

**BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BOR BİLEŞİKLERİNİN HİDROJEN ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN**  
**ARAŞTIRILMASI**

**KİMYA ANABİLİM DALI**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**YİĞİT KIRCA**

**AĞUSTOS 2016**

**BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BOR BİLEŞİKLERİNİN HİDROJEN ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Yiğit KIRCA**

**DANIŞMAN: Prof. Dr. Türkan KOPAÇ**

**ZONGULDAK  
Ağustos 2016**

**KABUL:**

Yiğit KIRCA tarafından hazırlanan “Bor Bileşiklerinin Hidrojen Adsorpsiyon Özelliklerinin Araştırılması” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 16/08/2016

**Danışman:** Prof. Dr. Türkan KOPAÇ

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

**Üye:** Doç. Dr. Süreyya ALTIN

Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

**Üye:** Yrd. Doç. Dr. Atakan TOPRAK

Bülent Ecevit Üniversitesi, Devrek MYO, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü

**ONAY:**

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. ..../...../2016

Prof. Dr. Baki HAZER  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

*“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”*



Yiğit KIRCA

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

### **BOR BİLEŞİKLERİNİN HİDROJEN ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Yiğit KIRCA**

**Bülent Ecevit Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Türkan KOPAÇ**

**Ağustos 2016, 99 Sayfa**

Günümüzde küresel enerji talebinin büyük bir kısmı fosil enerji kaynaklarından sağlanmaktadır. Fosil yakıtların hızla tükenmesi ve küresel ısınmanın hissedilebilir boyuta ulaşması alternatif enerji kaynaklarıyla ilgili araştırma-geliştirme çalışmalarına hız kazandırmıştır. Hiç şüphesiz ki, geleceğin enerjisi olarak anılan hidrojen enerjisi alternatif temiz enerji kaynaklarının başında gelmektedir. Hidrojen, enerji içeriği yüksek temiz bir enerji kaynağı olmasına rağmen depolanması ve nakledilmesi, maliyet ve enerji verimliliği açısından sorun teşkil etmektedir. Bu nedenle, bor modifiye aktif karbonlar üzerine  $N_2$  ve  $H_2$  gazlarının adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, yeni bir adsorbent sentezi için Zonguldak'ın Kilimli bölgesinden alınan kömür numunesi ve Eti Maden İşletmeleri'nden temin edilen boraks dekahidrat kullanılmıştır. Kömür numunesinin KOH ajanı ile impregnasyonu ile aktif karbon üretilmiştir. İlk olarak, elde edilen aktif karbona farklı konsantrasyonlarda hazırlanan boraks dekahidrat çözeltilerinin modifikasyon işlemleriyle bor modifiye aktif karbonlar elde edilmiştir. İkinci olarak ise aktif karbona emdirildikten sonra boraks dekahidrat modifiye edilmiştir. Elde edilen bor modifiye aktif karbonların yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacim gibi özellikleri 77.4 K'deki  $N_2$

## **ÖZET (devam ediyor)**

adsorpsiyon verilerine BET, Langmuir, DR, t-plot ve NLDFT modelleri uygulanarak belirlenmiştir. Üretilen bor modifiye aktif karbonlarda en yüksek BET ve Langmuir yüzey alanı 0.075M\_BDH-AC41 numunesinde 3037 ve 3626 m<sup>2</sup>/g olarak elde edilmiştir. 77.4 K'de en yüksek H<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesi, N<sub>2</sub> adsorpsiyonunda olduğu gibi 0.075M BDH-AC41 numunesinde elde edilmiş olup, % 4.14 bulunmuştur.

**Anahtar Sözcükler:** Kömür, Mikro aktif karbon, Bor modifiye aktif karbon, Hidrojen Adsorpsiyonu

**Bilim Kodu:** 405.04.01

## **ABSTRACT**

**M.Sc. Thesis**

### **INVESTIGATION OF HYDROGEN ADSORPTION PROPERTIES OF BORON CONTAINING COMPOUNDS**

**Yiğit KIRCA**

**Bülent Ecevit University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry**

**Thesis Advisor: Prof. Dr. Türkan KOPAÇ**

**August 2016, 99 Pages**

Nowadays, a large proportion of the global energy demand is obtained from fossil sources. The rapid depletion of fossil fuels and global warming can be felt to reach the size has accelerated its research and development on alternative energy sources. Although hydrogen has high energy content and especially green energy, it has problems in terms of storing, transferring, cost and energy efficiency. Therefore, investigation of the adsorption properties of N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> gases on boron modified activated carbons is aimed. In this context to synthesize a new adsorbent, coal samples taken from the area of Zonguldak Kilimli region and supplied from borax decahydrate samples from Eti Mine Works General Directorate have been used. Activated carbon was produced by impregnation of coal samples with KOH agent. In the first section, for producing of boron-modified activated carbons, various concentrations of borax decahydrate solutions will be prepared, and then the synthesized-activated carbons will be treated with solutions of boron by chemically. In the second section borax decahydrate was modified after impregnating activated carbon with ammonia. The surface properties such as surface area, pore size and pore volume of boron modified activated carbon samples obtained were identified by applying BET, Langmuir, DR, t-plot, and NLDFIT models on N<sub>2</sub> adsorption

## **ABSTRACT (continued)**

data at 77.4 K. The highest BET and Langmuir surface areas were obtained for the 0.075M\_BDH-AC41 sample as 3037 ve 3626 m<sup>2</sup>/g. The highest H<sub>2</sub> adsorption capacities at 77.4 K were also obtained for the 0.075M BDH-AC41 sample as in the case of N<sub>2</sub> adsorption, as 4.14 %.

**Key Words:** Coal, Micro-activated carbon, boron modified activated carbon, hydrogen adsorption

**Bilim Kodu:** 405.04.01



## TEŞEKKÜR

Yüksek lisansım boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, çalışmaktan onur duyduğum değerli hocam Sayın Prof. Dr. Türkan KOPAÇ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneyisel çalışmalarım sırasında bana her türlü imkanı sağlayan, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Atakan TOPRAK'a teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca vakit geçirdiğim, laboratuvar ortamında birlikte çalışmaktan zevk duyduğum Arş.Gör. Dr. Kadriye BOZGEYİK ve Erol KULAÇ'a teşekkür ederim.

Yüksek lisansa başlamam konusunda beni yüreklendiren Ali AKSOY, Sıdika Özbakan KARACA, Ebru TURPCU ve Özgür TOPALOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Son olarak hayatım boyunca her konuda benden desteklerini esirgemeyen, zorluklara karşı mücadele etmeyi ve sabrı öğreten sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL .....	ii
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR .....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
BÖLÜM 1 GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2 BOR BİLEŞİKLERİ VE AKTİF KARBON İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER.....	5
2.1 BOR MİNERAL VE BİLEŞİKLERİ .....	5
2.1.1 Borun Genel Özellikleri .....	6
2.1.1.1 Borun Allotropları .....	6
2.1.1.2 Fiziksel ve Kimyasal Özellikler .....	7
2.1.2 Bor Mineralleri.....	7
2.1.3 Bor Bileşikleri.....	8
2.1.4 Bor Mineral ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları .....	9
2.1.5 Boraks Dekahidrat .....	10
2.1.5.1 Boraks Dekahidratın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	11
2.1.5.2 Boraks Dekahidrat Üretimi .....	12
2.2 AKTİF KARBON.....	12
2.2.1 Molekül ve Kristal Yapı.....	14
2.2.2 Yüzey Alanı ve Gözenek Büyüklüğü .....	15
2.2.3 Kimyasal Yapı .....	16
2.2.4 Oksijen Yüzey Grupları .....	16

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.2.5 Fonksiyonel Gruplar .....	17
2.2.6 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler .....	18
2.2.7 Aktif Karbonun Hazırlanışı.....	19
2.2.7.1 Kül Giderimi (Deminerlizasyon).....	19
2.2.7.2 Karbonizasyon.....	19
2.2.7.3 Fiziksel Aktivasyon.....	20
2.2.7.4 Kimyasal Aktivasyon.....	21
2.2.8 Aktif Karbonun Uygulama Alanları .....	23
BÖLÜM 3 HİDROJEN DEPOLAMA YÖNTEMLERİ.....	25
3.1 FİZİKSEL DEPOLAMA.....	26
3.1.1 Sıkıştırılmış Hidrojen.....	26
3.1.2 Sıvılaştırılmış Hidrojen.....	27
3.1.3 Karbon Bazlı Adsorbentler .....	27
3.1.3.1 Karbon Nanotüpler .....	27
3.1.3.2 Karbon Nanofiberler .....	28
3.1.4 Metal Organik Çerçevesel (MOF) .....	29
3.1.5 Saf Silikon Üzerine Adsorpsiyon.....	30
3.1.6 Zeolitler.....	30
3.2 KİMYASAL DEPOLAMA .....	31
3.2.1 Metal Hidrürler .....	32
3.2.2 Alanatlar.....	33
3.2.3 Bor Esaslı Depolama.....	34
BÖLÜM 4 ADSORPSİYON .....	37
4.1 GAZLARIN KATILAR ÜZERİNE ADSORPSİYONU .....	37
4.2 ADSORPSİYON TIPLERİ .....	38
4.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon .....	39
4.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon.....	39

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
4.3 ADSORPSİYON İZOTERMLERİ.....	39
4.3.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	42
4.3.2 BET (Brunauer, Emmett, Teller) Adsorpsiyon İzotermi .....	44
4.3.3 t-plot Metodu .....	45
4.3.4 Dubinin-Radushkevich (DR) Metodu.....	46
4.3.5 Density Functional Theory (DFT) Metodu.....	47
BÖLÜM 5 LİTERATÜR .....	49
5.1 AKTİF KARBON ÜRETİMİ İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	49
5.2 BOR VE AMONYAK MODİFİKASYONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	51
5.3 HİDROJEN ADSORPSİYONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	54
BÖLÜM 6 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	57
6.1 MATERYAL.....	57
6.1.1 Kullanılan Hammaddeler ve Kimyasallar.....	57
6.1.2 Cihazlar.....	57
6.2 YÖNTEM .....	58
6.2.1 Aktif Karbon Üretimi.....	59
6.2.1.1 Demineralizasyon.....	59
6.2.1.2 Impregnasyon ve Kimyasal Aktivasyon .....	59
6.2.2 Aktif Karbona Boraks Dekahidrat Modifikasyonu.....	60
6.2.3 Aktif Karbona Amonyak Emdirilmesi ve Boraks Dekahidrat Modifikasyonu .....	61
6.2.4 Yüzey Karakterizasyonu.....	61
6.2.5 N <sub>2</sub> Adsorpsiyonu .....	61
6.2.6 H <sub>2</sub> Adsorpsiyonu.....	62
BÖLÜM 7 DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	63
7.1 YÜZEY KARAKTERİZASYONU .....	63

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
7.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Görüntüleri.....	63
7.1.2 X-Işını Kırınım (XRD) Analizi.....	66
7.2 N <sub>2</sub> ADSORPSİYON SONUÇLARI .....	69
7.2.1 Aktif Karbonun ve Bor Modifiye Aktif Karbonların 77.4 K'de N <sub>2</sub> Adsorpsiyon Sonuçları.....	69
7.2.2 Amonyak Emdirilmiş Aktif Karbonların (NAC) ve Bor Modifiye NAC'lerin N <sub>2</sub> Adsorpsiyon Sonuçları.....	73
7.2.3 Yüzey Özelliklerinin Literatürle Karşılaştırılması.....	77
7.3 H <sub>2</sub> ADSORPSİYON SONUÇLARI .....	80
7.3.1 Aktif Karbonun ve Bor Modifiye Aktif Karbonların 77.4 K' de H <sub>2</sub> Adsorpsiyon Sonuçları.....	80
7.3.2 Amonyak Emdirilmiş Aktif karbonların (NAC) ve Bor Modifiye NAC'lerin H <sub>2</sub> Adsorpsiyon Sonuçları.....	82
7.3.3 Hidrojen Adsorpsiyon Kapasitelerinin Literatürle Karşılaştırılması .....	83
BÖLÜM 8 SONUÇLAR.....	85
KAYNAKLAR.....	89
ÖZGEÇMİŞ .....	99

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1	Boraks dekahidratın kristal görünümü. ....	10
Şekil 2.2	Boraks dekahidratın molekül yapısı .....	11
Şekil 2.3	Grafitin yapısı.....	14
Şekil 2.4	Başlıca fonksiyonel gruplar .....	18
Şekil 3.1	Hidrojen depolanması için olası yollar.....	25
Şekil 3.2	Fiziksel depolama yöntemleri .....	26
Şekil 3.3	(a) Tek duvarlı (b) çok duvarlı karbon nanotüp .....	28
Şekil 3.4	MOF-5'in şematik görünümü.....	29
Şekil 3.5	Kimyasal depolama yöntemleri.....	31
Şekil 3.6	Hidrojenin metal hidrür olarak depolanması.....	32
Şekil 4.1	Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi.....	40
Şekil 4.2	Örnek t-plot eğrisi .....	46
Şekil 6.1	Protherm marka PTF 12/20/250 tüp fırını .....	58
Şekil 6.2	Autosorp 1C- MS. ....	58
Şekil 6.3	Karbonizasyonsuz aktif karbon üretimi. ....	60
Şekil 7.1	AC41 SEM Görüntüsü .....	64
Şekil 7.2	Farklı konsantrasyonlarda bor modifikasyonu ile hazırlanan numunelerin SEM görüntüleri. ....	64
Şekil 7.3	NAC SEM görüntüsü .....	65
Şekil 7.4	Bor modifikasyonu ile hazırlanan numunelerin SEM görüntüleri. ....	65
Şekil 7.5	AC41 ve farklı konsantrasyonlardaki (0.025-0.1M) bor modifiye aktif karbonların X-ışını kırınım sonuçları. ....	67
Şekil 7.6	NAC ve farklı konsantrasyonlardaki (0.025-0.1M) bor modifiye amonyak emdirilmiş aktif karbonların X-ışını kırınım sonuçları. ....	68
Şekil 7.7	AC41 ile farklı BDH konsantrasyonlarında elde edilen numunelerin 77.4 K'de N <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği. ....	69

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 7.8 AC41 ve farklı konsantrasyonlarda BDH modifikasyonu ile üretilen numunelerin NLDFT modeline göre gözenek dağılımları. ....	72
Şekil 7.9 NAC ile farklı BDH konsantrasyonlarında elde edilen numunelerin 77.4 K'de N <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği. ....	73
Şekil 7.10 NAC ve farklı konsantrasyonlarda BDH modifikasyonu ile üretilen numunelerin NLDFT modeline göre gözenek dağılımları. ....	76
Şekil 7.11 AC41 ile farklı BDH konsantrasyonlarında elde edilen numunelerin 77.4 K'de H <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği. ....	80
Şekil 7.12 NAC ile farklı BDH konsantrasyonlarında elde edilen numunelerin 77.4 K'de H <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği. ....	82



## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1	Borun atomik yapısı.....	6
Çizelge 2.2	Borun fiziksel özellikleri .....	7
Çizelge 2.3	Borun kimyasal özellikleri.....	7
Çizelge 2.4	Ticari önemi yüksek bor mineralleri .....	8
Çizelge 2.5	Ticari boratlar .....	8
Çizelge 2.6	Konsantre ve rafine bor bileşiklerinin kullanım alanları .....	9
Çizelge 2.7	Konsantre ve rafine bor bileşiklerinin kullanım alanları .....	10
Çizelge 2.8	Boraks dekahidratın özellikleri.....	11
Çizelge 2.9	Aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili sayısal değerler .....	15
Çizelge 2.10	Aktif karbon üretimi için hammaddeler .....	19
Çizelge 3.1	Bazı metal hidrürlerin hidrojen depolama özellikleri.....	33
Çizelge 4.1	Fiziksel ve kimyasal aktivasyonun özellikleri.....	38
Çizelge 7.1	Kilimli kömüründen elde edilen (AC41) aktif karbonun ve bor modifikasyonu ile elde edilen adsorbentlerin BET ve Langmuir sabitleri. ....	70
Çizelge 7.2	Kilimli kömüründen elde edilen aktif karbon ve boraks dekahidrat modifiye edilmiş aktif karbon numunelerinin gözenek hacim ve boyutları. ....	71
Çizelge 7.3	t-plot yöntemine göre N <sub>2</sub> izotermelerinden elde edilen verilerin karşılaştırılması.....	72
Çizelge 7.4	Amonyak emdirilmiş bor modifiye aktif karbonların BET ve Langmuir sabitleri. ....	74
Çizelge 7.5	NAC ve BDH modifiye edilmiş NAC numunelerinin numunelerinin gözenek hacim ve boyutları .....	75
Çizelge 7.6	t-plot yöntemine göre N <sub>2</sub> izotermelerinden elde edilen verilerin karşılaştırılması.....	76
Çizelge 7.7	Yüzey özelliklerinin literatürle karşılaştırılması. ....	79
Çizelge 7.8	Aktif karbon ve farklı BDH konsantrasyonlarında elde edilen adsorbentlerin 77.4 K'de hidrojen adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdeleri (P/P <sub>0</sub> = 0.99).....	81

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 7.9	Amonyak emdirilmiş aktif karbon ve farklı BDH konsantrasyonlarında elde edilen adsorbentlerin 77.4 K'de hidrojen adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdeleri ( $P/P_0= 0.99$ ).....	83
Çizelge 7.10	Hidrojen adsorpsiyon kapasitelerinin literatürle karşılaştırılması. ....	84

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### SİMGELER:

$A_{cs}$	: Adsorplanan molekülün kesit alanı, $m^2$ , $cm^2$
$C$	: BET denklemi sabiti
$C/C_0$	: Bağıl denge derişimi
$E$	: Enerji
$E_0$	: Karakteristik adsorpsiyon enerjisi
$i$	: BET izotermi kesim noktası
$K$	: Adsorpsiyon denge sabiti
$k$	: Adsorplayıcının adsorplama yeteneğine bağılı sabit
$k_1$	: Adsorpsiyon hız sabiti
$k_2$	: Desorpsiyon hız sabiti
$M$	: Molekül ağırlığı, g/mol
$M$	: Metal, element veya metal alaşımın ifadesi
$N$	: Avogadro sayısı
$n$	: Sabit sıcaklıkta adsorplanan gaz miktarı
$P$	: Basınç, atm, mmHg
$P$	: Adsorpsiyonun ölçüldüğü esnadaki buhar basıncı
$P_0$	: Doymuş buhar basıncı, atm, mm-Hg
$P/P_0$	: Bağıl denge basıncı
$R$	: İdeal gaz sabiti, J/(mol.K), $(atm.cm^3)/(mol.K)$
$r$	: Gözenek yarıçapı, nm
$s$	: BET izotermi eğimi
$S_{BET}$	: BET yüzey alanı, $m^2/g$
$S_{mikro}$	: Mikrogözenek yüzey alanı, $m^2/g$
$S_{ext}$	: Dış yüzey alanı, $m^2/g$
$S_t$	: Toplam yüzey alanı, $m^2/g$
$T$	: Sıcaklık, K, °C

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

$t$	: İstatiksel kalınlık değeri, Å
$V$	: Hacim, cc/g
$V_{\text{mikro}}$	: Mikrogözenek hacmi, cc/g
$V_m$	: Birim kütledeki adsorplayıcı yüzeyini tek tabakalı olarak örtecek gazın hacmi, cc/g
$V_0$	: Toplam mikrogözenek hacmi, cc/g
$W$	: Adsorpsiyon kapasitesi, g/g
$W_m$	: Tek tabaka kapasitesi, g/g
$\Delta H$	: Entalpi, kJ/ mol
$\theta$	: Yüzeyin adsorplanan moleküllerde kaplanan kesri
$\beta$	: Etki katsayısı

## KISALTMALAR

AC41	: (KOH:kömür 4:1) oranında üretilen aktif karbon numunesi
BDH	: Boraks dekahidrat
BET	: Brunauer-Emmett-Teller denklemi
CC	: Karbonize kömür numunesi
DFT	: Density Functional Theory Metodu
DR	: Dubinin-Radushkevich Metodu
MH	: Metal hidrürler
MOF	: Metal organik çerçeveler
MWNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
NAC	: Amonyak emdirilmiş aktif karbon
NLDFT	: Non-Local Density Functional Theory
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X-ray difraksiyonu

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Enerji, insanoğlunun ihtiyaçlarını karşılamada gereksinim duyduğu en önemli olgudur. Bu gereksinim günümüze kadar farklı enerji kaynaklarından karşılanmıştır (Erdoğan 2003). Endüstri devriminden günümüze kadar birincil enerji kaynaklarında sistemli bir değişim olduğu bilinmektedir. Başlangıçta katı (kömür) ağırlıklı olan enerji kaynağı, zamanla sıvıya (petrole) dönüşmüş ve içinde bulunduğumuz yıllar içerisinde de sıvıdan gaza (doğal gaz, LPG) kısmi bir geçiş gerçekleşmiştir. Nitekim petrol istasyonlarına ek olarak gaz dolum istasyonları da şehir yaşamının bir parçası haline gelmiştir (Güvendiren ve Öztürk 2003).

Dünyadaki enerji ihtiyacı; nüfus artışı, sanayileşme ve gelişen dünyanın yeni ihtiyaç portföyü ile hızla artmaktadır. Buna rağmen günümüz dünyasının temel enerji kaynağı olan fosil kaynaklarda artış olmamakta, dahası enerji kaynaklarının ihtiyacı karşılamadığı bir noktaya doğru sürüklenilmektedir. Bütün bu nedenler yeni enerji kaynakları gereksinimini doğurmaktadır (Erdoğan 2003). Diğer yandan fosil yakıtların yanması; sera gazları, ozon delikleri ve asit yağmurları ile sonuçlanan büyük küresel sorunlara sebep olmaktadır. Sanayileşmenin hızla artmaya devam etmesi, özellikle sera gazlarının atmosfere salınımlarının artması sonucunda küresel ısınmanın olumsuz etkileri her geçen gün artmaktadır. Hidrojen, bugün kullanılan mevcut sistemlerle maliyet, kullanım verimliliği ve çevresel etkiler açısından karşılaştırıldığında gelecekte fosil yakıt sistemlerine alternatif olacak bir enerji taşıyıcısı olarak görülmektedir (Kantürk ve Pişkin 2007).

Hidrojenin yakıt olarak kullanımı düşüncesi 1800'lü yılların başına kadar uzanır. Ancak hidrojen enerjisinin dünya gündeminde yer alması, 1973 yılında enerji krizinin ortaya çıkmasıyla bilim dünyasının gündemine oturmuş ve bilim insanlarının bu soruna çözüm aramalarına vesile olmuştur. 1974 yılına gelindiğinde ise ABD Florida'da Miami Üniversitesi Temiz Enerji Enstitüsü tarafından düzenlenen "Hidrojen Ekonomisi Miami Enerji Konferansı" (THEME) ile bilimsel platformda yer bulmuştur (Kurtuluş vd. 2006). Sonrasında ise "Uluslararası Hidrojen Birliği" (IHEA) kurulmuş ve bu birliğin kurulmasının ardından,

bazı ülkelerde ulusal hidrojen örgütleri oluşturulmuştur. İstanbul'da Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi'nin (ICHET) kurulmasına ilişkin anlaşma, T.C. Hükümetiyle Birleşmiş Milletler Sanayi Kalkınma Örgütü (UNIDO) arasında 2003 yılında imzalanmıştır. Günümüze kadar daha çok uzay araçlarında yakıt olarak kullanılan hidrojen, bugün diğer ulaşım araçlarında da kullanıma eğilimindedir. Bu amaçla özellikle otomotiv sektöründe araştırma-geliştirme çalışmaları sürdürülmektedir. Bu çerçevede içten yanmalı motorlar ve yakıt pilli motorlar üzerinde yoğun olarak çalışılmaktadır. Hidrojenin içten yanmalı motorlarda geleneksel olarak kullanımı tıpkı benzin, dizel ve LPG gibi yakılmasıdır. Diğer kullanım şekli ise direkt güç sistemi olan modern yakıt pilli sistemlerdir. Hidrojenden enerji dönüşümü çalışmaları; hidrojenin üretimi ve depolanması üzerine yapılan çalışmalarla bağlantılı yürütülmektedir (Oral ve Çelik 2005).

Hidrojen; fosil yakıtlar, güneş, su, rüzgar, biyokütle gibi birincil enerji kaynaklarından üretilir. Ancak, birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahip yakıt olmasına rağmen en hafif element olduğu için depolanması sorun teşkil etmektedir. Araçlarda hidrojen kullanımında başlıca engel hidrojenin depolanmasıdır (Güvendiren ve Öztürk 2003). Hidrojen gaz formunda oda sıcaklığı ve basıncında aynı eşdeğer enerji miktarına sahip bir gazdan 3000 kat daha fazla yer kaplar. Bu nedenle de hidrojenin araçta kullanımı için sıkıştırma, sıvılaştırma veya adsorpsiyon gibi teknikler gereklidir. Bu alanda dört ana teknik mevcuttur. Bunlar sıkıştırılmış gaz, kriyojenik sıvı, metal hidrür ve karbon adsorpsiyonudur. Kısa dönemde en uygulanabilir olanları ilk ikisidir. Metal hidrür yöntemi gelişmiş bir yöntem olsa da rekabet edebilir olması için daha fazla araştırma gereklidir. Karbon adsorpsiyonunun da araştırma-geliştirme çalışmalarının sonunda, hedeflerin gerçekleştirilmesi durumunda uygulanabilir bir yöntem olacağı düşünülmektedir (Tezcan Ün 2003).

