı	TPA.ZSM-5
1	SiO ₂	1
0.5	Al ₂ O ₃	<0.14
1	Na ₂ O	0.16
-	TPA ₂ O	0.3
17	H ₂ O	49
<100	T(°C)	>150

Zeolit sentezini zor ve karmaşık yapan bir etken de zeolitlerin daha kararlı olan zeolit yapılarına dönüşme eğilimidir. Ticari öneme sahip zeolitler genellikle kararsız ara fazlar iken, kararlı zeolit fazlarının kullanım alanları kısıtlıdır. Örneğin zeolit A'nın hidroksisodalit ve zeolit P'ye , ZSM-5'in ise kuartz, mordenit ve kristobalite dönüştüğü bilinmektedir [10]. Sentez süresi uzadıkça bu dönüşmeler gerçekleşmekte ve istenen zeoliti saf olarak elde etme olanağı azalmaktadır. Belli bir

süre sonra ise kararlı faza dönüşme tamamlanmaktadır. Sıcaklığın artması ise faz dönüşümlerini hızlandırmaktadır. Bu nedenle reaksiyon sıcaklığının ve süresinin belirlenmesi çok önemlidir.

Zeolit sentezi iki şekilde gerçekleştirilebilir:

- ◆ Aluminosilikat jelden,
- ◆ Aluminosilikat berrak çözeltisinden.

Berrak çözelti ve jel bileşimlerinde kullanılan suyun oranları farklı olduğu gibi, iki sentez yönteminde gerçekleşen çekirdeklenme ve kristalizasyon mekanizmaları da farklılık gösterir.

2.1.3.1 ALUMİNOSİLİKAT JELDEN ZEOLİT SENTEZİ

Sentezin başlangıcında sodyum silikat ve sodyum aluminat çözeltileri birbirine karıştırıldığı anda iki ayrı faz oluşmaktadır; amorf jel ve doymuş çözelti. Kristalizasyonun ilerlemesi ve zeolit kristallerinin de oluşmaya başlamasıyla sentez ortamında 3 ayrı faz bulunur; amorf jel, doymuş çözelti ve zeolit kristalleri.

Jel kaynaklı zeolit kristalizasyonunun bu heterojen özelliği, sentez prosesini daha kompleks bir hale getirmekte ve elde edilen ürünün saf halde kazanılmasını zorlaştırmaktadır.

Jelden gerçekleştirilen zeolit sentezinin mekanizması hakkında iki farklı görüş öne sürülmektedir [11-14].

◆ Katı fazın dönüşmesi: Bu teoriye göre oluşan amorf jel fazında aluminosilikat yapılarının düzenlenmesi zeolit kristallerini oluşturur. Katı fazın dönüşmesi teorisi Breck&Flanigen (1968) , McNicol (1971) ve Aiello (1971), McNicci (1972-1973), Polak&Cichecki (1973) gibi araştırmacılar tarafından desteklenmektedir [12,13].

◆ Çözeltiden kristalizasyon: Yaygın olarak kabul edilen çözeltiden kristalizasyon teorisine göre çekirdeklenme, çözeltide bulunan silikat, aluminat ve aktif aluminosilikat taneciklerinin polimerizasyonu ile gerçekleşmektedir. Jel, çözelti fazı ile dengede bulunur ve sürekli çözünerek çekirdeklenme ve kristal büyümesi yoluyla çözeltiden tüketilen bileşenlerin yenilenmesini sağlar. Çekirdek kristallerinin oluşması ve büyümesi jel/çözelti ara yüzeyinde gerçekleşir. Büyüme, jel fazın

tükenmesine kadar sürer. Çözeltiden kristalizasyon teorisi Kerr (1966-1968) , Ciric (1968) , Çulfaz&Sand (1973), Courneyor (1975) , Ueda&Koizumi (1979) , Barrer (1982) , Roozeboom (1983) , Dutta&Shieh (1986) tarafından desteklenmektedir [12-13].

2.1.3.2 BERRAK ÇÖZELTİDEN ZEOLİT SENTEZİ

Jelden zeolit sentezinin aksine, berrak çözeltiden kristalizasyon homojen bir özellik gösterir. Bu sayede proses daha anlaşılabilir bir hale gelirken oluşan zeolit kristalleri de daha düzgün tane boyu dağılımına sahip olarak sentezlenebilir. Berrak çözeltiden zeolit sentezi, kaplama uygulamaları için önemlidir, bu sayede zeolit kaplamaların kalınlığı kontrol edilebilmekte ve tüm yüzeyin kapanması sağlanabilmektedir.

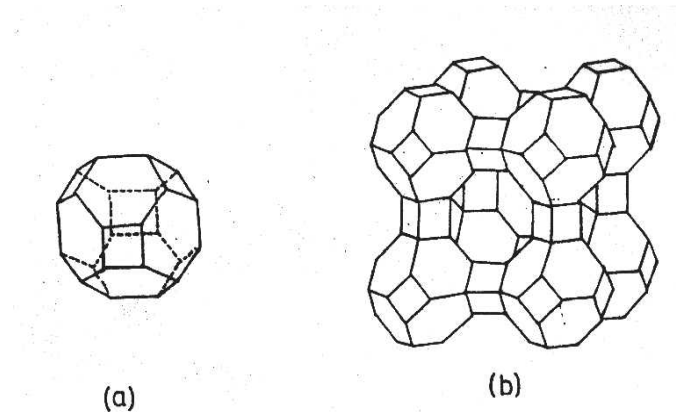
Berrak çözeltiden zeolit kristalizasyonunda, ortamda çözünmüş halde bulunan aktif aluminosilikatlar biraraya toplanarak çekirdeklenmeyi başlatırlar. Biraraya gelmiş bu aluminosilikatlar, kararlı çekirdekler oluşturmaya kadar kısmi polimerizasyona uğrarlar. Oluşan kararlı kristaller, ortamdaki çözünmüş madde konsantrasyonu yeterli olduğu sürece büyürler [15-19]. Ancak oluşan zeolit $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı ortamda kalmış olan madde konsantrasyonunun bir fonksiyonu değildir; sadece başlangıç bileşimiyle değişir. Yani farklı Si/Al oranlarında zeolitler elde etmek için farklı başlangıç konsantrasyonlarında sentez çözeltileri kullanılmalıdır [18,19].

Sentez ortamına aşırı kristallerinin eklenmesi sadece toplam yüzey alanını arttırmakla kalmaz, aynı zamanda çözünmüş bileşenlerin kolayca ulaşabileceği bir kristal/sıvı ara yüzeyi oluşturur. Böylece çekirdeklenme ve kristal büyümesi hızları artar. Ancak ortamda çekirdek sayısı artarken sentez karışımının konsantrasyonu sabit kalacağı için oluşan zeolit kristalleri daha küçük olur [14,15,17].

2.1.4 ZEOLİT A

Endüstride en fazla kullanılan zeolitlerden olan zeolit A'nın kapalı formülü $\text{Na}_{12} [\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}].27\text{H}_2\text{O}$ ya da $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.4.5\text{H}_2\text{O}$ şeklinde gösterilebilir [1,3]. Si/Al oranı 0.7-1.2 arasında değişen zeolit A, düşük silikalı bir zeolit olup yüksek iyon değiştirme ve su tutma kapasitesine sahiptir.

Üç boyutlu iskelet yapısında 12.3 Å kenar uzunluğuna sahip bir kübün kenarlarının ortalarına birer kübik D4R ikincil yapı birimi yerleşmiştir. Böyle bir düzenleme kübün köşelerinde kesik sekizyüzlüler yani β kafeslerini oluşturur. Kesik sekizyüzlünün her bir köşesinde bir TO_4 dörtyüzlüsü bulunur [1]. D4R ve β kafeslerinden oluşan zeolit A' nın iç kısmında 11.4 Å çapındaki geniş boşluk α kafesi olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.6' da bir β kafes yapısı ve zeolit A' yı oluşturmak üzere düzenlenişi gösterilmiştir.



Şekil 2.6 (a) Bir β kafes yapısı.

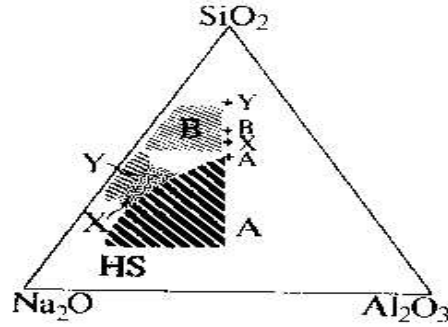
(b) Zeolit A .

