

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞRUDAN ISITMA SENTEZ YÖNTEMİNİN YÜKSEK SİLİKA İÇEREN
ZEOLİTLERİN KAPLAMALARININ HAZIRLANMASINDA
KULLANILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim.Müh. Mesut DEMİR
506951028**

**Tezin Enstitüye verildiği Tarih : 19 Aralık 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 31 Ocak 2006**

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Melkon TATLIER

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Ayşe Erdem ŞENATALAR (İTÜ)

Doç.Dr. Kerem CİĞİZOĞLU (İTÜ)

ARALIK 2005

ÖNSÖZ

Yapılan çalışmada çok değerli katkılarını esirgemeyen, değerli fikirlerinden faydalandığım ve her zaman bana bilgi birikimi ile yol gösterici olan hocam Doç.Dr.Melkon Tatlıer'e ve manevi desteğinden ötürü eşim Neslihan Demir'e sonsuz teşekkürler.

ARALIK 2005

Mesut DEMİR

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
ÖZET	vi
SUMMARY	viii
1.GİRİŞ	1
2. ZEOLİTLER	3
2.1. Zeolitlerin Yapıları	3
2.2. Zeolitlerin Adlandırılmaları (Nomenclature)	6
2.3. Zeolitlerin Uygulamaları	6
2.4. Zeolitlerin Sınıflandırılmaları	8
2.5. Yüksek Silika İçeren Zeolitler	9
2.6. Zeolit Sentezleme	11
2.7. Zeolit Kaplamaları	13
2.7.1. Çamur (Slurry) ile Kaplama Yöntemi	14
2.7.2. Kuru Jel dönüşüm Yöntemi	14
2.7.3. Geleneksel Kaplama Yöntemi	14
2.7.4. Aşı Kristalleri ile Kaplama Yöntemi	14
2.7.5. Doğrudan Isıtma Yöntemi	15
2.8. Zeolit Kaplamaları ile İlgili Literatür Araştırması	15
2.9. Zeolit Kaplamaları Hazırlanırken Karşılaşılan Sorunlar	16
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	18
3.1. Deney için Uygulanan Yöntem	18
3.2. Kaplama Yapılacak Plakaların Hazırlanması	19
3.3. Deney İçin Kullanılan Malzemeler	19
3.4. Deneyin Yapılışı	22
3.5. Kaplamaların Karakterizasyonu	22
4. SONUÇLAR	23
5. VARGILAR	33
KAYNAKLAR	34
ÖZGEÇMİŞ	37

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 4.1. : Yapılan sentezlerde elde edilen kristal tipi, kaplama ağırlığı ve kalınlığı.....	27

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. : Zeolitlerde ve alüminyum fosfatlarda TO ₂ yapısı.....	5
Şekil 2.2. : Zeolit kafes yapılarının şematik gösterimi.....	5
Şekil 2.3. : Zeolitlerin şekil seçiciliği.....	7
Şekil 2.4. : Zeolit Y’de adsorblanmış rodyum tarafından şekil seçici katalitik hidrojenasyon.....	8
Şekil 2.5. : ZSM-5 kanal yapısı.....	11
Şekil 2.6. : ZSM-5 gözenek yapısı (MFI).....	11
Şekil 2.7. : Düşük silika içeren sentez çözeltisinden zeolit elde edilmesi.....	12
Şekil 2.8. : Yüksek silika içeren sentez çözeltisinden zeolit elde edilmesi...	12
Şekil 3.1. : Doğrudan ısıtma yöntemi ile kaplama hazırlama düzeneği.....	20
Şekil 3.2. : Sentez reaktörü.....	21
Şekil 3.3. : Sentez reaktörü parçaları.....	21
Şekil 4.1. : Çözelti sıcaklığı 90°C, ısıtıcı rezistans sıcaklığı 240°C ve sentez süresi 3 gün olduğunda elde edilen kaplamanın X-ışını difraktogramı.....	24
Şekil 4.2. : Çözelti sıcaklığı 90°C, ısıtıcı rezistans sıcaklığı 240°C ve sentez süresi 5 gün olduğunda elde edilen kaplamanın X-ışını difraktogramı.....	24
Şekil 4.3 : Çözelti sıcaklığı 90°C, ısıtıcı rezistans sıcaklığı 240°C ve sentez süresi 8 gün olduğunda elde edilen kaplamanın X-ışını difraktogramı.....	25
Şekil 4.4. : Çözelti sıcaklığı 90°C, ısıtıcı rezistans sıcaklığı 280°C ve sentez süresi 3 gün olduğunda elde edilen kaplamanın X-ışını difraktogramı.....	25
Şekil 4.5. : Çözelti sıcaklığı 90°C, ısıtıcı rezistans sıcaklığı 280°C ve sentez süresi 5 gün olduğunda elde edilen kaplamanın X-ışını difraktogramı.....	26
Şekil 4.6. : Çözelti sıcaklığı 70°C, ısıtıcı rezistans sıcaklığı 280°C ve sentez süresi 3 gün olduğunda elde edilen kaplamanın X-ışını difraktogramı.....	26
Şekil 4.7. : Çözelti sıcaklığı 90°C, ısıtıcı rezistans sıcaklığı 240°C ve sentez süresi 3 gün olduğunda elde edilen kaplamanın elektron mikroskobu resmi.....	28
Şekil 4.8. : Çözelti sıcaklığı 90°C, ısıtıcı rezistans sıcaklığı 240°C ve sentez süresi 5 gün olduğunda elde edilen kaplamanın elektron mikroskobu resmi.....	29

Şekil 4.9	: Çözelti sıcaklığı 90°C, ısıtıcı rezistans sıcaklığı 240°C ve sentez süresi 8 gün olduğunda elde edilen kaplamanın elektron mikroskobu resmi.....	29
Şekil 4.10.	: Çözelti sıcaklığı 90°C, ısıtıcı rezistans sıcaklığı 240°C ve sentez süresi 8 gün olduğunda elde edilen kaplamanın elektron mikroskobu resmi.....	30
Şekil 4.11.	: Çözelti sıcaklığı 90°C, ısıtıcı rezistans sıcaklığı 280°C ve sentez süresi 3 gün olduğunda elde edilen kaplamanın elektron mikroskobu resmi.....	31
Şekil 4.12.	: Çözelti sıcaklığı 90°C, ısıtıcı rezistans sıcaklığı 280°C ve sentez süresi 5 gün olduğunda elde edilen kaplamanın elektron mikroskobu resmi.....	32
Şekil 4.13.	: Çözelti sıcaklığı 90°C, ısıtıcı rezistans sıcaklığı 280°C ve sentez süresi 5 gün olduğunda elde edilen kaplamanın yandan görünüm elektron mikroskobu resmi.....	32

Doğrudan Isıtma Sentez Yönteminin Yüksek Silika İçeren Zeolitlerin Kaplamalarının Hazırlanmasında Kullanılması

ÖZET

Zeolit kaplamaları adsorpsiyon, kataliz, iyon değişimi gibi farklı alanlarda kullanılabilmektedirler.

Farklı sentez yöntemleri kullanıldığında farklı özelliklere sahip zeolit kaplamaları elde edilebilmektedir. Kullanılan yöntem, elde edilen zeolit tabaka kalınlığını ve homojenliğini etkilemektedir.

Geleneksel sentez yöntemleriyle elde edilen kaplamaların kaliteleri her zaman istenen seviyede olmayabilmektedir. Ayrıca, zeolitlerin kendi doğalarından kaynaklanan metastabil davranımları nedeniyle sentezin ilerleyen aşamalarında daha kararlı yapılara dönüşme eğilimleri söz konusu olmaktadır. Bu tür bir davranım özellikle yüksek miktarda alüminyum içeren sentezlerde kaplamanın kalınlaştırılmasını oldukça güçleştirmektedir. Bu sorun, tabaka kalınlığını belirleyen parametrelere ilave olarak, kontrol edilebilmesi mümkün olan başka bir parametrenin eklenmesiyle aşılabılır. Bu ilave edilen parametre, istenildiği ölçüde ayarlanabilecek “kaplama yüzeyi sıcaklığı”dır. Kaplanacak yüzey sıcaklığının çözelti sıcaklığından daha yüksek tutulduğu ve ayrı olarak ayarlanabildiği bu yöntem “doğrudan ısıtma yöntemi” olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntem, geleneksel yöntemlerle elde edilen kaplamalara kıyasla metal yüzeyler üzerinde elde edilen zeolit kaplamaların çok daha fazla kalınlaşmasını sağlamaktadır.

Doğrudan ısıtma yönteminde, reaksiyon çözeltisi düşük sıcaklıkta tutulurken, metal plaka doğrudan ısıtılmaktadır. Bu durumda, metastabil zeolitlerin faz dönüşümleri reaksiyon çözeltisinin miktarına bağlı olarak çok uzun bir süre için geciktirilebilmektedir.

Düşük Si/Al oranına sahip A, HS ve X gibi Si/Al zeolitler düşük sıcaklıklarda (<100°C) elde edilebilirken, yüksek Si/Al oranına sahip ZSM-5 ve Beta gibi zeolitlerin sentezlenmelerinde 100°C’den oldukça yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Bu nedenle bu sentezler için otoklav kullanımı gerekmektedir. Doğrudan ısıtma yöntemi bugüne kadar A, HS, ve P tipindeki düşük silika içeren zeolitler için uygulama alanı bulmuştur. Önceki çalışmaların ışığında aynı yöntemin bu kez

yüksek silikalı zeolitler (örneğin ZSM-5 ve silikalit-1) için uygulanabilirliğinin araştırılması bu çalışmanın konusunu teşkil etmektedir. Böylece bu tür zeolitlerin kaplamalarının geleneksel yöntemlerle hazırlanan kaplamalardan farklı özelliklerde elde edilmesi ve bunların sentezinde daha pratik (sentez çözeltisini 100°C'ın altında tutabilme ve daha kalın kaplamaları daha kısa sürede hazırlayabilme) bir yolun bulunması hedeflenmiştir.

Bu çalışmada, doğrudan ısıtma yöntemiyle ZSM-5 zeoliti kaplamalarının hazırlanabilmesi için sentez deneyleri gerçekleştirilmiştir. Daha önceki çalışmalarda kullanılanlara kıyasla daha yüksek metal plaka sıcaklıklarına ulaşabilecek ve buharlaşma sonucu çözelti kaybı yaşanmayacak bir reaksiyon sistemi kurulmuştur. Sentez çözeltisi ise nispeten daha düşük sıcaklıklarda (<100°C) tutulmuştur.

Sentez deneyleri berrak bir çözelti ve değişik sentez koşulları kullanılarak yürütülmüştür. Yapılan deneyler sonucunda, sürekli ve homojen ZSM-5 kaplamalarının doğrudan ısıtma yöntemi ile hazırlanabileceği gösterilmiştir. Ayrıca, kaplamaların kalınlığının ve kristal morfolojisinin sentez parametreleri değiştirilerek kontrol edilebileceği de anlaşılmıştır.

Utilizing the Substrate Heating Method in the Preparation of Coatings of High Silica Zeolites

SUMMARY

Zeolite coatings may be used in different applications related to adsorption, catalysis, ion-exchange, etc. The use of different synthesis procedures may lead to coatings of different characteristics. Variations may occur especially in the thickness and homogeneity of the zeolite coatings.

In many systems, conventional direct synthesis remains insufficient to produce zeolite coatings of desired quality. Zeolites are metastable in nature and tend to transform into more stable phases as time proceeds. This presents a serious difficulty, especially in aluminum containing systems, in obtaining relatively thick zeolite coatings. This problem may be overcome by using the substrate heating method, which allows a higher degree of control over the process of zeolite synthesis by adding one more parameter to the synthesis of zeolite coatings, that is the temperature of the substrate. By using this method, coatings thicker than those that can be obtained by using conventional methods may be prepared. In this direct synthesis method, the substrate is heated directly while the reaction mixture is kept at a lower temperature. By applying a temperature difference between the reaction mixture and substrate, the reaction in the bulk is suppressed while that on the substrate is promoted. In this manner, the phase transformations of metastable zeolites can be delayed for extremely long periods of time, depending on the volume of the reaction mixture.

Zeolites with lower Si/Al ratios, e.g., A, HS and X can be obtained at relatively lower temperatures ($<100^{\circ}\text{C}$) while those with higher Si/Al zeolites, e.g., ZSM-5 and Beta are generally prepared at temperatures quite higher than 100°C . Autoclaves should generally be utilized to synthesize the latter zeolites as well as their coatings.

Up to now, only the coatings of zeolites that can be obtained at relatively lower temperatures, e.g., A, HS and P type zeolites have been prepared by using the substrate heating method. Investigating the possibility of using this method in the synthesis of high silica zeolites may be beneficial for both making the preparation of the coatings of these zeolites more practical (by keeping the synthesis solution at temperatures lower than 100°C and obtaining thicker coatings in shorter time) and

for obtaining zeolite coatings having properties possibly different than those prepared by conventional synthesis methods.

In this study, synthesis experiments were performed to prepare zeolite ZSM-5 coatings by using the substrate heating method. A reaction system, suitable to be operated at metal substrate temperatures relatively higher than those used before and from which evaporation of the synthesis solution could be prevented, was constructed. The reaction mixture was kept at a relatively low temperature below 100°C.

Syntheses were carried out by using a clear solution under different synthesis conditions. As a result of the experiments performed, it was demonstrated that continuous and homogeneous ZSM-5 coatings could be prepared by using the substrate heating method. It was also shown that the thickness of the coatings as well as the crystal morphology could be manipulated by adjusting the synthesis parameters.

1. GİRİŞ

Zeolit kaplamaları ayırma proseslerinde membran olarak [1,2], basınç düşüşü ve kütle iletimi sınırlamalarının önem arz ettiği kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak [3,4], algılama gereken durumlarda sensör olarak [5], adsorpsiyon ısı pompalarında adsorban olarak kullanılabilmektedirler [6].