Bu çalışmada, bor bileşiklerinin hidrojen adsorpsiyon özelliklerinin araştırılması hedeflenmiştir. Oldukça geniş yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olan aktif karbon ve boraks dekahidrat modifiye edilmiş aktif karbonlar adsorbent olarak seçilmiştir. Bu çalışma için, Zonguldak'ın Kilimli bölgesinden kömür numunesi ve Eti Maden İşletmeleri'nden boraks dekahidrat temin edilmiştir. Çalışmanın amaçları aşağıdaki gibi sıralanabilir;

1. Kömürden KOH impregnasyonuyla mikro gözenekli aktif karbon elde edilmesi ve üretilen aktif karbonlara farklı konsantrasyonlarda boraks dekahidrat modifikasyonu ile bor modifiye aktif karbonlar elde edilmesi,
2. Aktif karbona amonyak emdirilmesi ile amonyak emdirilmiş aktif karbon elde edilmesi ve üretilen amonyak emdirilmiş aktif karbonlara farklı konsantrasyonlarda boraks dekahidrat modifikasyonu ile bor modifiye amonyak emdirilmiş aktif karbonlar elde edilmesi,
3. Üretilen tüm adsorbentlerin yüzey karakterizasyonu için; SEM görüntüleri, XRD analizi sonuçları ve 77.4 K'de N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon davranışlarının incelenmesi ve sonrasında N<sub>2</sub> izotermelerinden yararlanılarak BET, Langmuir, DR, NLDFT ve t-plot metodları kullanılarak yüzey alanı, gözenek hacim, boyut ve dağılımlarının belirlenmesi,
4. Aktif karbon ve bor modifiye edilen tüm adsorbentlerin hidrojen adsorpsiyon özelliklerinin araŐtırılmasıdır.





## BÖLÜM 2

### BOR BİLEŞİKLERİ VE AKTİF KARBON İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

#### 2.1 BOR MİNERAL VE BİLEŞİKLERİ

Bor mineralleri yüzyıllardır kullanılmaktadır. Günümüzde dünya ölçüsünde bilimsel ve teknolojik gelişmelerin getirdiği çağdaş uygulamalara bakıldığında bor ürünlerinin 200'ü alternatifsiz olmak üzere 250'yi aşkın malzemede kullanıldığı görülmektedir. Bu bakımdan, bor mineralinden hammadde girdisi olarak başlayan uygulama ve etkinlikler pek çok sektör ve teknoloji alanını yakından ve doğrudan ilgilendiren bir “teknö-ekonomik” unsur haline gelmiştir (TÜBİTAK Bor Raporu, 2003).

İnsanlar bor elementiyle 19. yüzyılın başlarında tanışmış olmalarına rağmen bileşiklerinden binlerce yıldır yararlanmaktadır. Mısırlıların, Babillilerin, Mezopotamya uygarlıklarının ve Çinlilerin boraks kullandıklarına dair kayıtlar vardır. Avrupa'ya 13. yüzyılda Marko Polo tarafından getirilmiş, Avrupa'daki ilk bor oluşumuna ise 1827 yılında İtalya'da rastlanmıştır. Güney Amerika'da bor minerallerinin keşfi 1850'li yıllara rastlamaktadır. Türk bor yatakları ise ilk çağlardan beri bilinmelerine rağmen, ilk olarak 19. yüzyılın ortalarından sonra ciddi olarak ele alınmışlardır (İpekoğlu ve Polat 1987).

Yurdumuzda ilk bor işletmesinin 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizannamesi uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine 20 senelik işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir. 1887'de ise bir İngiliz şirketi bu bölgeye yerleşmiş ve 1958'e kadar da işletme imtiyazı olarak faaliyetine devam etmiştir. 1927'ye kadar 624 yabancı şirkete imtiyaz verilmiş, 1944 yılında ise bu şirketlerin büyük kısmı millileştirilmiş ve yabancı sermayeye yeni imtiyazlar verilmemiştir. MTA ve Etibank gibi yerli kuruluşlar 1935 yılında ruhsatlarını almışlar, II. Dünya Savaşı'ndan sonra arama faaliyetlerini yaygınlaştırmışlardır (BOREN 2015).

Başlangıçta yabancı şirketler tarafından işletilen bor madenlerimiz, 1968 yılında yabancı şirketlerin imtiyazlarının devlete devredilmesi ile Etibank ve bir kısım küçük ölçekli yerli

şirket tarafından işletilmeye başlanmıştır. 1978 yılında bor madenlerinin devletçe işletilmesi kararından itibaren de madencilik, yatırım, üretim ve pazarlama konusundaki tüm aktiviteler Etibank (bugünkü Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü) tarafından yerine getirilmektedir (BOREN 2015).

### 2.1.1 Borun Genel Özellikleri

Yer kabuğunda 51. yaygın element olarak boratlar ve borosilikatlar halinde yer alan bor elementi, yaklaşık 3 ppm'lik konsantrasyon değerine sahiptir. Kimyasal sembolü "B" olup, periyodik cetvelde 3A grubunun metal olmayan tek elementidir. Bor elementinin erime sıcaklığı 2190 °C, kaynama sıcaklığı ise 3660 °C'dir. Bor, elementler arasında karbon ve silisyum elementlerine benzerliği en fazla ve oksijene karşı reaksiyona girme isteği çok yüksek olan bir elementtir. Atom numarası 5, atom ağırlığı 10.81 olan bor elementinin amorf bir toz halindeki rengi koyu kahverengi ve çok gevrek; sert yapılı monoklinik kristal halinin rengi ise sarımsı kahverengidir. Kristal haldeki element borun elde edilmesi için yüksek basınç ve sıcaklık gereklidir. Kristal bor, amorf bordan sertlik ve kırılabilirlik gibi fiziksel özellikleri bakımından daha tercih edilir özelliklere sahiptir (Çalık 2002). Borun atomik yapısı ile ilgili özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

**Çizelge 2.1** Borun atomik yapısı (BOREN 2015).

Atomik Çapı (Å)	1.17
Atomik Hacmi (cm <sup>3</sup> /mol)	4.6
Kristal yapısı	Rombohedral
İyonik çapı (Å)	0.23
Elektron sayısı (yüksüz)	5
Nötron sayısı	6
Proton sayısı	5

#### 2.1.1.1 Borun Allotropları

Bor, birçok kristal ve amorf formda hazırlanabilir. En çok çalışılmış kristal formları  $\alpha$ -rombohedral ve  $\beta$ -rombohedraldir. Özel koşullarda borun  $\alpha$ -tetragonal,  $\beta$ -tetragonal ve  $\gamma$ -ortorombik formlarda allotropları da sentezlenebilir. Amorf formlardan biri iyi bölünmüş toz halinde iken diğeri camsı katı haldedir (Wiberg 2001, Housecroft and Sharpe 2008).

### 2.1.1.2 Fiziksel ve Kimyasal Özellikler

Element bor, oda koşullarında kararlıdır ve 800 °C ve üstü sıcaklıklarda yükseltgenerek farklı oksitler oluşturur. Sulu ortamda çözünmeyen bor, kaynatıldığında oksitlerine çok az dönerek yavaşça çözünür. Bor, nitrik asit haricinde mineral asitlerine karşı da oldukça dayanıklıdır. Bor oksitleri veya element bor, kömür tozu gibi karbonlu bileşiklerle havasız ortamda 1250-1600 °C gibi yüksek sıcaklıklarda işleme tabi tutulduğunda bor karbüre döner. Ayrıca, elmastan sonra bilinen en sert malzeme olan kübik bor nitrürü oluşturmak için yüksek basınç ve yüksek sıcaklık gibi ilave şartlar gerekir. Bor yanıcıdır ve tutuşma sıcaklığı yüksektir. Buna ilaveten yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi bir özelliğe sahip olduğundan dolayı katı yakıt hücresi olarak kullanılmaktadır (Çalık 2002). Borun fiziksel özellikleri Çizelge 2.2’de, kimyasal özellikleri ise Çizelge 2.3’de verilmiştir.

**Çizelge 2.2** Borun fiziksel özellikleri (Roskill 1999).

Atom kütlesi	10.81
Erime noktası (°C)	2190+20T
Kaynama noktası (°C)	3660
Isıl genişleme katsayısı (µm/m.K)	5-7
Mohs sertliği (elmas-15)	11
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> , 25°C)	2.34

**Çizelge 2.3** Borun kimyasal özellikleri (BOREN 2015).

Elektrokimyasal Eşdeğer (g/amp-hr)	0.1344
Elektronegativite (Pauling)	2.04
Füzyon Isısı (kJ/mol)	50.2
İyonizasyon potansiyeli	Birinci: 8.298 İkinci: 25.154 Üçüncü: 37.93
Valans elektron potansiyeli (-eV)	190

### 2.1.2 Bor Mineralleri

Bor içeren birçok mineral olmasına rağmen, bunlardan ancak bir kısmı ticari değere sahiptir ve uluslararası pazarlarda işlem görür (Çizelge 2.4). İnorganik olan bu mineraller uluslararası pazarlarda B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikleri göz önüne alınarak pazarlanırlar (İpekoğlu ve Polat 1987).

**Çizelge 2.4** Ticari önemi yüksek bor mineralleri (İpekoğlu ve Polat 1987).

Adı	Formülü	%B	%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tinkal (Boraks)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	11.4	36.5
Kolemanit	Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ·H <sub>2</sub> O	15.7	50.8
Üleksit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> ·8H <sub>2</sub> O	13.3	42.9
Kernit (Razorit)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·4H <sub>2</sub> O	15.8	50.9
Priseit (Pandermit)	Ca <sub>2</sub> B <sub>10</sub> O <sub>19</sub> ·7H <sub>2</sub> O	15.4	49.8
Borasit	Mg <sub>3</sub> B <sub>7</sub> O <sub>13</sub> Cl	19.3	62.2
Sasolit	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	17.5	56.4

### 2.1.3 Bor Bileşikleri

Bor bileşikleri, fiziksel ve kimyasal özellikleri, üretim yöntemleri, tüketim miktarı, teknoloji ve kullanım alanlarına göre iki ana grup kapsamında ele alınabilir. Bunlar şunlardır:

- Ticari boratlar (Rafine bor ürünleri)
- Özellikli bor bileşikleri

Ticari boratlar klasik kimya mühendisliği temel işlemleriyle üretilebilir. En yaygın kullanım alanları cam, zirai uygulamalar, temizleme ve ağartma, alev geciktiriciler ve metalurjik uygulamalardır. Bor, bor elyafı, bor karbür, bor nitrürler, bor hidrürler ve benzeri özellikli bor bileşikleri üretimleri daha özel koşullar gerektirmektedir ve genellikle ileri teknoloji alanlarında kullanılmaktadır (TÜBİTAK Bor Raporu 2003, Kalafatoğlu ve Örs 2003). Ticari boratlar, formülleri ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüzdeleri Çizelge 2.5’te verilmiştir

**Çizelge 2.5** Ticari boratlar (İpekoğlu ve Polat 1987).

Adı	Formülü	%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Boraks dekahidrat	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	36.5
Boraks pentahidrat	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O	48.8
Susuz Boraks	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	69.12
Borik Asit	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	56.4
Sodyum Perborattetrahidrat	NaBO <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	23.45
Sodyum Perboratmonohidrat	NaBO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	34.88
Bor Oksit	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100.00

#### 2.1.4 Bor Mineral ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Ülkemiz açısından büyük stratejik öneme sahip bir doğal kaynak olan bor mineral ve bileşikleri hammadde, yan mamul ve mamul madde olarak, cam, porselen, seramik, tekstil, deterjan, ağartma, tarım, refrakter, metalürji, yanmayı geciktirici malzeme, nükleer reaktör teknolojisi gibi çok farklı sektörlerde kullanılmaktadır (Sümer 2004). Bor mineral ve bileşiklerinin kullanım alanları Çizelge 2.6 ve 2.7’de özetlenmiştir.

**Çizelge 2.6** Konsantre ve rafine bor bileşiklerinin kullanım alanları (Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü 2015).

Ürün	Kullanım Alanları
Kolemanit	Tekstil kalite cam elyafı, bor alaşımları, metalürjik cüruf yapıcı, nükleer atık depolama
Üleksit ve Probertit	Yalıtım cam elyafı, borosilikat camlar, gübre
Tinkal	Rafine borların üretimi (deka-penta), sodyum perborat, susuz boraks, disodyum oktaborat, pentaborat, metaborat,
Borik Asit	Antiseptikler, bor alaşımları, nükleer uygulamalar, yangın geciktiriciler, naylon, fotoğrafçılık, tekstil, gübre, katalistler, cam, cam elyaf, emaye, sır, antiseptikler, kozmetik
Susuz Boraks	Gübreler, cam elyaf, cam, metalürjik cüruf yapıcı, emaye- sır, yangın geciktirici, kaynak-lehimcilik,
Sodyum Perborat	Deterjan ve beyazlatıcılar, tekstil, dezenfektan ve bazı diş macunları
Disodyum Metaborat	Yapıştırıcı, deterjanlar, zirai ilaçlama, fotoğrafçılık, tekstil
Sodyum Pentaborat	Yangın geciktiriciler, gübreler
Rafine Boraks Dekahidrat	Yalıtım cam elyafı, cam, tarım, sabun ve deterjan, kozmetik alev geciktiriciler, seramik ve metalürji.
Rafine Boraks Pentahidrat	Çimento, ilaç ve kozmetikleri, korozyon önleyici, böcek ve mantar zehirleri, elektrolitik rafinasyon, gübreler, yangın geciktiriciler, cam, cam elyafı, böcek ve bitki öldürücü, deri ve tekstil
Disodyum Oktaborat Tetrahidrat	Yangın söndürücüler, gübreler ve tarım ilaçları

**Çizelge 2.7** Konsantre ve rafine bor bileşiklerinin kullanım alanları (Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü 2015).

Ürün	Kullanım Alanları
Amorf Bor	Askeri Piroteknik
Kristal Bor	Nükleer Silahlar ve Nükleer Güç Reaktörlerinde Muhafaza
Bor Flamentleri	Havacılık için Kompozitler, Spor malzemeleri için Kompozitler
Bor Halidleri(tuzları)	İlaç Sanayii, Katalistler, Elektronik Parçalar, Bor Flamentleri ve Fiber Optikler
Özel Sodyum Boratlar	Fotoğrafçılık Kimyasalları, Yapıştırıcılar, Tekstil “Finishing” Bileşikleri, Deterjan ve Temizlik Malzemeleri, Yangın Geciktiricileri, Gübreler ve Zırai Araçlar
Fluoborik Asit	Kaplama Solüsyonları, Fluoborat Tuzlar, Sodyum Bor Hidrürler
Trimetil Borat	Sodyum Bor Hidrürler
Sodyum Bor Hidrürler	Özel Kimyasalları Safılaştırma, Kağıt Hamurunu Beyazlaştırma, Metal Yüzeylerin Temizlenmesi
Bor Esterleri	Polimerizasyon Reaksiyonları için Katalist, Polimer Stabilizatörleri, Yangın Geciktiricileri

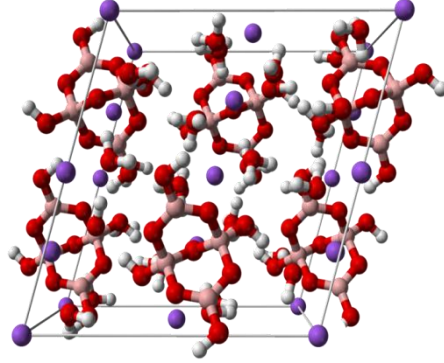
### 2.1.5 Boraks Dekahidrat

Boraks dekahidrat doğada boraks minerali (tinkal) olarak bulunur. Boraks dekahidrat ticari olarak en önemli boratlardan biri olup kristal görünümü Şekil 2.1’de verilmiştir. Boraks dekahidrat 10 mol su içerir. Sodyum tetraborat dekahidrat, disodyum tetraborat dekahidrat, boraks 10 mol olarak da ifade edilir. Kimyasal formülü  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  şeklinde olup beyaz toz halinde suda çözünebilir formda bulunur. Ürün % 99’dan fazla sodyum tetraborat dekahidrat içerir (Eti Maden İşletmeleri 2015).



**Şekil 2.1** Boraks dekahidratın kristal görünümü.

Tek kristal üzerinde yapılan X-ışınları kırınım analizleri ve NMR çalışmaları sonucunda, borat iyonunun boraks dekahidrat yapısında  $[B_4O_7(OH)_4]^{-2}$  şeklinde bulunduğu ve böylece 10 mol suyun 2 tanesinin hidroksil grupları halinde, sekiz tanesinin ise kristal suyu halinde yapıda yer aldığı gösterilmiştir. Bundan dolayı boraks dekahidrat  $Na_2[B_4O_7(OH)_4].8H_2O$  formülü ile de gösterilebilir (Dharmatti et al. 1962, Veksli et al. 1962). Boraks dekahidratın molekül yapısı Şekil 2.2'deki gibidir.



Şekil 2.2 Boraks dekahidratın molekül yapısı (Levy and Lisensky 1978).

### 2.1.5.1 Boraks Dekahidratın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Boraks dekahidrat, tinkal mineralinden üretilen % 99.9 saflıkta bir bileşiktir. Doğada genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2- 2.5, özgül ağırlığı  $1.71 \text{ g/cm}^3$ ,  $B_2O_3$  içeriği % 36.6'dır (DPT 2001). Boraks dekahidratın özellikleri Çizelge 2.8'de verilmiştir.

Çizelge 2.8 Boraks dekahidratın özellikleri (Eti Maden İşletmeleri 2015).

Molekül Ağırlığı (g/mol)	381.37
Erime Noktası ( $^{\circ}C$ )	741
Kaynama Noktası ( $^{\circ}C$ )	1575
Dökme Yoğunluğu ( $\text{g/cm}^3$ )	0.882 (Toz)
	1.010 (Kristal)
	0.835 (Granül)

### 2.1.5.2 Boraks Dekahidrat Üretimi

Boraks dekahidrat, ülkemizde Eti Maden İşletmeleri Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü fabrikalarında üretilmektedir. Açık ocak yöntemiyle çıkarılan tinkal cevheri, Eti Maden İşletmeleri Eskişehir Kırka Bor İşletmesi'nde kırma, eleme, boyutlandırma, yıkama ve susuzlandırma işlemlerine tabii tutulduktan sonra % 25-32 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü, ortalama % 8 nem içeren konsantre tinkal elde edilir. Konsantre tinkal işletme içindeki ve Bandırma'daki fabrikaların hammaddesi olarak kullanılmaktadır (Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü 2015).

Boraks dekahidrat üretimi için Eskişehir Kırka'dan gelen konsantre tinkal, tinkal çözme oluğu sistemine (reaktör) gönderilir. Çözme oluğuna sürekli olarak sıcak ana çözelti vasıtasıyla beslenen tinkalin çözülmesi işlemi ile ana çözeltinin konsantrasyonunun yükselmesi sağlanır, çözünmeyen katı kısım dışarı atılır. Ana çözelti ısı değiştiricilerden geçirilerek sıcaklığı 98 °C'ye çıkarılır. Çözünme işleminden sonra sıcak killi şarj çözeltisindeki killer flokulant çözeltisi vasıtasıyla çöktürülür. Üst kısımdan alınan nispeten berrak çözelti, basınçlı filtrasyon işlemine tabii tutularak tam anlamıyla berrak, süzölmüş çözelti elde edilir. Bu çözelti kristalizatöre beslenerek ani soğutma ile boraks dekahidrat kristali oluşturulur. Soğutulan kristalli boraks çözeltisi, santrifüjleme ünitesine gönderilir ve sonrasında tepsili turbo kurutucuda kurutulur (Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü 2015).

## 2.2 AKTİF KARBON

Aktif karbon, geniş yüzey alanı ve özgün gözenek yapısına sahip, herhangi bir yapısal formül ya da kimyasal analiz yoluyla karakterize edilemeyen, karbon içeriği yüksek olan adsorplayıcı bir malzemedir. Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle 0.2 cm<sup>3</sup>/g'dan daha büyük ve iç yüzey alanı ise 400 m<sup>2</sup>'den (azot gazı kullanılarak BET yöntemine göre ölçülen yüzey alanı) daha yüksektir. Gözenek çapı ise 3 Å ile 1000 Å arasında değişmektedir (Hassler 1974).

Aktif karbon, hammadde olarak çok sayıda maddeden laboratuvar ölçekte hazırlanabilmektedir. Ancak en fazla kullanılan ticari aktif karbon hammaddeleri kömür, linyit, turba, odun ve hindistan cevizi kabuğudur. Bu maddelerden hazırlanan aktif karbonlar genellikle 500-1500 m<sup>2</sup>/g mertebesinde bir iç yüzey alanına sahip olmaktadır (Ahmadpour and Do 1996).



Aktif karbon eski çağlarda yakıt olarak kullanılmasının yanında farklı amaçlar için de kullanılmıştır. Aktif karbonun bilinen en eski kullanıcıları Mısırlılar ve Sümerlerdir. MÖ 3750 yılında, odun kömürünü bronz yapımı esnasında, bakır ve çinko cevherinin indirgenmesinde kullanmışlardır. Odun kömürünün tıbbi alandaki kullanımına dair ilk yazılı kayıtlar Mısır papirüsleridir (MÖ 1550). Hint ve Portekiz dokümanlarında ise, odun kömürünün içme sularının saflaştırılmasında kullanıldığı belirtilmiştir (McDouGall 1991).

MS 18. yüzyılda, aktif karbonun kullanımına yönelik önemli çalışmalar yapılmıştır. 1773 yılında Scheele, farklı kaynaklardan ürettiği aktif karbonları gaz adsorpsiyonu işleminde kullanmıştır. 1785'te Lowitz, odun kömürünün birçok sıvının rengini giderme özelliği olduğunu keşfetmiştir. Aktif karbon ile endüstriyel anlamda ilk kez İngiltere'de 1811 yılında, az miktarda karbon içeren kemik külü ile şeker çözeltisinin ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Günümüzde şeker kamışı ve şeker pancarı endüstrilerinde halen ağartma işlemlerinde aktif karbon kullanılmaktadır (Hassler 1974, Gethartz 1986).

I. Dünya Savaşı'nda savaş alanlarındaki zehirli gazların kullanılmasıyla, gaz maskelerinde kullanılacak uygun adsorbent olarak karbonun sentezine ve geniş çaplı üretimine olanak veren yöntemler önem kazanmıştır. 1915 yılında, koruyucu gaz maskelerinde kullanılmak üzere hindistan cevizi kabuğundan sert granül formda aktif karbon üretilmiştir. Savaşın ardından aktif karbon, şeker pancarının rafine edilmesi ve şebeke suyunun saflaştırma işlemlerinde kullanılmıştır. II. Dünya Savaşı ile beraber hindistan cevizi ticaretinin sekteye uğraması, yerel hammadde kullanımını zorunlu kılmıştır. Bu nedenle 1940'ta kömürden aktif karbon üretimine yönelinmiştir. Takip eden yıllarda aktif karbonun geri dönüşüm yapılabilir ürün ihtiyacına ve çevre kirliliğini engelleme amacına uygun çalışmalar devam etmiştir ve günümüzde de aktif karbon üretimi ve geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar devam etmektedir (Kroschwitz 1992).

Aktif karbonun yüzeyi, diğer önemli adsorbentlerin aksine, yüzey oksit grupları ve inorganik safsızlıkların sonucu olarak polar olmayan veya hafif polar özelliğe sahiptir. Bu özellik aşağıdaki önemli avantajları beraberinde getirir (Yang 2003):

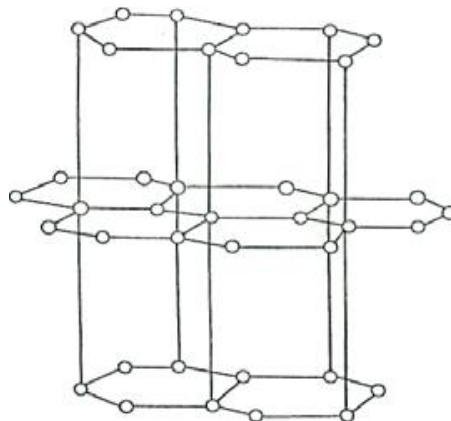
1. Endüstriyel işlemlerde yaygın olarak kullanılan aktif karbon için ayırma ve saflaştırma gibi işlemler öncesinde nem giderme işlemine gereksinim duyulmaz.
2. Geniş, erişilebilir iç yüzeyi sayesinde polar olmayan veya zayıf polar olan molekülleri diğer adsorbentlerden daha iyi adsorplar.