Zeolit A genellikle Na formunda sentezlenir, ancak sulu çözeltide iyon değiştirme yöntemiyle diğer katyon formları da elde edilebilir. Değişik katyon formlarındaki zeolit A' nın gözenek boyutu da farklıdır. Örneğin sodyum formunda 4 Å olan gözenek boyutu, kalsiyum formunda 5 Å iken potasyum formunda 3 Å 'a iner.

Zeolit A, hidrofilik özellikleriyle su tutucu (desikant) olarak yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Ancak zeolit A, yüksek iyon değiştirme kapasitesi nedeniyle en fazla deterjan endüstrisinde kullanılmaktadır [6]. Deterjan formülasyonlarda iyon değiştirici olarak kullanılan sodyumtripolifosfatların (STPP) çevreye verdikleri zarar üzerine, 1970'li yıllardan itibaren zeolit A katkılı deterjanlar üretilmiştir. Zeolit A moleküler elek özelliği sayesinde pek çok gaz ayırma işleminde adsorban olarak kullanılmaktadır. Ayrıca zeolit A kaplamalar ısı pompası üretiminde önemlidir.[20]

En çok kullanılan zeolitlerden olan zeolit A çok çeşitli şekillerde sentezlenebilir. Ancak zeolit A'nın zeolit X, hidroksisodalit ve zeolit Y' ye dönüşme eğilimi ve bu 4 zeolitin sentez alanlarının birbirine yakınlığı sentez çalışmalarını güçleştirmektedir

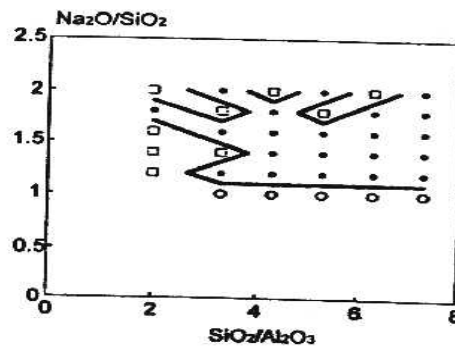
[10,21]. Şekil 2.7’de zeolit A, zeolit X, zeolit Y ve hidroksisodalitin sentez bölgeleri üçgen diyagram üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 2.7 Zeolit A'nın sentez alanı ve diğer zeolitlere olan yakınlığı (sabit su oranı için).

Sodyum silikat, sodyum aluminat, sodyum hidroksit ve su zeolit A sentezinde kullanılan başlıca bileşenlerdir. Sentez karışımındaki reaktanların molar oranları, sıcaklık ve süre elde edilecek zeolit-zeolitlerin türünü belirler [11-13,21-24].

Zeolit A, 20-175°C aralığında, H_2O/Na_2O oranı 35-200, SiO_2/Al_2O_3 oranı 1.2-2.5, Na_2O/SiO_2 oranı 0.8-1.3 arasında değiştirilerek sentezlenebilir. Aynı koşullarda reaktanların molar oranlarında yapılacak ufak değişikliklerle (örneğin zeolit X için H_2O/Na_2O oranı 35-60) zeolit A yerine zeolit X, hidroksisodalit, zeolit Y ya da bu zeolitlerin karışımı sentezlenebilir. Şekil 2.8’de değişik Na_2O/SiO_2 ve SiO_2/Al_2O_3 oranlarında elde edilebilecek zeolitler gösterilmiştir [25].



Şekil 2.8 Reaktan molar oranlarının zeolit sentezi üzerindeki etkisi.

- zeolit A, □ zeolit A+hidroksisodalit, O zeolit X ve/veya amorf

Benzer şekilde aynı berrak çözelti bileşiminden ($50 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5 SiO_2 \cdot 1000 H_2O$) farklı sıcaklık ve sürelerde elde edilebilecek zeolitler Tablo 2.6’da verilmiştir [21].

Tablo 2.6 Sentez süresi ve sıcaklığın etkisi.

Sıcaklık	NaA	NaX	NaHS
Oda Sıcaklığı	168 saat	-	-
60°C	3-9 saat	10-168 saat	12-168 saat
80°C	1-5 saat	6-120 saat	6-168 saat
90°C	1-2 saat	-	3-96 saat
100°C	30 dakika	1-2.5 saat	1-8 saat

2.2 SONOKİMYA

Sonokimya, ses enerjisinin kimyasal prosesler üzerindeki etkilerini inceleyen bilim dalıdır. “Sonokimya” terimi ışığın ve elektriğin kimyasal etkilerini inceleyen “fotokimya” ve “elektrokimya” terimlerine benzetilerek türetilmiştir.

İlk ultrasonik banyonun 1960’larda keşfiyle ultrases dalgaları kimya ve metalurji alanlarında özellikle kirli yüzeyleri temizleme ve karıştırma işlemlerinde kullanılmaya başlanmıştır. Ancak ultrases dalgalarının kimyasal reaksiyonlar ve kristalizasyon üzerindeki etkilerinin anlaşılması son yıllarda olmuştur.

2.2.1 ULTRASES VE KULLANIM ALANLARI

Ultrases, insan kulağının işitemeyeceği kadar yüksek frekanstaki seslere verilen isimdir [26,27]. Tablo 2.7’de ses dalgalarının frekanslarına göre gruplandırılması görülmektedir [28].

Tablo 2.7 Ses dalgaları ve frekansları.

	Frekans aralığı
İnsan kulağının işitebildiği sesler	16 Hz-18 kHz
Güç (power) ultrases dalgaları	20 kHz-100 kHz
Sonokimya kullanım alanı	20 kHz-2 MHz
Tanı (diagnostic) ultrases dalgaları	5 MHz-10 MHz

Sonokimya uygulamalarında kullanılan güç (power) ultrases dalgaları yüksek güce yani düşük frekansa sahiptirler ve kimyasal proseslerde etkili olurlar. Tanı (diagnostic) ultrases dalgaları ise yüksek frekanslı olup tarama ve resimleme

alışmalarında kullanılırlar. Tablo 2.8’de güç ve tanı ultrases dalgalarının çeşitli alanlardaki kullanımları verilmiştir [29].

Tablo 2.8 Güç ve Tanı Ultrases dalgalarının kullanım alanları.

	Güç Ultrases Dalgaları	Tanı Ultrases Dalgaları
Kimya	Reaksiyon süresini azaltma Reaksiyon verimini arttırma Reaksiyon mekanizması değiştirme Katalizör aktivitesini arttırma Radikal oluşturma İndüksiyon süresini azaltma	
Metalurji ve Malzeme	Metal oksit katalizör hazırlama Kolloid ve dispersiyon hazırlama Elektroliz Metal ve plastik birleştirme-kesme Yüzey temizleme	Malzemelerdeki hataların bulunması.
Gıda	Köpük giderme Karıştırma ve Oksidasyon	
İlaç	Enzim aktifleştirme Kemoterapi uygulamaları	NMR Ultrason ile görüntüleme

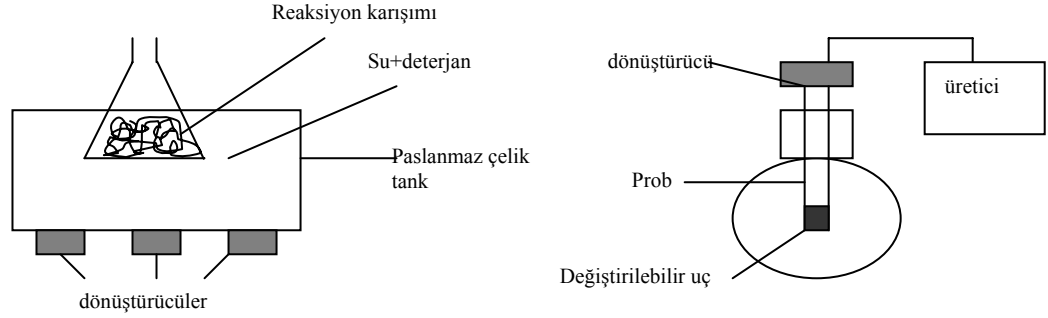
2.2.2 ULTRASES DALGALARININ ELDE EDİLMESİ

Ultrases dalgaları bir enerji türünü başka bir enerji türüne çeviren dönüştürücüler yardımıyla üretilir. Örneğin mikrofona, elektrik enerjisini ses enerjisine dönüştürür. Ultrases dalgalarının elde edilebildiğı başlıca üç çeşit dönüştürücü mevcuttur: bir sıvının ince bir metal yüzeye hızla çarptırılmasıyla çalışan sıvı-sürücü dönüştürücüler, bazı ferrometalik malzemelerin uygulanan manyetik alanda yön değiştirmesine dayanan manyetik dönüştürücüler ve bazı özel malzemelerin basınç uygulandığında ultrases dalgası üretmesiyle çalışan piezoelektrik dönüştürücüler [30].