Farklı sentez yöntemleri uygulandığında farklı özelliklere sahip zeolit kaplamalarının elde edilmesi mümkün olmaktadır. Uygulanan yönteme bağlı olarak kaplama kalınlığı ve homojenliği değişmektedir. Membran ayırma tekniği uygulamalarında ince ve sürekli yapıda zeolit kaplamaları gerekirken ve zeolitin gözenek yapısına bağlı olarak yüzeydeki kristallerin yerleşim şekli büyük önem taşımaktadır. Adsorpsiyon ve kataliz gibi diğer uygulamalarda ise yüksek performans için daha kalın kaplamalar istenebilmekte hatta bu kaplamaların sürekli ve kusursuz yapıda olmaları da gerekmebilmektedir.

Zeolit kaplaması hazırlanması için uygulanan birçok sistemde, geleneksel yöntemlerle elde edilen kaplama kalitesi istenen seviyede olmamaktadır. İnce ve sürekli yapıda film elde etmek için, plakaların yüzey yükünün değiştirilmesi ile beraber yüzeyin küçük kolloidal kristaller içeren ince bir tabaka ile kaplanması ve bunu hidrotermal bir işlemin takip ettiği [7] yöntem kullanılabilir. Zeolitler metasabil doğaları nedeniyle sentezin ilerleyen aşamalarında daha kararlı yapılara dönüşüm eğilimi göstermektedirler. Bu durum özellikle yüksek miktarda alüminyum içeren sistemlerde kaplamanın kalınlaştırılmasını güçleştirmektedir. Bu sorun, sentezlemede tabaka kalınlığını belirleyen sentez çözeltisi bileşimi, çözelti sıcaklığı, gibi parametrelere ilave olarak, kontrol edilebilmesi mümkün olan “plaka sıcaklığı” gibi ek bir parametrenin ortaya konulduğu, doğrudan ısıtma yöntemi ile ortadan kaldırılabilir [8]. Doğrudan ısıtma yöntemi, geleneksel yöntemlerle elde edilenlere kıyasla metal yüzeyler üzerinde elde edilen zeolit kaplamalarının çok daha fazla kalınlaştırılmasını sağlamaktadır.

Doğrudan ısıtma yönteminde, reaksiyon çözeltisi düşük sıcaklıkta tutulurken, metal plaka doğrudan ısıtılmaktadır. Bu durumda metastabil zeolitlerin faz dönüşümleri reaksiyon çözeltisinin miktarına bağlı olarak çok uzun bir süre için geciktirilebilmektedir [8].

A, HS ve X gibi Si/Al oranı düşük olan zeolitler düşük sıcaklıklarda ($<100^{\circ}\text{C}$) elde edilebilirken, yüksek Si/Al oranına sahip ZSM-5 ve Beta gibi zeolitlerin eldesi için 100°C 'dan oldukça yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Bu nedenle bu tür zeolitlerin eldesi ve bu zeolitlerle hazırlanacak kaplamalar için otoklava gerek duyulmaktadır. ZSM-5 ve silikalit-1 türü MFI yapıdaki zeolitler kendilerine özgü özel yapıları nedeniyle kataliz ve ayırma proseslerinde çok önemli bir yere sahiptirler ve bu nedenle bu zeolitlerin kaplamalarının hazırlanması son derece popüler bir çalışma konusunu oluşturmaktadır [9-11] .

Doğrudan ısıtma yöntemi ile kaplama hazırlanması bugüne kadar yalnızca düşük silika içeren zeolitler (A, HS, ve P tipi zeolitler) için uygulanmıştır [8,12]. Bu yöntemin yüksek silikalı zeolitler (örneğin ZSM-5 ve silikalit-1) için uygulanabilirliğinin araştırılması, bu tür zeolitlerin kaplamalarının geleneksel yöntemlerle elde edilen kaplamalardan farklı özelliklerde elde edilmesi ve bunların sentezinde daha pratik bir yolun bulunmasını (sentez çözeltisinin 100°C 'ın altında tutulması) sağlayacaktır. Ayrıca bu yöntem istenen kaplamanın daha kısa sürede daha yüksek miktarda elde edilmesi imkanını sağlar. Katalizör olarak ve ayırma teknolojisindeki kullanım alanları nedeniyle nispeten yüksek silika içeriğine sahip olan MFI tipi zeolitlerin (ZSM-5 ve silikalit-1) kaplamalarının hazırlanması oldukça çekici bir çalışma konusu haline gelmiştir. Bu çalışmanın hedefi, doğrudan ısıtma yönteminin yüksek silika içeren zeolitlerin kaplamalarının hazırlanmasında kullanılabileceğinin gösterilmesidir.

2. ZEOLİTLER

1756 yılında İsveçli Mineralojist A.F.Cronstedt, stilbit minerali ısıtıldığında yüzeyden buhar çıkışı olduğunu gözlemlemiştir. Bu gözlem, bilim adamının yeni keşfettiği bu maddeye kaynak olan taş anlamına gelen “zeo” ve “lithos” kelimelerinden türeyen zeolit ismini vermesine sebep olmuştur. Endüstride oldukça fazla kullanım alanı bulan zeolitlerin bu kadar önemli olmalarını sağlayan özelliklerinden bazıları şunlardır :

- a) Belirli boyuttaki hidrokarbon moleküllerinin kristal içerisine girmesine izin veren ancak daha büyük boyuttaki moleküllerin girişine izin vermeyen tekdüze gözenek boyutlarına sahip mikro gözenek yapısı ve buna bağlı olarak moleküler elek özellikleri göstermeleri
- b) İyon değiştirici özelliklere sahip olmaları
- c) Asit özelliği gösterebilme

Birçok zeolit yapısı vardır. Doğal zeolitler, doğal zeolitlerin sentetik benzerleri ve tam olarak doğal kopyası bulunmayan sentetik zeolitler mevcuttur.

2.1 Zeolitlerin Yapıları

Bugün, zeolitlerin hidrate tektaluminosilikat oldukları bilinmektedir. Zeolitler her bir oksijen atomunun yan yana yer alan dörtyüzlüler tarafından paylaşılmış olduğu TO_4 (T= Si ve Al gibi tetrahedral atomlar) yapılarından oluşmaktadır. Bu nedenle kafes yapının O/T oranı her zaman 2’dir.

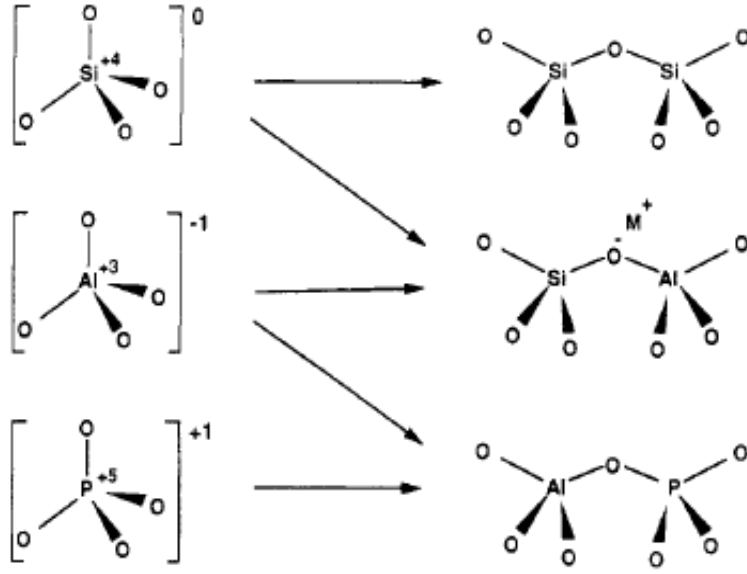
Silisyum atomu valans değeri nedeniyle her zaman komşu atomlar ile 4 bağ yapmaktadır. Kafes yapı içinde yer alan SiO_4 ünitesindeki bir oksijen atomu, 2 adet T atomu arasında köprü oluşturduğu ve yüklerini bunlarla paylaştığı için, SiO_4 ünitesinin genel yükü sıfırdır (Şekil 2.1.). Eğer alüminyum dörtyüzlü olarak 3 boyutlu uzayda 4 adet oksijen atomu ile çerçeve oluşturacak olursa, alüminyum (+3)

yük taşıdığı için, net yük (-1) olacaktır. Eğer kafeste alüminyum ve silisyum aluminosilikat oluşturacak şekilde bir araya gelirlerse, her alüminyum atomu (-1) yük taşır ve bu yükler, elektriksel olarak birer pozitif yük ile (M^+ , Şekil 2.1.) dengelenirler. Burada tipik katyonlar Na^+ ve K^+ gibi alkali metaller, Ca^{2+} ve Ba^{2+} gibi toprak alkali metaller ve H^+ protonudur.

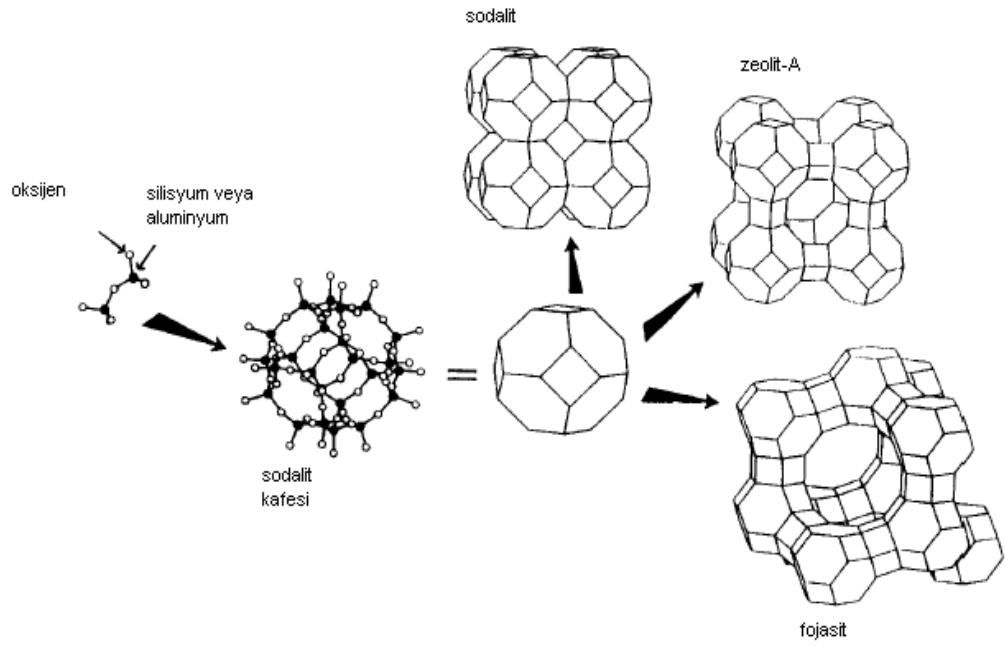
Tektoaluminosilikatlar normalde $Si/Al < 1$ oranına sahip değildirler. Al-O-Al şeklindeki bir yapının neden mümkün olmadığını inceleyen Loewenstein (1954), yan yana negatif yüklerin ($^-Al-O-Al^-O-Si-O-Si$), izole olan ($^-Al-O-Si-O-Al^-O-Si$)’den daha kararsız olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Şekil 2.2., sodalit kafesi gibi genel bir kafes sistemini göstermekte olup, burada silisyum, alüminyum ve oksijen atomlarının nasıl bir araya geldikleri görülmektedir. Şekil 2.2. ayrıca sodalit kafesi oluşturmak için zeolitlerin nasıl değişik şekilde bir araya geldiklerini de göstermektedir. Bir kafes yapısı topolojisi genel olarak kısa düz çizgiler kullanılarak oluşturulur. Her bir kısa çizgi oksijen atomları arasındaki köprüleri gösterirken kesişme noktaları ise T atomlarını gösterir. Oluşturulan halkaların eşit sayıda oksijen ve T atomları içerdiğine dikkat edilmelidir. Genelde bu halkaların içinde yer alan T atomları veya oksijen atomlarının sayısı ile halkalar isimlendirilir. Örneğin, sodalit kafesi, 4- ve 6- üyeli halkalardan oluşmaktadır. 6 halkalı bir kafesin açıklığı $3\text{\AA}$ ’dır ve dolayısıyla, ancak H_2O ve NH_3 gibi küçük moleküller sodalit kafesinin iç kısımlarına girebilirler. Bununla beraber, daha büyük halka yapıları zeolit-A ve fofasit meydana getirmektedirler.

Alüminyum ve silisyum içeren hidrate yapıdaki zeolitler dışında zeolitler gibi mikro gözenekli ve moleküler elek özelliği gösteren alüminyum fosfat malzemeler de vardır. Şekil 2.1.’de görülen dörtyüzlü yapısında $Al/P=1$ ise, nötral bir yapı elde edilir.



Şekil 2.1 : Zeolitlerde ve Alüminyum Fosfatlarda TO₂ Yapısı



Şekil 2.2 : Zeolit Kafes Yapılarının Şematik Gösterimi.

2.2. Zeolitlerin Adlandırılmaları (Nomenclature)

Zeolitler ile beraber alüminyum fosfat yapılı bu malzemeler topluca moleküler elekler olarak adlandırılmaktadırlar.

Moleküler elekler için sistematik bir adlandırma yöntemi yoktur. İlk sentezlenen malzemeler için Arap harfleri kullanılmış ve zeolit A, B, X, Y, L gibi isimler verilmiştir. Daha sonra yapılan çalışmalarda Yunan alfabesi de kullanılarak alfa, beta ve omega gibi adlandırmalar yapılmıştır. Doğal benzeri olan sentetik zeolitler için sentetik mordenit, çabazit, erionit gibi isimlendirmeler de kullanılmaktadır.

Yeni keşfedilen malzemelerin literatüre katılmasıyla beraber, isimlendirmelerde bir patlama yaşanmış ve 1979 yılında IUPAC tarafından o tarihten sonra verilecek isimlere bir sınırlandırma getirilmiştir. 1987 yılında 2. baskısı yayınlanan IZA Atlasıyla zeolitlerin kafes yapılarının topolojilerine bağlı olarak 3 harften oluşan bir kodlama sistemi belirlenmiştir. Bu kodlama sistemine göre örneğin Faujasite topolojisine sahip moleküler elekler olan zeolit X ve Y, FAU, mordenit topolojisine sahip olanlar için, MOR, ZSM-5 ve Silikalit için, MFI, AlPO₄-5 yapısı için ise AFI kodlaması uygulanmaya başlanmıştır [13].