3. Adsorpsiyon ısısı veya bağ dayanıklılığı diğer adsorbentlere göre daha azdır. Adsorpsiyon temelini van der Waals kuvvetlerine dayanması, rejenerasyon için gerekli olan enerjinin diğer adsorbentlere oranla daha düşük olmasını sağlar.

### 2.2.1 Molekül ve Kristal Yapı

Aktif karbonun molekül ve kristal yapısını anlamak için bu maddenin yüzey kimyasını anlamak gerekmektedir. Aktif karbonla karbon siyahı arasındaki fark, karbon siyahının daha küçük iç yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbon yapısı hakkındaki birçok veri karbon siyahından elde edilmektedir. Karbon siyahı ve aktif karbonun temel birim yapısı saf grafitin yapısına benzemektedir. Karbon siyahı, boyama amacıyla kullanılan bir çeşit renk pigmentidir. Grafit kristalleri (Şekil 2.3) birleşik altıgen tabakalar halinde birbirlerine 3.354 Å uzaklıkta zayıf van der Waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır. Karbon-karbon bağları arasındaki uzaklık 1.415 Å'dır (Cheremisinoff and Ellerbusch 1978).

Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yapmakta, geriye kalan bir elektron bağ ise yapılar arasında salınmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çifte bağ oluşumunu sağlamaktadır. Bu, grafit için baskın yapıdır. Aktif karbonun yapısı grafitten biraz farklıdır. Karbonizasyon işlemi süresince, bir çok aromatik çekirdek oluşmaktadır. X-ışını kırınımı ile yapılan incelemeler, bu yapıların altıgen olarak bağlanmış karbon atomlarını içeren mikrokristal yapısında olduğunu göstermektedir. Düzlemlerin yarıçapı 150 Å'dır. Mikrokristaller arasındaki uzaklık 20-50 Å'dır (Cheremisinoff and Ellerbusch 1978).



Şekil 2.3 Grafitin yapısı (Cheremisinoff and Ellerbusch 1978).

## 2.2.2 Yüzey Alanı ve Gözenek Büyüklüğü

Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak ( $m^2/g$ ) ifade edilir. Yüzey alanı azot ( $N_2$ ) gazı kullanılarak ölçülür. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının yaklaşık  $1000 m^2/g$  olması istenmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensipte olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür. Literatürde bulunan aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili sayısal değerler Çizelge 2.9'da verilmiştir.

**Çizelge 2.9** Aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili sayısal değerler (Hassler 1974, Kopac ve Toprak 2007).

Yüzey alanı	400-1600 $m^2/g$ (BET $N_2$ )
Gözenek hacmi	$>30 m^3/100g$
Gözenek genişliği	0.3 nm-1000 nm

Gözenek büyüklüğünün belirlenmesi, karbonun özelliklerinin anlaşılmasında oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Gözenekler silindirik veya konik şekilde olabilir. Adsorpsiyon için gözenek yapısı, toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır. Çünkü karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, molekül büyüklüğü gözeneklere yakın olan moleküller arasında daha büyüktür.

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorbentler için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre dörde ayırmıştır;

1. Makro gözenekler ( $r > 50$  nm)
2. Mezo gözenekler ( $2$  nm  $< r < 50$  nm)
3. Mikro gözenekler ( $0.4$  nm  $< r < 2$  nm)

Adsorpsiyon ve desorpsiyon için önemli olan aktif karbon gözenek sisteminde mikro gözenekler iç yüzeyin önemli bir kısmını teşkil ederler (~% 95). Makro gözenekler ise adsorpsiyon için nispeten önemli olmamakla birlikte, mikro gözeneklere doğru difüzyonun

hızlı olması için iletici olarak gereklidirler. Makro gözenekler molekülün aktif karbon içerisine girmesini, mezo gözenekler daha iç bölgelere doğru taşınmasını sağlarken, mikro gözenekler ise adsorpsiyon olayı için kullanılırlar.

### 2.2.3 Kimyasal Yapı

Serbest elektronların (özellikle polar veya polarize olabilen maddeler) varlığı, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini etkilemektedir. Aktif karbon, oksijen ve hidrojenle kimyasal bağ yapmış elementleri içermektedir. Bu elementler hammaddeden gelebilmekte veya ideal olarak gerçekleştirilemeyen karbonizasyon sonucunda ortaya çıkmakta ve aktivasyon süresince yüzeyle kimyasal bağ yapmaktadır. Mineral madde, oksijen ve hidrojen aktif karbonun özelliklerini etkilemektedir. Mineral madde yapısı, aktif karbonun üretildiği hammaddenin cinsine göre bileşimini değiştirmektedir. Elektrolit ve elektrolit olmayan çözeltilerin adsorpsiyonunda mineral maddenin küçük miktarları bile önem taşımaktadır (Cheremisinoff and Ellerbusch 1978).

### 2.2.4 Oksijen Yüzey Grupları

Karbon yüzeyini oksidasyona uğratmanın temel amacı, daha çok oksijen içeren hidrofilik yüzeye sahip olmasını sağlamaktır. Yüzey fonksiyonel grupların oluşumu, karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri süresince aktifleştirici veya ortamda bulunan bazı safsızlıkların hammadde ile olan doğrudan teması sonucu meydana gelmektedir (Shim et al. 2000).

Oksijen, karbon ile  $C_xO_y$  gibi çeşitli kompleksler yapmaktadır. Bu kompleksler yeterince yüksek sıcaklığa ısıtıldıklarında, CO ve CO<sub>2</sub> gazını verecek şekilde bozunmaktadır. Oksijen içeren yüzey komplekslerini oluşturmanın, oksitleyici gazların kullanımı ve oksitleyici çözeltilerin kullanımı olmak üzere iki çeşit yöntemi vardır. Yüzey oksitler asidik ve bazik olmak üzere ikiye ayrılır. Asidik yüzey oksitler, 473-773 K arasında karbonun oksijen ile yanmasıyla veya sulu oksidasyon çözeltileri ile elde edilmektedir. Bazik yüzey oksitler, vakumda veya inert atmosferde ısıtma yapıldıktan sonra, oksijen ile temas ettirilmek ve daha sonra düşük sıcaklıklara soğutularak elde edilmektedir. Asidik yüzey oksitlerin baskın olduğu karbonlara L-karbonlar, bazik grupların baskın olduğu karbonlara ise H-karbonlar adı verilmektedir. Elektrokinetik çalışmalara göre; H-karbonlar pozitif yüzey potansiyeli, L-karbonlar negatif yüzey potansiyeli göstermektedir (Cheremisinoff and Ellerbusch 1978).

Karbonlu bileşiklerin adsorbent olarak kullanımı oldukça yaygındır. Gözenek yapılarının ve yüzey alanlarının öneminin yanında yüzeylerinin kimyası, çeşitli maddeleri adsorplamada önemli rol oynamaktadır. Karbonun yüzey kimyası, karbon yüzeyinin heteroatomları ile ilgili olup asidik veya bazik yüzey fonksiyonel grupları ile belirlenir. Şimdiye kadar karbon yüzeyinin temel karakteri tam olarak anlaşılammıştır. Karbon-oksijen yüzey bileşikleri su adsorpsiyonu, sıcaklık programlı desorpsiyon veya Boehm metodu gibi teknikler ile belirlenebilmektedir (Valsamakıs and Simitzis 2000).

### **2.2.5 Fonksiyonel Gruplar**

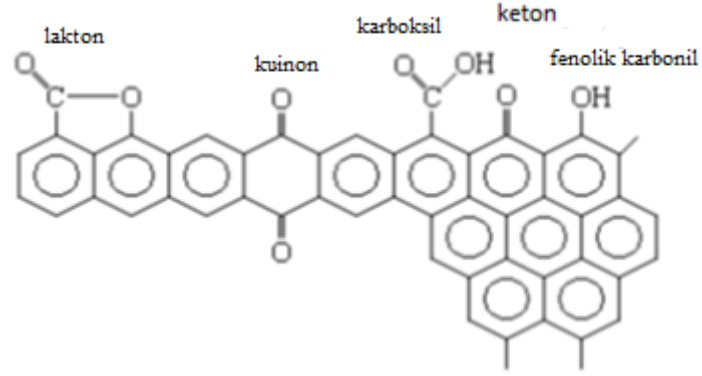
Aktif karbondaki fonksiyonel gruplar yardımıyla sıvı çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması, söz konusu iyonların fonksiyonel gruplarla kararlı yüzey bileşikleri oluşturması şartına bağlıdır. Bu iyonları tutabilme derecesi yüzey fonksiyonel grupların özelliklerine bağlıdır. Adsorplama özelliği ve aktif karbonun seçiciliği bu durumda önem kazanmaktadır.

Aktif karbonu modifiye etmek için gerekli oksidasyon koşulları, yüzey fonksiyonel gruplarının oksijen içeren yapısına önemli ölçüde bağlıdır. Bu grupların, karbonlu malzemenin asitleri ve bazıları çekme kabiliyetine, sıvılardan ve gazlardan organik maddeleri tutmasına, katalitik özelliklerin elektron ve proton değiştirme reaksiyonunu göstermede ve özellikle sıvı çözeltilerden ağır metalleri uzaklaştırmasında seçici olmasında çok büyük etkisi vardır. Okside olmuş karbondaki fonksiyonel grup dağılımı yüzey oksidasyonuna ve onun derecesine bağlıdır.

Yüzey fonksiyonel gruplar, titrasyon, nötralizasyon, metilasyon ve çeşitli spektrometrik yöntemler ile belirlenmektedir. Aktif karbonun yüzey grupları şu şekilde sınıflandırılabilir:

- Karboksilik gruplar
- Fenolik hidroksilik gruplar
- “Kuion” tipi karbonil gruplar
- Normal laktonlar
- “Florasın” tip laktanlar
- Karboksilik asit anhidritler
- Siklik peroksitler

Aktif karbonun yapısı içerisinde bulunabilecek başlıca önemli fonksiyonel gruplar Şekil 2.4’de görülmektedir.



Şekil 2.4 Başlıca fonksiyonel gruplar (Mattson and Mark 1971).

### 2.2.6 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Aktif karbon, bitkisel, hayvansal veya mineral kökenli maddelerden özel işlemlerle elde edilebilir. Düşük inorganik bileşenli ve yüksek karbon içerikli maddeler aktif karbon üretimi için uygun hammaddelerdir. Aktif karbon üretimi için seçilecek hammaddenin belirlenmesinde dikkat edilen önemli kriterler şunlardır (Marsh et al. 2006):

- Yüksek kalitede aktif karbon elde etme potansiyeli
- En az miktarda inorganik içermesi
- Hammaddenin hacmi ve fiyatı
- Hammaddenin depolama ömrü
- Hammaddenin işlenebilirliği

Aktif karbon üretimi için kullanılan hammadde çeşitleri Çizelge 2.10’da verilmiştir. Kullanılan hammaddeye göre elde edilen aktif karbonun özellikleri değişiklik göstermektedir. Hammaddenin yoğunluğu ve uçucu madde içeriği üretilen aktif karbonun özelliklerini ve malzemenin kullanım işlemlerini önemli ölçüde etkilemektedir. Odun, lignin gibi düşük yoğunluklu hammaddeler yüksek uçucu madde içermektedir ve bu hammaddelerden üretilen aktif karbon düşük yoğunluklu ve büyük gözenek hacmine sahip olması sebebiyle gaz adsorpsiyonu için uygun olmamaktadır. Fındık kabuğu ve meyve çekirdekleri, odundan daha yüksek yoğunluğa ve sert kömürden daha yüksek uçucu madde oranına sahiptir. Linyitten üretilen aktif karbonların mikro gözenek hacimleri düşüktür ve atık su işlenmesinde kullanılır.

Yarı sert ve sert kömürlerden üretilen aktif karbonlar ise yüksek yoğunluklu ve uçucu madde oranı düşüktür. Yarı sert ve sert kömürlerden üretilen aktif karbonlar gaz buhar adsorpsiyon işlemlerinde kullanılır (Bansal et al 1988).

**Çizelge 2.10** Aktif karbon üretimi için hammaddeler (Kroschwitz 1992).

Kömür	Meyve çekirdekleri
Odun	İs
Turba	Karbonhidratlar
Petrol koku	Kan
Grafit	Kauçuk atıkları
Selüloz	Lignin
Linyit	Hububatlar
Melas	Katran
Fındık kabuğu	Zift
Mısır koçanı	Petrol atıkları

### **2.2.7 Aktif Karbonun Hazırlanışı**

Aktif karbon üretimi karbonlu ham malzemenin havasız ortamda karbonizasyonu ve karbonize ürünün aktivasyonu olmak üzere iki temel adımı kapsar. Böylece karbon içeren tüm malzemeler; kullanılan hammaddenin yapısına, aktivasyon ajanının özelliğine ve aktivasyon işleminin şartlarına bağlı olarak farklı özelliklerde hedef ürünlere çevrilirler. Genel olarak aktif karbon üretimi; demineralizasyon, karbonizasyon, fiziksel ve kimyasal aktivasyon adımlarını içermektedir (Marsh et al 2006).

#### **2.2.7.1 Kül Giderimi (Demineralizasyon)**

Aktif karbon üretiminde karbonizasyon işlemi öncesinde hammaddenin asitle muamele edilerek inorganik maddelerin giderilmesi gözenek oluşumu açısından önemlidir. HF, HCl, HNO<sub>3</sub> gibi asitler kül giderilmesinde kullanılmaktadır. Özellikle fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretiminde külün giderilmesi gerekmektedir (Kopac and Toprak 2007).

#### **2.2.7.2 Karbonizasyon**

Karbonizasyon, hammadde içerisindeki nemin ve uçucu maddenin inert ortamda giderilmesi sonucunda temel gözenek yapısının oluştuğu bir işlemdir. Karbonizasyon sonucunda, ürünün karbon içeriği ve mineral maddenin özelliğine göre kül içeriği göreceli olarak artmaktadır.

Kaliteli ve verimli karbonize ürün elde etmek için önemli parametreler; ısıtma hızı, sonuç sıcaklık, sonuç sıcaklıkta kalma süresi, hammaddenin doğal ve fiziksel durumudur. Düşük ısıtma hızı ile piroliz sonucunda, düşük uçucu madde giderme ve yüksek katı ürün (char) verimi elde edilebilmektedir. Çünkü dehidrasyon artmakta ve polimerik bileşenler daha kararlı olmaktadır. Yüksek katı ürünün mikro gözenekliliğinin, piroliz işlemindeki ısıtma hızından ve hammaddenin bileşiminden bağımsız olduğu görülmüştür. Temel mikro yapı 500 °C'de oluşmaktadır. Bu gözeneklerin bazıları oluşan piroliz ürünleri yüzünden başlangıçta kullanılamaz hale gelmekte, ancak yüksek sıcaklık uygulanarak tekrar kullanılabilir hale getirilebilmektedir (Benaddi et al. 1998).

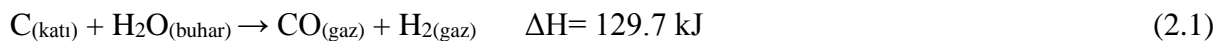
Karbonizasyon işlemi aşağıdaki özelliklerinden dolayı dikkate alınır (Gomez et al. 2005):

- Hetero atomların ve uçucu bileşenlerin giderimi ile karbonla zenginleşmesi,
- Uçucu maddenin uzaklaştırılması ile gözenek oluşumu,
- Karbonca zenginleşen maddede çapraz bağların oluşarak maddenin dayanıklılığının artması,
- Sınırlı iki boyutlu grafit yapısının artan sıcaklıkla birlikte gözenek gelişimine son vermesi.

### 2.2.7.3 Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, karbonize edilmiş hammaddenin aktifleştirici maddeler kullanılarak gözenek hacminin ve yarıçapının artışı ve yeni gözenekler oluşumunu kapsar. Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktifleştirici maddeler genellikle buhar, CO<sub>2</sub> veya yanma gazı ürünleri olmakla beraber klor, kükürt buharları, SO<sub>2</sub>, amonyak ve diğer bazı gazlar da nadiren de olsa aktivasyon amacıyla kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalarda buhar ve CO<sub>2</sub> en çok karşılaşılan fiziksel aktifleştirici maddelerdir (Bansal et al 1988).

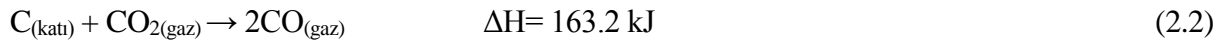
Buhar ile gerçekleştirilen aktivasyonda, karbonun su buharı ile olan en temel tepkimesi endotermiktir ve stokiometrik tepkime denklemi şu şekilde yazılabilir (Smisek and Cerny 1970):





Karbon ile su buharı reaksiyonu, H<sub>2</sub> gazının varlığından olumsuz yönde etkilenmektedir. Bununla birlikte CO gazının ortamdaki varlığının önemli olmadığı belirtilmektedir. Buharla gerçekleştirilen reaksiyonda ürün olarak açığa çıkan H<sub>2</sub> gazı karbon yüzeylerin aktif merkezleri tarafından adsorplanması nedeniyle, reaksiyon hızını yavaşlatmaktadır. Buhar ile aktivasyon, oksijensiz ortamda 1023–1223 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir. Ortamda oksijen olmasının istenmemesinin nedeni, bu sıcaklıklarda oksijenin karbon yüzeyine şiddetle hücum etmesi ve yanma nedeni ile ürün miktarının azalmasıdır (Bansal et al 1988).

Karbon dioksit ile gerçekleştirilen aktivasyonda ise, karbonun CO<sub>2</sub> ile olan en temel tepkimesi endotermiktir ve stokiometrik tepkime denklemi şu şekilde yazılabilmektedir (Smisek and Cerny 1970):



Su buharı ve karbondioksit ile yapılan aktivasyon işlemleri karşılaştırıldığında, karbon dioksit ile aktivasyon işlemi daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Ayrıca, karbon dioksit molekülünün boyutu daha büyük olduğundan, aktif karbonun gözenek sistemine daha yavaş nüfuz eder ve mikro gözenek oluşumunu tam olarak gerçekleştirilemez (Bansal et al 1985, Kestioglu 1990).

#### **2.2.7.4 Kimyasal Aktivasyon**

Kimyasal aktivasyon işlemi; genel olarak, kimyasal aktifleştirici bir madde ile hammaddenin belirli bir sıcaklıkta bozundurulması esasına dayanmaktadır. Kimyasal aktivasyon işleminde hammadde dehidrasyon maddesi ve oksitleyici ortam olarak görev yapan bir aktifleştirici madde ile karıştırılır. Kimyasal aktivasyon işleminde emdirme (imregnasyon) için en sık kullanılan maddeler ZnCl<sub>2</sub>, KOH ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'tür (Molina-Sabio and Rodriguez-Reinoso 2004).

Kimyasal aktivasyon işlemini etkileyen faktörler; karbonizasyon sıcaklığı, karbonizasyon süresi, aktifleştirici maddenin hammaddeye oranı, hammaddenin tanecik boyutu, hammadde ile aktifleştirici maddenin karıştırılma yöntemi ve tepkime mekanizması olarak sıralanabilir (Ahmadpour and Do 1996).

Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan aktifleştirici maddeler ile hammadde arasında çeşitli tepkime mekanizmaları öne sürülmüştür (Caturla et al 1991, Ibarra et al 1991, Abechi et al. 2013). KOH için önerilen mekanizmanın ilk adımı aşağıdaki gibidir:



İlk adımda yarı karbonizasyon işlemi gerçekleşmektedir. Çar (char) genellikle % 75-80 karbon, % 15-17 oksijen ve % 3'den az hidrojen içerir. Katran (Tars) fenol, CH<sub>3</sub>COOH, CH<sub>3</sub>OH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO ve diğer yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonlardan oluşur. Gaz bileşimi H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> ve CO içerir. Aktivasyon boyunca ikinci adımda aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir:



Potasyum aktivasyon boyunca karbon yapısına girerek gözeneklerin genişlemesini ve yeni gözeneklerin oluşmasını sağlar.

Kimyasal aktivasyon yönteminin üstünlükleri (Teng and Yeh 1998):

- Aktivasyon genel olarak tek adımda gerçekleştirilmektedir,
- Fiziksel aktivasyona oranla daha düşük aktivasyon sıcaklığı gerektirmektedir,
- Fiziksel aktivasyona oranla daha düşük aktivasyon süresi gerektirmektedir,
- Daha yüksek katı ürün verimi,
- Gelişmiş mikro gözenek hacmi,
- Daha büyük yüzey alanı oluşturabilmektedir.

Olumsuz yönleri ise (Kopac and Toprak 2007):

- Kullanılan aktivasyon maddesinin çevreye etkisi,
- Aktif karbon içerisinde kullanılan aktivasyon maddesinden kaynaklanan safsızlıkların oluşması,
- Aktivasyon işlemi sonrasında yıkama işlemine gerek duyulmasıdır.

### 2.2.8 Aktif Karbonun Uygulama Alanları

Aktif karbonun uygulama alanları sıvı faz ve gaz faz olmak üzere ikiye ayrılır. Sıvı faz uygulamaları genellikle gözenek çapı 3 nm veya 3 nm'den fazla olan aktif karbonlarla gerçekleştirilirken, gaz faz uygulamaları ise 1 ile 2.5 nm arasında olan aktif karbonlarla gerçekleştirilir. Sıvı moleküllerdeki difüzyon hızının aynı boyutta gaz moleküllerine göre daha yavaş olması ve daha büyük boyuttaki adsorbatların kullanılması nedeniyle sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların daha büyük gözeneklere sahip olması gerekir (Yang 1997, Özsin 2011).

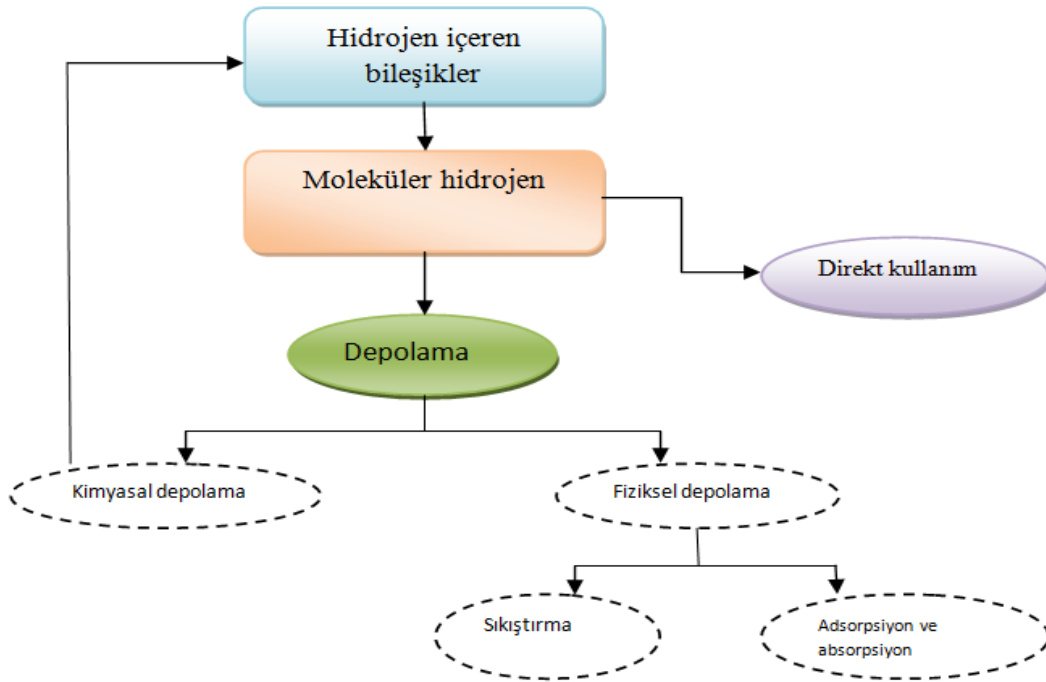
Şeker endüstrisinde şekerin saflaştırılması, içme suyunun arıtılması, endüstriyel ve evsel atık sularının arıtılması, yer altı sularının iyileştirilmesi, yiyecek ve içecek endüstrisinde kirliliklerin giderilmesi, sanayi sularının arıtımı gibi işlemler aktif karbonun sıvı faz uygulamalarıdır. Gaz faz uygulamaları atık gazların saflaştırılması, çözücü geri kazanımı, endüstriyel atık gazların saflaştırılması, gaz depolanması, gaz emisyon kontrolü, atmosferik kirleticilere karşı koruma gibi işlemlerdir (Özsin 2011).