Ultrases dalgaları iki tür cihaz yardımıyla proseslere uygulanır:

- ◆ Ultrasonik banyo
- ◆ Ultrasonik prob

Ultrasonik banyolar yüksek frekansta ultrases dalgaları üreten cihazlardır. Ultrases dalgasına maruz bırakılacak olan cihazın banyo içindeki konumu, ultrases dalgasının şiddetini etkiler, ayrıca banyonun cidarları dalga şiddetini azaltır. Buna karşılık ultrasonik prob düşük frekansta ses dalgaları üretmede kullanılır. Ultrasonik banyonun aksine malzemenin konumu, dalganın şiddetini etkilemez [30]. Şekil 2.9'da bir ultrasonik banyo ve bir ultrasonik prob verilmiştir.

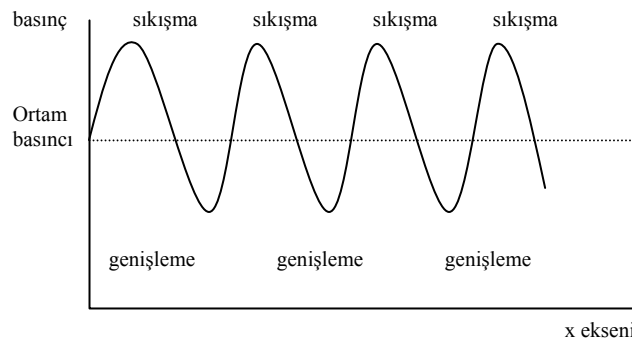


Şekil 2.9 Ultrasonik banyo ve prob.

2.2.3 KAVİTASYON

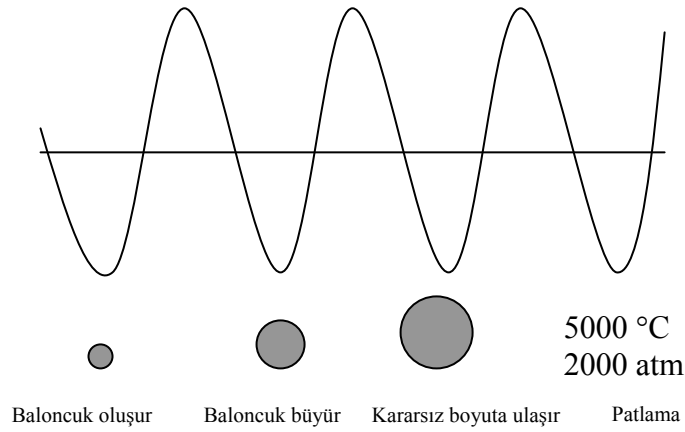
Akustik enerji, mekanik bir titreşimdir ve ses dalgaları içinden geçtikleri ortamdaki moleküllerin titreşimlerini etkiler. Ancak bu mekanik titreşimlerin frekansı, moleküllerin titreşim frekansından çok daha düşük olduğundan, akustik enerji moleküller tarafından direkt absorblanamaz [28,30]. Ses enerjisinin prosesler üzerindeki etkisi kavitasyon olayı ile açıklanabilir.

Ses, Şekil 2.10'da gösterildiği gibi ardarda gelen sıkışma ve genişlemelerden oluşan basınç dalgaları halinde ilerler [28]. Bu basınç dalgaları, içinde ilerledikleri ortamdaki moleküllerin titreşimlerini etkiler.



Şekil 2.10 Ultrases dalgalarının ilerleyişi.

Bir sıvı sıkışma dalgalarına kolaylıkla dayanırken, yeterince güçlü bir genişleme dalgası sıvı molekülleri arasındaki bağların kopmasına sebep olabilir. Bu durumda oluşan boşluk, sıvı içinde bulunan gaz ya da buhar tarafından doldurulur ve kavitasyon baloncuğu oluşur. Oluşan bu baloncuk peşpeşe birkaç genişleme dalgası boyunca ortamdan gaz ya da buhar alarak büyümeye devam eder ve kararlı durumunu kaybeder. Böylece bir sıkışma dalgası kavitasyon baloncuğunun patlamasına sebep olur [27,28,30]. Şekil 2.11’de bir kavitasyon baloncuğunun oluşması, büyümesi ve patlaması gösterilmiştir.



Şekil 2.11 Kavitasyon baloncuğunun oluşumu ve patlaması.

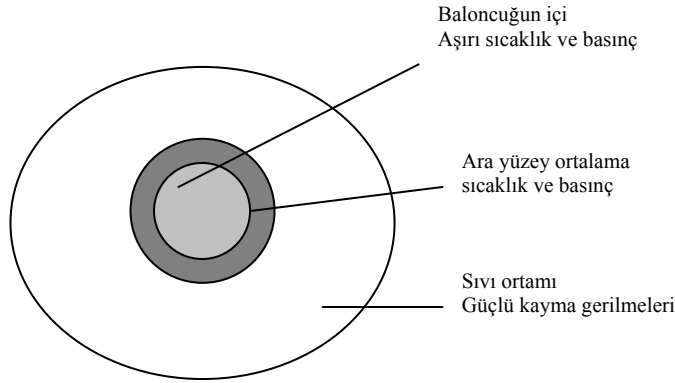
Kavitasyon olayını açıklayan en yaygın teori olan “hot spot” (sıcak nokta) teorisine göre, patlama sonucunda baloncuğun 5000K sıcaklığa, 2000 atm basınca kadar olan içeriği çevreye yayılır [28,30]. Kavitasyon hakkındaki diğer görüşler ise “elektiriksel teori” ve “plazma teorisi” dir [29].

2.2.4 KAVİTASYONUN ETKİLERİ

Baloncuğun patlaması esnasında içeriğinin çok yüksek sıcaklık ve basınç değerine ulaştığı bilinmektedir. Ancak patlama, baloncuğun çevresini de etkiler. Patlama esnasında baloncuğun etrafında meydana gelen kayma gerilmeleri, mikrojetler ve şok dalgaları, radikal oluşumunu sağlama, kütle transferini artırma, tanecik boyutunu düşürme ve yüzey temizleme gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal etkilere sebep olurlar [29]. Bunları daha iyi anlayabilmek için kavitasyonun farklı sıvı sistemleri üzerinde meydana getireceği muhtemel değişimleri incelemek gerekir.

2.2.4.1 HOMOJEN SIVI SİSTEMLERİ

Homojen bir sıvı sisteminde oluşacak olan kavitasyon baloncuğu muhtemelen sıvının buhar şeklini ya da sıvıda çözünmüş olan uçucu bileşenleri kapsar. Patlama esnasında baloncuğun içi çok yüksek sıcaklık ve basınçta çalışan bir mikroreaktör gibi davranır ve çok reaktif radikaller ortaya çıkar. Bu radikaller daha sonra tüm ortama yayılır ve çeşitli reaksiyonlara girerler. Ayrıca baloncuğun patlaması ile oluşan boşluğun sıvı tarafından hemen doldurulmak istenmesi sonucunda tüm sıvı içinde çok güçlü kayma gerilmeleri oluşur (Şekil 2.12) [28,30].



Şekil 2.12 Kavitasyonun homojen bir sıvı sistemi üzerindeki etkileri.

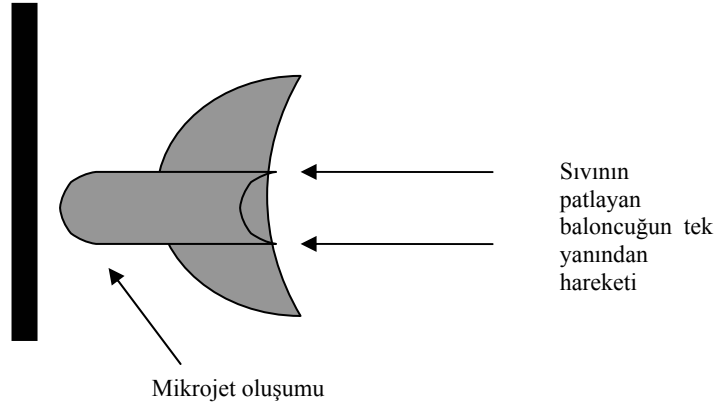
Radikal oluşumunu gerektiren reaksiyonlar, ultrases dalgaları yardımıyla gerçekleştirilebilir. Örneğin hidrojen peroksit ya da pek çok organik bileşikle çeşitli reaksiyonlara giren hidroksil radikali bu yolla elde edilebilir [28].