2.3. Zeolitlerin Uygulamaları

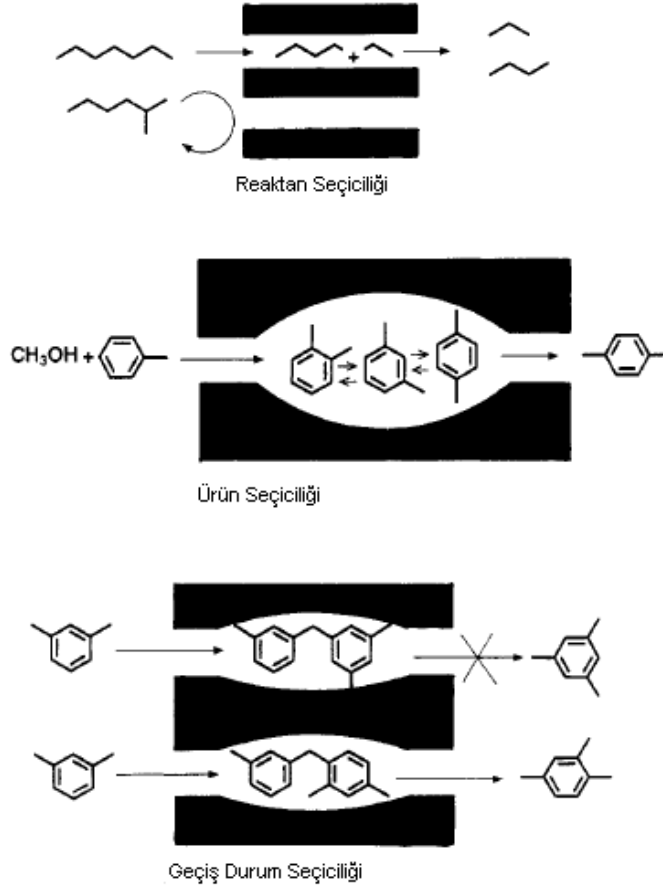
Zeolitlerin keşfi 1756'da olduğu halde endüstriyel olarak kullanımları 1950'lere rastlamaktadır.

Zeolitler, moleküler elek özelliği göstermeleri, kristal yapıları içinde boşluklar içermeleri ve hidrofilik olmaları nedeniyle adsorban olarak kullanım alanı bulmuşlardır. Düz zincirli ve dallanmış hidrokarbonların yalnızca düz zincirli olanlarının adsorblanabilmesi nedeniyle, düz zincirli hidrokarbonlar ile dallanmış hidrokarbonların birbirlerinden ayrılması gibi kütleli işlemlerde zeolitler kullanılabilmektedir [14].

Zeolitler deterjan sektöründe dolgu malzemesi olarak çok yüksek miktarlarda kullanılmaktadırlar. Şekil 2.1'den anlaşıldığı gibi, Si/Al oranı 1 olan zeolitlerin iyon değiştirme kapasitesi son derece yüksektir. zeolit A'nın Si/Al oranı 1 olup M⁺ olarak en fazla Na⁺ iyonuna rastlanmaktadır. Zeolite A deterjan dolgu malzemesi olarak kullanıldığında, sodyum iyonu suda bulunan ve sertlik veren Ca²⁺ gibi iyonlar ile yer değiştirir [14].

Zeolitlerin katalizör olarak kullanım sahası da oldukça geniştir. Eğer zeolitın yük dengesini sağlayan iyonu H^+ ise, bu durumda yapı asidiktir ve zeolit gözenekleri içinde yer alan H^+ iyonunun etkisi ile zeolit şekil seçicilik özelliği gösterir [14].

Zeolit kristallerinin iç yüzeylerinde meydana gelen reaksiyonlarda, reaksiyon ürünlerinin farklı boyutlarda olması durumunda ürün şekil seçiciliği ortaya çıkmaktadır (Şekil 2.3.)



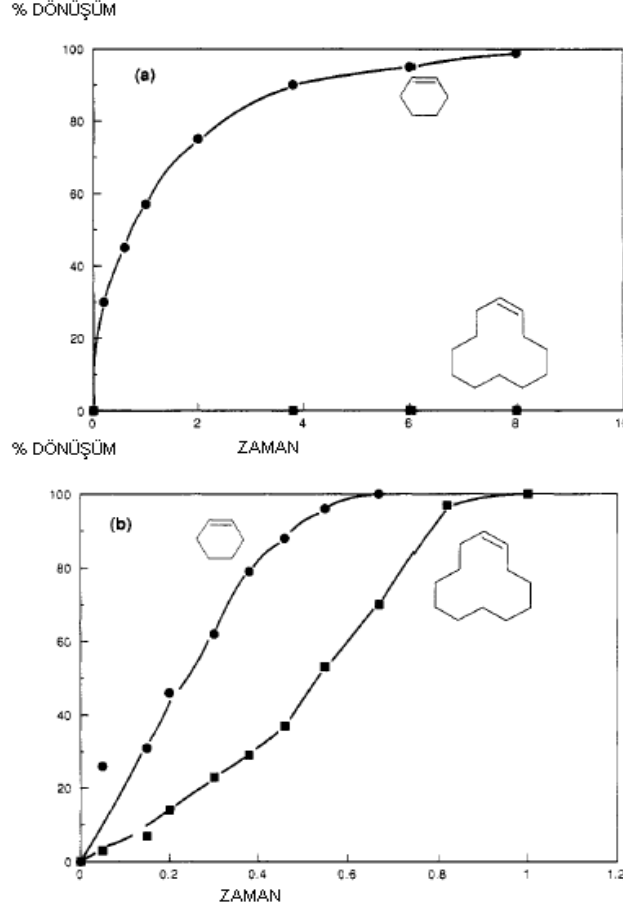
Şekil 2.3 : Zeolitlerin Şekil Seçiciliği

Örneğin ZSM-5 içindeki difüzyon sabiti p-ksilen için orto veya meta-ksilen için olan değerlerden 10^3 kat daha hızlıdır. Bu nedenle p-ksilen ZSM-5'ten seçici olarak difüzlenir (Şekil 2.3.)

Son dönemlerde bazik özellikte zeolitlerin elde edilmesi ile ilgili çalışmalar da yapılmıştır. Şekil seçici bazik katalizörler oldukça ilginç bir konu olup birçok grup bu konuda çalışmalara devam etmektedir [14].

Zeolitler küçük metal parçacıklar için taşıyıcı görevi de görürler. Örneğin Şekil-2.4. olefinlerin zeolit Y üzerine uygulanmış rodyum ile şekil seçici hidrojenasyonunu

göstermektedir. Sikloheksen ve siklododeken rodyum destekli karbon yüzeylerde hidrojene edilmektedir (Şekil 2.4.b) fakat siklododeken zeolit yüzeylerde absorblanmak için çok büyük olduğundan dolayı, rodyum yüklenmiş zeolit Y’de yalnızca sikloheksen hidrojene edilebilir (Şekil 2.4.a) [14].



Şekil 2.4 : Zeolit Y’de Adsorblanmış Rodyum Tarafından Şekil Seçici Katalitik Hidrojenasyon. a) Rodyum Adsorblanmış Zeolit Y b) Rodyum Adsorblanmış Karbon

Zeolitlerde oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları mümkündür. Son dönemlerde yapılan çalışmalar kobalt içeren moleküler eleklerde $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ redoks reaksiyonunu doğrulamıştır [14].

2.4 Zeolitlerin Sınıflandırılmaları

Zeolitlerin Si/Al oranlarına göre sınıflandırılmaları şu şekildedir :

A) “Düşük” Si/Al oranına sahip zeolitler (1-1.5)

Zeolit A, Zeolit X, v.b.

B) “Orta” Si/Al oranına sahip zeolitler (2-5)

a. Doğal Zeolitler :

Erionit, Çabazit, Klinoptilolit, Mordenit, v.b.

b. Sentetik Zeolitler

Y, L, Geniş Gözenekli Mordenit, Omega, v.b.

C) “Yüksek” Si/Al oranına sahip zeolitler (10-100)

a. termokimyasal modifikasyonla elde edilenler

Yüksek silisli Y, mordenit ve erionit, v.b.

b. Doğrudan sentezleme ,

ZSM-5, ZSM-12, v.b.

D) Si/Al oranı sonsuz olan zeolitler

Silikalit

Si/Al oranlarına göre, zeolitlerin termal stabilite, hidrofilik yada hidrofobik olma özellikleri, yüzey seçiciliği, asiditeleri, katyon konsantrasyonu ve halka yapıları farklılıklar göstermektedir.

Si/Al oranının 1’den ∞ değerine ulaşması ile birlikte zeolitlerde termal stabilite 700°C’tan ~1300°C’a yükselmekte, yüzey seçiciliği ise hidrofilik yapıdan hidrofobik yapıya doğru değişim göstermektedir. Si/Al oranı arttıkça, asidite artmakta, katyon konsantrasyonu azalmaktadır. Ayrıca, halka yapıları 4, 6 ve 8 yerine 5 olmaktadır. [14].

2.5 Yüksek Silika İçeren Zeolitler

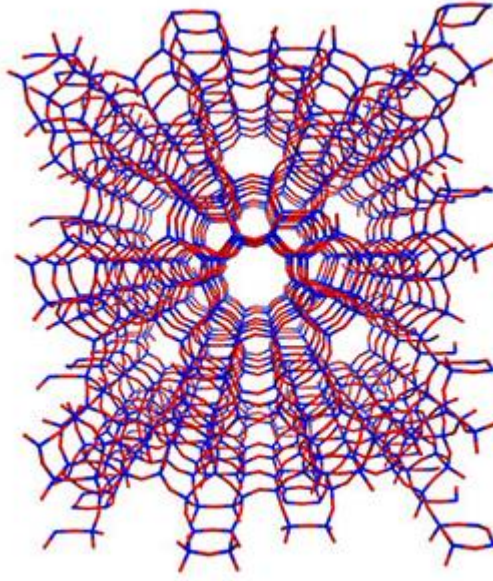
Si/Al oranı 10-100 olan yüksek silika içeren zeolitler hidrofilik zeolitlerin termokimyasal modifikasyonu veya doğrudan sentez ile elde edilebilirler. Bu malzemeler hidrofobik ve organofilik yapıya sahip olup, gözenek büyüklükleri 0.4-0.8 nm civarındır [14]. Doğrudan sentezleme ile elde edilen yüksek silikalı zeolitlere örnek olarak Beta, ZSM-5, -11, -12, -21, -34, NU-1 zeolitleri verilebilir. Moleküler

elektriklere tipik örnekler olarak silikalit-1, silikalit-2 verilebilir. Silikalit ve Şekil.12’de görülen ZSM-5 endüstriyel olarak sıkça kullanılmaktadırlar [14].

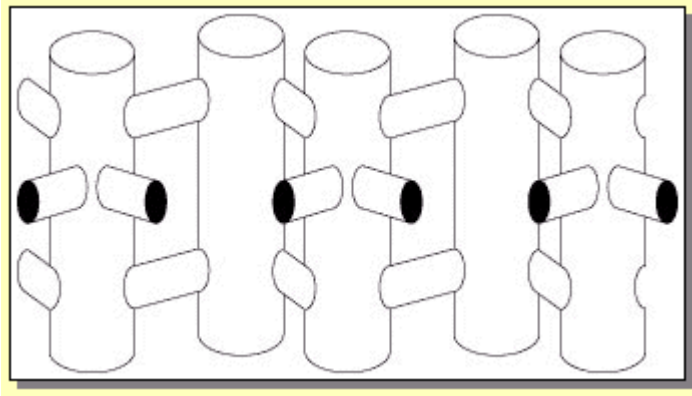
Düşük ve orta Si/Al oranına sahip zeolitler organik maddelerden suyu uzaklaştırmak amacıyla kullanılabilirken, hidrofobik yapıdaki yüksek Si/Al oranına sahip moleküler elekler sudan organik maddeleri uzaklaştırma amacıyla kullanılabilirler. Zeolitlerle kataliz endüstriyel olarak özellikle hidrokarbonların dönüşüm reaksiyonları ve aromatik hidrokarbonların alkillenmesi 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 zeolitin yapısı düz ve sinüzoidal kanallardan oluşmaktadır (Şekil 2.5 ve 2.6). 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 yüksek olmaktadır. ZSM-5’in reaksiyonlarında kataliz yeteneği bu asitlikten ileri gelmektedir. 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 diffüzlenebilecek şekle 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 dönüşüme sebep olan zeolit kanalları içindeki reaktif komponentlerin davranışlarıdır.



Şekil 2.5 : ZSM-5 Kanal Yapısı



Şekil 2.6 : ZSM-5 Gözenek Yapısı (MFI)

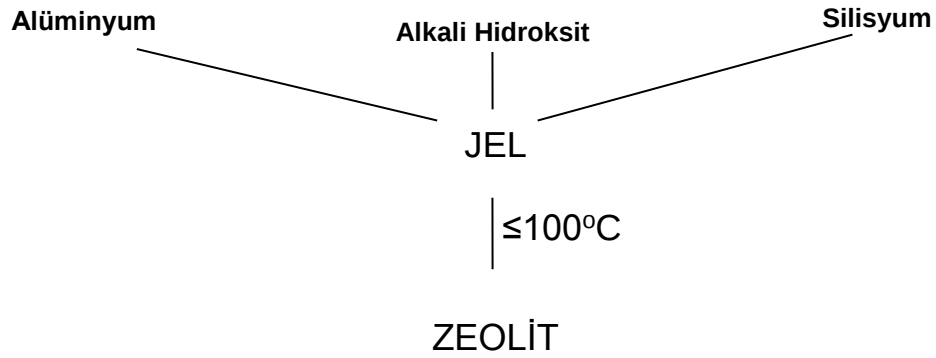
2.6. Zeolit Sentezleme

1940'lı yıllarda Milton tarafından bulunan ilk sentez yöntemi, alkali metal içeren alüminyum silikat çözeltisinin düşük sıcaklık ve basınçta hidrotermal kristalizasyonu şeklindeydi. Şekil 2.7'de görüldüğü gibi bu yöntemde alkali hidroksit ile alüminyum ve silisyumun aktif formları su ile bir araya getirilerek jel oluşturulup 100°C civarı sıcaklıkta zeolit elde edilmiştir.