## BÖLÜM 3

### HİDROJEN DEPOLAMA YÖNTEMLERİ

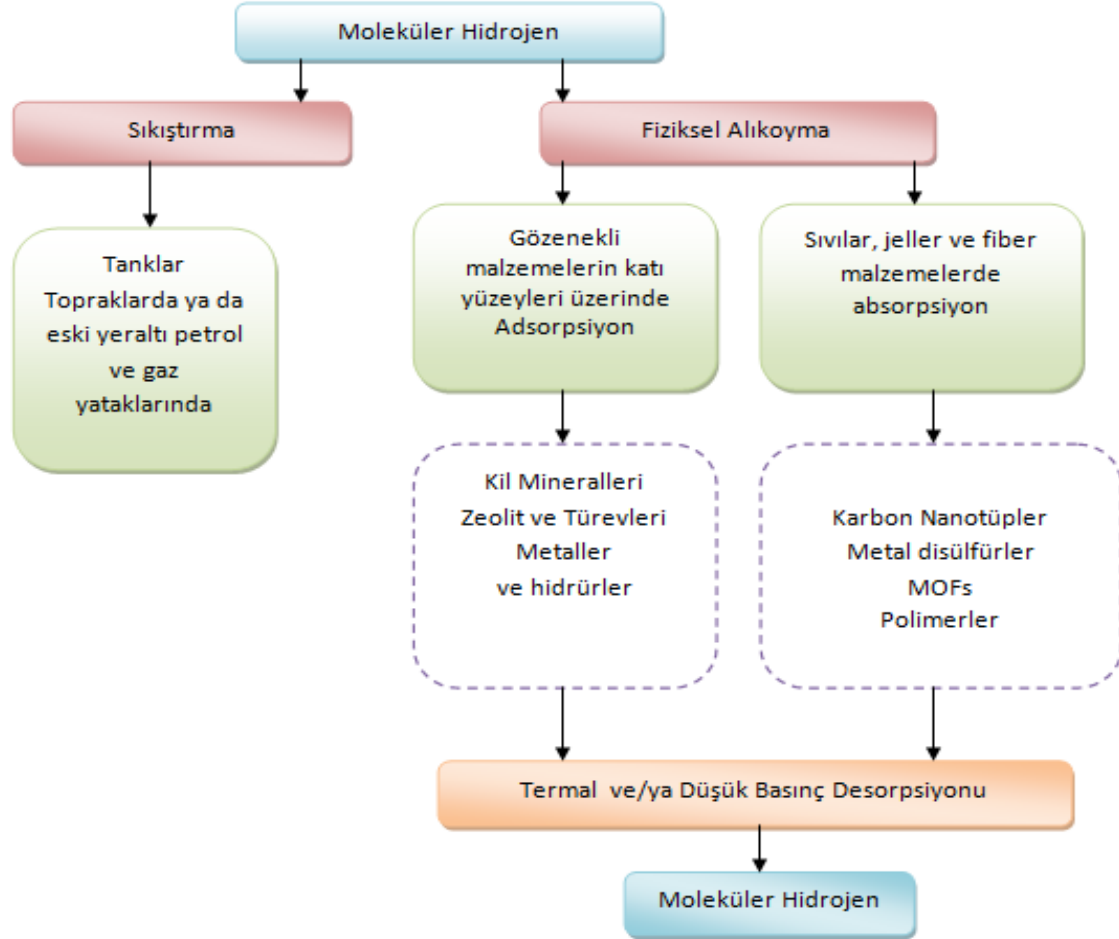
Hidrojen; enerji içeriği yüksek temiz bir enerji kaynağı olmasına rağmen, depolanması ve nakledilmesi, maliyet ve enerji verimliliği açısından hala daha birtakım çözülmesi gereken sorunlar bulunmaktadır. Hidrojen depolanması genel olarak basınçlı sıkıştırılmış gaz tanklarında, sıvılaştırılmış halde özel yalıtımlı tanklarda ve özel katı maddeler içinde adsorplama gibi koşullarda sağlanır (Mat 2003). Hidrojen depolama yöntemleri Şekil 3.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Hidrojen depolanması için olası yollar (Azzouz 2012’den değiştirilerek).

### 3.1 FİZİKSEL DEPOLAMA

Fiziksel yöntemler, tanklar içinde geleneksel kriyojenik sıkıştırma veya yer altı tankları, sıvı veya jel ortamda çözünme ve katı yüzeylerde adsorpsiyondur. Fiziksel depolama yöntemleri Şekil 3.2' de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Fiziksel depolama yöntemleri (Azzouz 2012'den değiştirilerek).

#### 3.1.1 Sıkıştırılmış Hidrojen

Hidrojenin sıkıştırılmış gaz olarak yüksek basınçlı tanklarda depolaması en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Depolama işlemi genellikle 50 litrelik silindirik tanklarda 200–250 bar basınç altında yapılmaktadır. Fakat depolama basıncı 800 bar'a kadar çıkarılabilmektedir. Her ne kadar 50 litrelik tanklarda depolanmasına rağmen hidrojenin çok hafif olması nedeniyle hacimsel enerji yoğunluğu çok düşüktür ve yüksek basınçtan dolayı kullanılan tanklar çok ağır olmaktadır. Depolamada kullanılan tankın ağırlığına ve tipine bağlı olarak ağırlıkça % 1–

7 hidrojen depolanmaktadır. Daha hafif, dayanıklı ve ağırlıkça daha fazla hidrojen depolayabilen tanklar daha pahalıdır. Doldurma istasyonunda hidrojen gazının sıkıştırılması için yakıtın enerji içeriğinin % 20'si kadarı harcanmaktadır (Mat 2003, Dinçer 2002, Beşergil 2009).

Sıkıştırılmış hidrojen depolama tankları çelik, kompozitle (özel alaşımlar) kaplanmış alüminyum veya kompozitle kaplanmış plastik malzemelerden yapılır. Bunlardan en ekonomik olanı çelik malzemedir, fakat fazla ağır olduğundan sabit depolamalar için uygundur (Beşergil 2009).

### **3.1.2 Sıvılaştırılmış Hidrojen**

Sıvılaştırılmış hidrojen atmosfer basıncında süper yalıtılmış tanklarda 20 K'de depolanmaktadır. Sıvılaştırma işlemi 20.25 K'de gerçekleştiğinden dolayı sıvı depolarının ısı yalıtımı ön plana çıkmaktadır. Ayrıca hidrojenin bu sıcaklığa kadar soğutulması çok uzun zaman ve enerji gerektirmektedir. Sıvılaştırılmış depo tanklarında, tank ve yalıtım dahil toplam ağırlığın % 16'sı kadar hidrojen depolanabilir. Günümüzde sıvı hidrojen daha çok uzay araçlarında ve nükleer fizik uygulamalarında kullanılmaktadır (Mat 2003, Dinçer 2002, Beşergil 2009).

### **3.1.3 Karbon Bazlı Adsorbentler**

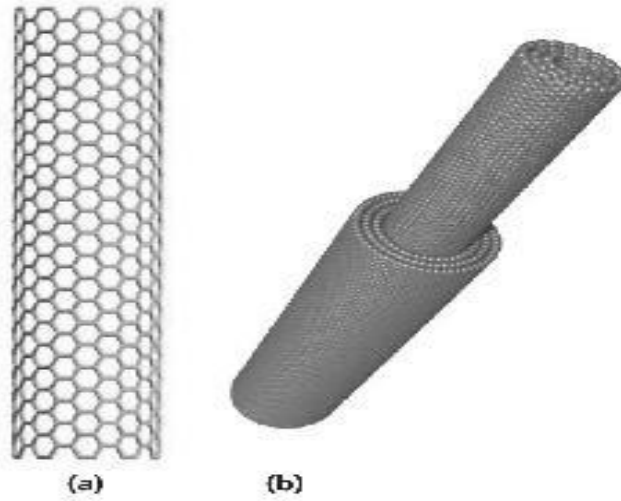
Adsorpsiyonla ilgili bilimsel çalışmalarda kullanılan birçok karbon yapıları adsorbent vardır. Bu kısımda karbon nanotüpler ve karbon nanofiberlerin özellikleri verilmiştir.

#### **3.1.3.1 Karbon Nanotüpler**

Karbon özellikle yüksek oranda gözenekli çok küçük parçacıklar haline getirilebilmesi ve karbon atomları ile gaz molekülleri arasında oluşan çekim kuvveti nedeniyle gaz depolamaya en elverişli maddelerden biridir. Hidrojen, nanotüplerin içerisine kimyasal veya fiziksel yollarla depolanmaktadır. Hidrojen tüp duvarlarının dışına C-H bağıyla bağlanarak veya tüpün içine H-H bağlarıyla bağlanarak depolanmaktadır. Hidrojenin tüpün iç yapısında absorbe edilmesi mümkün fakat kararlı bir yapı oluşturmamaktadır (Lee and Lee 2002). Karbon nano-tüpleri 1991'de Lijima tarafından keşfedilmiştir (Lijima 1991). Karbon

nanotüpler duvarların yapısına göre tek duvarlı ve çok duvarlı nanotüpler olarak sınıflandırılır.

Tek duvarlı nanotüpler Şekil 3.3 (a)-(b)'de görülmektedir. Tek duvarlı nanotüpler, ilk olarak elektrik ark fırınında kobalt katalizörü ile grafitin birlikte buharlaştırılması sonucu elde edilmiştir. Bu nanotüplerin hidrojen adsorplama özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili ilk çalışmalar Dillon et al. (1997) tarafından gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça sadece % 0.1-0.2 tek duvarlı nanotüp içeren malzemelerin, ortam sıcaklığında ağırlıkça % 5-10 hidrojen adsorpladığı ve adsorpsiyon ısısının 19.6 kJ/mol olduğu tespit edilmiştir.



**Şekil 3.3** (a) Tek duvarlı (b) çok duvarlı karbon nanotüp (Atkinson et al. 2002).

Çok duvarlı nanotüpler, çapları 2-20 nm aralığında, boyları ise yaklaşık 1 µm olan eş merkezli nanotüplerden oluşmaktadır. Bu tüplerin sayısı 2'den 50'ye kadar çıkabilmektedir. Çok duvarlı nanotüpler, ark fırınında karbonun buharlaştırılması sırasında keşfedilmiştir. Günümüzde lazer ve kimyasal buhar birikimi yöntemleri ile de üretilebilmektedir. Bu tüplerin kristal yapısı ve dayanıklılığı üretim koşullarına bağlıdır (Karatepe vd. 2006).

### **3.1.3.2 Karbon Nanofiberler**

Karbon nanofiberler hidrokarbonlar veya karbon monoksitin metal katalizörler üzerinde ayrıştırılmasıyla elde edilir. Nanofiberlerin boyları 5-100 mikron ve çapları 5-100 nm arasında değişmektedir. Nanofiberler seçici absorpsiyon elemanı, katalitik destek elemanı,

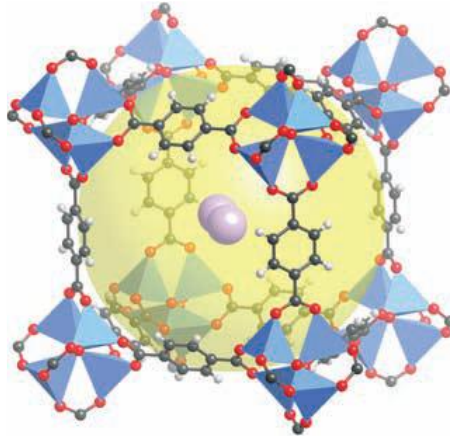


elektronik depolama cihazlarında elektrot gibi amaçlarla kullanılmaktadır. Literatürde karşılaşılan nanofiber türleri levha yapı, boru, şerit ve balık kılçığıdır (Baker et al. 1997).

Son yıllarda karbon nanofiberlerin hidrojen depolanmasındaki kullanımı ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Nanofiberlerde hidrojen adsorpsiyonunu etkileyen en önemli faktör yüksek yüzey alanıdır. Chambers et al. (1998) çalışmalarında boru şeklindeki karbon nanofiberlerin % 10 hidrojen, levha ve balık kılçığı şeklindeki nanofiberlerin ise % 50 ve % 60 hidrojen depolayabileceklerini tespit etmişlerdir.

### 3.1.4 Metal Organik Çerçeveseler (MOF)

Metal organik çerçeveseler metal iyonları içeren yüksek gözenekliliğe sahip organik koordinasyon yapılarıdır. Bu metal komplekslerin gözenek büyüklükleri, şekilleri ve fonksiyonelliklerindeki ayarlanabilirlik gaz adsorbe edebilen malzemeler olarak çalışılmalarına imkan sağlamıştır. Hidrojen, MOF'larda yüzey etkileşimli olarak zayıf Van der Waals etkileşimleriyle depolanmaktadır. MOF'ların en önemli avantajı istenilen özellikte moleküler boşluklar oluşturmaya elverişli olması ve mükemmel kristal yapılarıdır (Rowsell and Yaghi 2004).



**Şekil 3.4** MOF-5'in şematik görünümü (Rowsell and Yaghi 2004).

Şekil 3.4'de şematik görünümü verilen MOF-5'in, yapılan bir çalışmada 77 K sıcaklık ve 90 bar basınç koşullarında kütlece % 5 hidrojen depoladığı sonucuna ulaşılmıştır (Wong-Foy et al. 2006).

### 3.1.5 Saf Silikon Üzerine Adsorpsiyon

Silikon hidrojen üzerinde yüksek çekicilik (affinite) gösteren gözenekli bir malzemedir (Lan et al. 2008). Ayrıca, deneysel çalışmalar hidrojenin cam kılcal tüp veya tank içinde gözenekli nanoyapılı silikonda yüksek spesifik yüzey alanına sahip olduğunu göstermektedir. Silikon nanoyapılar, çok ince toz silikon nanokristaller veya nanopartiküllerin sıkıştırılmasıyla elde edilir ve hidrojene karşı yüksek etkileşim gösterir (Zhevago and Glebov 2007). Bu gibi malzemeler, sulu hidroflorik asitin içinde sadece emilim ile tekrar yüklenebilir. Silisyum atomlarının varlığında, atmosferik basınçta stokiyometrik olmayan formda ( $\text{SiH}_n$ ) hidrojen depolanabilir (Grosman et al. 1997, Kovalev et al. 2001).

### 3.1.6 Zeolitler

Zeolitler kafes yapılarında alüminyum, silis ve oksijen, gözeneklerinde ise katyon ve su içeren mikro gözenekli kristal katılardır. Silis ve alüminyum atomları ortak oksijen atomu sayesinde birbirlerine tetrahedral olarak bağlanmışlardır (Gülen vd. 2012).

"Zeolit" kelime olarak "kaynayan taş" anlamındadır. Isıtıldığında patlayarak dağılması nedeni ile bu isim verilmiştir. Genel fomülü iskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen aşağıdaki formülle ifade edilebilir. Burada  $M^+$  bir alkali katyon,  $M^{+2}$  ise bir toprak alkali katyondur (DPT 1996).



Bugüne kadar doğada 35 tür zeolit minerali tespit edilmiş olup, 7 türü (mordenit, klinoptilolit, şabazit, erionit, ferrierit, filipsit ve analsit) yeterli miktarda ve saflıkta bulunmaktadır. Bu mineraller, geçmişte nadir mineraller arasında yer almışlar ve endüstriyel uygulamalar için gerekli miktarlarda üretimleri yapılamamıştır. Bunun sonucunda zeolitlerin yapay olarak üretilmesi düşünülmüştür. Bununla beraber en önemlileri zeolit A, X ve Y olmak üzere yaklaşık 150 zeolit türü sentezlenmiştir (Mumpton, 1977).

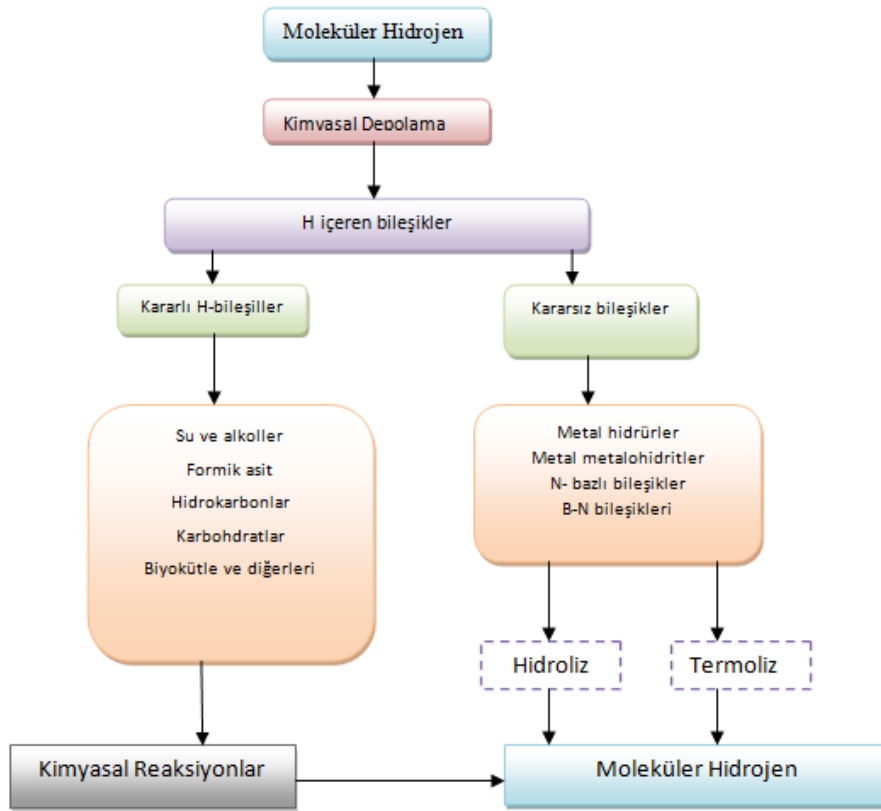
Silikon hidrojene çekim gücü gösterir, zeolitler de hidrojen depolamak için değerli içsel özellikleri ve genişletilmiş çerçeve özelliği sayesinde benzer şekilde davranır. Sodalit tipi zeolit, galosilikat ve alüminogermanatlar gibi zeolit türleri sodyum bor hidrür gibi malzemelerle kullanılmıştır. Bor hidrürler zeolit içerisinde kapsüllenmiş olduğunda, bor

hidrürler neme karşı direnç kazanır ve hidrojen depolama tankları tasarımı için güvenlik şartları iyileştirilir (Azzouz 2012).

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak zeolit yapısı için, adsorpsiyon bölgelerine ulaşabilen hidrojen moleküllerinin sayısı kilit faktördür. Bu nedenle spesifik yüzey alanının zeolitlerin hidrojen adsorpsiyonu performansını olumlu yönde etkilemesi beklenmektedir. 77 K sıcaklıkta ve 1 bar basınçta, spesifik yüzey alanı 2030 m<sup>2</sup>/g olan aktif karbonun (Norit 990293 tip) ağırlıkça % 2.1 oranında hidrojeni tuttuğu belirlenmiştir. Benzer koşullar altında, zeolit ZSM-5 430 m<sup>2</sup>/g yüzey alanı ile 3 kat daha az adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir (Nijkamp et al. 2001). Teorik hesaplamalar, zeolit yapısı içerisindeki tüm boş alanın hidrojenle dolduğu zaman, Zeolit-A için maksimum hidrojen depolama kapasitesinin en az ağırlıkça % 2 olacağını göstermektedir (Darkrim et al. 2000).

### 3.2 KİMYASAL DEPOLAMA

Kimyasal depolama yöntemleri Şekil 3.5’de gösterilmiştir.



Şekil 3.5 Kimyasal depolama yöntemleri (Azzouz 2012’den değiştirilerek).

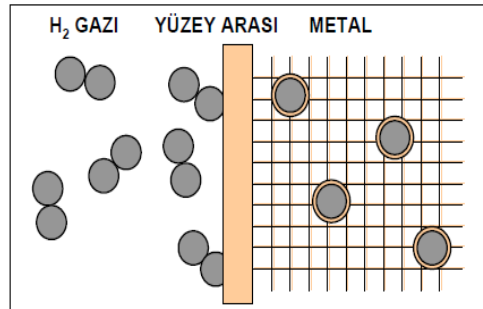
### 3.2.1 Metal Hidrürler

Birçok metal, metaller arası bileşikler ve alaşımların hidrojenle reaksiyonu ile katı metal hidrüre dönüşür. Çoğu metal hidrürler metallerle güçlü hidrojen bağına sahiptir. Metal hidrürlerin bazıları sıvı hidrojenden daha yüksek hacimsel hidrojen depolama kapasitesine sahiptir (Zhang et al. 2014). Gerçekleşen reaksiyon basit olarak aşağıdaki gibidir.



Bu reaksiyon, basınca ve sıcaklığa bağlı olarak yön değiştirmekte ve metalin cinsine göre reaksiyon endotermik veya ekzotermik olabilmektedir. Metal hidrürler hidrojen depolamada kullanılabileceği gibi, kendine özgü farklı uygulama alanları da mevcuttur. Bunlardan en önemlisi reaksiyonun ısısına ve reaksiyonun tersinir olma özelliğine göre ısıtma-soğutma uygulamalarıdır (Dantzer 1997).

Metal hidrür oluşum mekanizması şematik olarak Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Şemada görüldüğü gibi, hidrojen gazı metal ara yüzeylere doğru gider, buralarda her bir hidrojen molekülü iki hidrojen atomuna ayrılır ve metal granüller tarafından absorblanır; böylece metalik yapı içinde depolanır (Beşergil 2009).



Şekil 3.6 Hidrojenin metal hidrür olarak depolanması (Beşergil 2009).

Metal hidrür sistemi pahalıdır ve hidrojenin doldurulması uzun zaman alır. Fakat depolama ve taşımada çok güvenlidir; örneğin tankın delinmesi halinde ısı sistemi hemen soğutmaya geçerek hidrojen kaçağını engeller. Güvenlik yönünden benzin depo tanklarından daha üstündür (Beşergil 2009).

**Çizelge 3.1** Bazı metal hidrürlerin hidrojen depolama özellikleri (Raissi et al. 1996).

Alaşım	Hidrojen Depolama Kapasitesi (%)	Desorpsiyon Basıncı (Bar)	Desorpsiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Isısı (kJ/mol)
MgH <sub>2</sub>	7.6	1.0	290	-74.5
Fe <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> TiH <sub>6</sub>	5.5	1.0	80	----
Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	3.6	1.0	250	-64.5
Ti <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.15</sub> V <sub>0.2</sub> Cr <sub>0.4</sub> H <sub>3.2</sub>	2.1	9.0	20	-29.3
TiFeH <sub>1.9</sub>	1.8	10.0	50	-23.0
TiFe <sub>0.85</sub> Mn <sub>0.15</sub> H <sub>1.9</sub>	1.8	5.0	40	
TiMn <sub>1.5</sub> H <sub>2.47</sub>	1.8	7.0	20	-28.5
Ti <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.2</sub> Cr <sub>0.8</sub> Mn <sub>1.2</sub> H <sub>3.6</sub>	1.8	5.0	20	-28.9
Ti <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.2</sub> Mn <sub>1.8</sub> Mo <sub>0.2</sub> H <sub>3.0</sub>	1.7	≈ 58	20	-7.0
MmNi <sub>4.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> H <sub>6.6</sub>	1.5	≈ 58	50	-4.2
LaNi <sub>5</sub> H <sub>6.7</sub>	1.4	≈ 58	50	-7.2
LaNi <sub>4.6</sub> Al <sub>0.4</sub> H <sub>5.5</sub>	1.3	≈ 29	80	-9.1
TiCoH <sub>1.4</sub>	1.3	≈ 15	130	-1.38

Çizelge 3.1’de bazı metal hidrür sistemlerinin hidrojen depolama kapasiteleri verilmiştir. Görüldüğü gibi Mg-Hidrür sistemleri düşük basınçta en fazla hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. Ancak görüldüğü gibi hidrojenin geri kazanılması için gereken desorpsiyon sıcaklığı çok yüksektir. Bu durum Mg-Hidrür sistemlerinin araçlarda kullanımını zorlaştırmaktadır.

### 3.2.2 Alanatlar

Alanatlarda hidrojen depolama hidrürlere benzer şekilde toz esaslı olarak yapılmaktadır. Çalışmalar ağırlıklı olarak sodyum alüminyum hidrür üzerinde yoğunlaşmaktadır. Yapılan çalışmalar sodyum alanatta ağırlıkça toplam % 7.4 hidrojen depolanabilmekte olduğunu, ancak oluşan hidrürden hidrojenin alınması birkaç aşamada gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Bu aşamalarda gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Meisner et al. 2002).