Geleneksel yöntemle çok hızlı soğutma (10^6K/s) gerektiren molibden hegzakarbonden (Mo(CO)_6) bir dehidrojenasyon katalizörü olan molibdenkarbid eldesi ultrases dalgalarıyla kolayca başarılabilir [28].

Ultrases dalgalarının pek çok karboksilik asit esterinin hidroliz reaksiyonlarını hızlandırdığı bilinmektedir. 1968 yılında Fogler ve Barnes metil etonatin hidrolizini 23 kHz'lik ultrases dalgaları kullanarak hızlandırmışlardır [28,30].

2.2.4.2 SIVI İÇİNDEKİ KATI YÜZEYLERİN OLUŞTURDUĞU HETEROJEN SİSTEMLER

Baloncuğun patlamasıyla oluşan boşluğu doldurmak isteyen sıvı, katı yüzey tarafından engellenir. Bu yüzden sıvı hareketi sadece katı yüzeyin bulunmadığı taraftan olur. Bu durum katı yüzeye doğru hızı 100m/s' yi bulan mikrojetlerin oluşmasına neden olur (Şekil 2.13). Bu sayede katı yüzeyi temizlenir, hatta yüzeyde deformasyonlar meydana gelir [28,30].



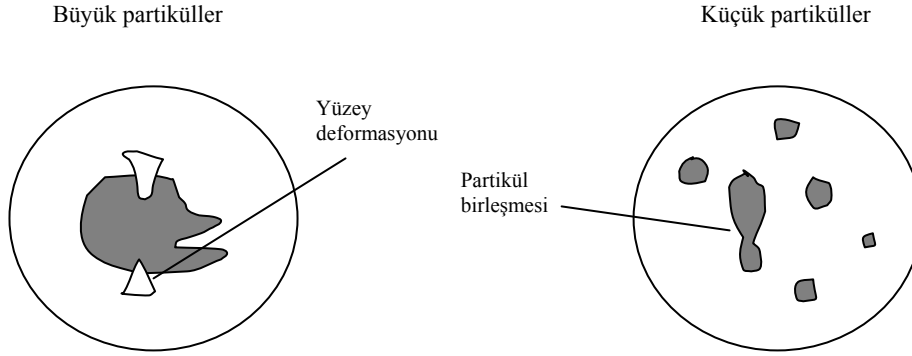
Şekil 2.13 Kavitasyonun katı yüzeyler üzerindeki etkisi.

Organometalik reaksiyonlarda kullanılan metalin tamamen temiz olması gerekmektedir. Geleneksel yöntemlerde metal yüzeyini temizlemede kullanılan kimyasallar çok saf ve dolayısıyla oldukça pahalıdır. Bu nedenle ultrases dalgalarının katı yüzeyleri temizleme özelliğinden yararlanılır. Örneğin dietileter, magnezyum ve 2-bromobüten arasında gerçekleştirilecek Grignard reaksiyonu ile elde edilebilir. Normalde magnezyumun üç saat boyunca çözücü içinde kalması gerekirken, temizleme işlemi metali dört dakika ultrasonik banyoda tutarak başarılabılır [28,30,31].

2.2.4.3 SIVI İÇİNDEKİ TOZ HALİNDEKİ KATILARIN OLUŞTURDUĞU HETEROJEN SİSTEMLER

Katının cinsine ve büyüklüğüne bağlı olarak farklı olaylar gerçekleşebilir. Büyük tanecikli katılar ve aglomerlerde parçalanma ve bölünmeler olurken, küçük tanecikli katılardan oluşan sistemlerde kavitasyon nedeniyle hızlanan çarpışmalar sonucu

tanecikler birleşir (Şekil 2.14). Ancak her iki durumda da kütle transferi artacaktır [28,30].



Şekil 2.14 Kavitasyonun toz halindeki katılar üzerindeki etkisi.

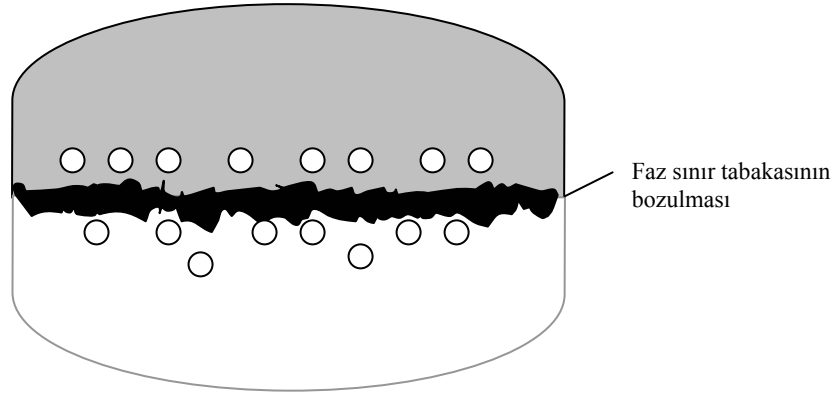
Kavitasyonun aglomerleri parçalamasına titanyum oksit pigmentinin ultrasonik banyoda su ile çözülmesi örnek verilebilir. Suyla ilk karıştırıldığında yaklaşık 20 μm olan aglomerler 30 sn' den daha kısa bir sürede 1,5 μm boyutuna inerler [28].

Ullman reaksiyonu ile 2-iyodonitrobenzenden dinitrobifenil eldesi bakır katalizörü kullanılarak 48 saatlik ısıtmayla gerçekleştirilmektedir. Aynı reaksiyon ultrases dalgaları yardımıyla yapıldığında kullanılan bakır katalizörün tanecik boyutu 87 μm 'den 25 μm 'ye inmektedir. Katalizörün toplam yüzey alanının artmasına bağlı olarak reaktivitesi de artmış ve gereken katalizör miktarı, orijinal miktarın $\frac{1}{4}$ 'üne düşmüştür. Ayrıca reaksiyon 1,5 saatte gerçekleştirilmiştir [28,30,31,32].

Çeşitli reaksiyonlarda, organik bir çözücü içinde dağılmış olan çok küçük tanecikli metal tozlarının ortama ultrases dalgalarının verilmesiyle birleştikleri gözlenmiştir. Bu birleşme kavitasyon etkisiyle gerçekleşen hızlı çarpışmalar sonucu olmuştur [28,30].

2.2.4.4 KARIŞMAYAN SIVILARIN OLUŞTURDUĞU HETEROJEN SİSTEMLER

Kavitasyon baloncuğunun patlaması ile oluşan boşluğu doldurmak isteyen sıvıların neden olduğu mikrojetler, iki sıvının birbirine karışıp emülsiyon oluşturmasını sağlar (Şekil 2.15) [28,30].



Şekil 2.15 Kavitasyonun karışmayan sıvılar üzerindeki etkisi.

Birbiri ile karışmayan sıvılar arasında bir reaksiyon gerçekleşmesi gerektiğinde normalde faz transfer katalizörü (PTC) olarak adlandırılan tehlikeli kimyasallar kullanılmak zorundadır. Kavitasyon etkisiyle bu katalizöre gerek kalmadan sıvıların emülsiyon oluşturması sağlanabilir. Örneğin çeşitli yağların sodyum hidroksit ile hidrolizi ultrases dalgalarıyla katalizör kullanmadan gerçekleştirilebilir [28].