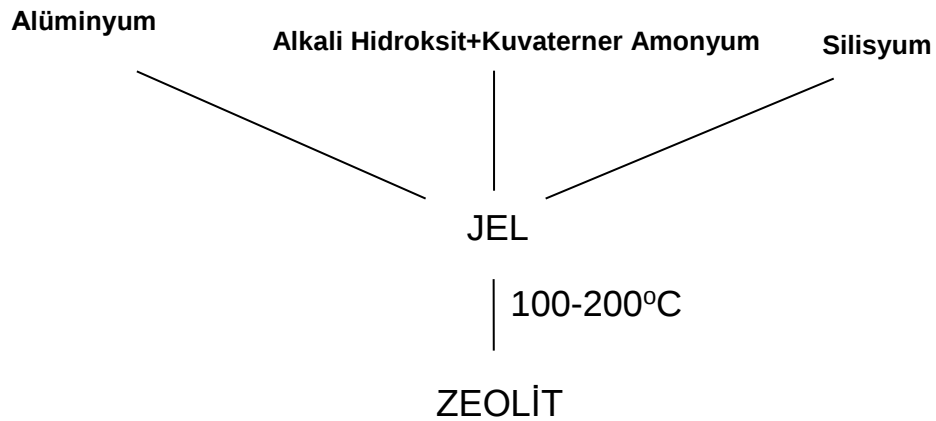
1960'lı yıllarda, Omega, N-A veya ZK-4 gibi “orta” Si/Al oranına sahip zeolitlerin eldesi için, Şekil 2.8'de gösterildiği gibi alkali alüminyum silikat çözeltilerine

kuvaterner amonyum katyonları ilave edilerek sentez gerçekleştirilmiş ve bu uygulama yüksek Si/Al oranına sahip moleküler eleklerin elde edilmesine önderlik etmiştir.

Yüksek silikalı zeolitlerin sentezi ile düşük silika içeren zeolitlerin sentezindeki en belirgin farklar, yüksek silikalı zeolitlerin eldesinde kuvaterner amonyum katyonu kullanımı ve bunların sentezinde sentez sıcaklığının 100°C'den yüksek olmasıdır.



Şekil 2.7 : Düşük Silika İçeren Sentez Çözeltisinden Zeolit Elde Edilmesi



Şekil 2.8 : Yüksek Silika İçeren Sentez Çözeltisinden Zeolit Elde Edilmesi

AlPO₄ tipindeki zeolitlerin sentezinde ise alüminyum ile beraber fosforik asit ve amin yada kuvaterner amonyum yönlendirici kullanılmakta ve elde edilen jel 100-200°C sıcaklıkta 4-8 saat kristalize edilmektedir [14].

Geleneksel yöntemle yüksek silikalı zeolit elde edilmesinde 200°C civarı sıcaklığa sahip bir fırın içerisine yerleştirilen otoklav kullanılmaktadır. Otoklav içerisinde sentez çözeltisi bulunmakta ve karışım fırın sıcaklığında hidrotermal şartlarda ve basınç altında reaksiyona girmektedir.

Zeolitler ayrıca yağ banyosuna daldırılmış bir tüp içerisinde atmosfer basıncı altında da ~100°C’de elde edilebilirler. Bu yöntemde tüpten buharlaşacak componentin bir geri soğutucu ile tekrar çözeltiye geri kazandırılması söz konusudur. Bu yöntemin avantajı otoklavda uygulanması mümkün olmayan, sentez esnasında sentez çözeltisinden örnek alınması imkanındır. Ancak bu yöntemin dezavantajı ise yüksek sıcaklıklara çıkılmasındaki sınırlamalardır.

Birçok durumda zeolit eldesi için gereken componentlerin karıştırılmaları ile homojen olmayan ve belli bir kıvama sahip kristallenmiş bir jel karışımı elde edilir. Bununla beraber zeolitlerin berrak çözeltilerden eldesi de mümkündür. Zeolit sentezinde, pH, yaşlandırma (aging), sıcaklık, yönlendirici ve çözeltinin başlangıç bileşimi nihai ürün için belirleyici faktörlerdir. Yönlendirici nihai zeolit yapısını etkileyen bir bileşendir ve buna örnek olarak Tetra Propil Amonyum İyonu (TPA⁺) verilebilir. Bu yönlendirici TPAOH olarak çözeltiye katılabilir ve OH⁻ iyonu çözeltide gerekli alkaliniteyi sağlar. Zeolit oluşumu esnasında zeolit yapısı içinde hapsolan yönlendiricinin 550°C civarı sıcaklıkta kalsinasyonla uzaklaştırılması mümkündür.

2.7. Zeolit Kaplamaları

Farklı yüzeyler üzerine zeolit kaplama yapılması ile ilgili olarak literatürde oldukça fazla miktarda çalışma mevcuttur. Kaplamalar bazen tek aşamalı bazen birden fazla sentez aşaması içeren yöntemlerle bazen kalın bazen de tek kristal kalınlığında üretilirler ve kaplama yapılacak yüzeyler; metal, polimer veya seramik malzemeler olabilmektedir [8].

Zeolit kaplamalarla ilgili olarak birkaç farklı yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler aşağıda özetlenmektedir.

2.7.1. Çamur (slurry) ile kaplama yöntemi

Bu yöntemde zeolit kristalleri ve öncüleri içeren çözelti bağlayıcı yardımı ile kaplama yapılacak yüzeyle sıvanır. Kristallerin yüzeyle bağ oluşturması için kaplama daha sonra kalsinasyona tabi tutulur. Bu yöntem, bağlayıcı malzemelerin varlığı nedeniyle sürekli bir kristalin kaplama elde edilememesi dezavantajına sahiptir.

2.7.2. Kuru jel dönüşüm yöntemi

Alüminyum silikat öncüleri, su ve yönlendirici içeren jel, kaplama yapılacak yüzey ile temas ettirilir. Daha sonra, plaka üzerindeki jel kurutulur ve bunun ardından su buharı atmosferinde jelin kristalizasyonu gerçekleştirilir. Bu yöntem ile, yoğun kaplamalar elde edilebilir.

2.7.3. Geleneksel kaplama yöntemi

Bu yöntemde, kaplama yapılacak yüzey berrak bir çözeltiye ya da bazı durumlarda sentez jeline daldırılır. Uygun sentez şartları kullanıldığında, zeolit kristalleri çözelti içinde ve kaplanacak yüzey üzerinde oluşur. Çekirdeklenme ve kristal büyümesiyle beraber süreç yüzeyin kaplanması ile tamamlanır. Bu yöntem, yoğun ve homojen kaplamaların elde edilmesi için kullanılabilir.

2.7.4. Aşı kristalleri ile kaplama yöntemi

Bu yöntemde, aşılama yoluyla destek yüzeyinde bir kristal tabakası oluşturulur. Aşılama işleminden önce, destek yüzeyi kolloidal aşı kristallerinin adsorplanmasını kolaylaştırmak için modifiye edilir. Bunun için ise, yüzey bir polimer tabakası ile kaplanır. Daha sonra, polimer kaplı destek malzemesi, aşı kristalleri içeren bir çözelti içinde kısa bir süre bekletilir. Elektrostatik kuvvetler yarımı ile aşılanan yüzey, daha sonra farklı bir sentez çözeltisi içine daldırılır ve aşı kristalleri büyüyerek yüzey üzerinde ince ve sürekli bir film oluştururlar. Bu yöntem, temelde sürekli ve son derece ince kaplama yapılması için geliştirilmiştir [7].

2.7.5. Doğrudan ısıtma yöntemi

Bu yöntemde, zeolit kaplamaları hazırlanmasında kullanılacak çözeltideki reaksiyon geciktirilerek, reaksiyon metal plaka yüzeyinde oluşacak şekilde yönlendirilir. Bu amaçla plaka sıcaklığı çözelti sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıkta tutulmaktadır [8].

Tek adımlı bir sentez yöntemi olan doğrudan ısıtma yöntemi ile geleneksel yöntemlerle elde edilmesi bazı zeolitler için çok zor olabilen kalın zeolit kaplamaları kolayca hazırlanabilmektedir. Bu yöntemde ayrıca zeolit A örneğinde görüldüğü gibi ağaçsı yapıda kaplamalar elde edilebildiği için, hem tabakadaki kütle iletimi sorunlarını gidermek [15], hem de kaplamaların stabilitesini arttırmak mümkün olmaktadır [16].

2.8 Zeolit Kaplamaları ile İlgili Literatür Araştırması

Son yıllarda zeolit membran ve kaplamaları hazırlanması alanında oldukça fazla gelişme yaşanmıştır. Kaplama yapılan sürekli yüzeylerde elde edilen kaplama kalınlığının oldukça inceltilebilmiş olması, sürekli film elde edilmesinde farklı yöntemler bulunması, içi boş karbon fiber malzeler gibi çok çeşitli malzemelerde kaplamalar yapılmış olması ve kaplamaların elde edilmesinde çekirdeklenme, kristalizasyon ve geçirgenlik konularında yapılan teorik çalışmalar, bu gelişmelerin bazılarıdır. Yapılan çalışmaların bazıları şunlardır :

Alüminyum yüzeylerde ZSM-5 kaplamak için Yan, Davis ve Gavalas tarafından yapılan ve 1995 yılında yayınlanan çalışmada, 75°C sıcaklık ve geleneksel yöntem kullanılmıştır [17].

Kaplamadaki delik (pinholes) ve çatlakların engellenmesi için Matsukata ve ekibi tarafından yapılan ve 1994 yılında yayınlanan çalışmada, çözelti yerine kuru jel (dry gel) kullanarak, öncü fazın yoğunluğu kontrol altına alınmıştır. Kaplanacak alüminyum plaka jele batırılmış, kurutma sonrası örnek yönlendirici buharına (örneğin, trietilamin ve etilendiamin gibi) maruz bırakılmıştır [18].

Matsuda ve ekibi tarafından yapılan ve 1994 yılında yayınlanan çalışmada küçük bir alüminyum tüpte ZSM-5 kristalleri büyütülmesi gerçekleştirilmiştir. Tüpün iç kısmı inorganik bir yapışkan malzemeye sıvanmış ve böylece izole edilmiştir. Tüp daha sonra dik olarak, sodyum klorür, sodyum silikat, alüminyum sülfat, sülfürik asit ve

TPAOBr karışımından oluşan çözeltiye batırılarak 200°C sıcaklıkta çözelti karıştırılarak ZSM-5 kaplaması yapılmıştır [19].

Sürekli yapıdaki silikalit-1 eldesi için, Noble ve ekibi tarafından yapılan ve 1995 yılında yayınlanan çalışmada küçük bir alüminyum tüpün iç kısmı kaplanmıştır. Bunun için tüpün içi çözelti ile doldurulmuş ve sonra tüpün her iki ucu sızdırmaz bir malzeme ile kapatılarak sentez, 180°C sıcaklıkta ve 12 saat sürede gerçekleştirilmiştir [20].

Kapteijn ve ekibi tarafından yapılan ve 1995 yılında yayınlanan çalışmada, paslanmaz destekler üzerine 40 µm kalınlıkta silikalit-1 kaplaması gerçekleştirilmiştir [21].

Jansen ve ekibi tarafından, ince silikalit-1 kaplamalar için çekirdeklenme ve film oluşumunu izah eden teorik bir çalışma yapılmış ve bu çalışma 1994 yılında yayınlanmıştır [22].

Kölsh ve ekibi tarafından yapılan ve 1994 yılında yapılan çalışmada, metal yüzey üzerinde silikalit-1 kristalleri büyütülerek membran elde edilmiştir [23].

Sano ve ekibi tarafından yapılan ve 1994 yılında yayınlanan çalışmada otoklav içine yerleştirilen paslanmaz ve alüminyum yüzeyler üzerinde silikalit-1 kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir [24].

Silikalit-1 için bir membran modeli çalışması Shah ve Liou tarafından gerçekleştirilmiş ve 1994 yılında yayınlanmıştır [25].

Olov Öhrman, Jonas Hedlund ve ekibi quartz ve alüminyum yüzeyler üzerinde ZSM-5 filmi oluşturmuşlardır. [10].

Ayşe Erdem Şenatalar, Melkon Tatlıer, Mustafa Ürgen ve Taylan Çetin tarafından berrak alüminosilikat çözeltiden paslanmaz plakalar ile kuartz yüzeylerde zeolit 4A kaplama için doğrudan ısıtma metodu kullanmış ve bu sentezle elde edilen kaplama geleneksel yöntem ile elde edilen kaplama arasındaki fark incelenmiştir [8,26].

2.9. Zeolit Kaplamaları Hazırlanırken Karşılaşılan Sorunlar

Geleneksel yöntemlerle zeolit kaplaması hazırlanırken karşılaşılan sorunlar özellikle zeolitlerin metastabil özellik göstermelerinden kaynaklanmaktadır. Zeolitlerin birçoğu sentez koşullarında kararsızdır ve kaplama için kullanılacak sentez çözeltisinden farklı zeolitlere dönüşüm söz konusu olabilmektedir. Reaksiyon çözeltisinden elde edilecek zeolit tiplerini çözelti başlangıç konsantrasyonları,

sıcaklık ve zaman gibi parametreler etkilemektedir. Sentezlemede genellikle istenmeyen zeolit fazlarının daha kararlı yapılara dönüşümü, daha büyük çekirdek kristallerin oluşumunu engellemektedir ve yapılan sentezlerde sentez sürenin uzun olması nedeniyle istenmeyen kristallerle saflığı bozulmuş ürün elde edilmektedir [8].

Benzer şekilde destek malzemesi yüzeyinde doğrudan sentezleme ile elde edilen zeolitin kalınlık, miktar, saflık ve sürekliliği zeolitin metastabil özelliği nedeniyle istenen kalitede olmamaktadır. bir metastabil zeolitin daha kararlı bir yapıya dönüşmeye başladığı zaman, çözelti sıcaklığı zeolitin özellikleri ve ortamın kimyasal koşullarına bağlıdır. Örneğin, zeolit A, zeolit P veya hidroksisodalit'e, fojasit; zeolit P, hidroksisodalit veya filipsit'e ve ZSM-5, kuartz, mordenit ve kristobalit'e dönüşmektedir.