1. Düşük sıcaklıkta (185-210°C) hidrojen eldesi  
$$3\text{NaAlH}_4 = \text{Na}_3\text{AlH}_6 + 2\text{Al} + 3\text{H}_2$$
2. 260 °C sıcaklıkta sodyum hidrür ve hidrojen eldesi  
$$\text{Na}_3\text{AlH}_6 = 3\text{NaH} + \text{Al} + 3/2\text{H}_2$$
3. Sodyum hidrürün yüksek sıcaklıkta (>425 °C) ayrılması  
$$\text{NaH} = \text{Na} + 1/2\text{H}_2$$

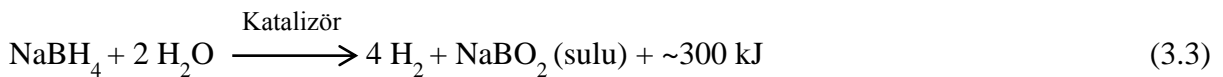
### 3.2.3 Bor Esaslı Depolama

Bor esaslı depolamada, sodyum bor hidrür ve lityum bor hidrür gibi metal tetrahidroborat bileşikleri öne çıkmaktadır. Sodyum borhidrür, çeşitli organik ve inorganik işlemler için uygun bir indirgeyicidir. Ayrıca, NaBH<sub>4</sub> fazla miktarda yoğunlaştırılmış hidrojenin güvenli olarak taşınmasına ve depolanmasına olanak sağlayan bir bileşiktir. Sodyum borhidrürün indirgeyici özelliğinin yanı sıra özellikle son yıllarda, yakıt hücreleri ve hidrojen yakan içten yanmalı motorlar için uygun bir hidrojen kaynağı olarak kabul edilmesi, öneminin ve kullanımının artmasına neden olmuştur. Sodyum borhidrür, yakıt pilinde anodik yakıt olarak doğrudan veya hidrojen depolayan ortam olarak kullanılabilir. Yapısında ağırlıkça % 10.6 oranında hidrojen bulduran sodyum borhidrür, su ile reaksiyona girdiğinde hidrojen açığa çıkmakta ve yan ürün olarak sodyum metaborat (NaBO<sub>2</sub>) oluşmaktadır (Bilici 2004).

NaBH<sub>4</sub>'ün avantajı depoladığı hidrojenin normal şartlar altında ve katalizörlü ortamda kontrollü olarak geri alınabilmesidir. Bu konudaki çalışmalar NaBH<sub>4</sub> elde edilmesi, bu bileşikten hidrojen üretimi ve reaksiyon sonucunda oluşan NaBO<sub>2</sub>'nin tekrar NaBH<sub>4</sub>'e dönüştürülerek kullanıma alınmasını hedeflemektedir (Beşergil 2009).

NaBH<sub>4</sub> üretimi çalışmalarının önemli bir bölümü de sodyum bor hidrürden hidrojenin çekilmesinden sonra oluşan metaboratın ekonomik ve basit yöntemlerle tekrar NaBH<sub>4</sub>'e dönüştürülmesidir. Kojima and Haga (2002), sodyum metaborat MgH<sub>2</sub> (veya Mg<sub>2</sub>Si) ve hidrojeni yüksek sıcaklık (350-750 °C) ve yüksek basınç altında reaksiyona sokarak NaBH<sub>4</sub>'e dönüştürmüştür.

Günümüzde hızla yol alan teknoloji otomotiv sanayiini yoğun enerjili su-bazlı yakıtla (sulu sodyum bor hidrür gibi) çalışan araçlar üzerinde araştırmalara yöneltmiştir. Katalitik ortamda Eş. 3.3'deki ekzotermik reaksiyon meydana gelir. Ayrılan saf ve nemlendirilmiş hidrojen yakıt pili veya hidrojen motoruna verilir.



Sodyum bor hidrürde hidrojen depolamanın en önemli üstünlüğü depolanan hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesi ve geri alımın katalizör yardımı ile kolaylıkla kontrol

edilebilmesidir. Nitekim sıvı halde çözelti alevle temas halinde bile güvenli olmakta, ancak katalizörün çözeltiyle teması durumunda hidrojen çıkışı sağlanmaktadır (Amendola et al 2000).

Lityum bor hidrür ( $\text{LiBH}_4$ ) sahip olduğu yüksek hidrojen depolama kapasitesi (% 18.4 ağırlıkça) sayesinde özellikle mobil uygulamalar için kullanılan gelecek vadeden bir bileşiktir. Lityum borhidrürün hidroliz reaksiyonu aşağıda verilmiştir (Kojima et al. 2004).



Kojima et al. (2004) gerçekleştirdikleri çalışmada sitokiyometrik olarak  $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBH}_4$  oranının hidrojen yoğunluğuna etkisini incelemişler ve maksimum hidrojen yoğunluğunu  $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBH}_4 = 1.3$  oranında ağırlıkça % 7.4 olarak gözlemlemişlerdir.

Yapılan başka bir çalışmada ise  $\text{LiBH}_4$ 'den termal hidrojen desorpsiyonu incelenmiş ve  $\text{SiO}_2$  katalizörü kullanılarak ağırlıkça % 13.5  $\text{H}_2$  elde edildiği belirtilmiştir. Desorpsiyon aşamaları reaksiyonlarıyla birlikte aşağıda verilmiştir (Züttel et al. 2007).

1.  $108^\circ\text{C}$ ' de yapısal geçiş reaksiyonu gerçekleşmesi



2.  $200^\circ\text{C}$ 'da birinci hidrojen pikinin başlaması



3.  $453^\circ\text{C}$ 'da ikinci hidrojen pikinin başlaması







## BÖLÜM 4

### ADSORPSİYON

Gaz, buhar veya sıvı fazında ya da herhangi bir çözültide bulunan çözülmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların katı bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon, yüzeyde tutunan maddeye adsorbat, yüzeyine tutunulan katıya adsorbent adı verilmektedir (Smith 1970).

Adsorpsiyon olayı adsorbent üzerinde aktif merkez olarak adlandırılan yerlerde olur. Aktif merkezler, adsorbentin yüzeyi üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ kuvvetlerinin tamamen doyurulmaması sonucu oluşurlar. Bunun yanında, adsorbent üzerine adsorplanmış bir madde, kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir madde ile yer değiştirir. Yer değiştiren madde adsorbent tarafından desorplanır veya serbest bırakılır. Bu olay daha çok tercih edilen türlerin adsorpsiyonu boyunca devam eder ve süreç bir anlamda fizikseldir (Metcalf et al. 2003).

#### 4.1 GAZLARIN KATILAR ÜZERİNE ADSORPSİYONU

Gaz adsorpsiyonu gaz-katı ara yüzeylerinde gerçekleşir. Gaz içerisinde bulunan bir veya daha çok bileşenin katının yüzeyi tarafında tutulması işlemine gaz adsorpsiyonu adı verilmektedir. Gaz adsorpsiyonu; adsorplanan gazın miktarı, basınç, sıcaklık ve katı yüzeyinin yapısına bağlıdır. Eğer sıcaklık ve basınç sabit tutulursa, adsorplanan gazın miktarı katı yüzeyinin yüzey alanına, gözenekliliğine ve katı yüzeyinin kimyasına bağlı olacaktır. Gazların katılar üzerine adsorpsiyonu bazı özellikler göstermektedir. Bu özellikler aşağıda verilmiştir (Berkem et al. 1994).

1. Aynı adsorbent tarafından bazı gazlar çok iyi adsorplanırken bazıları ise hiç adsorplanmayabilirler. Bunun sebebi adsorpsiyonun seçimsel bir olay olmasıdır.
2. Adsorpsiyon olayı genelde çok hızlı gerçekleşen bir olaydır; adsorbentin doymuşluğa yaklaşması oranında hız azalmaktadır. Kritik sıcaklıklara yakın ya da daha düşük sıcaklıklarda gazların adsorplanma kapasiteleri daha fazladır.
3. Adsorpsiyon sadece adsorbentin yüzey alanına değil, kimyasal yapısına ve geçirdiği birtakım işlemlere de bağlıdır.
4. Adsorbentin birim kütlesi veya hacmi tarafından adsorplanan gazın miktarı, gazın derişimi veya kısmi basıncı ile orantılıdır. Ancak adsorbent doymuşluğa ulaştığında, gazın basıncının artırılmasının etkisi olmamaktadır.
5. Adsorpsiyon iki yönlü bir olaydır; eğer gazın basıncı artırılırsa adsorplanan gaz serbest kalmaktadır. Adsorplanmış ve adsorplanmamış gaz arasında bir denge söz konusudur, ancak kimyasal reaksiyon halinde denge bozulur.

## 4.2 ADSORPSİYON TİPLERİ

Gazların adsorpsiyonu fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde gerçekleşmektedir. Bu iki adsorpsiyon tipinin özellikleri Çizelge 4.1’de karşılaştırılmıştır.

**Çizelge 4.1** Fiziksel ve kimyasal aktivasyonun özellikleri (Smith 1970).

Özellik	Fiziksel	Kimyasal
Adsorbent	Tüm katılar	Bazı katılar
Adsorbat	Tüm gazlar kritik sıcaklıkta	Bazı kimyasal reaktif gazlar
Sıcaklık aralığı	Düşük sıcaklık	Genellikle yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük (20-40 kJ/mol)	Yüksek (>80 kJ/mol)
Kaplama	Çoklu tabaka	Tek tabaka
Tersinirlik	Tersinir	Genellikle tersinmez

#### **4.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon ısı 60 kJ/mol'ün altında olan etkileşimler sonucundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyonda, hem van der Waals kuvvetleri (dağılım-itme), hem de polarizasyon, dipol ve kuadropol etkileşimlerinden oluşan elektrostatik etkileşimler rol oynar. Elektrostatik etkileşimler sadece iyonik yapıya sahip olan zeolit gibi adsorbentlerde öneme sahip olmasına rağmen, van der Waals etkileşimleri her zaman mevcuttur (Ruthven 1984).

Fiziksel adsorpsiyon tersinir bir olay olup, basıncın azalmasıyla desorpsiyon meydana gelmektedir. Yani gaz, katı yüzeyinden ayrılıp tekrar gaz fazına geçmektedir. Bu durum, adsorpsiyon eğrisinin tersi yönünde gerçekleşmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorpsiyon ısı ölçülerek, yüzey alan ve yüzeyin gözeneklilik derecesinin hesaplanması mümkün olmaktadır (Berkem et al. 1994).

#### **4.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon**

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan maddenin adsorbent yüzeyindeki atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması sonucu oluşur. Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan madde adsorbent üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturduğundan tutunan moleküllerin kritik sıcaklıklarının üzerinde gerçekleşir ve yüksek enerjili bir adsorpsiyon işlemidir. Adsorbentle adsorbat arasındaki bağ kuvveti kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da artar. Kimyasal adsorpsiyonda, fiziksel adsorpsiyonda olduğu gibi tek tabakadan fazla adsorpsiyon sağlanamaz. Çünkü kimyasal adsorpsiyonda ortaya çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyonda ortaya çıkan ısıdan daha yüksektir ve bir yüzey bileşiği oluşur (Ruthven 1984).

### **4.3 ADSORPSİYON İZOTERMLERİ**

Adsorpsiyon miktarını, sabit sıcaklıkta basınç veya derişime bağlayan denkleme veya grafiğe adsorpsiyon izotermi denir. Adsorplanan maddenin miktarı, adsorplanacak maddenin özelliklerine, derişimine ve sıcaklığına bağlıdır (Şenvar 1986).

Adsorplanan gazın miktarı, katının kütlesi, sıcaklığı, gazın basıncı, ve gazın yapısına bağlı olarak değişmektedir. Eğer gaz miktarını  $n$  ile gösterirsek,

$$n = f(P, T, \text{gaz, katı}) \quad (4.1)$$

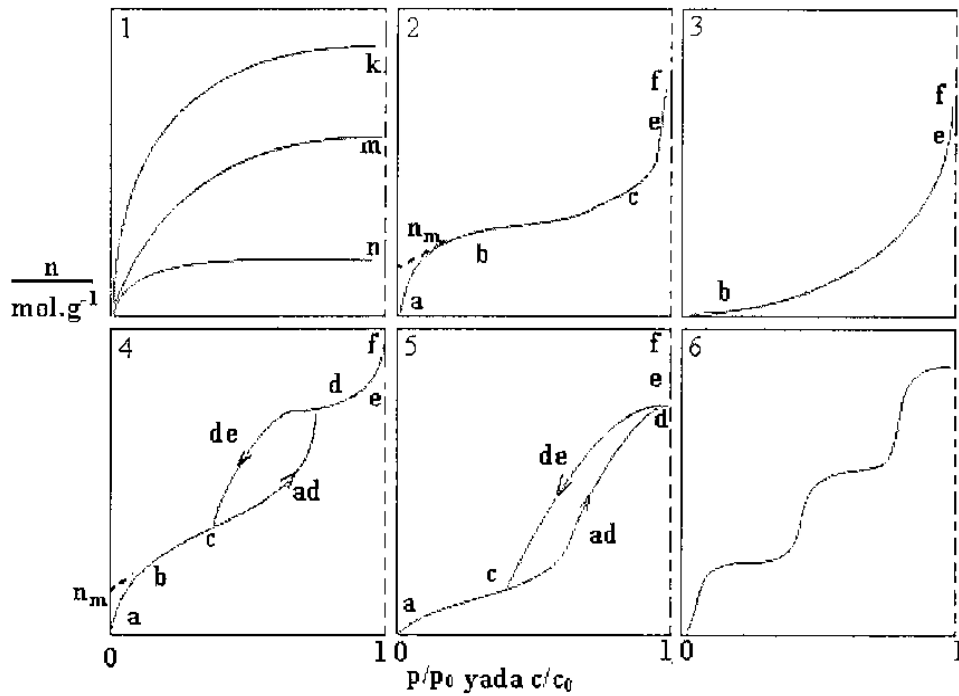
elde edilir. Sabit sıcaklıkta adsorplanan gazın miktarı,

$$n = f(P)_{T, \text{gaz, katı}} \text{ veya } n = f(P/P_0)_{T, \text{gaz, katı}} \quad (4.2)$$

şeklinde yazılabilir.

Eğer gazın sıcaklığı kritik sıcaklığın üzerinde ise Eş. 4.1 ve 4.2 kullanılarak P veya P/P<sub>0</sub>'a karşı adsorplanan gazın miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren adsorpsiyon izotermi çizilmektedir (Berkem et al. 1994).

Genel olarak adsorpsiyon izotermi Şekil 4.1'de gösterilen 6 karakteristik izoterm eğrisinden birine uyar. Daha çok gazların katı tarafından adsorpsiyonu için çizilen bu izotermilerin bazıları çözeltiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki P/P<sub>0</sub> bağıl denge basıncını, C/C<sub>0</sub> ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Şekil 4.1'de gösterilen izoterm eğrileri ile ilgili özellikler aşağıda verilmiştir (Sarıkaya 1997).



Şekil 4.1 Adsorpsiyon izotermi tipinin 6 karakteristik tipi (Sarıkaya 1997).

1. Monomoleküller yani tek tabakalı adsorpsiyon izotermi  $k$  ve  $n$  eğrilerine benzemektedir. Ayrıca mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi  $k$  eğrisi ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise  $n$  eğrisi ile uyumludur. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tamamıyla dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Aynı şekilde, adsorplama gücü düşük olan makro gözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığından adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyon izotermi  $k$ ,  $n$  ve  $m$  eğrilerinden birine uyar.
2. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı, yoğunlaşma ısıdan daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye uyar. İzotermin "ab" parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, "bc" tabakası boyunca, çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma gözlemlenmektedir. İzotermin "b" noktasından sonraki doğrusal uzantısından "Tek tabaka kapasitesi ( $Q_m$ )" belirlenebilir. "ef" boyunca doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde sistemden ayrılır.
3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısıdan daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu gözlenen adsorpsiyon izotermi bu eğriye uyar. Adsorplama gücü çok düşük olan katılarda bu tip izotermelere rastlanmaktadır.
4. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısıdan daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye uyar. Şekil 4.1'den görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin farklı yollar izlemesine "adsorpsiyon histerezisi" denir. "ab" parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, "bc" parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, "cd" parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma gerçekleşmektedir. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler "de" dolmakta ve "ef" boyunca adsorplanan madde yığın olarak sistemden ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. " $Q_m$ " tek tabaka kapasitesi, izotermin b noktasındaki doğrusal kısımdan bulunabilir.
5. Birinci tabakasının adsorpsiyon ısı, yoğunlaşma ısıdan daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşması çok olduğu gözlenen adsorpsiyon izotermi bu eğriye uyar. İzotermin "ac" parçası boyunca yüzey tek ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra "cd" boyunca kılcal yoğunlaşma meydana gelmektedir. Adsorplanma gücü düşük olan mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

6. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

Gazların katılar üzerine adsorpsiyonu ile elde edilen deneysel verileri yorumlamak için kullanılan metodlar arasında Langmuir, BET izotermi, DR, t-plot ve DFT modelleri sayılabilir.

#### 4.3.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izoterm denklemi, yüzeyde adsorpsiyonla kaplanan kısmın miktarının veya yüzeyde adsorplanan gaz konsantrasyonunun ölçülmesiyle uygulanabilmektedir (Smith 1970). Langmuir adsorpsiyon izotermine göre, bir katı yüzeyinde bir gaz adsorbe olursa, moleküler yüzeyde tek molekül kalınlığında bir tabaka oluşturulur. Ayrıca adsorpsiyonda birbirinin tersi olan iki olay öngörülmüştür:

1. Gaz molekülleri katı yüzeyine tutunurlar (kondanse olurlar).
2. Yüzeye konmuş olan gaz molekülleri yüzeyden buharlaşarak tekrar gaz fazına geçerler (buharlaşırlar).

Adsorpsiyon olayı başlayınca, yüzeye çarpan her molekül yüzeye tutunur. Olay ilerledikçe, gaz molekülleri ancak yüzeyde çıplak yerlere çarparlarsa tutunurlar. Özetle başlangıçta adsorpsiyon kuvvetlidir, yüzey kaplandıkça adsorpsiyon hızı azalır. Öte yandan yüzeyde adsorbe olan moleküller de ısı nedenlerle yüzeyden ayrılırlar ve gaz fazına geçerler. Bu olaya desorpsiyon denir. Desorpsiyon hızı kaplanmış yüzey kısmı ile orantılıdır ve yüzey ne kadar çok kaplı ise desorpsiyon hızı o kadar büyük olacaktır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları eşit olunca adsorpsiyon dengesine ulaşılmış olur (Şenvar 1986).

Langmuir adsorpsiyon izotermi ve denklemleri bazı kabuller üzerine oturtulmuştur (Smith 1970).

1. Adsorbentin tüm yüzeyi adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur.
2. Adsorbe edilen moleküller arasında etkileşim ve rekabet yoktur.
3. Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma üzerinde meydana gelir ve her adsorplanmış kompleks aynı yapıya sahiptir.
4. Adsorpsiyon derecesi, yüzey üzerindeki tam bir monomoleküler tabakadan büyük olamaz.

Yapılan kabuller dikkate alınarak Langmuir adsorpsiyon izoterminin matematiksel denkliği ortaya çıkmıştır. Herhangi bir anda yüzeyin kaplanmış olan kesri  $\theta$  ise, yüzeyin kaplanmamış olan (boş olan) kesri  $(1-\theta)$  olacaktır. Birim yüzeye çarpan gaz moleküllerinin çarpma hızı gazın basıncı ile orantılı olduğundan, adsorpsiyon hızı Eş. 4.3'deki gibi yazılabilir (Şenvar 1986).

$$\text{Adsorpsiyon Hızı} = k_1P(1-\theta) \quad (4.3)$$

$k_1$  bir orantı katsayısıdır. Yüzey tamamen kaplı iken, birim yüzeyden buharlaşma hızına  $k_2$  denilirse, yüzeyin  $\theta$  kesri kaplanmışken desorpsiyon hızı Eş. 4.4'deki gibi yazılabilir.

$$\text{Desorpsiyon Hızı} = k_2\theta \quad (4.4)$$

Adsorpsiyon olayı dengeye ulaştığında Eş. 4.3 ve Eş. 4.4 birbirine eşit olacaktır.

$$k_1P(1-\theta) = k_2\theta \quad (4.5)$$

$\theta$  yalnız bırakılırsa Eş. 4.6'daki halini alır.

$$\theta = \frac{k_1P}{k_2 + k_1P} \quad (4.6)$$

Pay ve payda  $k_2$ ' ye bölünür.

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} = \frac{V}{V_m} \quad (4.7)$$

Eşitlikte  $K = k_1/k_2$  adsorpsiyon denge sabitidir. Eş. 4.7'de gaz basıncı ve adsorplanan basınç arasındaki ilişki görülmektedir. Eşitliğin ikinci kısmında görülen ( $\theta = V/V_m$ ) orantısında  $V$  adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi,  $V_m$  ise birim kütledeki adsorplayıcı yüzeyini tek tabakalı olarak örtecek gazın normal koşullardaki hacmidir (Smith 1970).

Langmuir denklemi orta basınç aralığında Eş. 4.8'deki gibi doğrusal hale dönüştürülebilir.

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{KV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (4.8)$$

P değerlerine karşılık  $\frac{P}{V}$  değerleri grafiğe geçirilirse, eğimi  $\frac{1}{V_m}$  ve kayması  $\frac{1}{(KV_m)}$  olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kayma değerlerinden K ve  $V_m$  değerleri elde edilebilir.

### 4.3.2 BET (Brunauer, Emmett, Teller) Adsorpsiyon İzotermi

Bu model çok tabakalı adsorpsiyonu gösteren izotermi belirtmek için geliştirilmiştir. BET denklemi türetilirken bazı önemli varsayımlar yapılmıştır:

1. Adsorbentin yüzeyi ünitardır ve ilk tabakadaki gaz molekülleri birbirleriyle eşdeğer olan adsorpsiyon bölgelerinde adsorplanırlar.
2. İlk tabakada adsorplanan moleküller sabit kabul edilir, yüzey üzerinde serbestçe hareket edemezler.
3. Her bir tabakada adsorplanan her bir molekül, bir sonraki tabakada gaz moleküllerinin adsorpsiyonu için bir yer sağlar.
4. Verilen bir tabakada moleküller arasında hiçbir etkileşim yoktur.
5. İkinci ve daha sonraki tabakalardaki bütün moleküllerin sıvı haldeki moleküller gibi olduğu ve aynı enerjiye sahip olduğu kabul edilmiştir (Noll et al. 1992).

Gazlar için BET izoterm eşitliği, Eş. 4.9'deki haliyle kullanılmaktadır.

$$\frac{1}{W[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (4.9)$$

Burada  $P_0$ , adsorplanan deney sıcaklığındaki doymun buhar basıncı;  $W_m$ , tek tabaka kapasitesi; C, adsorpsiyon sabitidir (Smith 1970, Quantachrome Instruments 2002).

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon, yalnızca adsorplananın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. BET metodu düşük bağıl basınçlarda ( $P/P_0 = 0.05-0.30$ )



aralığında) güvenilirdir. Çok noktalı BET metodunda N<sub>2</sub> gazı adsorplanan (adsorbat) olarak kullanıldığında, BET izotermi P/P<sub>0</sub> 0.05 ile 0.5 arasında doğrusaldır. P/P<sub>0</sub>'a karşı adsorplanan miktar çizildiğinde elde edilen doğrusal bölge mikro gözenekli maddelerde daha düşük basınçlara kayar (Quantachrome Instruments 2002).

BET adsorpsiyon izoterminde tek tabaka adsorplanan ağırlığı, eğimden (s) ve kesim noktasından (i) bulunur.

$$s = \frac{C-1}{W_m C} \quad i = \frac{1}{W_m C} \quad (4.10)$$

Buradan tek tabaka ağırlığı (W<sub>m</sub>), Eş. 4.11'deki denklemden bulunur.

$$W_m = \frac{1}{i+s} \quad (4.11)$$

Toplam yüzey alanı hesaplanırken Eş. 4.12 kullanılmaktadır.

$$S_t = \frac{W_m N A_{CS}}{M} \quad (4.12)$$

Denklemden S<sub>t</sub>, toplam yüzey alanı; N, Avogadro sayısı; M, adsorplanan gazın moleküler ağırlığı ve A<sub>CS</sub> adsorplanan molekülün kesit alanıdır (Quantachrome Instruments 2002).

### 4.3.3 t-plot Metodu

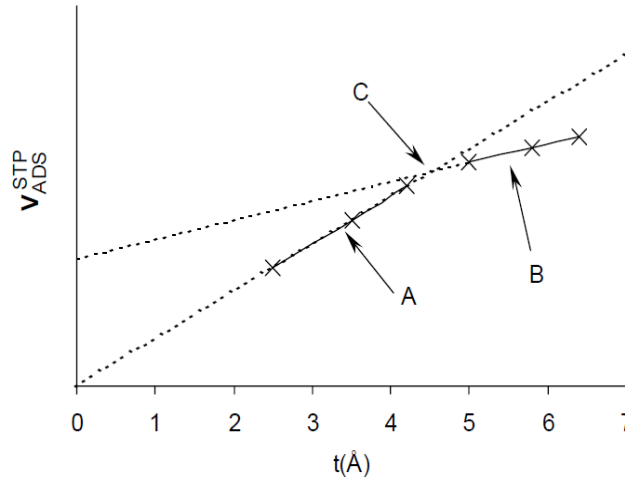
t-plot metodu Lippens, de Boer ve arkadaşları tarafından mikrogözenekli malzemenin adsorpsiyon izotermine standart Tip II izotermiyle karşılaştırılmasıyla elde edilmiştir. Bu metoda göre katı yüzeyinin tamamen sıvı film gibi kaplandığı düşünülmekte olup çoklu tabaka adsorpsiyonu için geçerlidir. Bu yöntem mikrogözenek hacmi, yüzey alanı ve ortalama gözenek boyutu belirlenmesine olanak sağlar (Lippens et al. 1965, de Boer et al. 1966, Quantachrome Instruments 2005).

t-plot eğrisi, her bir bağıl basınç değerine karşılık gelen t istatistiksel kalınlık değerine karşılık, bu bağıl basınçtaki adsorplanan gaz miktarının ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) grafik gösterimidir. İstatistiksel kalınlık değerinin hesaplanmasında kullanılan genel formül aşağıdaki gibidir (Lippens et al. 1965, De Boer et al. 1966).

$$t(\text{Å}) = a \left( \frac{1}{\ln(P_0/P)} \right)^{1/b} \quad (4.13)$$

Formülde verilen a ve b üstel bir terim olup, 77 K'de  $\text{N}_2$  için sırasıyla 6.0533 ve 3 değerini alır. t-plot metodu, mikro ve mezo gözeneklerin bir arada bulunduğu katıların mikro gözenek hacmini belirlemek için yaygın olarak kullanılır (Lippens et al. 1965, De Boer et al. 1966)

Şekil 4.2'de örnek t-plot grafiği görülmektedir. A ile gösterilen nokta, mikro gözenek hacimlerini, B ile gösterilen nokta ise mezo gözenek hacimlerini ve C ile gösterilen nokta mikro gözenek boyutunu ifade etmektedir. B ile gösterilen doğrunun y eksenini kestiği nokta mikro gözenek hacmini vermektedir (Quantachrome Instruments 2005).