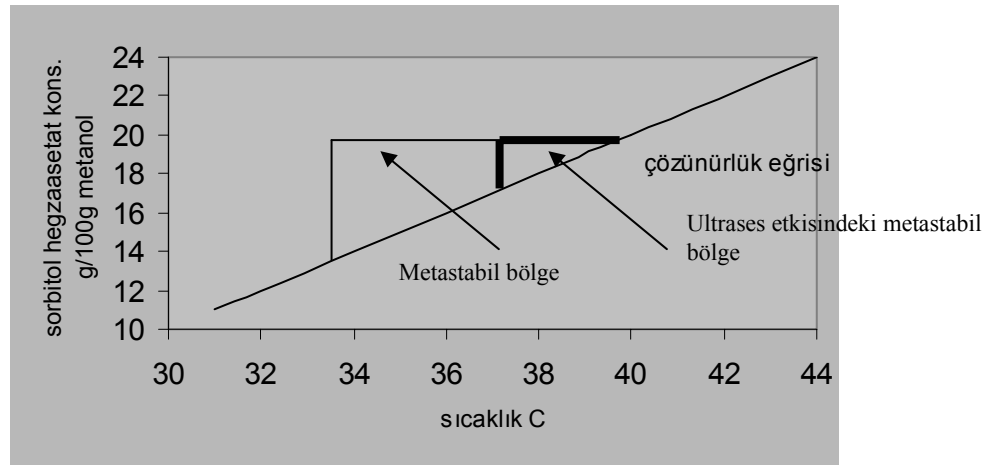
2.2.5 SONOKRİSTALİZASYON

Ultrases dalgaları, teşhis ve araştırma amaçlı olarak uzun süredir kullanılmasına rağmen, kimyasal proseslere ancak birkaç seneden beri uygulanmaktadır. Bunun başlıca sebebi, ultrases dalgalarını endüstride kullanılabilecek seviyede üreten cihazların yeni geliştirilmesidir [33]. Ultrases dalgalarının pek çok kimyasal reaksiyonda olumlu değişimler yaratması, akustik enerjinin kristalizasyon üzerindeki etkilerinin araştırılmasına sebep olmuştur.

Ultrases dalgalarının kristalizasyon üzerindeki etkisi kavitasyon olayı ile açıklanabilir. Kısaca sıvı molekülleri arasındaki bağların kopması sonucu oluşan boşluğun gaz ya da buhar ile doldurulmasıyla meydana gelen kavitasyon baloncğunun patlamasının ortam üzerinde şiddetli değişimlere neden olması şeklinde açıklanabilecek olan kavitasyondan daha önce etraflıca bahsedilmişti. Kavitasyon, hem çekirdeklenme hem de kristal büyümesi olayları üzerinde etkili olur.

Primer çekirdeklenme, başlangıçta hiç kristal içermeyen bir çözeltiden çekirdeklerin oluşmasıdır. Ancak çok yüksek aşırı doygunluklarda sağlanabilen gerçek homojen çekirdeklenmeye pratikte ulaşılamaz. Çekirdeklenme; çözelti içinde çözünmüş halde bulunan bileşenlerin biraraya toplanıp kararlı topaklar oluşturması ve bu kararlı

topakların serbest enerjilerini minimize edecek şekilde yeniden organize olarak kristal çekirdeklerini meydana getirmesi olaydır [34]. Bu olayda çözelti içinde tam olarak çözünmemiş taneciklerin ve kap yüzeyindeki düzensizliklerin birer çekirdeklenme merkezi gibi davrandığı düşünülmektedir. Ultrases etkisiyle gerçekleştirilen kristalizasyon olayında kavitasyon baloncuğunun patlamasının bir çekirdeklenme merkezi meydana getirdiği kabul edilmektedir [33]. Böylece çekirdeklenme hızı artmaktadır [35,36]. Çekirdeklenme olayı üzerinde ultrases dalgalarının etkisi sorbital hegzaasetatın soğutmalı kristalizasyonunda incelenebilir. 40°C'deki aşırı doymun çözelti normalde 33.2°C'ye kadar soğutulduğunda kristaller oluşurken, ultrases etkisinde kristal oluşumu 36.8°C'de başlamaktadır. Şekil 2.16'da görülebileceği üzere, bu sayede metastabil bölge genişliği 6.8 K 'den 3.2 K 'e düşmektedir [33]. Ayrıca sonokristalizasyon işlemlerinde, indüksiyon süresinin daha kısa olduğu görülmüştür.



Şekil 2.16 Sorbital hegzaasetat kristalizasyonunda metastabil bölge genişlikleri.

Kavitasyon baloncuklarının sıvı/katı ara yüzeyinde patlama eğilimi nedeniyle, sonokristalizasyon işlemlerinde oluşan kristaller sürekli olarak parçalanır. Bunun sonucunda elde edilen kristallerin ortalama boyutu küçülür ve tanecik boyutu dağılımı daralır [33,36]. Böylece sekonder çekirdeklenme de daha etkili olur [33]. Kaviteasyon etkisiyle aglomerlerin parçalaması sayesinde elde edilen kristaller daha düzgün bir şekle sahip olurlar.

Ultrasesin kristal büyüme mekanizması üzerindeki etkisi tam olarak anlaşılamamakla beraber ultrases dalgalarının karıştırma yeteneği nedeniyle kütle transferinin artmasıyla ilgili olduğu düşünülmektedir. Kaviteasyon sayesinde tanecik hızlarının ve dolayısıyla muhtemel çarpışmaların fazlalaşması, yüksek kristal

büyüme hızlarının sebebidir. Ayrıca kavitasyon nedeniyle kristal yüzeyine yakın yerlerde artan sıcaklık çözelti aşırı doymunluğunu düşürerek kristallerin saflığını da arttırmaktadır [34].

Sonuç olarak ultrases dalgalarının kristalizasyon sistemleri üzerindeki etkileri

- ◆ Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızlarını artırma
- ◆ Primer çekirdeklenmeyi başlatma
- ◆ Metastabil bölge genişliğini düşürme
- ◆ Kristal yapısını düzgünleştirme
- ◆ Sekonder çekirdeklenmeyi artırma
- ◆ Kristal boyutunu küçültme

şeklinde özetlenebilir [37].

3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. DENEYLERDE KULLANILAN MALZEMELER

Zeolit A sentezinde alumina kaynağı olarak sodyum aluminat, hidroksil iyonu kaynağı olarak sodyum hidroksit, silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisi ve deiyonize su kullanılmıştır. Tablo 3.1’de kullanılan kimyasalların özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.1 Kullanılan kimyasallar ve özellikleri.

Malzeme	Markası	Bileşimi
Sodyum aluminat	Riedel de Haen	%54 Al_2O_3 %41 Na_2O
Sodyum hidroksit	Riedel de Haen	Saf
Sodyum silikat çözeltisi	Riedel de Haen	%10 NaOH %27 SiO_2

3.2. DENEYLERİN YAPILIŞI

Deneysel çalışmalarda zeolit A sentezleyebilmek için aşağıdaki berrak çözelti bileşimi kullanılmıştır:



Öncelikle gerekli miktardaki su tartılıp 10 mL’ si daha sonra kullanılmak üzere ayrılmıştır. Sodyum hidroksit suda çözünürken aşırı ısınmasını engellemek için çözme işlemi su dolu bir kap içinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sodyum hidroksit çözeltisinin sıcaklığının 25 °C’nin altına inmesi beklenmiş, daha sonra sodyum aluminat yavaş yavaş çözeltiye eklenerek 20 dakika boyunca karıştırılmıştır. En son sodyum silikat çözeltisi eklenmiş ve çözeltinin tartıldığı kap en başta ayrılan 10 mL su ile iyice çalkalanmıştır. 15 dakikalık karıştırmadan sonra hazırlanan berrak çözelti

kapaklı reaksiyon kapları içinde istenen sıcaklıktaki su banyosuna yerleştirilmiştir. Ultrases etkisindeki deneyler 35 kHz frekansa sahip Sonorex RK106 marka ultrasonik banyoda gerçekleştirilmiştir.

Sentez süresinin sonunda su banyosundan alınan çözelti önce siyah bantlı süzgeç kağıdı (yaklaşık 3 µm gözenek açıklığına sahip), daha sonra 0.22 µm ve 0.1 µm gözenek boyutlu membran filtreler ile süzölmüştür. Elde edilen katı bol miktarda deiyonize su ile yıkanmış ve bir gece boyunca 60 °C'deki etüvde kurutulduktan sonra tartılmıştır.

3.3 DENEY SONUÇLARINA UYGULANAN ANALİZLER

3.3.1 X-IŞINI KIRINIMI ANALİZİ

Sentezlenen örneklerin karakterizasyonu için Phillips 1040 marka X-ışını kırınımı cihazı ile çalışılmıştır. Analizler 2-50 ° 2θ aralığında CuKα₁ radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Cihaz , 1°/dak'lık tarama hızı ile çalıştırılmıştır.