Geleneksel olarak kullanılan tek adımda doğrudan sentezleme yöntemindeki diğer bir zorluk ise, plaka yüzeyinde kaplama yapılması esnasında çözelti içinde oluşan kristallenmeler ve çökelmelerdir. Oluşan bu kristaller genellikle plaka yüzeyine taşınmakta burada istenmeyen çökeltiler oluşturmakta ve yüzeyde tutunabilmektedirler.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Deney için Uygulanan Yöntem

Doğrudan ısıtma yöntemi, sentez çözeltisinde kristal oluşumunu geciktirerek, asıl oluşumun plaka yüzeyinde meydana gelmesini sağlama prensibine dayanmaktadır [8]. Bu yöntemde üzerine kaplama yapılacak plaka yağ banyosunda sabit sıcaklıkta tutulan çözeltiden daha yüksek bir sıcaklığa ısıtılmaktadır.

Bu yöntem ilk olarak düşük silikalı zeolit kaplamaların hazırlanması için uygulanmıştır. Yöntemin yüksek silika içeren zeolitlerin kaplamalarının hazırlanmasında kullanılabilmesi için daha yüksek metal sıcaklıkları gereklidir. Yüksek sıcaklıklara çıkılması beraberinde bazı teknik zorlukları da getirmektedir. Geleneksel sentezde, 100°C üzerindeki çözelti sıcaklıklarında otoklav kullanımı teknik bir zorunluluk halini almaktadır. Doğrudan ısıtma yönteminde ise çözelti sıcaklığı 100°C'ın altında tutulabileceğinden, otoklav gibi yüksek basınca dayanıklı malzemelerin kullanılması gerekmeyecektir. Ancak metal plaka etrafında lokal bir bölgenin nispeten yüksek sıcaklığa (>100°C) çıkacağı düşünülmelidir. Bu durumda yine suyun buharlaşması söz konusu olacağından, sentez kabından kayıp olmaması için bazı önlemler alınması gerekmektedir. Bunlar dikkate alınarak daha önce kullanılmış olan düzenek üzerinde bazı değişiklikler yapılmıştır [8].

Buna göre reaktör (sentezin gerçekleştirildiği kap) sızdırmaz hale getirilmiştir. Reaktör, paslanmaz malzemeden ve flanşlı imal edilmiş 100 cc hacminde bir alt kısım, yine paslanmaz ve flanşlı bir kapak ve bir teflon contadan oluşmuştur. Kapak üzerinde, iç kısmın tam merkezinde, kapak kapatıldığında kapta bulunan çözeltiye 10 mm civarı batacak şekilde tasarlanmış alt kısmı kapalı bir paslanmaz tüp takılıdır. Bu tüp içerisine tüp boyunca sıkı biçimde geçen 100W gücünde bir rezistans takılıdır. Kaplama yapılacak metali ısıtmak amacıyla kullanılacak bu tüpün çözeltiye batan kısmı üzerine 10mm kadar dış açılmış, bir tarafı metal sac ile kapatılmış ve üzerine 10 mm çapında delik açılmış bir somun bu dişli kısma takılıp çıkarılabilecek şekilde imal ettirilmiştir. Kaplama yapılacak paslanmaz küçük plakalar (10*10*0,5 mm) bu somunun içine yerleştirilerek, somun tüpe takılmakta ve bu yolla kaplanacak plaka

tüpün alt kapalı yüzeyine tamamen temas etmektedir. Böylece rezistans ısısı tüp alt yüzeyinden kaplama yapılacak küçük plakaya transfer edilmektedir. Rezistans bir teflon tabakası ile kaplanarak ısı iletiminin plakanın takıldığı alt kısma doğru olması teşvik edilmiştir. Sistemin plakanın takılı olduğu bölge dışındaki metal kısımlarının sıcaklığının çözelti sıcaklığının üzerine fazlaca çıkmadığı tespit edilmiştir. Bu düzenlemede, rezistans sıcaklığı bir ısı çifti ile ölçülmüştür. Sentezleme kabı içinde yer alan çözeltinin istenen sıcaklıkta tutulması kabın yağ banyosu içinde tutulması ile sağlanmıştır. Ayrıca yapılan ölçümler sonucunda, çözelti sıcaklığı 90°C ve rezistans sıcaklığı 240-280°C iken metal plaka sıcaklığının 120-135°C arasında değiştiği tespit edilmiştir. Kaplama kalınlığı ve reaksiyon süresine bağlı olarak, plaka sıcaklığının değişebileceği de göz önüne alınmalıdır.

Yöntem, yüksek silikalı berrak çözeltilerden paslanmaz çelik plakalar üzerinde kaplama hazırlamak için uygulanmıştır. Çözelti içindeki reaksiyonun geciktirilmesiyle beraber çözelti sentezleme boyunca berrak kalmış ve çözelti içinde kristalizasyon gözlemlenmemiştir.

3.2. Kaplama Yapılacak Plakaların Hazırlanması

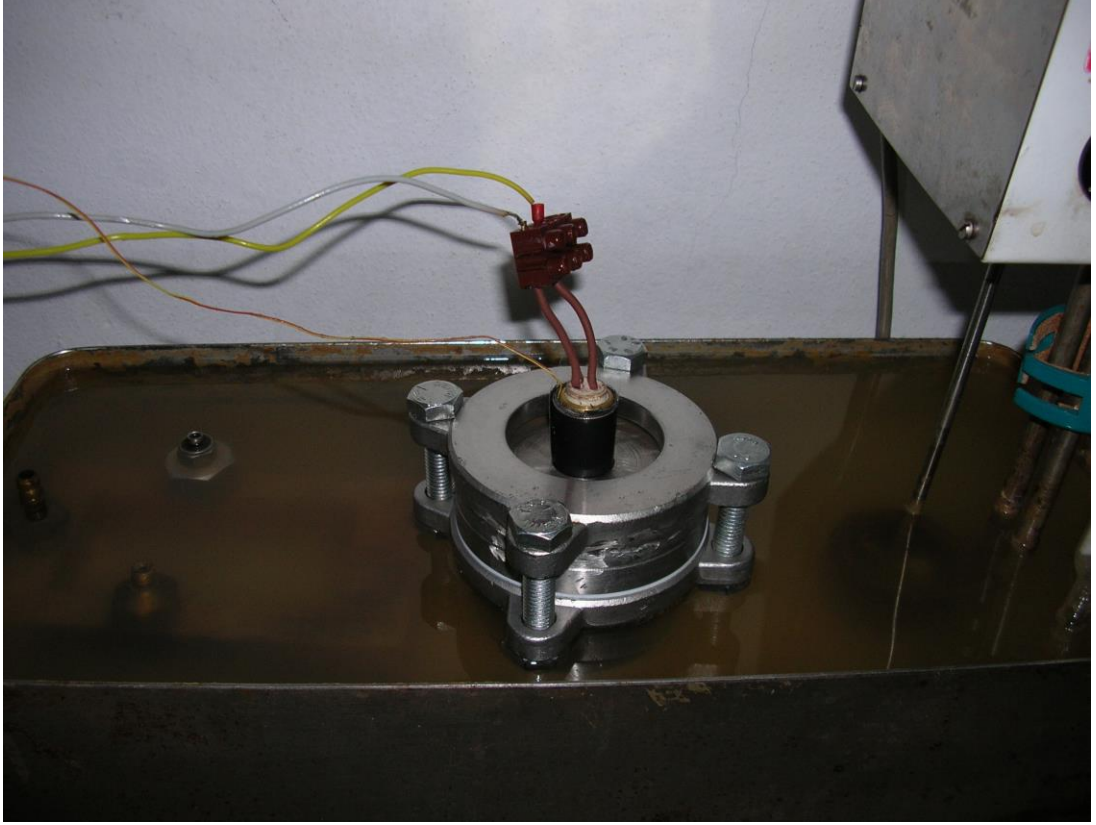
Sentezleme öncesi kaplama yapılacak metal plakalar (AISI 316 paslanmaz) belli bir prosedür ile temizlenmiştir [22]. Bu prosedüre göre, plakalar 30 dakika boyunca toluen içerisinde kaynatılmış, ardından 60°C'ta hacimce 1 kısım H₂O₂ (%30), 1 kısım NH₄OH (%25) ve 5 kısım H₂O karışımı içerisinde 30 dakika bekletilmiş ve bu aşamanın ardından plakalar deiyonize su ile yıkanmışlardır.

3. 3. Deney için Kullanılan Malzemeler

Sentezleme 400Na₂O : Al₂O₃ : 1200SiO₂ : 250TPAOH : 114200H₂O bileşimine sahip [17] çözelti ile gerçekleştirilmiştir. Çözelti hazırlanmasında füm silika (aerosil, Degussa), granüler sodyum aluminat (Riedel-de Haen), susuz NaOH pelletleri (Carlo Erba), TPAOH (%20 Fluka) ve deiyonize su kullanılmıştır. Sentez için kullanılan reaktör 150 ml hacminde olup reaksiyon karışımı ile doldurularak sentezler gerçekleştirilmiştir. Sentez sonrası reaktör soğuk su ile soğutulularak hemen açılmış ve kaplama yapılmış plaka deiyonize su ile yıkanmıştır. Sentezin gerçekleştirildiği düzenek Şekil 3.1'de kullanılan reaktör ise yakın plan olarak Şekil 3.2 ve 3.3'te görülmektedir.



Şekil 3.1 : Doğrudan Isıtma Yöntemi ile Kaplama Hazırlama Düzeneği



Şekil 3.2 : Sentez Reaktörü



Şekil 3.3 : Sentez Reaktörü Parçaları

3.4 Deneyin Yapılışı

Yapılan deneylerde çözelti sıcaklığı, plaka sıcaklığı ve sentez süresi değiştirilen üç parametredir. Sentezin tercihli olarak plaka yüzeyinde gerçekleşmesi istendiği için çözelti sıcaklığı plaka sıcaklığından düşük tutulmuştur. Yapılan çalışmalarda ısıtıcı rezistans sıcaklığı 200-280°C, çözelti sıcaklığı 70-90°C, sentez süresi ise 1-8 gün arasında değiştirilmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi üzerinde kaplama hazırlanan plakaların sıcaklığı rezistans sıcaklığından daha düşük olmaktadır.

3.5. Kaplamaların Karakterizasyonu

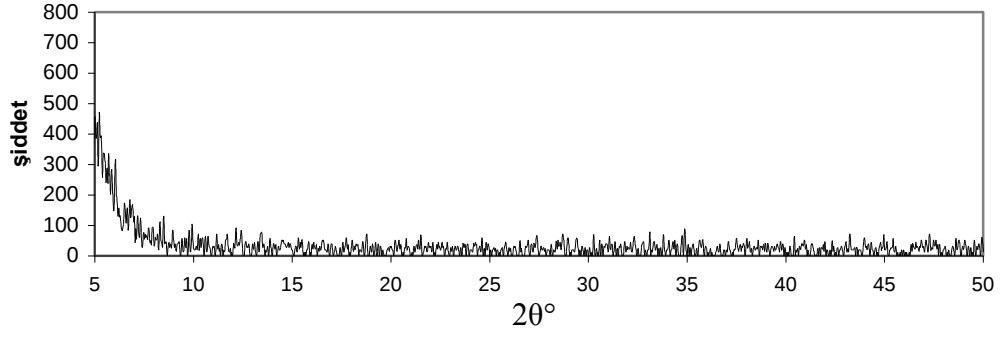
X-ışını kırınımı analizleri (XRD) (Pananalytical, X'pert Pro) ile elde edilen ürünün kristalin olup olmadığı ve hangi faza ait olduğu tesbit edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) (JEOL 5410) analizleri kullanılarak ise kaplamaların kalitesi ve kristal morfolojisi incelenmiştir.

4. SONUÇLAR

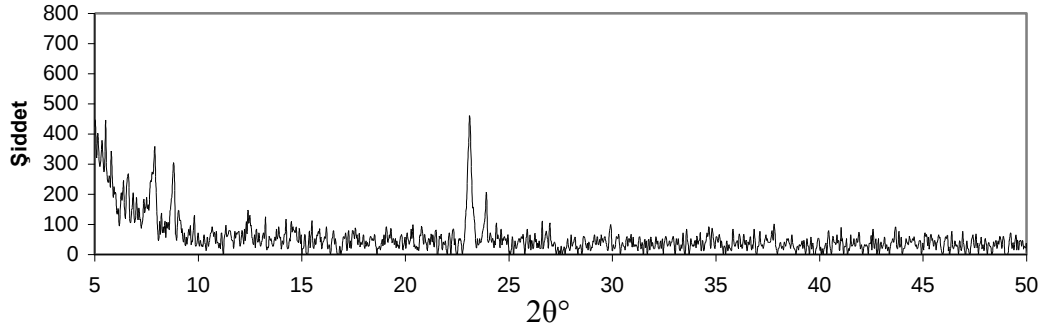
Doğrudan ısıtma yöntemi ile ZSM-5 kaplama yapılması için yürütülen sentezler değişik koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Plakayı kaplamak için kullanılan yağ banyosu sıcaklığı suyun kaynama sıcaklığı olan 100°C değerinden düşük tutulmuştur. Sentez reaksiyonları sonrası sentez çözeltisinin berrak olduğu görülmüş, bu sonuç sentez çözeltisindeki reaksiyonun çok uzun bir süre için geciktirilebileceği yönünde yorumlanmıştır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar neticesinde doğrudan ısıtma yöntemi ile ZSM-5 zeolit kaplamalarının elde edilebileceği kanıtlanmıştır. Bu zeolitin sentezinin 100°C sıcaklık değerinin altında kabul edilebilir bir süre içerisinde gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir. Yağ banyosu sıcaklığının 90°C ve ısıtıcı sıcaklığının 240°C olduğu şartlarda elde edilen kaplamaların X-ışını difraktogramları sırasıyla Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te verilmiştir. XRD analizlerinden, bu ısıtıcı ve çözelti sıcaklıklarında ZSM-5 elde edilebileceği görülmüştür. Kaplamanın zamanla değişimi difraktogramlardan anlaşılmaktadır. 3 gün süreli sentez sonucu elde edilen örnek her hangi bir kristale ait desen vermemiştir. Benzer şartlarda 5 ve 8 gün süreli sentezler sonucunda elde edilen kaplamaların karakteristik ZSM-5 desenleri verdiği görülmüştür. 8 gün sonunda daha kalın olarak hazırlanabilen kaplamanın X-ışını deseninin şiddeti daha yüksek olmuştur.