Şekil 4.2 Örnek t-plot eğrisi (Quantachrome Instruments 2005).

#### 4.3.4 Dubinin-Radushkevich (DR) Metodu

Mikro gözenek içeriğinin değerlendirilmesi, genellikle düşük basınç izoterm verilerinin uygulandığı DR eşitliği ile yapılmaktadır. Gözenek boyut dağılımı ve mikro gözenek hacminin hesaplanmasında DR eşitliğinden yararlanılmaktadır. Genel DR eşitliği aşağıdaki gibidir (Marsh 1987).

$$\log V = \log V_0 - 2.303 \left( \frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \log \left( \frac{P_0}{P} \right)^2 \quad (4.14)$$

Matematiksel ifade;  $V_0$ , toplam mikrogözenek hacmi;  $V$ , bağıl  $P/P_0$ 'da gözenekte adsorplanan hacim;  $E_0$ , karakteristik adsorpsiyon enerjisi ve  $\beta$ , etki katsayısıdır.  $\log (P_0/P)^2$ 'ye karşı  $\log V$  grafiği çizilirse, y eksenini kestiği noktadan mikrogözenek hacmi hesaplanır (Quantachrome Instruments 2005).

#### 4.3.5 Density Functional Theory (DFT) Metodu

DFT metodu, diğer klasik yöntemlerin aksine, moleküler esaslı istatistiksel termodinamik teorisi ile adsorpsiyon izotermini sistemin mikroskopik özellikleri ile ilişkilendiren bir yöntemdir. Mikroskopik düzeylerde daha gerçekçi tanımlamalara ulaşılabilmesi, özellikle moleküler seviyelerde dar gözeneklerin faz ve adsorpsiyon davranışlarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan metod Non-Local Density Functional Theory (NLDFT) dir. Bu yöntem Tarazona ve Evans tarafından geliştirilmiştir. DFT metodundaki eksiklikler bu yöntemle giderilmiştir. NLDFT metodunun genelleştirilmiş adsorpsiyon izoterm eşitliği aşağıda verilmiştir (Quantachrome Instruments 2005).

$$N \left( \frac{P}{P_0} \right) = \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} N(P/P_0, W) f(W) dW \quad (4.15)$$

Burada,  $N(P/P_0)$ , deneysel adsorpsiyon verileri;  $W$ , gözenek genişliği;  $N(P/P_0, W)$ , tek gözenek genişliğindeki izoterm;  $f(W)$ , gözenek boyut dağılım fonksiyonu olarak verilmiştir.



## BÖLÜM 5

### LİTERATÜR

Bu çalışmada, impregnasyon yöntemi kullanılarak kömürden aktif karbon numuleri üretimi ve üretilen aktif karbonlar üzerine kimyasal işlemler ve farklı konsantrasyonlarda boraks dekahidrat modifikasyonu ile bor modifiye aktif karbon örnekleri hazırlanmıştır. Adsorbentler hazırlanırken, yüzey karakterizasyonu ve adsorpsiyon çalışmaları ile ilgili değerlendirmeler yapılırken; aktif karbon, bor bileşikleri, bor ve amonyak modifikasyonu ve hidrojen adsorpsiyonu ile ilgili önceki çalışmalar incelenmiştir.

#### 5.1 AKTİF KARBON ÜRETİMİ İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu ile ilgili literatürde birçok çalışma yapıldığı görülmüş olup bu kısımda daha çok kömürden üretilen aktif karbonlarla ilgili çalışmalara yer verilmiştir.

Hsu and Teng (2000) tarafından yapılan çalışmada bitümlü kömür numunesi  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$  ve KOH gibi aktifleştiricilerle karıştırılarak kimyasal aktivasyon işlemiyle aktif karbonlar elde edilmiştir. Maksimum yüzey alanları  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$  ve KOH ile elde edilen aktif karbonlar için sırasıyla 960, 770 ve 3300  $m^2/g$  olarak belirlenmiştir.

Ahmadpour ve Do (1995) yaptıkları çalışmada fiziksel ve kimyasal aktivasyon ile kömürden aktif karbon hazırlamışlardır. Hazırlama parametrelerinin optimizasyonu için karbonizasyon süresi, sıcaklığı, parçacık boyutu, kimyasal ajanlar, karıştırma ve impregnasyon yöntemleri gibi değişkenlerin adsorpsiyona etkilerini incelemişlerdir. Kimyasal aktivasyonda kimyasal ajan olarak  $ZnCl_2$  ve KOH kullanmışlardır.  $ZnCl_2$  ile yapılan aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonlardan en yüksek yüzey alanı ve mikro gözenek hacminin 1:2 (KOH/kömür) impregnasyon oranında, 700°C karbonizasyon sıcaklığı ve 60 dk karbonizasyon süresi için 925  $m^2/g$  ve 0.424  $cm^3/g$  olarak elde edildiğini belirtmişlerdir. KOH ile yapılan aktivasyon

işlemi sonucu elde edilen aktif karbonlardan en yüksek yüzey alanı ve mikro gözenek hacmini ise 1/1.2 (ZnCl<sub>2</sub>/kömür) impregnasyon oranında, 500°C karbonizasyon sıcaklığı ve 80 dk karbonizasyon süresinde 865 m<sup>2</sup>/g ve 0.369 cm<sup>3</sup>/g olarak elde etmişlerdir. Fiziksel aktivasyon işlemi ile 800 ve 900°C sıcaklıklarda CO<sub>2</sub> atmosferinde 60 dk aktivasyon süresinde gerçekleştirilen numunelerde maksimum yüzey alanı ve mikro gözenek hacminin sırasıyla 754 m<sup>2</sup>/g ve 0.316 cm<sup>3</sup>/g olarak elde edildiğini belirtmişlerdir. Yapılan çalışmanın sonucunda, kimyasal aktivasyon için en önemli parametrenin imregnasyon oranı ve kimyasal ajan olduğu ve karbonizasyon sıcaklığının da gözenek boyutu için önemli etkiye sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

Lozano-Castello et al. (2001) tarafından yapılan çalışmanın ilk kısmında, İspanyol antrasitinden KOH ajanı kullanılarak aktif karbon hazırlanması ve özellikle impregnasyon oranının yüzey alanı ve mikro gözenek hacmine etkisi incelenmiştir. Çalışmada impregnasyon oranları (KOH/antrasit) 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 ve 5:1 olarak belirlenmiştir. En yüksek yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi 4:1 impregnasyon oranında 3290 m<sup>2</sup>/g ve mikro gözenek hacmi 1.45 cm<sup>3</sup>/g elde edilmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında, aynı hammaddeden NaOH ajanı kullanılarak aktif karbon hazırlanmıştır. İmpregnasyon oranları (NaOH/antrasit) 1:1, 2:1 ve 3:1 olarak belirlenmiştir. En yüksek yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi 3:1 impregnasyon oranında sırasıyla 2669 m<sup>2</sup>/g ve 1.04 cm<sup>3</sup>/g olarak elde edilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde; KOH ile gerçekleştirilen aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonların NaOH ile üretilenlerden daha yüksek mikro gözenek hacmi ve yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür (Lillo-Ro'denas et al. 2001).

Hayashi et al. (2000) yaptıkları çalışmada ligninden ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve bazı alkali metal bileşikleriyle birlikte kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon hazırlayarak karbonizasyon ve aktivasyon ajanının aktif karbonun gözenek yapısı üzerine etkisini incelemişlerdir. Maksimum yüzey alanının hem ZnCl<sub>2</sub>, hem de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile 600°C'deki karbonizasyon sıcaklığında elde edildiği ve bu yüzey alanının ticari aktif karbonların yüzey alanı kadar olduğunu belirtilmiştir. Diğer yandan, alkali metal aktivasyonu (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH ve KOH) ile elde edilen maksimum yüzey alanının 800 °C'deki karbonizasyon sıcaklığında gerçekleştiği ve bu yüzey alanının Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hariç, ticari aktif karbonların yüzey alanından büyük olduğu belirtilmektedir. En yüksek yüzey alanı ve toplam gözenek hacminin K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile üretilen aktif karbondaki yaklaşık 2000 m<sup>2</sup>/g ve 1.0 cm<sup>3</sup>/g olarak elde edildiğini rapor etmişlerdir.

Sun et al. (1997) tarafından yapılan çalışmada Illionis bitümlü kömüründen ve atık lastiklerinden fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleriyle aktif karbon üretilmiştir. Fiziksel yöntemle CO<sub>2</sub> ve buhar aktivasyonu kullanılarak üretilen aktif karbonlarda, BET yüzey alanı ve gözenek hacmi sonuçlarında buhar aktivasyonunun daha etkili olduğu saptanmıştır. Kimyasal aktivasyonda KOH, ZnCl<sub>2</sub> ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kullanılmış ve KOH ile üretilen aktif karbonun, fiziksel aktivasyonla üretilen aktif karbondan daha yüksek yüzey alanı ve mikro yapıda gözeneklere sahip olduğu belirtilmiştir. Lastikten üretilen aktif karbondan ise mezo ve makro gözenek oluşumunun daha yüksek olduğu ve deneysel verilerden yola çıkılarak, mikro gözenek oluşumunun başlangıç maddesinin yapısına bağlı olduğu rapor edilmiştir.

Aktif karbon üretimi ile ilgili çalışmalar bu kısımda belirtilenlerle sınırlı olmayıp daha çok gerçekleştirilen tez çalışmasıyla paralellik gösteren çalışmalar ele alınmıştır.

## **5.2 BOR VE AMONYAK MODİFİKASYONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR**

Bor bileşikleri, bor ve amonyak modifikasyonu ile ilgili birçok çalışma incelenmiş olup, gerçekleştirilen deneysel çalışmalara temel oluşturabilecek nitelikte olanlara bu kısımda değinilmiştir.

Jhi et al. (2006) yaptıkları çalışmada bor oksit ve yakından ilişkili ortoborik asit, metaborik asit, hidrat borik asit ve disodyum borohidrat gibi bileşiklerin hidrojen depolama ortamını incelemişler. Adsorbentin yapısı amorf camsı ağ şeklinde olmasına rağmen, ağların yüzey alanına olanak sağladığı belirtilmiştir. Hidrojenin adsorpsiyonunun 13 kJ/mol aralığındaki bir adsorpsiyon ısıyla gerçekleştiği ve bu değer hidrojenin karbondaki adsorpsiyon ısısından yüksek olduğu belirlenmiştir. Ortamın adsorpsiyon ısısının, çalışma sıcaklığının karbon ortamından daha yüksek değerlerde olmasıyla sağlanacağı belirtilmiştir.

Martyla et al. (2011) tarafından yapılan çalışmada mezo gözenekli ikili bor oksit-alüminyum oksit sisteminin hidrojen adsorpsiyon özelliklerine etkisi incelenmiştir. Çalışmada bor oksitin alümina üzerine maksimum dağılımı ile bor oksitin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amaçlanmıştır. Volumetrik olarak gerçekleştirilen hidrojen adsorpsiyonu çalışmalarında, adsorpsiyon miktarının sistemin yüzey alanına ve jel kısmında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'den B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kısımlarının ayrılmasına bağlı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca ikili sistemde sentez yöntemi ne olursa olsun

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazının dağılımında B/Al oranı düşük olduğunda hidrojen adsorpsiyonunun daha yüksek olduğu rapor edilmiştir.

Au and Jurgensen (2006) yaptıkları çalışmada geri dönüşümlü hidrojen depolama malzemesi olan lityum bor hidrürlerin hidrojen depolama kapasitesini arttırmak için; dehidrojenerasyon sıcaklığının düşürülmesi ve hidrojenasyonun tekrarlanması için mevcut koşulların iyileştirilmesi gibi çalışmalar yapmışlardır. Bilyeli değirmende öğütme yöntemi ile sentezlenen lityum bor hidrürden 473 K'de dehidrojenerasyon ile % 9 H<sub>2</sub> elde edildiğini ve dehidrülenmiş lityum bor hidrürün 873 K sıcaklık ve 7 MPa basıncında % 7-9 H<sub>2</sub> absorbladığını belirtmişlerdir. Modifiye lityum bor hidrürlerin dehidrülenme sıcaklığını 673 K'den 473 K'e, tekrar hidrojenlenme koşullarını ise 973 K sıcaklık ve 15 MPa'dan 873 K sıcaklık ve 7 MPa'a düşürdüğünü rapor etmişlerdir. Özetle çalışmada, dehidrojenerasyon sıcaklığı düşürülmüş ve geri dönüşüm geliştirilmesine rağmen, dehidrojenerasyon işlemi esnasında bor kaybı olmasından ötürü hidrojen kapasitesinin azaldığı saptanmıştır.

Reddy et al. (2010) tarafından yapılan çalışmada kimyasal buhar biriktirme tekniğiyle üretilen silika destekli bor nitrür nano yapılarının hidrojen adsorpsiyon kapasiteleri yüksek basınç şartlarında incelenmiştir. Basınç aralığı 1-100 bar ve sıcaklık 298 K olarak belirlenmiştir. Sentezlenen düz duvarlı, bambu tip ve çiçek tip bor nitrür nanotüplerden en yüksek hidrojen adsorpsiyon kapasitesinin bambu tip bor nitrür nanotüplerde 100 bar 298 K'de ağırlıkça % 3 olarak elde edildiği belirtilmiştir.

Lei et al. (2014) yaptıkları çalışmada oksijen doplanmış bor nitrür nano yapıların hidrojen adsorpsiyon kapasitelerini incelemişlerdir. Oksijen doplanmış bor nitrür nano yapıların sol-jel yöntemiyle bor oksit ve metanol kullanarak üretildiği ve 5 MPa basıncında ve oda koşullarında en yüksek hidrojen adsorpsiyon kapasitesinin ağırlıkça % 5.7 olarak elde edildiği belirtilmiştir.

Lim et al. (2007) tarafından yapılan çalışmada tavlama ve öğütme yöntemiyle nikel katalizörü kullanılarak bor nitrür nanotüp sentezlenmiştir. Çalışmada adsorplanan hidrojen miktarının basınç-bileşim izotermi ve sıcaklık-programlanmış desorpsiyon teknikleri kullanılarak oda koşullarında 6 MPa basınçta ağırlıkça % 1.8-2.2 oranında olduğu rapor edilmiştir.



Rajakovic et al. (1996) yaptıkları çalışmada hindistan cevizi kabuğundan granül yapılı olarak elde edilmiş aktif karbona, kalsiyum ve baryum klorür, sitrik ve tartarik asit imregnasyonu ile dört farklı aktif karbon numunesi elde etmişlerdir. Elde edilen aktif karbon numuneleri belli oranlardaki boraks ve borik asit çözeltileri ile imregnasyon işlemine tabii tutulduktan sonra adsorplanan bor miktarları her bir adsorbent için hesaplanmıştır. Adsorplanan bor miktarının tartarik asit ile imregnasyon yapılan aktif karbonda en yüksek 3.56 mg/g olarak elde edildiği belirtilmektedir.

Çelik et al. (2008) tarafından yapılan çalışmada aktif karbona salisilik asit imregnasyonu gerçekleştirilmiş, sonrasında borik asit ve boraks dekahidrat çözeltileri farklı bor konsantrasyon aralığında (5-50 ppm) hazırlanmış ve bor modifiye aktif karbonlar elde edilmiştir. Çalışmada kesikli sistemde pH, adsorbent miktarı, başlangıç bor konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin bor imregnasyonuna etkilerinin incelendiği belirtilmiştir. Adsorbent miktarı, sıcaklık ve pH'ın artmasıyla ve düşük bor konsantrasyonlarında imregnasyon işleminin yapılmasının verimi arttırdığı belirtilmektedir.

Ariharan et al. (2016) tarafından yapılan çalışmada 1,3-benzendiol ve trimetil borat, bor ve karbon kaynağı olarak kullanılarak karbonize edilmiş ve bor modifiye karbon adsorbentleri sentezlenmiştir. Bor doplanması, karbonizasyon sıcaklığının ve fonksiyonel grupların hidrojen adsorpsiyonuna etkisinin incelendiği ve çalışmada maksimum hidrojen adsorpsiyon kapasitesinin 298 K sıcaklığında ve 100 bar basıncında ağırlıkça % 5.9 olarak elde edildiği belirtilmiştir.

Shaarani and Hameed (2011) yaptıkları çalışmada palmye yağından elde ettikleri aktif karbona amonyak modifiye ederek farklı sıcaklıklarda 2,4-diklorofenol adsorpsiyon kapasitelerini incelemişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini 30°C sıcaklığında tek tabaka için 285.71 mg/g olarak elde etmişlerdir. Ayrıca aktif karbona amonyak modifikasyonunun adsorpsiyon kapasitesini arttırdığını rapor etmişlerdir.

Mangun et al. (2001) tarafından yapılan çalışmada amonyak modifiye edilmiş aktif karbon liflerinin yüzey özellikleri, gözenek boyutları ve adsorpsiyon özellikleri belirlenmiştir. Çalışmada farklı türdeki numunelerin tüp fırında 100 ml/dk azot gazı ve ardından 100 ml/dk susuz amonyak gaz akışına tabii tutulduğu belirtilmiştir. Modifikasyon işleminin farklı sıcaklık ve aktivasyon süreleri için tekrarlandığı, en yüksek yüzey alanı ve gözenek

boyutunun 800°C sıcaklıkta, 60 dk'lık aktivasyon süresinde elde edilen amonyak modifiye aktif karbon lifte (2195 m<sup>2</sup>/g, 1.44 nm) elde edildiği rapor edilmiştir.

Boudou et al. (2003) yaptıkları çalışmada, çeşitli aktif karbon kumaşlarına amonyak modifiye etmişlerdir. Çalışmada ilk olarak ön madde olarak kullandıkları viskon kumaşa doğrudan 700°C'de buhar aktivasyonu yaparak Pr-H<sub>2</sub>O adsorbentini elde etmişlerdir. Daha sonra viskon kumaşa 300°C'de dikey cam tüp reaktörde 6 sa boyunca amonyak modifikasyonu uygumışlar ve sonrasında 700°C'de buhar aktivasyonu yaparak PrAm-H<sub>2</sub>O adsorbentini üretmişlerdir. Çalışmanın devamında ise viskon kumaştan karbonizasyon ve CO<sub>2</sub> aktivasyonu ile aktif karbon sentezleyerek 300°C'de amonyak modifikasyonu ve 600°C'de azot akışında piroliz yaparak AcAm-Py adsorbentini elde etmişlerdir. Son olarak aktif karbona direkt 800°C'de % 28'lik amonyak çözeltisini modifiye ederek Ac-NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O adsorbentini elde ettiklerini belirtmişlerdir. Aktif karbon dahil toplam beş adsorbentten en yüksek alanı ve mikro gözenek genişliğini, Ac-NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O adsorbentinde 1185 m<sup>2</sup>/g ve 1.24 nm olarak elde ettiklerini rapor etmişlerdir.

Heidari et al. (2014) tarafından yapılan çalışmada, okalıptüs bazlı aktif karbona amonyak modifikasyonu incelenmiştir. Aktif karbona amonyak modifikasyonunun tüp kuartz reaktörde 800°C'de 2 sa süren amonyak gazı akışında gerçekleştiği belirtilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre aktif karbonun BET yüzey alanı 1889 m<sup>2</sup>/g, amonyak modifiye aktif karbonun ise 2079 m<sup>2</sup>/g olduğu saptanmıştır.

### **5.3 HİDROJEN ADSORPSİYONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR**

Bu kısımda aktif karbon, bor ve amonyak modifikasyonu ile elde edilen adsorbentlerin hidrojen adsorpsiyonlarıyla ilgili çalışmalara yer verilmiştir.

Chen et al. (2012) tarafından yapılan çalışmada, pirinç kabuğundan karbonizasyon ve soydum hidroksit aktivasyonu ile yüksek yüzey alanına sahip gözenekli karbonlar elde edilmiştir. Çalışmada üretim işleminin karbonun gözenekliliğine etkisinin incelendiği ve 77 K sıcaklığında ve 1.2 MPa basıncında en yüksek hidrojen adsorpsiyon kapasitesinin ağırlıkça % 7.7 olarak elde edildiği belirtilmektedir.

Yang et al. (2012) yaptıkları çalışmada kenevir sapı ve KOH'nin kimyasal aktivasyonu ile elde ettikleri aktif karbonlar üzerine N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> adsorpsiyonunu incelemiştir. Üretilen aktif karbonların hepsinin Tip-1 izotermine uyumluluk gösterdiği ve BET yüzey alanı ve

toplam gözenek hacminin sırasıyla 3241 m<sup>2</sup>/g ve 1.98 cm<sup>3</sup>/g olduğu belirtilmiştir. Elde edilen maksimum hidrojen adsorpsiyon kapasitesi ise 77 K sıcaklığında ve 1 bar basıncında ağırlıkça % 3.28'dir.

Zhang et al. (2013) tarafından yapılan çalışmada mısır koçanının KOH aktivasyonu ile süper aktif karbon numuneleri elde edildiği, yapılan deneysel çalışmaların sonucunda aktif karbonun yapısı ve morfolojisinin aktivasyon sıcaklığı ve ısıtma hızına bağlı olduğu, ancak aktivasyon süresinin kilit faktör olmadığı belirtilmiştir. Süper aktif karbonun BET yüzey alanının 3530 m<sup>2</sup>/g ve toplam gözenek hacminin 1.94 cm<sup>3</sup>/g elde edildiği, ancak daha küçük gözenek boyutuna sahip bir aktif karbonda hidrojen kapasitesinin 77 K sıcaklıkta ve 1 barda en yüksek olarak ağırlıkça % 2.85 olduğu rapor edilmiştir. 77 K'de hidrojen adsorpsiyon hacmi için korelasyon incelemeleri yapıldığında mikrogözenek hacminin 0.65 nm ve 1.5 nm aralığında olmasının BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacminden daha önemli olduğu belirtilmiştir.

Zhou et al. (2004) çalışmalarında aktif karbon ve çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWNT) üzerine hidrojen adsorpsiyon izotermelerini 233 ve 298 K sıcaklıkları arasında ve 11 MPa basınçta volumetrik yöntem ile elde etmişlerdir. Adsorpsiyon özelliklerinin her iki adsorbent için de aynı olduğu saptanmıştır. Karbon nanotüpleri üzerine adsorplanan H<sub>2</sub>'nin aktif karbon üzerine adsorplanandan 3-5 kat daha az olduğu, ancak karbon nanotüpler üzerindeki H<sub>2</sub>'nin yüzey konsantrasyonunun aktif karbonunkinden 4-6 kat daha fazla olduğu belirtilmiştir.

Tellez et al. (2014) tarafından yapılan çalışmada bitümlü kömür, düşük-kül bitümlü kömür, yarı bitümlü kömür ve antrasitten aktivasyon yöntemiyle 20 çeşit aktif karbon üretildiği, aktifleştirici olarak KOH kullanıldığı ve 77 K' de hidrojen adsorpsiyon kapasiteleri, yüzey alanı ve oksijen içeriğinin etkilerinin incelendiği belirtilmiştir. Üretilen adsorbentlerin yüzey alanlarının 3000 m<sup>2</sup>/g'dan daha fazla olduğu ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin bitümlü kömürden elde edilen aktif karbonda 77 K ve 9 MPa basınçta ağırlıkça % 6.8 olduğu saptanmıştır. Ayrıca oksijen içeriğinin hidrojen adsorpsiyonu üzerine önemli bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

Minoda et al. (2014) çalışmalarında birbirinden farklı lityum doplanmış aktif karbonların (KOH ile aktifleştirilmiş) hidrojen adsorpsiyon kapasitelerini incelemiştir. Aktif koktan elde edilen aktif karbonun lityum doplanmasından sonra hidrojenle etkileşiminin 5.02

kg/m<sup>3</sup>'den 5.86 kg/m<sup>3</sup>'e çıktığı, hidrojen adsorpsiyon yoğunluğunun lityum doplanmasından sonra yaklaşık % 17 arttığı belirtilmektedir.