Kristalinite eğrileri sentezlenen zeolit A örneklerinin karakteristik piklerinin şiddetinden yararlanılarak çıkarılmıştır. Bu amaçla her bir numunenin pik şiddetleri toplanarak en yüksek pik şiddetleri toplamına sahip olan numune belirlenmiştir. Bu referans numunenin % kristalinitesi 100 kabul edilmiş ve diğer tüm numunelerin kristalinitesi aşağıda verilen formül uyarınca hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Kristalinite} = (\sum I_{\text{numune}} / \sum I_{\text{referans}}) * 100 \quad (3.2)$$

Zamana karşılık hesaplanan % kristalinite değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle kristalinite eğrileri elde edilmiştir. Kristalinite eğrilerinin x- eksenini kestiği zaman değeri indüksiyon süresi, % kristalinite değerlerinin bir maksimuma ulaştıktan sonra düşmeye başladığı nokta ise faz dönüşmelerinin başlama anı olarak kabul edilmiştir. Kristalinite eğrilerinin eğiminden ise kristal büyüme hızı hesabı için faydalanılmıştır.

3.3.2 TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOP ANALİZİ (SEM)

Numunelerin SEM analizlerinin gerçekleştirilmesi amacıyla yaklaşık 0.5 g numune 20 mL etil alkol içinde ultrasonik banyo yardımıyla 15 dakika karıştırılarak süspansiyon haline getirilmiştir. Bir pipet yardımıyla paslanmaz çelik plakaların üzerine damlatılan süspansiyondaki etil alkol uzaklaştırıldıktan sonra numune karbon kaplanmıştır. Numunelerin kristal boyut ve morfolojileri JEOL JSM 840 marka SEM cihazı ile incelenmiştir.

4.DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR

Ultrases dalgalarının zeolit A sentezi üzerindeki etkilerini araştırmak amacıyla aşağıda verilen berrak çözelti bileşimi seçilmiştir:



Deneyleler esas olarak statik ve ultrasonik olarak iki ayrı gruba ayrılabilir. Statik deneyleler önceden istenen sıcaklığa getirilmiş su banyosunda karıştırma olmaksızın gerçekleştirilirken, ultrasonik deneyleler içine ısıtıcı ve sıcaklık kontrol edici yerleştirilmiş ultrasonik banyoda yapılmıştır. Daha güvenilir sonuçlara ulaşabilmek amacıyla iki farklı sıcaklıkta denemeler yapılmasına karar verilmiştir.

Başlangıçta deney sıcaklıkları 80 ve 60°C olarak belirlenmiştir. Bunun nedeni daha önce yapılmış çeşitli sentez çalışmalarında aynı berrak çözelti bileşimi ile bu sıcaklıklarda saf zeolit A elde edilmiş olmasıdır. Ancak ilk olarak gerçekleştirilen 80 °C statik deneylelerinde saf zeolit A yerine zeolit A, hidroksisodalit ve losod karışımının sentezlendiği görülmüştür. Şekil 4.1’de 80 °C statik deneyleinde 3 saat sonunda elde edilen ürünün X-ışını kırınım grafiği verilmiştir. Ek A ve Ek B’de 80 °C’ de statik ve ultrasonik koşullarda gerçekleştirilen deneylelerde elde edilen ürünlerin X-ışını kırınım grafikleri gösterilmiştir.

Bu beklenmedik durumun nedeni araştırılırken, literatürdeki 80 °C’ de aynı sentez çözeltisi ile saf zeolit A elde edilen çalışmanın etüvde gerçekleştirildiği görülmüştür. Şekil 4.2’de etüvde gerçekleştirilen 80 °C 3 saat statik çalışması sonucu elde edilen saf zeolit A’ ya ait X-ışını kırınım grafiği verilmiştir.

Sonuç olarak etüv ve su banyosunun ısıtma hız ve şiddetlerinin sentezlenen zeolit çeşidini değiştirdiğine karar verilmiştir. 80 °C’ deki su banyosuna yerleştirilen sentez çözeltisi birkaç dakika içinde bu sıcaklığa yükselirken, aynı sıcaklıktaki etüve konulan çözeltinin ne kadar sürede 80°C’ ye ulaştığı; hatta bu sıcaklığa ulaşp ulaşmadığı kesin olarak bilinmemektedir. Bu nedenle sentez sıcaklıkları düşürülmek suretiyle saf zeolit A elde edilmeye çalışılmıştır.

Su banyosunun sıcaklığı 70 °C' ye düşürüldüğünde yine zeolit A, hidroksisodalit ve losod karışımı sentezlenmiştir. Şekil 4.3' te 70 °C, statik su banyosu, 5 saat numunesine ait olan X-ışını kırınım grafiği verilmiştir. Su banyosu sıcaklığının 60 °C' ye düşürülmesiyle saf zeolit A elde edilmesi sonucu, deney sıcaklıklarına 50 ve 60 °C olarak karar verilmiştir. 50 °C statik su banyosu deneylerine ait X-ışını kırınım grafikleri Ek C, 50 °C ultrasonik su banyosu deneylerine ait olan X-ışını kırınım grafikleri Ek D, 60 °C statik su banyosu deneylerine ait olan X-ışını kırınım grafikleri Ek E ve 60 °C ultrasonik su banyosu deneylerine ait X-ışını kırınım grafikleri Ek F' de verilmiştir.

Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de 50 ve 60 °C 'de statik ve ultrasonik koşullarda sentez sürelerine göre elde edilen zeolit fazları gösterilmiştir.

Tablo 4.1 50 °C Deneylerinde Sentezlenen Zeolitler.

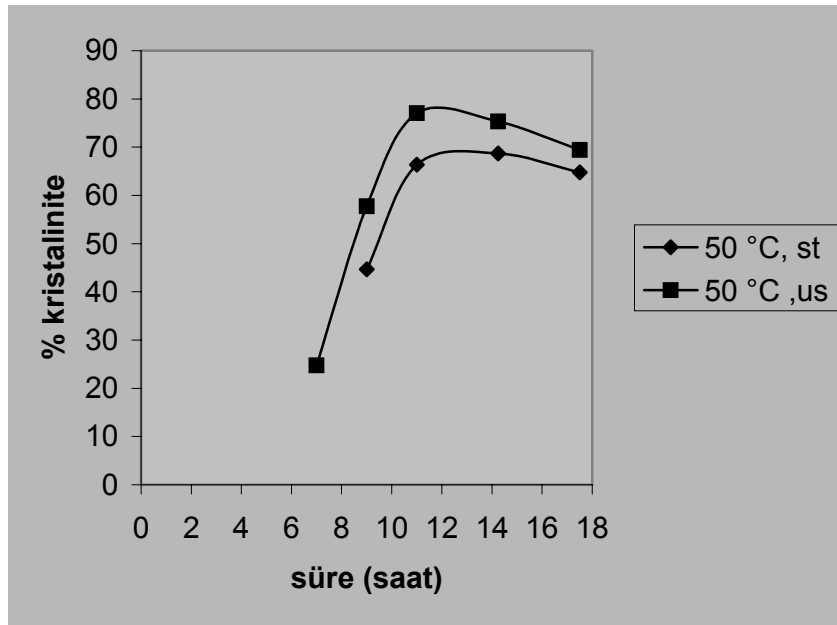
Sentez süresi (saat)	Statik koşullar	Ultrasonik koşullar
3	Amorf	Amorf
5	Amorf	Amorf
7	Amorf	Saf zeolit A
9	Saf zeolit A	Saf zeolit A
11	Saf zeolit A	Zeolit A + Zeolit X
14,25	Zeolit A + Zeolit X	Zeolit A + H.sodalit+ losod
17,5	Zeolit A + Zeolit X	Zeolit A + H.sodalit+ losod

Tablo 4.2 60 °C Deneylerinde Sentezlenen Zeolitler.