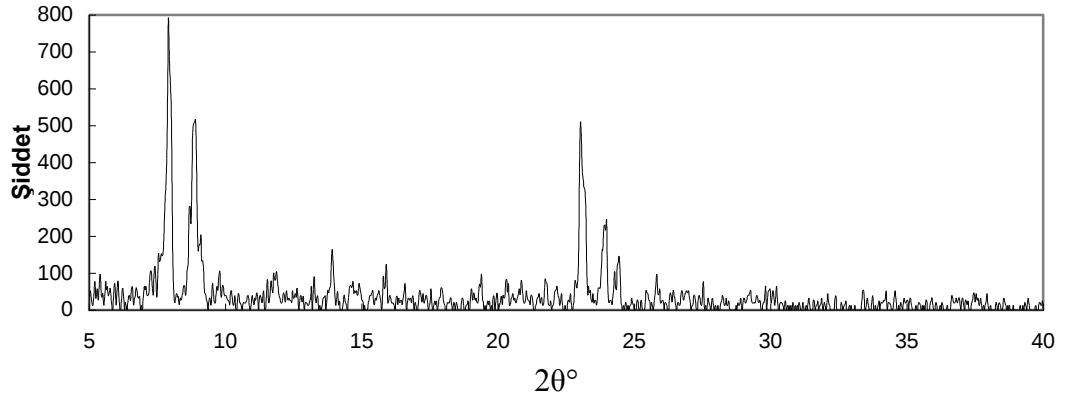
Isıtıcı rezistans sıcaklığının 280°C ve yağ banyosu sıcaklığının 90°C olduğu şartlarda 3 ve 5 gün süreli sentezlere ait X-ışını difraktogramları sırasıyla Şekil 4.4 ve 4.5'te verilmiştir. 280°C sıcaklıkta ZSM-5 kaplamasının gelişimi daha kısa sürede başlamıştır. Difraktogramlardan görüleceği gibi, 3 günlük sentez süresinden sonra kristal ZSM-5 kaplaması hazırlanabilmiştir. 5 gün süreli sentezde ise elde edilen kaplamanın daha fazla kalınlaşması sağlanmıştır.



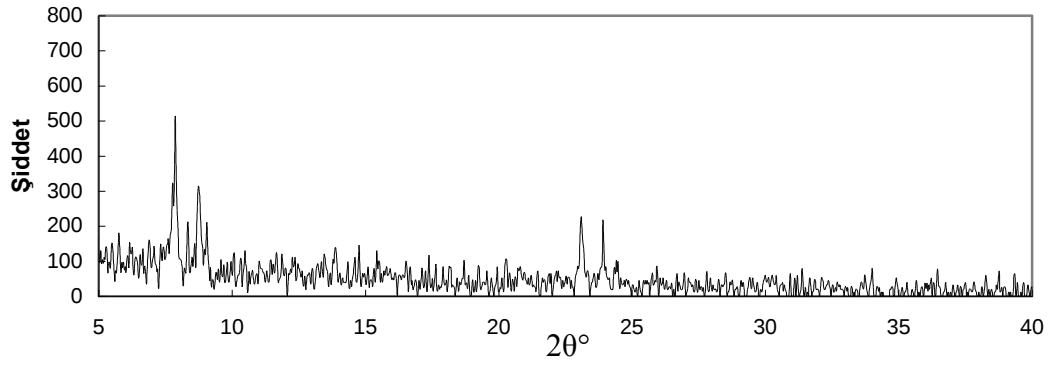
Şekil 4.1 : Çözelti Sıcaklığı 90°C, Isıtıcı Rezistans Sıcaklığı 240°C ve Sentez Süresi 3 Gün Olduğunda Elde Edilen Kaplamanın X-Işını Difraktogramı



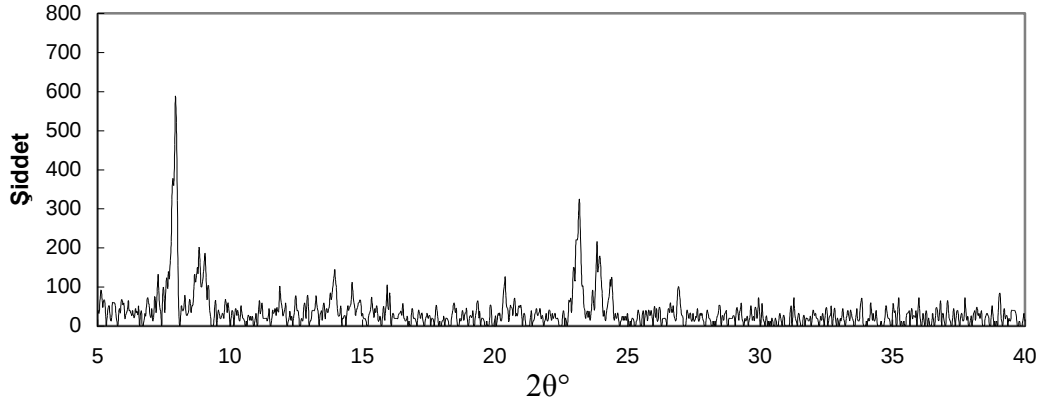
Şekil 4.2 : Çözelti Sıcaklığı 90°C, Isıtıcı Rezistans Sıcaklığı 240°C ve Sentez Süresi 5 Gün Olduğunda Elde Edilen Kaplamanın X-Işını Difraktogramı



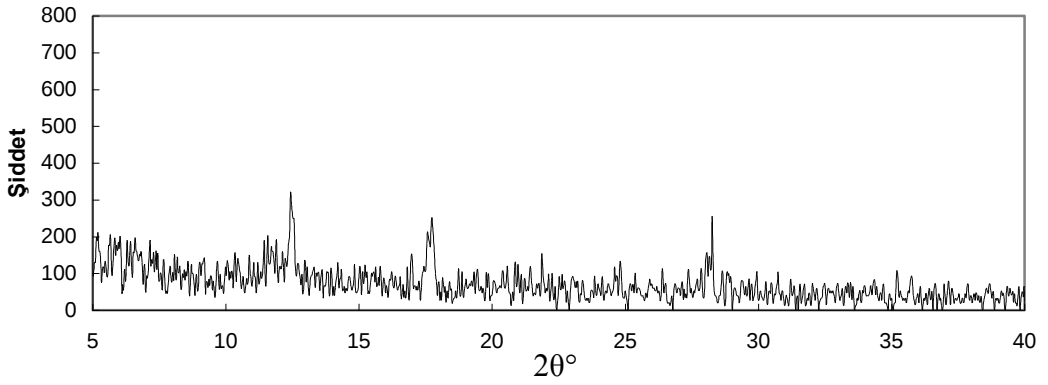
Şekil 4.3 : Çözelti Sıcaklığı 90°C, Isıtıcı Rezistans Sıcaklığı 240°C ve Sentez Süresi 8 Gün Olduğunda Elde Edilen Kaplamanın X-Işını Difraktogramı



Şekil 4.4 : Çözelti Sıcaklığı 90°C, Isıtıcı Rezistans Sıcaklığı 280°C ve Sentez Süresi 3 Gün Olduğunda Elde Edilen Kaplamanın X-Işını Difraktogramı



Şekil 4.5 : Çözelti Sıcaklığı 90°C, Isıtıcı Rezistans Sıcaklığı 280°C ve Sentez Süresi 5 Gün Olduğunda Elde Edilen Kaplamanın X-Işını Difraktogramı



Şekil 4.6 : Çözelti Sıcaklığı 70°C, Isıtıcı Rezistans Sıcaklığı 280°C ve Sentez Süresi 3 Gün Olduğunda Elde Edilen Kaplamanın X-Işını Difraktogramı

Isıtıcı rezistans sıcaklığının 280°C ve yağ banyosu sıcaklığının 70°C olduğu senteze ait X-ışını difraktogramı Şekil 4.6’da verilmiştir. Yağ banyosunun bu daha düşük sıcaklığında ZSM-5 elde edilmesi mümkün olmamış, elde edilen kaplamanın kristalin ancak zeolit P olduğu görülmüştür. Bu sonuç, reaksiyon karışımının organik yönlendirici (template) içermesi ve reaksiyon karışımı içindeki alüminyum miktarının düşük olması nedeniyle oldukça ilginç ve izah edilmesi güç bulunmuştur. Elde edilen zeolit P, bu zeolitin bilinen Si/Al oranından farklı olarak yüksek silikalı bir türü olabilir. Bu çalışma sonuçları nispeten düşük çözelti sıcaklıklarında ZSM-5 kaplaması elde edilmesinin bazı durumlarda zor olabileceğini göstermiştir.

Farklı sentez koşullarında elde edilen kaplamaların ağırlığı ve kalınlığı Tablo 4.1’de verilmiştir.

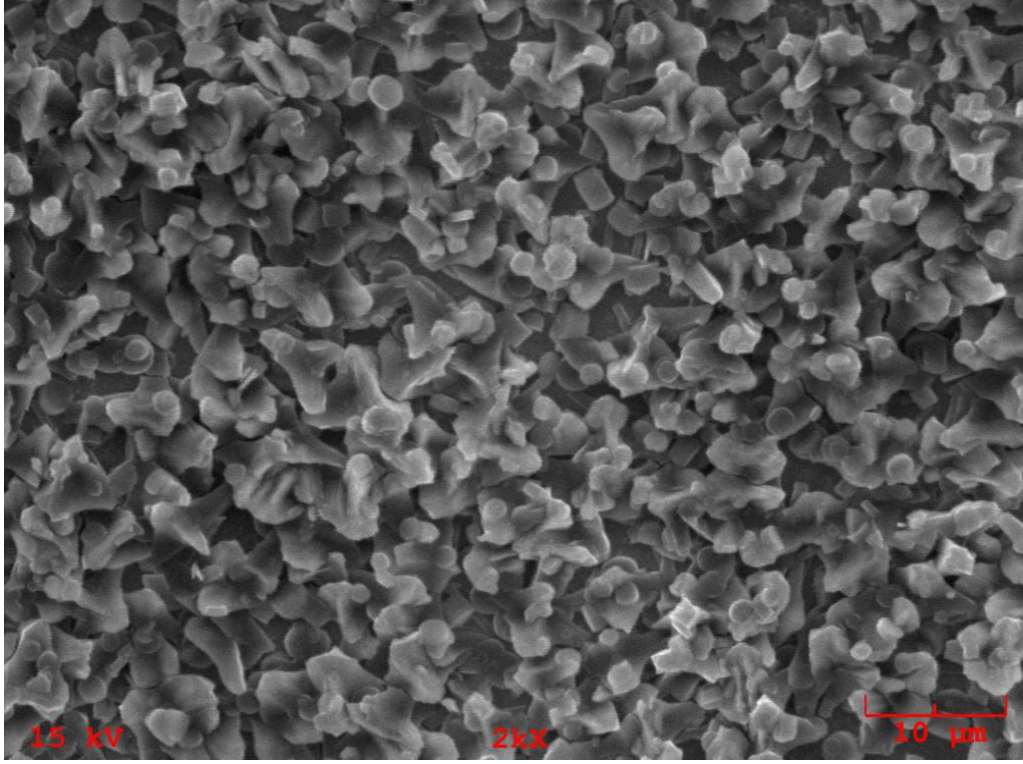
Nispeten düşük sıcaklıklarda herhangi bir kaplama oluşumu gözlenmemiştir. Gittikçe artan sıcaklık ve sentez sürelerinde önce amorf daha sonra da kristalin kaplamalar elde edilebilmiştir. Tablodan da anlaşılacağı gibi, elde edilen en yüksek ZSM-5 kaplaması ağırlığı ve kalınlığı sırasıyla 2.6 mg/cm² ve 38 µm olmuştur. İncelenen sentez şartlarında 5 günden sonra kaplama ağırlığı ve kalınlığı önemli ölçüde artmıştır. Yüksek rezistans sıcaklığının da elde edilen kaplama ağırlığına olumlu etki ettiği görülmüş ancak bu etkinin de 5 günlük sentez sonrasında daha önemli olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 4.1 : Yapılan Sentezlerde Elde Edilen Kristal Tipi, Kaplama Ağırlığı ve Kalınlığı

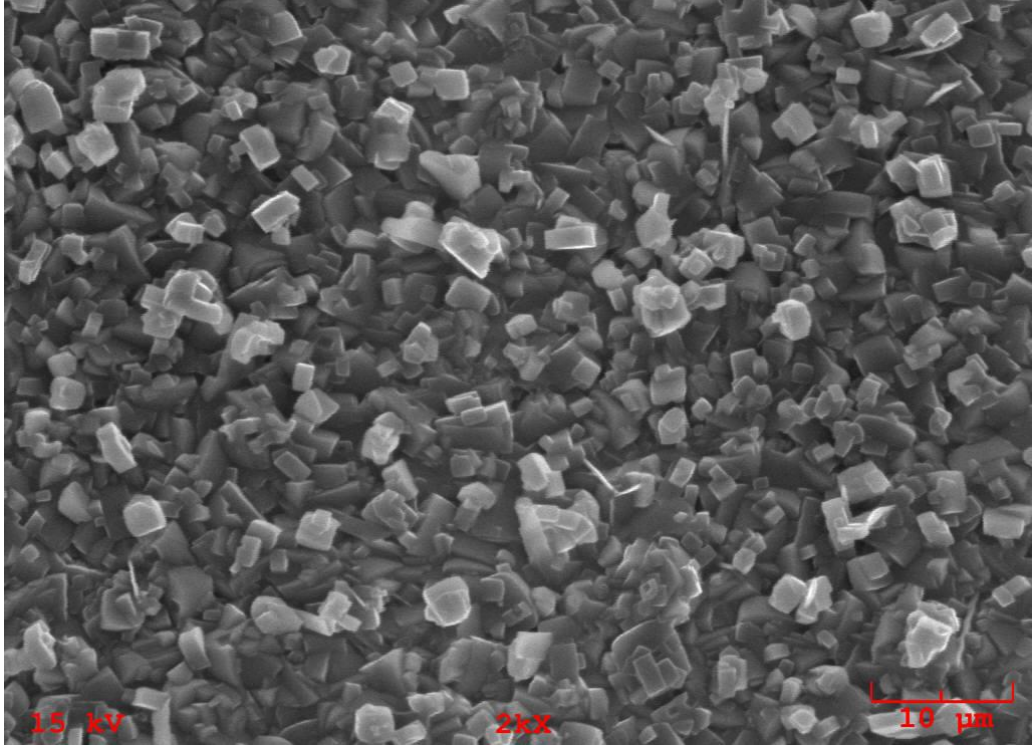
Çözelti Sıcaklığı, °C	Metal Plaka Sıcaklığı, °C	Sentez Süresi, Gün	Kristal Tipi	Ağırlık, mg/cm ²	Kalınlık, µm
70	200	1	---	---	---
70	200	3	---	---	---
90	200	3	---	0,1	---
90	240	3	---	0,2	---
90	240	5	ZSM-5	1,4	12
90	240	8	ZSM-5	2,1	27
90	280	3	ZSM-5	0,5	4
90	280	5	ZSM-5	2,6	38
70	280	5	P	0,4	---