Wang et al. (2009) tarafından yapılan çalışmada mikrogözenekli karbona bor ve azot doplayarak elde edilen adsorbentın hidrojen adsorpsiyon özellikleri çalışılmıştır. B ve N-doplanmış mikro gözenekli karbonun benzer yüzey alanına sahip karbonlara göre % 53 daha fazla hidrojen depolama kapasitesine sahip olduğu saptanmıştır.

Chung et al. (2008) yaptıkları çalışmada bor modifiye karbon üretimi için polimerik başlatıcılar kullanmış (fenildiasetilen ve lityumlanmış fenil diasetilen) ve farklı sıcaklıklarda piroliz işlemiyle (600, 800 ve 1200°C) adsorbentler üretmişlerdir. Elde edilen adsorbentlerden 600°C 'de lityumlanmış fenildiasetilenin yüzey alanı en yüksek (780 m<sup>2</sup>/g) bulunmuş ve bu adsorbentın 77 K ve 60 bar'da maksimum adsorpsiyon kapasitesi % 3.2 olarak rapor edilmiştir.

Jeong and Chung (2011) tarafından yapılan çalışmada modifiye karbonlar (BC<sub>x</sub>) üretilmiş ve Pt, Pd, Ti ve Zr gibi geçiş metalleri modifiye edilmiştir. Grafen yapılı tabaka üzerinde düzenli dağılım gösteren B atomlarının güçlü etkileşim sağladığı, bu etkileşimin geçiş metallerinin d-elektronlarından modifiye bor atomlarındaki boş p-orbitallerine geri vermesiyle oluştuğu belirtilmiştir. Elde edilen malzemelerden ağırlıkça % 0.7 Pt içeren Pt/BC<sub>12</sub>'nin oldukça yüksek yüzey aktifliği gösterdiği ve 298 K'de ağırlıkça % 0.5 hidrojen adsorpsiyon kapasitesine sahip olan Pt/BC<sub>12</sub>'nin aynı yüzey alanına sahip aktif karbon malzemelerinden 5 kat fazla hidrojen adsorpladığı saptanmıştır.

## BÖLÜM 6

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, kömürden aktif karbon üretimi ve aktif karbona bor modifikasyonları yapılarak elde edilen adsorbentlerin  $N_2$  adsorpsiyonu, SEM ve XRD analizleri ile yüzey özelliklerinin (yüzey alanı, gözenek hacmi ve boyutu) ve 77.4 K'de hidrojen adsorpsiyonu çalışmaları ile hidrojen adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, impregnasyon yöntemi kullanılarak kömürden aktif karbon numuneleri üretilmiş ve üretilen aktif karbonların üzerine kimyasal işlemler ve farklı konsantrasyonlarda boraks dekahidrat modifikasyonu gerçekleştirilerek bor modifiye aktif karbon örnekleri hazırlanmıştır.

#### 6.1 MATERYAL

##### 6.1.1 Kullanılan Hammaddeler ve Kimyasallar

Çalışmada, yüksek yüzey alanına sahip, gözenekli bir katı olan aktif karbon üretimi için Zonguldak Kilimli bölgesinden temin edilen taş kömürü seçilmiştir. Bor modifikasyonu için ise ETİ Maden İşletmeleri'nden temin edilen boraks dekahidrat kullanılmıştır. Kömürden aktif karbon üretiminin kül giderimi aşamasında Merck Marka (% 37) HCl ve (% 48) impregnasyon aşamasında Merck Marka KOH kullanılarak gözeneklerin açılması sağlanmıştır. Adsorpsiyon işlemlerinde; azot adsorpsiyonu için yüksek saflıkta (% 99.9)  $N_2$  gazı ve hidrojen adsorpsiyonu için ise yüksek saflıkta (% 99.9)  $H_2$  gazı kullanılmıştır. Ayrıca adsorpsiyon işlemlerinde % 99.9 saflıkta He gazı da kullanılmıştır.

##### 6.1.2 Cihazlar

Numunelerin üretiminde karbonizasyon ve aktivasyon çalışmalarında sıcaklık kontrollü Protherm marka PTF 12/20/250 model tüp fırın kullanılmıştır. Şekil 6.1'de tüp fırının şekli verilmiştir.



**Şekil 6.1** Protherm marka PTF 12/20/250 tüp fırını

Aktif karbon ve bor modifiye aktif karbon numunelerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışları, yüzey alanları, adsorpsiyon kapasiteleri, gözenek hacim, boyut ve dağılımları Quantachrome Instruments Autosorp 1C-MS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 6.2’de cihazın şekli verilmiştir.



**Şekil 6.2** Autosorp 1C- MS.

## 6.2 YÖNTEM

Çalışmada sırasıyla kömürden aktif karbon üretimi, aktif karbona boraks dekahidrat modifikasyonu, aktif karbona amonyak emdirilmesi ve boraks dekahidrat modifikasyonu, üretilen adsorbentlerin yüzey karakterizasyonu, N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

## 6.2.1 Aktif Karbon Üretimi

Kömür örneklerinden aktif karbon üretimi, kömürün öğütme ve eleme işlemleriyle toz haline getirilmesinden sonra demineralizasyon (kül giderimi), karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri ile gerçekleştirilmiştir.

Yüksek yüzey alanına sahip, gözenekli bir katı olan aktif karbon üretimi için Zonguldak Kilimli bölgesinden temin edilen taş kömürü seçilmiştir. Kömür örneği öğütme ve eleme işlemlerine tabii tutulduktan sonra 100-200 µm boyutlarında kömür tozu örnekleri elde edilmiştir. Sonrasında kömür tozu numunesiyle sırasıyla, demineralizasyon, karbonizasyon ve aktivasyon deneyleri yapılmıştır.

### 6.2.1.1 Demineralizasyon

Klor giderimi için öncelikle Merck marka % 37'lik HCl'den hacimce % 20'lik 500 ml HCl çözeltisi hazırlanır. Sonrasında 800 ml'lik bir behere 5 g kömür tozu ve üzerine hazırlanan HCl çözeltisi eklenir ve homojen olana kadar karıştırılır. Homojen bir görünüm aldıktan sonra manyetik karıştırıcıya yerleştirilir ve 60°C'de, 600 rpm hızında 2 sa karıştırılır, sonra ısıtıcının sıcaklığı 30°C'ye düşürülür ve aynı hızda 15 sa boyunca karıştırma işlemi sürdürülür. Elde edilen numune sıcak saf sudan geçirilerek süzülür ve Cl<sup>-</sup> iyonları giderilir.

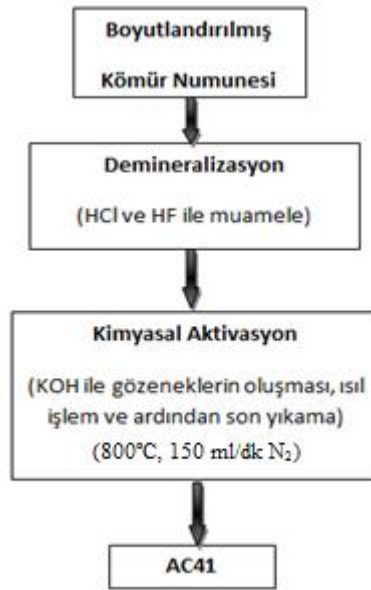
Flor giderimi için öncelikle % 25'lik 500 ml HF çözeltisi hazırlanır. Sonrasında teflon bir behere klor giderimi işlemi gerçekleştirilmiş olan süzüntü aktarılır ve üzerine % 25'lik 500 ml HF çözeltisi eklenir ve homojen olana kadar karıştırılır. Homojen bir görünüm alan karışım manyetik karıştırıcıya yerleştirilir ve 60°C'de, 600 rpm hızında 2 sa karıştırılır, sonra ısıtıcının sıcaklığı 30°C'ye düşürülür ve aynı hızda 15 sa boyunca karıştırma işlemi sürdürülür. Elde edilen numune sıcak saf sudan geçirilerek süzülür ve F<sup>-</sup> iyonları giderilir.

### 6.2.1.2 Impregnasyon ve Kimyasal Aktivasyon

Demineralizasyondan elde edilen kömür numunesi önce KOH ile impregnasyon (emdirme) işlemine tabi tutulmuştur. Deneylerde impregnasyon oranı (kimyasal madde/ kömür) 4:1 olacak şekilde kömür numuneleri hazırlanmıştır. Emdirme işlemi için 4 g KOH belli miktardaki suda çözülmüş ve 1 g kömür numunesi bu çözeltiliye ilave edilerek 60°C'de 2 sa süreyle manyetik karıştırıcı ısıtıcıda karıştırılmıştır, sonra sıcaklık 30°C'ye düşürülerek 24 sa

kariştırma işlemine devam edilmiştir. Kariştırma işleminden sonra kömür numunesi etüvde 110°C'de 24 sa süreyle kurutulmuştur.

Aktivasyon işlemi gerçekleştirilen numune tp firına yerleştirilerek 800°C sıcaklık ve 150 ml/dk N<sub>2</sub> akışında 2 sa aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen kömür numuneleri sıcak saf su ile yıkanarak aktif karbon numunesi elde edilmiştir ve 110°C'de kurutulmuştur. Elde edilen numune desikatörde muhafaza edilmiştir. Elde edilen adsorbent AC41 olarak adlandırılmıştır. Şekil 6.3'te karbonizasyonsuz aktif karbon üretimi basamakları Şematik olarak gösterilmiştir (Kopac and Toprak 2007).



Şekil 6.3 Karbonizasyonsuz aktif karbon retimi.

### 6.2.2 Aktif Karbona Boraks Dekahidrat Modifikasyonu

Aktif karbona bor modifikasyonu için boraks dekahidrat (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.H<sub>2</sub>O) kullanılmıştır. Modifikasyon için 0.025, 0.05, 0.075 ve 0.1 M olmak üzere boraks dekahidratın farklı konsantrasyondaki zelteleri hazırlanmıştır.

Değişik konsantrasyondaki 100 ml'lik boraks dekahidrat zelteleri yaklaşık 2 g AC41 ile 60°C'de 2 sa kariştırılmış, süzme işlemi gerçekleştirildikten sonra 80°C'de kurutulmuştur. Farklı konsantrasyonlarda boraks dekahidrat modifiye edilmiş dört adsorbent elde edilmiştir. Adsorbentler 0.025M\_BDH-AC41, 0.05M\_BDH-AC41, 0.075M\_BDH-AC41 ve 0.1M\_BDH-AC41 olarak adlandırılmıştır (Rajakovic et al. 1996, elik et al. 2008).



### **6.2.3 Aktif Karbona Amonyak Emdirilmesi ve Boraks Dekahidrat Modifikasyonu**

Aktif karbona amonyak emdirilmesi için öncelikle % 10'luk amonyak çözeltisi hazırlanmıştır. 40 ml %10'luk amonyak çözeltisi ve yaklaşık 0.84 g AC41, 48 sa 30°C'de karıştırılmış, süzme işlemi gerçekleştirildikten sonra 110°C'de kurutulmuştur. Elde edilen adsorbent NAC olarak adlandırılmıştır (Shaarani and Hameed 2011).

Amonyak emdirilmiş aktif karbona (NAC) bor modifikasyonu için boraks dekahidrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) kullanılmıştır. Modifikasyon için 0.025, 0.05, 0.075 ve 0.1 M olmak üzere boraks dekahidratın farklı konsantrasyondaki çözeltileri hazırlanmıştır.

Değişik konsantrasyondaki 100 ml'lik boraks dekahidrat çözeltileri yaklaşık 0.075 g NAC ile 40°C'de 2 sa karıştırılmış süzme işlemi gerçekleştirildikten sonra 80°C'de kurutulmuştur. NAC'ye farklı konsantrasyonlarda boraks dekahidrat modifiye edilmiş dört adsorbent elde edilmiştir. Adsorbentler 0.025M\_BDH-NAC, 0.05M\_BDH-NAC, 0.075M\_BDH-NAC ve 0.1M\_BDH-NAC olarak adlandırılmıştır (Rajakovic et al. 1996, Çelik et al. 2008).

### **6.2.4 Yüzey Karakterizasyonu**

AC41, NAC ve modifikasyon çalışmaları sonucunda elde edilen adsorbentlerin analizleri Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri QUANTA FEG 450 model cihazda X-ışınımı Kırınımı (XRD) analizleri ise PANALYTICAL Empyrean model cihazda elde edilerek adsorbentlerin yüzey özellikleri belirlenmiştir.

### **6.2.5 N<sub>2</sub> Adsorpsiyonu**

Adsorbentlerin N<sub>2</sub> adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmeden önce AC41, NAC ve farklı konsantrasyonda boraks dekahidrat modifiye edilmiş adsorbentlerin her biri öncelikle 130°C'de, 5-6 sa gaz giderme işlemine tabi tutulmuştur. Sonrasında her bir adsorbentle 77.4 K'de N<sub>2</sub> adsorpsiyonu gerçekleştirilerek N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi elde edilmiştir.

### **6.2.6 H<sub>2</sub> Adsorpsiyonu**

AC41, NAC ve bor modifiye edilmiş adsorbentlerin H<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerini belirlemek üzere öncelikle her bir adsorbent 130°C'de, 5-6 sa gaz giderme işlemine tabi tutulmuştur. Gaz giderme işleminden sonra 77.4 K'de H<sub>2</sub> adsorpsiyonu gerçekleştirilerek H<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri elde edilerek hidrojen adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir.

## BÖLÜM 7

### DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

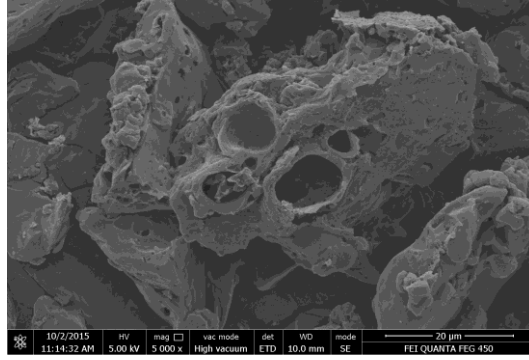
Bu kısımda kömürden üretilen aktif karbonların, bor modifiye aktif karbonların, amonyak emdirilmiş aktif karbonların ve bor modifiye amonyak emdirilmiş aktif karbonların 77.4 K'de yüzey karakterizasyonu için SEM ve XRD analizleri, 77.4 K'de N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> adsorpsiyon sonuçları incelenmiştir.

#### 7.1 YÜZEY KARAKTERİZASYONU

Bu bölümde üretilen aktif karbon, bor modifiye aktif karbon, amonyak emdirilmiş aktif karbon ve bor modifiye amonyak emdirilmiş aktif karbonların SEM ve XRD sonuçları incelenmiştir.

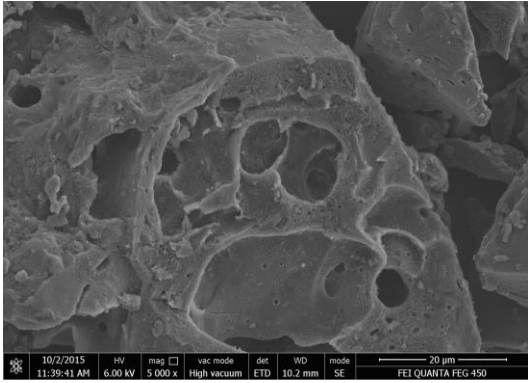
##### 7.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Görüntüleri

Çalışma kapsamında üretilen adsorbentlerin yüzey özelliklerinin incelenmesi amacıyla SEM analizleri yapılmıştır. Şekil 7.1'de külü giderilmiş kömür numunesinden KOH impregnasyonu (KOH:kömür; 4:1) ve 800°C'de N<sub>2</sub> gazı altında (150 ml/dk) kimyasal aktivasyon yöntemiyle elde edilen aktif karbon (AC41) numunesinin SEM görüntüsü (Büyütme oranı: 5000) görülmektedir. İmpregnasyon ve kimyasal aktivasyon işlemleri sonucunda yüzeyde yüksek oranda mikro gözenek yapısının oluştuğu, ancak gözeneklerin genel olarak düzensiz bir yapıda olduğu söylenebilir.

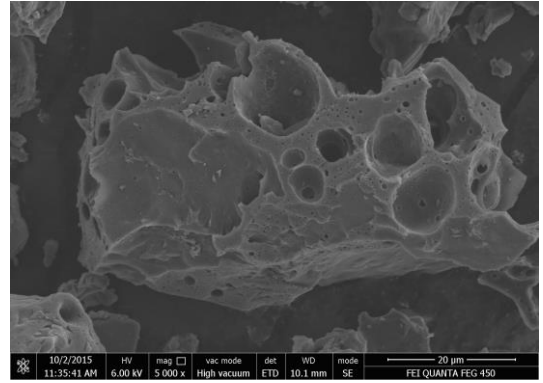


Şekil 7.1 AC41 SEM Görüntüsü

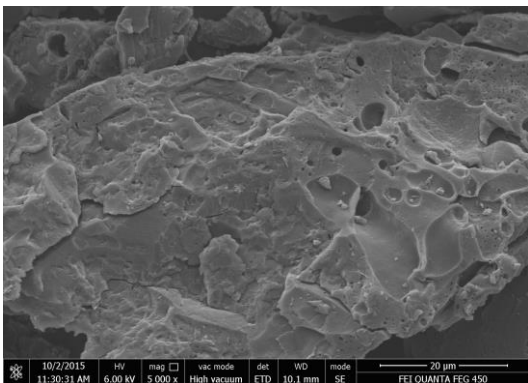
Şekil 7.2 (a)-(d)'de ise farklı konsantrasyonlardaki (0.025-0.1 M) BDH çözeltilerinin aktif karbona modifikasyonu sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri (Büyütme oranı: 5000) verilmiştir. SEM görüntülerine göre mikro gözenek yapısının genel olarak düzensiz olduğu ve farklı BDH konsantrasyonlarında büyük oranda değişim göstermediği görülmektedir.



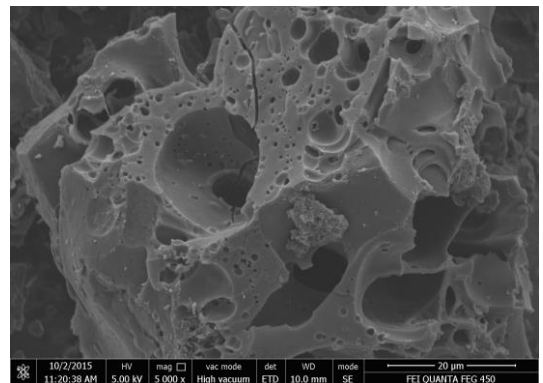
(a) 0.025M BDH- AC41



(b) 0.05M BDH-AC41



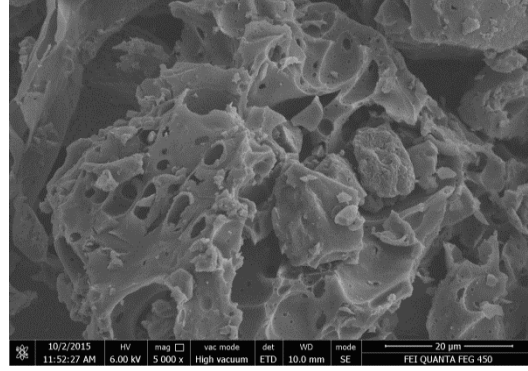
(c) 0.075M BDH- AC41



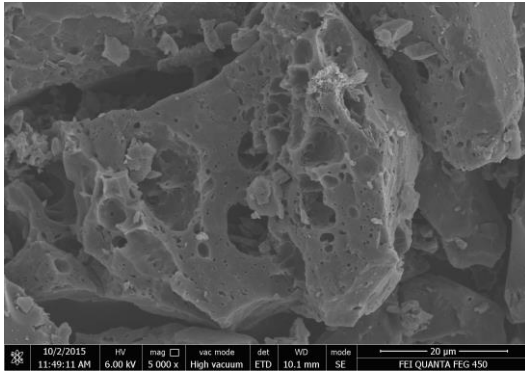
(d) 0.1M BDH- AC41

Şekil 7.2 Farklı konsantrasyonlarda bor modifikasyonu ile hazırlanan numunelerin SEM görüntüleri.

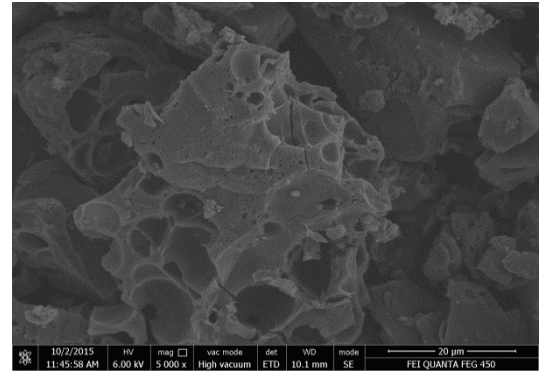
Şekil 7.3'te AC41 numunesine 30°C'de % 10'luk amonyak çözeltisi emdirilmesiyle elde edilen amonyak emdirilmiş aktif karbon (NAC) numunesinin SEM görüntüsü (Büyütme oranı: 5000) görülmektedir. Elde edilen SEM görüntüsünde mikro gözenek yapısının genel olarak düzensiz olduğu, ancak AC41 numunesinin SEM görüntüsüne (Şekil 7.1) nazaran daha düzenli olduğu ve gözenek boyutunun bir miktar arttığı görülmektedir.



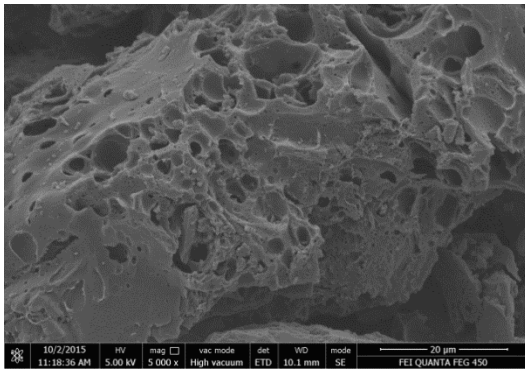
Şekil 7.3 NAC SEM görüntüsü



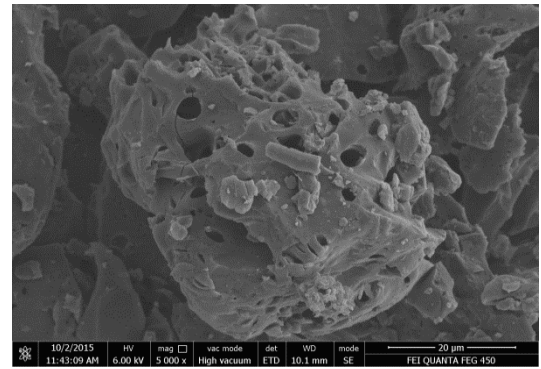
(a) 0.025M BDH- NAC



(b) 0.05M BDH- NAC



(c) 0.075M BDH- NAC



(d) 0.1M BDH- NAC

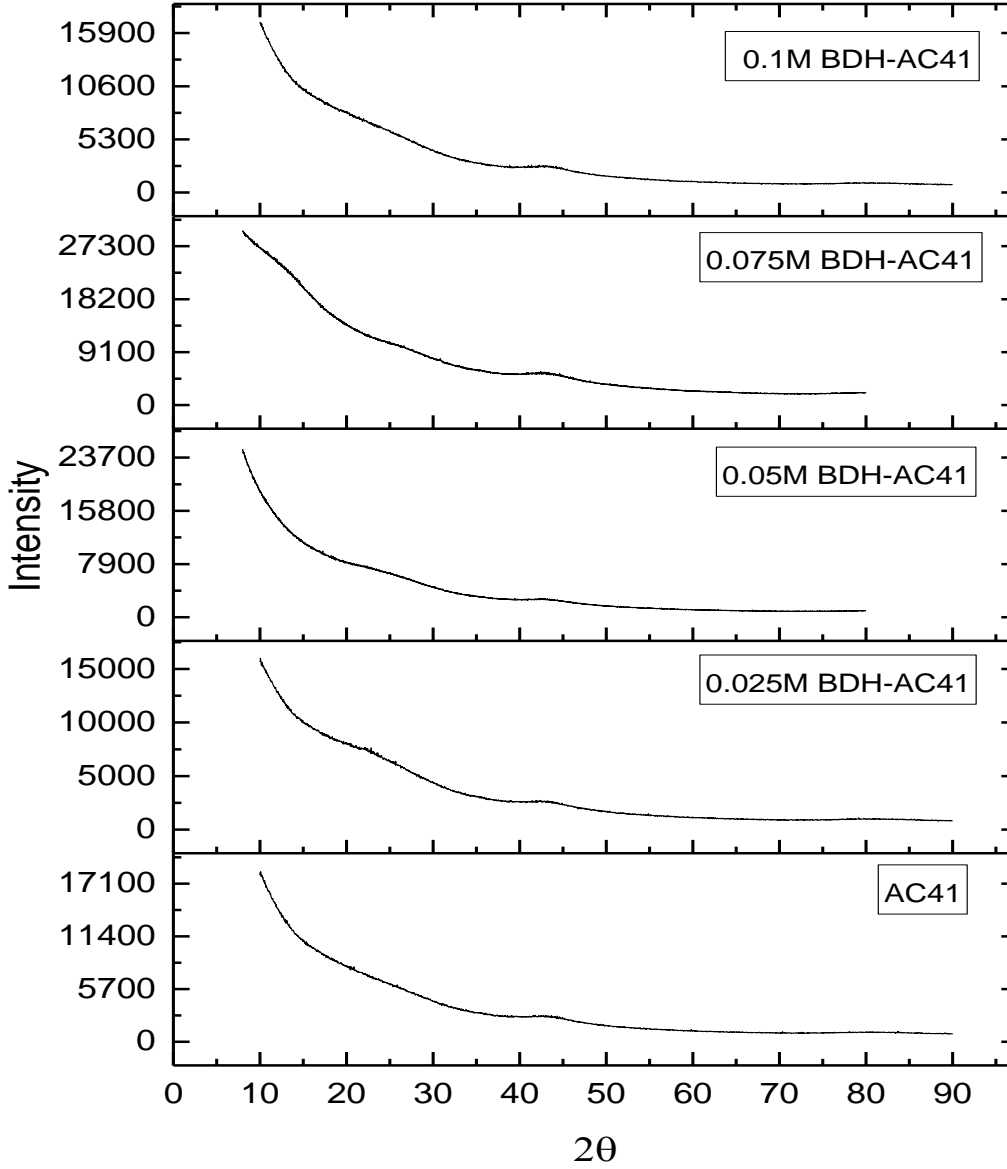
Şekil 7.4 Bor modifikasyonu ile hazırlanan numunelerin SEM görüntüleri.