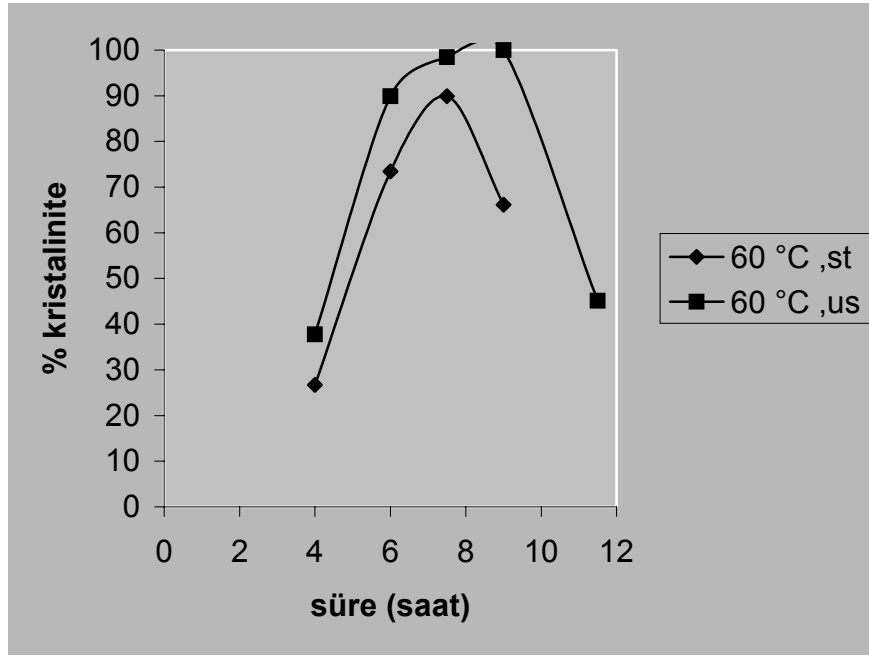
Sentez süresi (saat)	Statik koşullar	Ultrasonik koşullar
2	Amorf	Amorf
3	Amorf	Amorf
4	Saf zeolit A	Saf zeolit A
6	Saf zeolit A	Saf zeolit A
7,5	Saf zeolit A	Zeolit A + H.sodalit+ losod + Zeolit X
9	Zeolit A + H.sodalit+ losod	Zeolit A + H.sodalit+ losod + Zeolit X
11,5		Zeolit A + H.sodalit+ losod + Zeolit X

Ultrases dalgalarının çeşitli reaksiyonlar üzerinde hızlandırıcı bir etkisinin olduğundan daha önce bahsedilmiştir. Zeolit A sentez deneylerinde de bu durum gözlenmiştir. Tablo 4.1 incelendiğinde statik koşullarda amorf olan 7 saat numunesinin ultrasonik banyoda saf zeolit A, statik koşullarda saf zeolit A olan 11 saat numunesinin ise ultrases dalgalarının kullanıldığı sentezlerde zeolit A ve zeolit X karışımı olduğu görülmektedir. Yani ultrases dalgaları zeolit oluşumunu ve faz dönüşmesini öne almaktadır. 60 °C deneylerinin verildiği Tablo 4.2’ de de ultrases dalgalarının faz dönüşüm süresini 7,5 saatten 6 saate düşürerek reaksiyonu hızlandırdığı görülebilir.

X-ışını kırınım grafiklerindeki piklerin şiddetlerinden faydalanılarak çıkarılan kristalinite eğrileri yardımıyla indüksiyon süresi ve kristal büyüme hızları hesaplanmıştır. Kristalinite eğrilerinde zeolit X, hidroksisodalit ve losod gösterilmemiştir. En yüksek kristaliniteye sahip 60 °C ultrasonik 9 saat numunesinin kristalinitesi 100 kabul edilmiştir. Şekil 4.4’te 50 °C statik ve ultrasonik , Şekil 4.5’te 60°C statik ve ultrasonik deneylerine ait kristalinite eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.4 50 °C statik ve ultrasonik deneyleri kristalinite eğrileri.



Şekil 4.5 60 °C statik ve ultrasonik deneyleri kristalinite eğrileri.

Kristalinite eğrileri incelendiğinde her iki sıcaklık için de, ultrasonik deneylerinde statik deneylerine göre daha yüksek kristalinite değerlerine ulaşıldığı görülmektedir. Eğrilerin x-eksenini kestiği noktaların indüksiyon süresi, eğimlerinin ise kristal büyüme hızıyla orantılı olduğu kabul edilmektedir. Tablo 4.3'te indüksiyon süreleri ve kristalinite eğrilerinin eğimleri verilmiştir.

Tablo 4.3 İndüksiyon süreleri ve eğimler.

	50 °C		60°C	
	Statik	ultrasonik	Statik	ultrasonik
İndüksiyon süresi (saat)	5,7	5,4	2,8	2,3
Eğim ($\tan \alpha$) (α kristal büyüme hızı)	1	1,14	1,66	1,75

Bu sonuçlar, ultrases dalgaları etkisinde gerçekleştirilen deneylerde indüksiyon süresinin kısaldığını ve büyüme hızının arttığını göstermektedir. Çekirdeklenme hızının indüksiyon süresi ile ters orantılı olduğu düşünülürse, ultrasonik deneylerde çekirdeklenme hızının da arttığı söylenebilir.

Deney sonlarında sentez çözeltilerinin önce siyah bantlı süzgeç kağıdı ile daha sonra da 0.22 ve 0.1 μm ' lik membran filtreler ile süzüldüğü daha önce söylenmişti. Ultrases dalgalarının elde edilen ürün miktarı üzerindeki etkisi Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'te gösterilmiştir.

Tablo 4.4 50 °C statik ve ultrasonik deneylerinde elde edilen ürün miktarları (gram).

Süre (saat)	50 °C statik				50 °C ultrasonik			
	Siyah bant	0.22 µm	0.1 µm	toplam	Siyah bant	0.22 µm	0.1 µm	Toplam
3	-	0,1563	0,0164	0,1727	-	0,1807	0,0247	0,2054
5	-	0,1894	0,02	0,2094	-	0,23	0,033	0,263
7	0,0478	0,0938	0,0122	0,1538	0,3804	0,0892	0,0041	0,4737
9	0,3211	0,03	0,0087	0,3598	0,4372	0,068	0,0077	0,5129
11	0,5161	0,0229	0,0081	0,5471	1,5824	0,0567	0,0042	1,6433
14,25	0,8033	0,0194	0,0103	0,833	1,9384	0,0195	0,0074	1,9653
17,5	1,1542	0,0398	0,0125	1,2065	2,0371	0,0718	0,0194	2,1283

Tablo 4.5 60 °C statik ve ultrasonik deneylerinde elde edilen ürün miktarları (gram).

Süre (saat)	60 °C statik				60 °C ultrasonik			
	Siyah bant	0.22 µm	0.1 µm	toplam	Siyah bant	0.22 µm	0.1 µm	Toplam
2	-	0,1564	0,0031	0,1595	-	0,3213	0,0187	0,34
3	-	0,2192	0,0032	0,2224	-	0,182	0,011	0,193
4	0,2881	0,0199	0,0133	0,3213	0,1949	0,1217	0,0155	0,3321
6	0,6999	0,0223	0,0163	0,7385	0,7275	0,0529	0,0166	0,797
7,5	0,9024	0,0238	0,015	0,9412	1,0019	0,0678	0,0151	1,0848
9	0,9154	0,0164	0,0032	0,935	1,4569	0,1902	0,0121	1,6592
11,5	-	-	-	-	1,9838	0,0164	0,0057	2,0059

Tablo 4.4 ve Tablo 4.5 incelendiğinde aynı sıcaklıkta, aynı sentez süresinde oluşan ürün miktarlarının ultrasonik koşullarda daha yüksek olduğu görülmektedir. Buna göre ultrases dalgaları yalnızca elde edilen ürünün kristalinitesini değil, aynı zamanda miktarını da arttırmaktadır. Ayrıca ultrasonik deneylerde 0.22 µm'lik membran filtrelerin üzerinde kalan numune miktarlarının daha fazla olduğu görülmektedir. Bu, ultrases dalgaları etkisiyle tanecik boyutlarının küçüldüğüne dair bir fikir vermekle birlikte, kesin sonuçlar için SEM resimleri ve tanecik boyutu dağılım analizleri gerekmektedir.

Şekil 4.6 ve 4.7'de 60 °C' de ultrasonik ve statik koşullarda elde edilmiş 6 saat numunelerinin SEM resimleri verilmiştir.

Şekil 4.6 60 °C, statik 6 saat numunesi.

Şekil 4.7 60 °C, ultrasonik, 6 saat numunesi.

X-ışını kırınım grafiklerinde 60 °C, 6 saat için hem statik hem de ultrasonik deneyleri saf zeolit A olmasına rağmen, SEM resimlerinde zeolit A' nın kübik kristalleri dışında yuvarlak şekiller göze çarpmaktadır. Bu yuvarlak kristallerin muhtemelen yeni oluşmaya başlayan hidroksisodalit ve losod fazlarına ait olduğu düşünülmektedir. Yuvarlak kristallerin ultrasonik koşullarda daha fazla olması bu varsayımı güçlendirmektedir.