Yağ banyosu sıcaklığının 90°C ve rezistans sıcaklığının 240°C olduğu şartlarda 3, 5 ve 8 günlük sentez sürelerinde elde edilen kaplamaların SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 4.7-4.13’te verilmiştir. XRD sonuçları 3 günlük sentez süresinde kaplamanın amorf yapıda olduğunu göstermiştir. Şekil 4.7’de bu sentez süresinin sonunda yüzeyi kaplamış olan amorf tabaka üzerinde küresel küçük ZSM-5 parçacıklarının oluşmaya başladığı görülmektedir. Zeolit kaplamaları hazırlanırken birçok durumda önce amorf tabakanın oluştuğu ve kristallerin bu tabakanın içinde veya üzerinde oluşmaya başladığı bilinmektedir. Sentez süresinin 5 gün olduğu durumda ZSM-5 tabakasının oluştuğu Şekil 4.8’de görülmektedir. SEM fotoğrafından kristallerin keskin köşe ve kenarlardan oluştuğu net olarak görülmektedir. Burada kristal morfolojisi ağırlıklı olarak küp ve prizmalardan oluşmaktadır. Şekil 4.9 ve 4.10’dan 8 gün sonunda elde edilen kaplamada ZSM-5 morfolojisinde değişimler olduğu görülmektedir. Sentezin

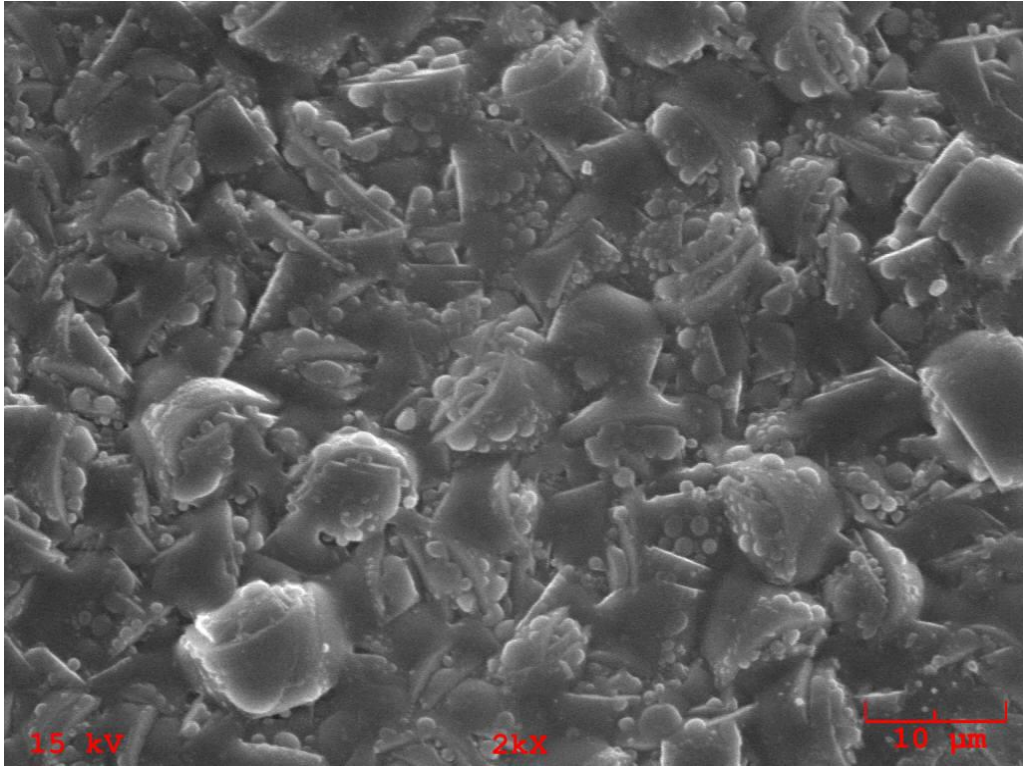
bu aşamasında küçük küresel parçacıklar oluştuğu ve mevcut kübik ve prizmatik kristallerin hatlarının yuvarlak hale gelmeye başladığı görülmektedir. Şekil 4.10'da sürekli olan bu yapının yandan görünümü verilmektedir. Bu numunenin, dijital mikrometre ile yapılan ölçüm sonucunda tabaka kalınlığının 27 μm civarında olduğu anlaşılmıştır. Kristallerin iç içe geçmiş olduğu ve kaplama yüzeyine sıkıca tutunmuş olduğu görülmektedir. Kaplamanın ağırlığı ve kalınlığı birlikte göz önüne alındığında, kaplamada önemli ölçüde boşluk içeren bölgeler olduğu anlaşılmaktadır.



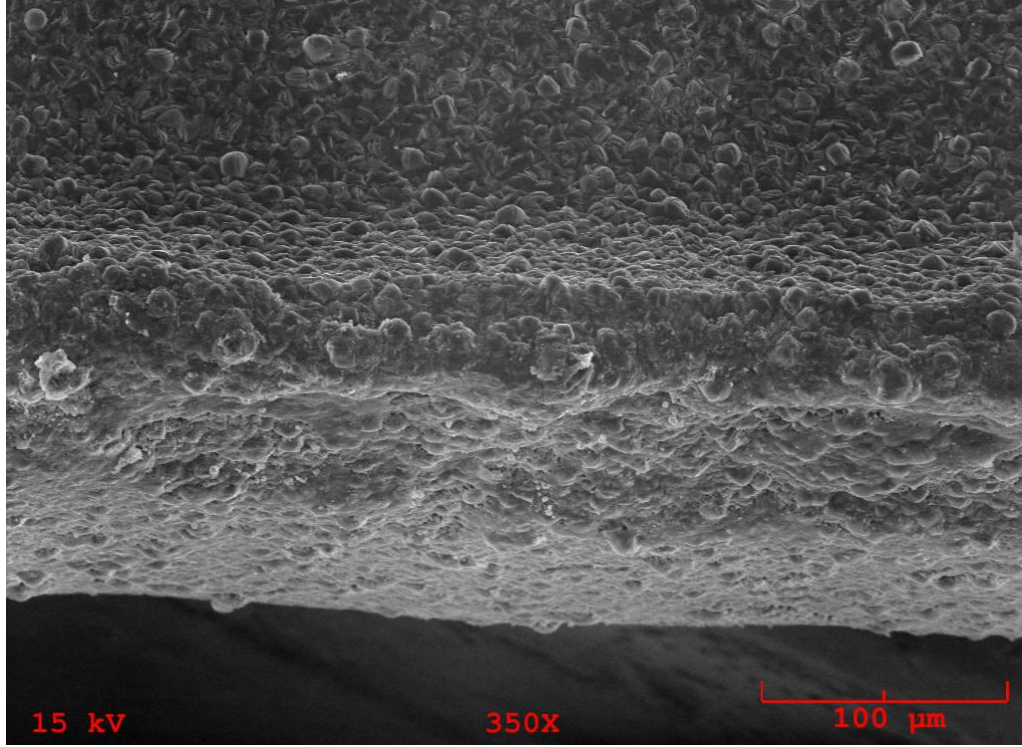
Şekil 4.7 : Çözelti Sıcaklığı 90°C, Rezistans Sıcaklığı 240°C, Sentez Süresi 3 Gün Olduğunda Elde Edilen Kaplamanın Elektron Mikroskobu Resmi



Şekil 4.8 : Çözelti Sıcaklığı 90°C, Rezistans Sıcaklığı 240°C, Sentez Süresi 5 Gün Olduğunda Elde Edilen Kaplamanın Elektron Mikroskobu Resmi



Şekil 4.9 : Çözelti Sıcaklığı 90°C, Rezistans Sıcaklığı 240°C, Sentez Süresi 8 Gün Olduğunda Elde Edilen Kaplamanın Elektron Mikroskobu Resmi

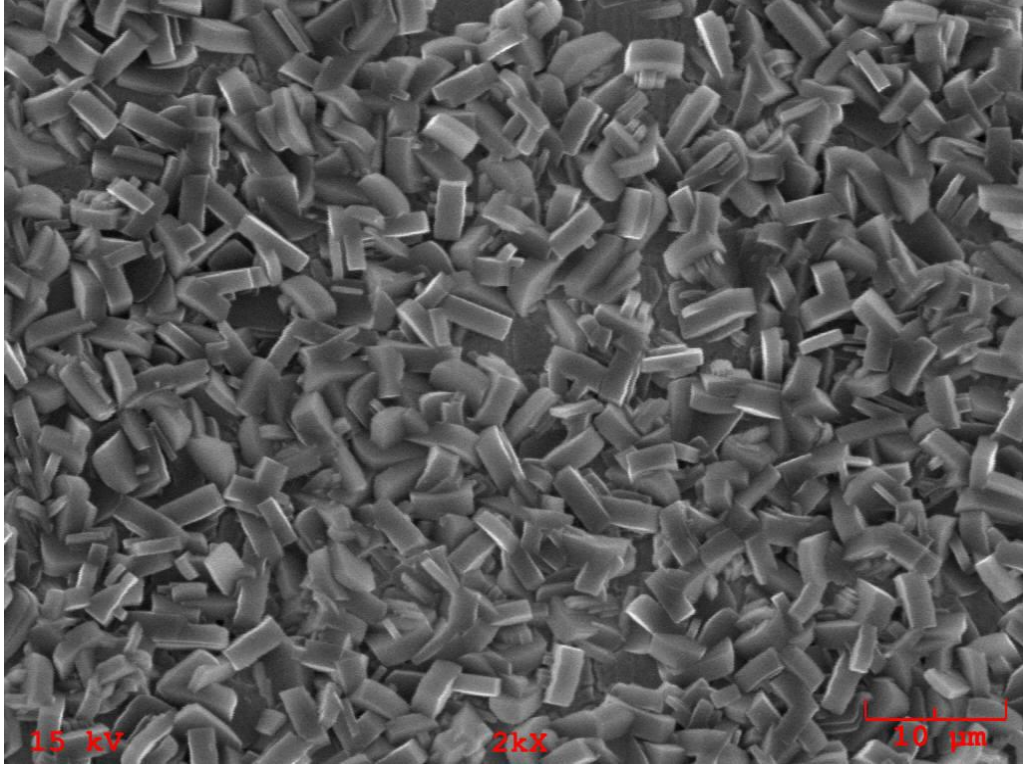


Şekil 4.10 : Çözelti Sıcaklığı 90°C, Rezistans Sıcaklığı 240°C, Sentez Süresi 8 Gün Olduğunda Elde Edilen Kaplamanın Yandan Görünümü

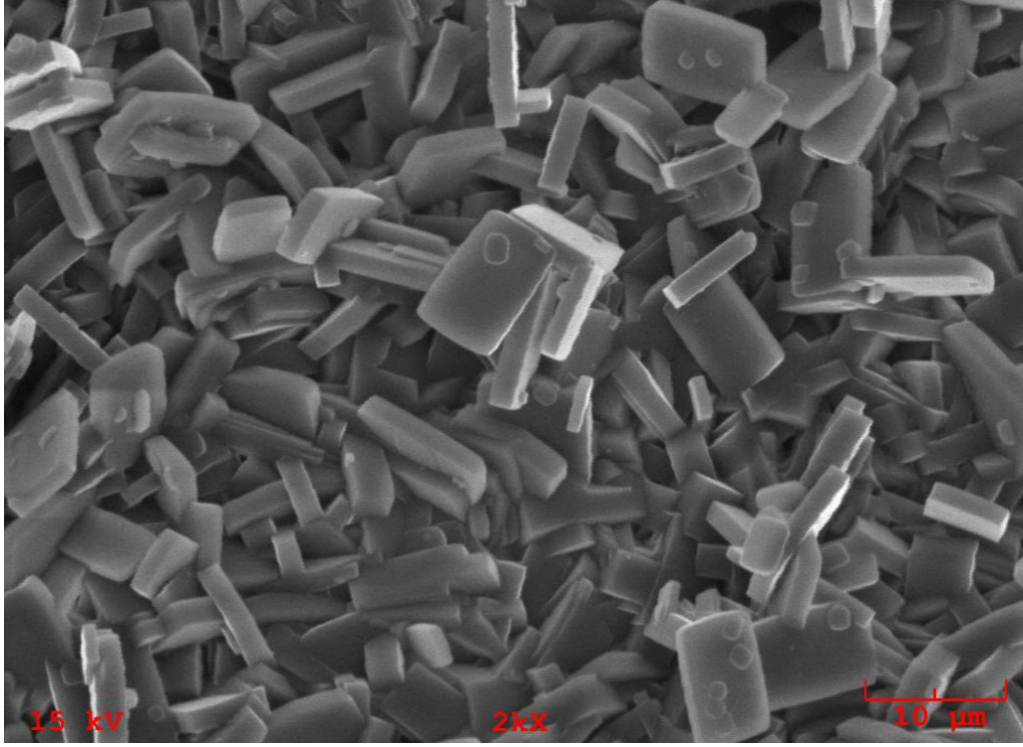
Şekil 4.11, 4.12 ve 4.13 yağ banyosu sıcaklığı 90°C, ısıtıcı rezistans sıcaklığı 280°C ve sentez süreleri 3 ve 5 gün olduğunda elde edilen zeolitlere ait SEM fotoğraflarıdır. Fotoğraflardan anlaşılabildiği gibi, 3 ve 5 gün sentez sürelerinin her ikisinde de, sıcaklığın yükselmesi ile beraber kübik ve kristal morfolojisi yerini tamamıyla prizmatik yapıya bırakmıştır. Kaplamanın oldukça homojen ve sürekli yapıda olduğu görülmektedir. Şekil 4.14'te 5 günlük sentez sonucunda hazırlanmış numunelerin yandan görünümü verilmektedir. Kaplama kalınlığı 38 μm civarında ölçülmüştür. Burada da önemli ölçüde boşluk içeren bölgeler olduğu anlaşılmıştır.