SEM resimlerinde kristallerin boyutları incelendiğinde, statik numunesinde boyutları 0.5 μm ile 2 μm arasında değişen taneciklerin olduğu görülür. Buna karşılık ultrasonik numunesinde tanecik boyutları daha homojendir ve ortalama kristal boyutu 1 μm 'dir. Bu durum, ultrases dalgaları etkisinde daha küçük tanecik boyutunda ve tanecik boyutu dağılımı daha dar olan kristaller elde edilebileceğini göstermektedir.

5. VARGILAR

Bu çalışmada ultrases dalgalarının zeolit A sentezi üzerindeki etkileri 50 ve 60 °C' de incelenmiştir.

Her iki sıcaklıkta yapılan deneylerde de ultrases dalgalarının zeolit A fazının oluşumunu öne aldığı görülmüştür. Ayrıca ultrases dalgaları zeolit A' nın diğer fazlara dönüşmesini hızlandırmıştır.

Kristalinite eğrileri yardımıyla ultrases dalgalarının indüksiyon süresini kısaltıcı ve kristal büyüme hızını arttırıcı özelliği gösterilmiştir. Yine kristalinite eğrileri yardımıyla, ultrasonik koşullarda sentezlenen zeolitlerin, statik koşullarda sentezlenen zeolitlere göre daha yüksek kristaliniteye sahip oldukları anlaşılmıştır.

Elde edilen numune miktarlarının her iki sıcaklık için de ultrasonik koşullarda daha yüksek olmasından, ultrases dalgalarının sentez verimini arttırdığı sonucuna varılmıştır.

60 °C' deki ultrasonik ve statik numunelerinin SEM resimlerinden, ultrasonik ortamda daha küçük taneciklere sahip zeolit A sentezlendiği ve tanecik boyutlarının daha homojen bir dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Ancak ultrases dalgalarının tanecik boyutu dağılımı üzerindeki etkisinin kesin olarak ortaya konması için tanecik boyutu dağılım analizi yapılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Breck, Donald W.**, 1974. Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York.
- [2] <http://www.zeolyst.com>
- [3] **Van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jansen, J.C.**, 1991. Introduction to Zeolite Science and Practice. Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 58, Elsevier.
- [4] **Venuto, P.B., Habib, J.Jr.**, 1979. Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysis, Marcel Dekker Inc.
- [5] **Derouane, E.G.**, eds., Zeolites Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity, 1992. Kluwer AC, 373-436.
- [6] <http://www.Nationalzeoliteindustries/HistoricalDevelopmentofZeoliteChemistry>
- [7] <http://zeonar.com>
- [8] **Hedlund, Jonas**, 1998. Thin Films of Molecular Sieves-Synthesis and Applications Report, Lulea University of Technology.
- [9] **Donevska, S., Tanevski, J., Daskalova, N.**, 1985. Synthesis of Zeolite A from Silicate Raw Materials and Its Application in Formulations of Detergants, Zeolites, 579-584.
- [10] **Tassopoulos, M., Thompson, R.W.**, 1987. Transformation Behaviour of Zeolite A to Hydroxysodalite in Batch and Semibatch Crystallizers, Zeolites, **7**, 243-248.
- [11] **Angell, C.L., Flank, W.H.**, Mechanism of Zeolite A Synthesis, Union Carbide Corp., Molecular Sieve Dep., New York.
- [12] **Hsin, C. Hu, Wen, H. Chen, Ting, Y. Lee**, 1991. Synthesis Kinetics and Particle Size Distribution of Zeolite A, Journal of Crystal Growth, **108**, 561-571.

- [13] **Hsin, C. Hu, Ting, Y. Lee**, 1990. Stnthesis Kinetics of Zeolite A, Ind. Eng. Chem. Res., **29**, 749-754.
- [14] **Çulfaz, Ali, Sand, L.B.**, 1973. Mechanism of Nucleation and Crystallization of Zeolites from Gels, Molecular Sieves, **121**, 140-151.
- [15] **Gora, Leszek, Thompson, R.W.**, 1995. Investigations of Secondary Nucleation by Initial Breeding in Clear Solution Zeolite NaA Systems, Zeolites, **15**, 526-534.
- [16] **Gora, Leszek, Streletzky, Kiril, Thompson, R.W., Phillies, George**, 1997. Study of the Crystallization of Zeolite NaA by Quasi Elstic Light Scattering Spectroscopy and Electron Microscopy, Zeolites, **18**, 119-131.
- [17] **Gora, Leszek, Streletzky, Kiril, Thompson, R.W., Phillies, George**, 1997. Study of the Effects of Initial-bred Nuclei on Zeolite NaA Crystallization by Quasi Elastic Light Scattering Spectroscopy and Electron Microscopy, Zeolites, **19**, 98-106.
- [18] **Ueda, Satoru, Koizumi, M., Murata, Hiroshi, Nishimura, H.**, 1980. Crystallization of Mordenite from Aqueous Solutions, American Mineralogist, **65**, 1012-1019.
- [19] **Ueda, Satoru, Koizumi, M.**, 1979. Crystallization of Analcime solid Solutions from Aqueous Solutions, American Mineralogist, **64**, 172-179.
- [20] **Jansen, J.C., Kashchiev, D., Şenatalar, A.Erdem**, 1994. Preparation of Coatings of Molecular Sieve Crystals for Catalysis and Seperation, Advanced Zeolite Science and Applications, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 85, Elsevier.
- [21] **Wengin, P., Ueda, S., Koizumi, M.** The Synthesis of Zeolite NaA from Homogeneous Solutions and Studies of Its Properties. In New Developments in Zeolite Science and Technology, Proc. Of the 7th Int. Zeolite.Conf., ed. Y. Murakami, A. Lijima, J.W. Ward, Elsevier, Tokyo, 1986.

- [22] **Stojkovic, S.R., Adnadjevic, B.**, 1988. Investigation of the NaA zeolite crystallization Mechanism by I.R. Spectroscopy, *Zeolites*, **8**, 523-525.
- [23] **Caputo, D., De Gennaro, D. Liguori, B., Testa, F., Carotenuto, L., Piccolo, C.**, 2000. A Preliminary Investigation on Kinetics of Zeolite A Crystallization Using Optical Diagnostics, *Materials Chemistry and Physics*, **66**, 120-125.
- [24] **Kostinko, J.A.**, 1983. Factors Influencing the Synthesis of Zeolite A, X and Y, *Intrazeolite Chemistry*, ed. G.D. Stucky and F.G. Dwyer, ACS, Washington D.C.
- [25] **Tatlier, Melkon, Şenatalar, Ayşe Erdem**, 1998. Fractal Dimension as a Tool to Guide Zeolite Synthesis, *Chaos, Solutions and Fractals*, **9**, 1803-1812.
- [26] <http://www.bk.psu.edu/faculty/cooper/ultrasnd.html>
- [27] http://www.haberbilgi.com/kitaplar/yabanci/bilim_is_basinda
- [28] **Mason, Timothy J.**, *Sonochemistry*, 1997, Oxford University Press.
- [29] <http://www.fb-chemie.uni-rostock.de/ess/sonochem-intro.htm>
- [30] **Van Eldik, Rudi, Hubbard, Colin D.**, *Chemistry Under Extreme or Non-Classical Conditions*, 1997, John Wiley&Sons, New York.
- [31] **Martin, P.D.**, 1993, *Sonochemistry in Industry: Progress and Prospects*, *Chemistry and Industry*, 233-236.
- [32] **Mason, T.J.**, 1993, *Sonochemistry: A Technology for Tomorrow*, *Chemistry and Industry*, 47-50.
- [33] **McCausland, L.J., Cains, P.W., Martin, P.D.**, 2001. Use the Power of Sonocrystallization for Improved Properties, *Chem. Eng. Prog.*, 56-61 .
- [34] **Price, C.J.**, 1997. Take Some Solid Steps to Improve Crystallization, *Chem. Eng. Prog.*, **93**, 24-33.

- [35] **Amara, N., Ratsimba, B., Wilhelm, A.M., Delmas, H.**, 2001. Crystallization of Potash Alum: Effect of Power Ultrasound, Ultrasonics Sonochemistry, **8**, 265-270.
- [36] **Nanev, Christo, Penkova, Anita**, 2001. Nucleation of Lysozyme Crystals Under External Electric and Ultrasonic Fields, Journal of Crystal Growth, **232**, 285-293.
- [37] <http://www.aeat.co.uk>