Önceki çalışmalarda zeolit A kaplaması elde edilmesi için kullanılan doğrudan ısıtma yönteminde elde edilen kaplamanın fraktal yapıda olduğu görülmüştü [27]. Tabaka kalınlaştırma esnasında oluşan yapının zamanla ağaç dalları şeklinde geliştiği gözlemlenmişti. Çekirdeklenme ve kristal büyümesi hızlarının birbirlerine oranı kaplamanın yapısını belirlemektedir. Bu çalışmada, ZSM-5 kaplamasında ağaç dalları şeklinde gelişen bir tabaka gözlenmemekle birlikte, boşluk içeren ve fazla yoğun olmayan kaplamalar elde edilmiştir. Kaplamaların kalınlığı arttıkça boşluk oranının da artmakta olduğu gözlenmiştir. Buna göre, bu çalışmada elde edildiğinden daha da kalın kaplamalar elde edildiğinde ZSM-5 kaplamalarının da ağaçsı bir yapıya bürünmesi söz konusu olabilir.

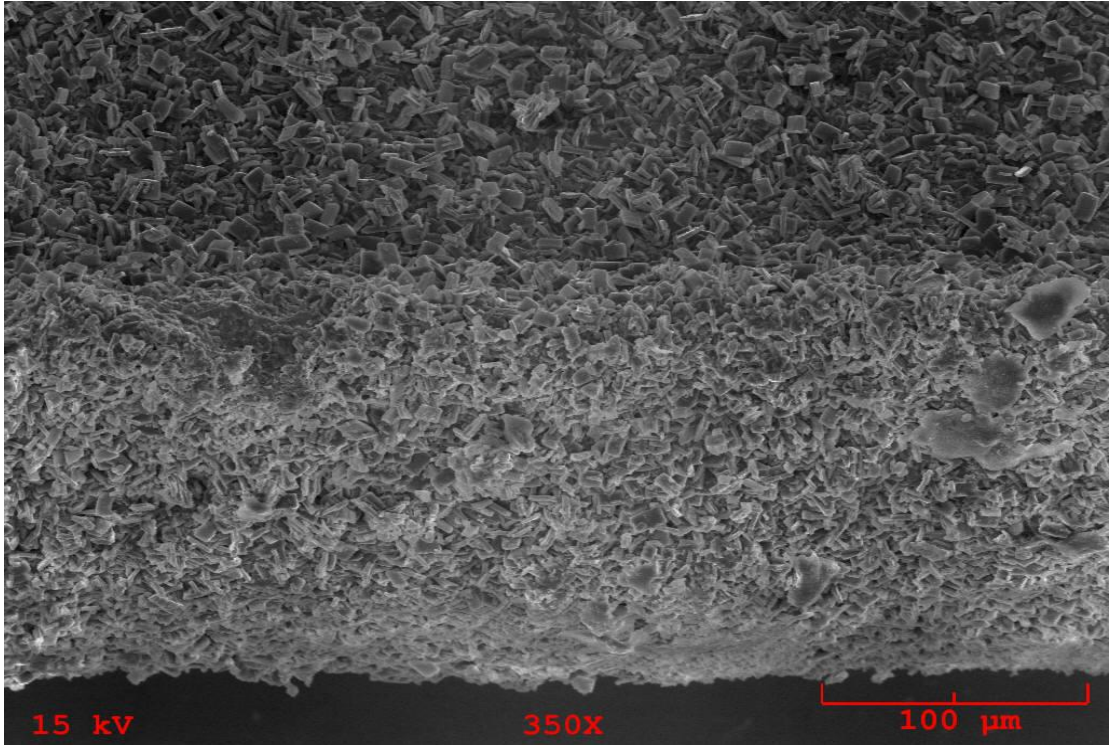
Doğrudan ısıtma yöntemi, zeolit kaplamada istenen türde zeolitin kaplamasının daha kısa sürede daha kalın olarak elde edilmesini sağlamaktadır. Bu yöntemde ZSM-5 için uygulanan geleneksel sentez yöntemlerine göre hem kaplanacak yüzey sıcaklığı hem de çözelti sıcaklığı daha düşük tutulabilmektedir. Bu yöntemle ZSM-5 sentezinde atmosferik basınç ve düşük sıcaklık koşullarında sentez gerçekleştirildiği için uygulama daha pratiktir. Aynı bileşimde sentez çözeltisinden geleneksel yöntemlerle ZSM-5 eldesi için çözelti sıcaklığı olarak 175°C kullanılmıştır [17].



Şekil 4.11 : Çözelti Sıcaklığı 90°C, Rezistans Sıcaklığı 280°C, Sentez Süresi 3 Gün Olduğunda Elde Edilen Kaplamanın Elektron Mikroskobu Resmi



Şekil 4.12 : Çözelti Sıcaklığı 90°C, Rezistans Sıcaklığı 280°C, Sentez Süresi 5 Gün Olduğunda Elde Edilen Kaplamanın Elektron Mikroskobu Resmi



Şekil 4.13 : Çözelti Sıcaklığı 90°C, Rezistans Sıcaklığı 280°C, Sentez Süresi 5 Gün Olduğunda Elde Edilen Kaplamanın Yandan Görünümü

5. VARGILAR

ZSM-5 doğrudan ısıtma yöntemiyle elde edilebilir. Bu yöntem daha önce düşük Si/Al zeolit kaplamalarının eldesi için daha düşük sıcaklıklarda kullanılmıştı. Bu çalışmada yöntemin 100°C'tan daha yüksek sıcaklıklarda sentezlenebilen yüksek silikalı zeolitlerin eldesinde de kullanılabileceği gösterilmiştir.

ZSM-5 kaplaması nispi olarak düşük olan 90°C sıcaklıkta makul bir sentez süresi sonunda elde edilebilmiş ve yüksek basınca dayanıklı reaksiyon kabı kullanımı gerekmemiştir. Hazırlanan kaplamaların genelde homojen ve sürekli yapıda olduğu görülmüştür. Daha yüksek rezistans sıcaklıkları kullanıldığında sentez süresinin daha fazla kısaltılması mümkün görülmektedir. Aynı amaçla sentez 100°C civarındaki sıcaklıklarda da gerçekleştirilebilir. Zeolit kaplamalarının ağırlığı yüksek rezistans sıcaklığı ve uzun sentez süresi ile artırılabilmiştir. Sentez çözeltisi sıcaklığının 90°C olması durumunda bile yüksek rezistans sıcaklığında kaplamanın kalınlaştırılabildiği görülmüştür. Çözelti sıcaklığının 70°C değerinde tutulması durumunda elde edilen kaplamanın zeolit P olması ilginç bir gözlem olmuştur. Çözelti sıcaklığının 70°C olması durumunda bile rezistans sıcaklığı veya çözelti bileşimleri değiştirilerek ZSM-5 elde edilmesi mümkün olabilir.

ZSM-5 ve diğer bazı zeolitlerin organik yönlendirici olmadan hazırlanmak istenmesi durumunda ise doğrudan ısıtma yöntemi diğer fazlara dönüşmeyi geciktireceğinden ayrı bir avantaj sağlayabilir. Bu çalışmada ZSM-5 zeoliti kaplamalarının doğrudan ısıtma yöntemiyle elde edilebilecekleri gösterilmiştir. Bu çalışmada geliştirilen sistemin Si/Al oranı yüksek diğer zeolitlerin (Beta, ZSM-12 v.b.) kaplamalarının hazırlanmasında da büyük fayda sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Tsay, C.S. and A.S.T.Chiang, 2000. Supported Zeolite Membrane by Vapor-Phase Regrowth., *AIChE J.*, **46**, 616-625.
- [2] Jareman, F. and Hedlund, J., 2005. Single Gas Permeance Ratios in MFI Membranes: Effects of Material Properties and Experimental Conditions, *Microporous Mesoporous Mater.*, **82**, 201-207.
- [3] Calis, H.P., W.Gerritsen, A., Van den Bleek C.M., Legein, C.H., Jansen, C.H. and van Bekkum, H., 1993. Zeolites Grown on Wire Gauze-A New Structured Catalyst Packing for Dustproof, Low-Pressure Drop DeNO_x Processes, *Can.J.Chem.Eng.*, **73**, 120-128.
- [4] Yuranov, I., Renken, A. and Kiwi-Minsker, L., 2005. Zeolite/Sintered Metal Fibers Composites as Effective Structured Catalysts, *Applied Cat.A*, **281**, 55-60.
- [5] Mintova, I., and Bein T., 2001. Nanosized Zeolite Films for Vapor-Sensing Applications, *Microporous Mesoporous Matter.*, **50**, 159-166.
- [6] Tather, M., Tantekin-Ersolmaz, B. and Erdem Şenatalar, A., 1999. A Novel Approach to Enhance Heat and Mass Transfer in Adsorption Heat Pumps Using the Zeolite-Water Pair, *Microporous Mesoporous Matter.*, **27**, 1-10.
- [7] Sterte, J., Mintova, S., Zhang, G. and Schoeman, B., 1997. Thin Molecular Films on Noble Metal Substrates, *Zeolites*, **18**, 387-390.
- [8] Erdem Şenatalar, A., Tather, M. and Ürgen, M., 1999. Preparation of Zeolite Coatings by Direct Heating of the Substrates, *Microporous Mesoporous Matter.*, **32**, 331-343.

- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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
- [12] Erdem Şenatalar, A., Öner, K. and Tatlier, M., 2004. Searching for Clear Solution Compositions by Using the Substrate Heating Method, *Study Surf.Sci.Catal.*, **154**, 667-670.
- [13] Bekkum, H., Flanigen, E.M. and Jansen, J.C., 1991. Introduction to Zeolite Science, Elsevier Science Publishing Company Inc., New York.
- [14] Davis, M.E., 1991. Zeolites and Molecular Sieves: Not Just Ordinary Catalysts, *Ind.Eng.Chem.Res.*, **30**, 1675-1683
- [15] Tatlier, M. and Erdem Şenatalar, A., 2004. Estimation of the Effective Diffusion Coefficients in Open Zeolite Coatings, *Chem.Eng.J.*, **102**, 209-216.
- [16] Tatlier, M. and Erdem Şenatalar, A., 1999. The Stability of Zeolite Coatings Grown on Metal Supports for Heat Pump Applications, *Study Surf. Sci.,Cat.*, **125**, 101-108
- [17] Yan, Y., Davis, M.E. and Gavalas, G.R., 1995. Preparation of Zeolite ZSM-5 Membranes by in-situ Crystallization on Porous Alpha-Al₂O₃, *Ind.Eng.Chem.Res.*, **34**, 1652-1661.

- [18] **Matsuka, M., Nishiyama, M. and Ueyama, K.,** 1994. Zeolite Membrane Synthesized on Porous Alumina Support, *J. Chem. Soc. Chem.*, **41**, 339-340.
- [19] **Matsuda, T., Sato, A., Hara, H., Kouno, M. and Hashimoto, K.,** 1994. Preparation of a Dense ZSM-5 Zeolite Film on the Outer Surface of an Alumina Ceramic Filter, *Applied Catalysis A*, **111**, 143-150.
- [20] **Noble, R. and Falconer, J.,** 1995. Silicalite-1 Zeolite Composite Membranes, *Catal Today*, **25**, 209-212.
- [21] **Kapteijn, F., Bakker, W. and Moulijn, J.,** 1995. Permeation and Separation Behaviour of Silicalite-1 Membrane, *Catal Today*, **25**, 213-218.
- [22] **Jansen, J., Kashchiev, D. and Erdem Şenatalar, A.,** 1994. Preparation of Coatings of Molecular Sieve Crystals for Catalysis and Separation, *Adv. Zeolite Science and App. Catal Today*, **85**, 215-250.
- [23] **Kölsh, P., Venzke, D. and Noack, M.,** 1984. Preparation and Testing of Silicalite in Metal Membranes, *Stud.Surf.Sci.Catal.*, **94**, 1075-1082.
- [24] **Sano, T., Haseghawa, M. and Kawakami, Y.,** 1994. Potentials of Silikalite Membranes for Separation of Alcohol/water Mixtures, *Stud Surf Sci Catal.*, **84**, 1175-1182.
- [25] **Shah, D. and Liou, H.,** 1994. Diffusion of Aromatics Through a Silicalite Membrane, *Stud Surf Sci Catal.*, **84**, 1347-1354.
- [26] **Çetin T., Tather, M., Erdem Şenatalar, A., Demirler, U. and Ürgen, M.,** 2001. Lower Temperatures for The Preperation of Thinner Zeolite A Coatings, Microporous and Mesoporous Materials, **47**, 1-14
- [27] **Tather, M.,** 2003. Fractal Growth of Zeolite Coatings Prpeared by Using the Substrate Heating Method, *Fractals*, **11**, 77-85.

ÖZGEÇMİŞ

1971 yılı Ardahan’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini sırasıyla Ankara, Diyarbakır ve Manisa’da tamamladı. 1990 yılında başladığı İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesinden 1995’te Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 1995 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Aynı yıl Ülker Gıda San.ve Tic.A.Ş. firmasında Proje Mühendisi olarak iş hayatına girdi. Ülker firmasındaki görevinden 2000 yılında askerlik görevi için ayrıldı. Askerlik sonrası BESLER Gıda ve Kimya San. Tic. A.Ş. firmasında yeni işine başlayarak bitkisel yağ sektörüne girdi. Bu firmada sırasıyla Üretim Mühendisi, Üretim Şefi ve 2004 yılı Ocak ayı itibariyle Üretim Müdürü olarak görevine devam etti. Halen aynı firmada Likit Yağ ve Margarin Fabrikaları Üretim Müdürü olarak çalışmaktadır.