Şekil 7.4 (a)-(d)'de farklı konsantrasyonlardaki (0.025-0.1 M) BDH çözeltilerinin amonyak emdirilmiş aktif karbona modifikasyonu sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri (Büyütme oranı: 5000) görülmektedir. Elde edilen SEM görüntülerinden mikro gözenek yapısının genel olarak düzensiz olduğu görülmektedir. Ayrıca bor konsantrasyonu arttıkça 0.025M\_BDH- NAC ve 0.025M\_BDH- NAC numunelerindeki gözenek dağılımının bir miktar azaldığı, ancak 0.075M\_BDH- NAC numunesinde arttığı ve son olarak 0.1M\_BDH- NAC numunesinde bir miktar daha azaldığı görülmüştür. Özellikle 0.075M\_BDH-NAC numunesinde önemli miktarda oyuk ve gözenek olduğu görülmektedir.

### **7.1.2 X-Işını Kırınım (XRD) Analizi**

Bu bölümde üretilen aktif karbon, bor modifiye aktif karbon, amonyak emdirilmiş aktif karbon ve bor modifiye amonyak emdirilmiş aktif karbonların X-ışını kırınım analiz sonuçları incelenmiştir.

Aktif karbon ve farklı BDH konsantrasyonlarında (0.025-0.1M) modifikasyon işlemleriyle elde edilen bor modifiye aktif karbonların X-ışını kırınım analiz sonuçları Şekil 7.5'te verilmiştir. Şekil 7.5'teki XRD analiz sonucunda aktif karbon ve farklı konsantrasyonlardaki bor modifiye aktif karbonların geniş pikler sergilediği ve malzeme yapısının amorf olması sebebiyle keskin piklerden yoksun olduğu görülmektedir. Külü giderilmiş kömür numunesinden impregnasyon ve 800 °C'de kimyasal aktivasyon yöntemiyle elde edilen AC41 numunesi 44° ve 75.6°'de geniş pikler sergilemiştir. Farklı konsantrasyonlardaki BDH modifikasyonu ile elde edilen numunelerden 0.025M\_BDH- AC41 numunesi 44.4° ve 76.4°, 0.05M\_BDH-AC41 numunesi 43.4°, 0.075M\_BDH-AC41 numunesi 43.3° ve 0.1M\_BDH-AC41 numunesi 43.6°'de geniş pikler sergilemiştir. Özetle, numuneler benzer karbon pikleri sergilemiştir. Aktif karbonun amorf yapıda olması, farklı konsantrasyonlardaki (0.025-0.1M) BDH modifikasyonu ile elde edilen numunelerdeki kristal yapıların maskeleniyor olduğu değerlendirilebilir.

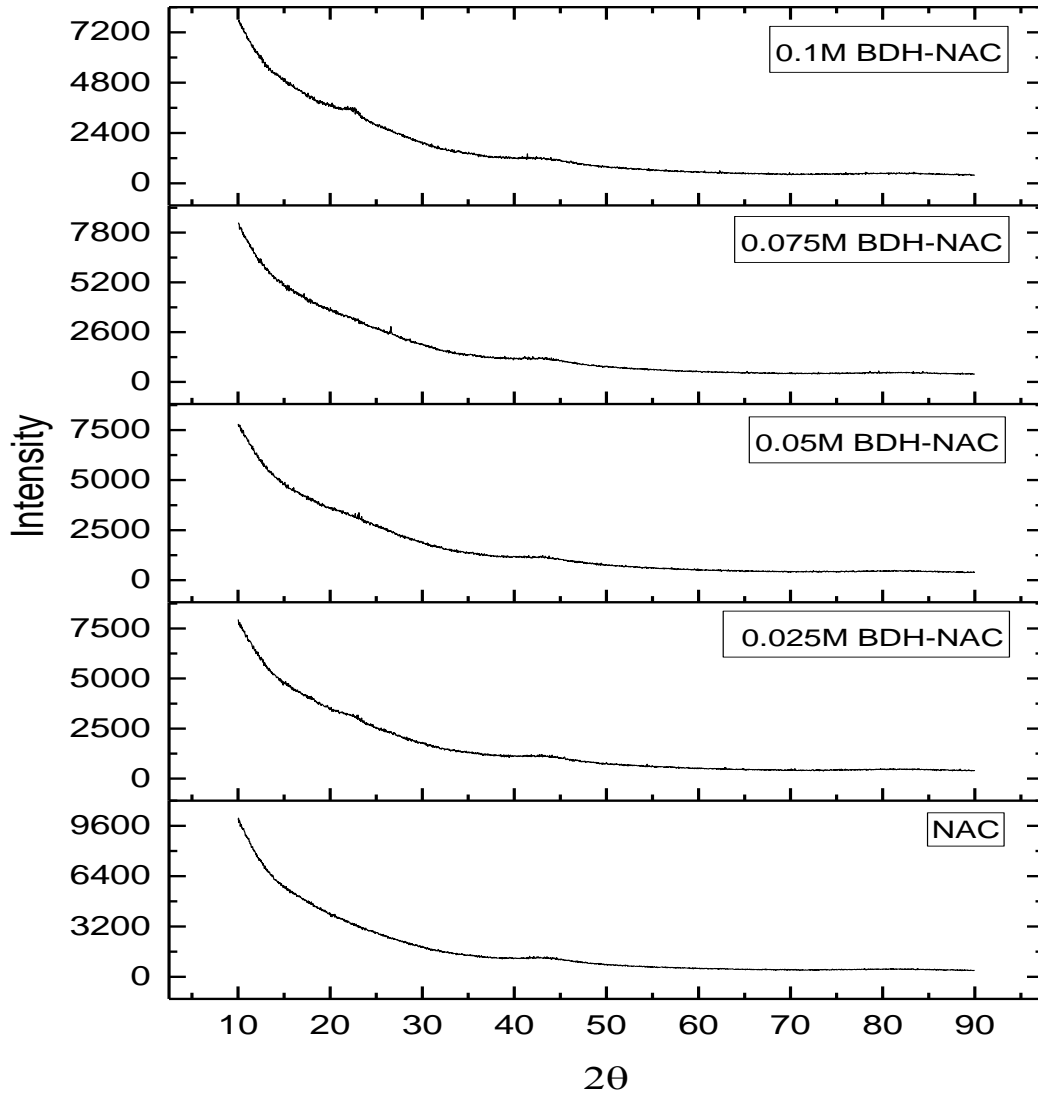


**Şekil 7.5** AC41 ve farklı konsantrasyonlardaki (0.025-0.1M) bor modifiye aktif karbonların X-ışını kırınım sonuçları.

Şekil 7.6’da ise amonyak emdirilmiş aktif karbon ve farklı BDH konsantrasyonlarında (0.025-0.1M) modifikasyon işlemleriyle elde edilen bor modifiye amonyak emdirilmiş aktif karbonların X-ışını kırınım analiz sonuçları görülmektedir.

XRD analiz sonuçları incelendiğinde NAC ve farklı konsantrasyonlardaki bor modifiye aktif karbonların aktif karbon ve bor modifiye aktif karbonlara benzer şekilde geniş pikler sergilediği görülmüştür. Ayrıca benzer şekilde adsorbentlerin amorf yapısı sebebiyle keskin piklerden yoksun olduğu saptanmıştır. Farklı konsantrasyonlardaki BDH modifikasyonu ile elde edilen numunelerden 0.025M\_BDH-NAC numunesi 43.77° ve 43.89°, 0.05M\_BDH-

NAC numunesi  $43.78^\circ$ , 0.075M\_BDH-NAC numunesi  $26.6^\circ$  ve  $43.3^\circ$ , 0.1M\_BDH-NAC numunesi  $10.13^\circ$  ve  $43.12^\circ$ 'de geniş pikler sergilemiştir. Özetle, numuneler benzer karbon pikleri sergilemiştir. Üretilen adsorbentlerin amorf yapıda olması, farklı konsantrasyonlardaki (0.025-0.1M) BDH modifikasyonu ile elde edilen numunelerdeki kristal yapıların maskelenmesine sebep olduğu yorumu yapılabilir.



**Şekil 7.6** NAC ve farklı konsantrasyonlardaki (0.025-0.1M) bor modifiye amonyak emdirilmiş aktif karbonların X-ışını kırınım sonuçları.

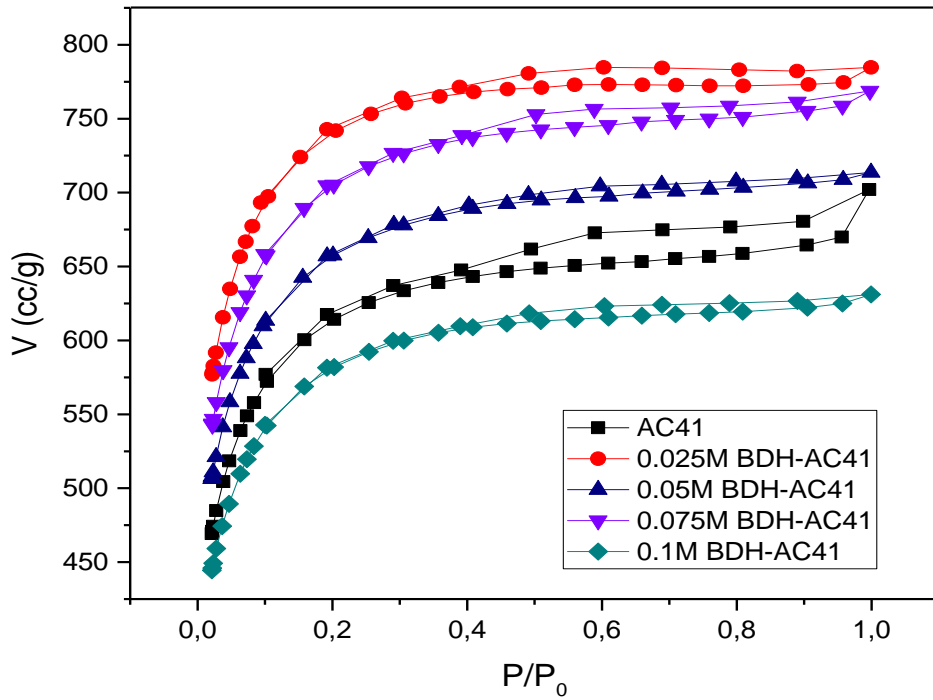


## 7.2 N<sub>2</sub> ADSORPSİYON SONUÇLARI

Bu bölümde impregnasyon yöntemiyle elde edilen aktif karbonların ve farklı konsantrasyonlarda bor modifiye edilmiş aktif karbonların, amonyak emdirilmiş aktif karbonların ve bor modifiye edilen amonyak emdirilmiş aktif karbonların 77.4 K'de N<sub>2</sub> adsorpsiyon- desorpsiyon sonuçları incelenmiştir. Bu amaçla bağıl basınca karşı (P/P<sub>0</sub>) hacim (V) grafiği çizilerek, adsorpsiyon izoterm modelleriyle uyumları, model değişkenleri, gözenek hacim, boyutları ve dağılımları belirlenmiştir.

### 7.2.1 Aktif Karbonun ve Bor Modifiye Aktif Karbonların 77.4 K'de N<sub>2</sub> Adsorpsiyon Sonuçları

Külü giderilmiş kömür numunesinin, karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmeden KOH ile impregnasyonu (KOH:kömür; 4:1) ve 800°C'de N<sub>2</sub> gazı altında (150 ml/dk) aktivasyonu ile elde edilen AC41 numunesinin ve AC41 numunesine farklı konsantrasyonlarda BDH modifikasyonu ile elde edilen numunelerin N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 7.7' de verilmiştir.



Şekil 7.7 AC41 ile farklı BDH konsantrasyonlarında elde edilen numunelerin 77.4 K'de N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.

Şekil 7.7’de AC41 ve farklı bor konsantrasyonlarında elde edilen numunelerin toplu halde verilmiş olan N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin Tip-1 izotermine uyduğu ve mikro gözenek yapısına sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca artan bor konsantrasyonunun adsorplanan N<sub>2</sub> miktarını önce bir miktar arttırdığı, ancak sonrasında artan bor konsantrasyonunun N<sub>2</sub> adsorpsiyon miktarını kademe kademe azalttığı tespit edilmiştir. Aktif karbon ve bor modifikasyonu ile elde edilen numunelerin Langmuir ve BET yöntemleri ile elde edilen yüzey alanları ve sabitleri Çizelge 7.1’de toplu olarak verilmiştir.

**Çizelge 7.1** Kilimli kömüründen elde edilen (AC41) aktif karbonun ve bor modifikasyonu ile elde edilen adsorbentlerin BET ve Langmuir sabitleri.

		<b>AC41</b>	<b>0.025M_ BDH-AC41</b>	<b>0.05M_ BDH-AC41</b>	<b>0.075M_ BDH-AC41</b>	<b>0.1M_ BDH-AC41</b>
BET	<b>C</b>	901.3	1183	970.5	615.3	269.2
	<b>W<sub>m</sub> (g/g)</b>	0.64	0.77	0.68	0.73	0.62
	<b>Alan (m<sup>2</sup>/g)</b>	2228	2704	2389	2572	2190
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
Langmuir	<b>C</b>	50.92	70.93	55.83	56.16	54.84
	<b>W<sub>m</sub> (g/g)</b>	0.84	0.99	0.99	0.96	0.79
	<b>Alan (m<sup>2</sup>/g)</b>	2934	3457	3124	3346	2766
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99

Aktif karbon ve bor modifikasyonu ile elde edilen numunelerin Çizelge 7.1’de gösterilen sonuçlarına göre en yüksek BET ve Langmuir yüzey alanına sahip olan adsorbent 0.025M\_BDH-AC41 olup, BET ve Langmuir yüzey alanları sırasıyla 2704 ve 3457 m<sup>2</sup>/g’dir. Bor konsantrasyonunun yüzey alanına etkisinin düzensiz olduğu ve en yüksek bor konsantrasyonu olan 0.1 M BDH çözeltisi ile elde edilen numunede yüzey alanının AC41’den

bile daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun yüksek bor konsantrasyonunun gözeneklerde tıkanıklığa sebep olmasından dolayı ortaya çıktığı söylenebilir.

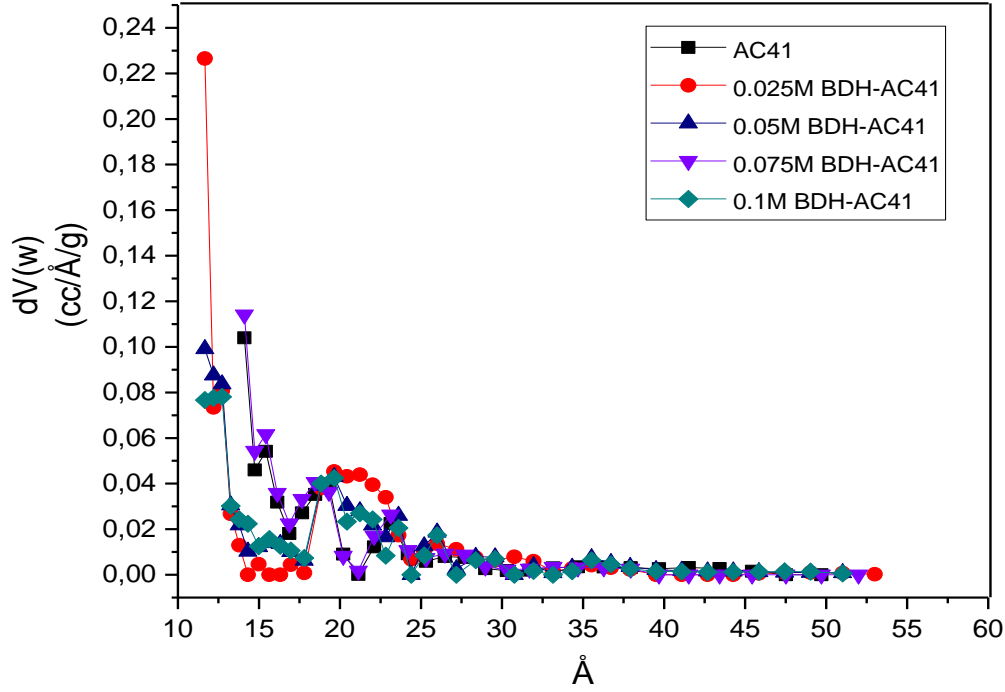
AC41 ve bor modifiye edilmiş aktif karbon numunelerinin Şekil 7.7'deki deneysel verileri DR, t-plot ve NLDFT modellerine uygulanarak hesaplanan mikro gözenek, toplam gözenek hacmi ve gözenek boyutları Çizelge 7.2'de verilmiştir.

**Çizelge 7.2** Kilimli kömüründen elde edilen aktif karbon ve boraks dekahidrat modifiye edilmiş aktif karbon numunelerinin gözenek hacim ve boyutları.

MODELLER	GÖZENEK HACMİ (cc/g)				GÖZENEK BOYUTU (Å)			
	VE	DR Mikro	t-plot Mikro	NLDFT Kümülatif	Toplam (P/P <sub>0</sub> =0.99)	DR	NLDFT	Ortalama
NUMUNELER								
AC41		1.00	0.89	0.96	1.09	24.41	14.1	19.55
0.025M_BDH-AC41		1.21	1.15	1.16	1.21	23.74	11.67	18.00
0.05M_BDH-AC41		1.07	0.96	1.04	1.10	24.16	11.67	18.53
0.075M_BDH-AC41		1.14	1.08	1.06	1.19	23.66	14.10	18.54
0.01M_BDH-AC41		0.93	0.89	0.92	0.98	23.38	12.73	17.87

Çizelge 7.2'de maksimum gözenek hacminin 0.025M\_BDH-AC41 numunesinde elde edildiği görülmektedir. 0.025M\_BDH-AC41 numunesinin DR, t-plot ve NLDFT modellerine göre gözenek hacim verileri sırasıyla 1.21, 1.15 ve 0.96 cc/g olarak elde edilmiştir. Ayrıca P/P<sub>0</sub>'ın 0.99 olduğundaki hacim değerlerinden hesaplanan toplam gözenek hacmi ise 1.09 cc/g'dır. DR, NLDFT ve ortalama gözenek boyutları sırasıyla 24.41 ve 14.1 Å olarak elde edilmiştir.

Şekil 7.8'de AC41 ve farklı konsantrasyonlarda BDH modifikasyonu ile elde edilen bor modifiye aktif karbonların NLDFT modeli uygulanarak gözenek dağılımları verilmiştir. Şekil 7.8'deki dağılımlara göre, yaklaşık olarak numunelerin hepsinin 18-22 Å'da en yüksek gözenek hacmine sahip olduğu görülmüştür. 22 Å'dan sonra numunelerin gözenek dağılım grafikleri üst üste çakışmıştır ve gözenek hacmi yok denecek kadar azdır. Bu da numunelerin sadece mikro gözenek yapısına sahip olduğunu göstermektedir.



**Şekil 7.8** AC41 ve farklı konsantrasyonlarda BDH modifikasyonu ile üretilen numunelerin NLDFT modeline göre gözenek dağılımları.

Çizelge 7.3’de AC41 ve bor modifikasyonu sonucu elde edilen numunelerin 77.4 K’de N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminden ve t-plot yöntemi ile elde edilen dış yüzey alanı, mikro gözenek yüzey alanı ve mikro gözenek hacim verilerinin karşılaştırması yapılmıştır.

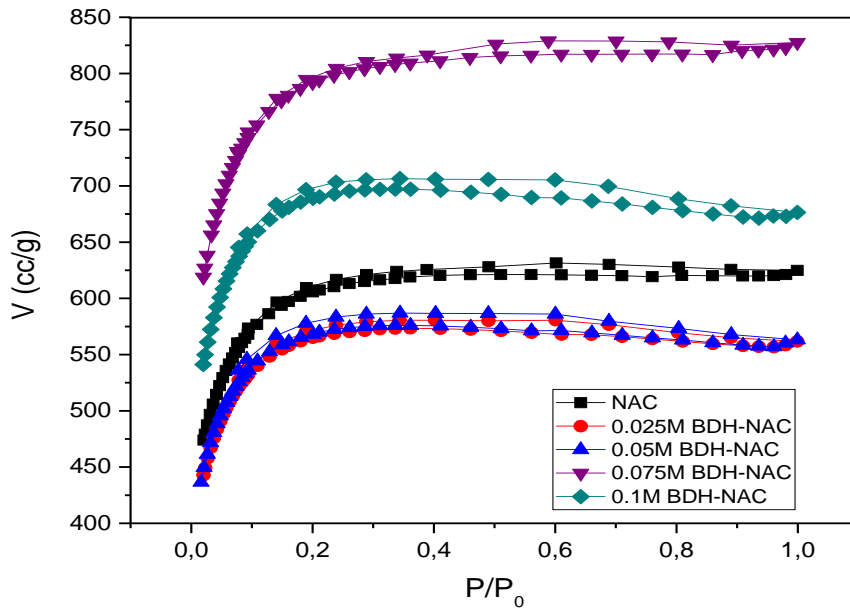
**Çizelge 7.3** t-plot yöntemine göre N<sub>2</sub> izoterminden elde edilen verilerin karşılaştırılması.

Numune Adı	t-plot			BET
	S <sub>mikro</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>mikro</sub> (cc/g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
<b>AC41</b>	2064	164.2	0.90	2228
<b>0.025M_BDH-AC41</b>	2566	138.0	1.10	2704
<b>0.05M_BDH-AC41</b>	2212	177.2	0.96	2389
<b>0.075M_BDH-AC41</b>	2414	158.2	1.04	2572
<b>0.1M_BDH-AC41</b>	1987	128.8	0.86	2190

t-plot yönteminden elde edilen dış yüzey alanı verilerine bakıldığında en yüksek dış yüzey alanının 0.05M\_BDH-AC41 numunesinde  $177.2 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak elde edildiği görülmektedir. t-plot metodundan elde edilen en yüksek mikro gözenek yüzey alanı ise 0.025M\_BDH-AC41 numunesinde elde edilmiştir. Ayrıca gözenekliliğin makro boyutlu olmaması gözenekliliğin dış yüzeyde değil önemli ölçüde numunenin iç kısımlarında geliştiğini göstermektedir. Çizelge 7.2’de verilen DR mikro analiz metodu verileri ile t-plot metodundan elde edilen veriler birbirinden farklı olmakla birlikte benzer eğilim göstermektedir. Ayrıca t-plot yönteminden elde edilen veriler Bölüm 7.1.1’de Şekil 7.3 ve 7.4’de verilmiş olan SEM görüntülerini doğrular nitelikte olup gözenek boyutlarının birbirine çok yakın ve düzensiz olduğu sonucuna varılmıştır.

## 7.2.2 Amonyak Emdirilmiş Aktif Karbonların (NAC) ve Bor Modifiye NAC’lerin N<sub>2</sub> Adsorpsiyon Sonuçları

Aktif karbona (AC41) % 10’luk amonyak çözeltisinin impregnasyonu ile elde edilen NAC ve NAC numunesine farklı konsantrasyonlarda BDH modifikasyonu ile elde edilen bor modifiye NAC’lerin N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 7.9’da verilmiştir.



Şekil 7.9 NAC ile farklı BDH konsantrasyonlarında elde edilen numunelerin 77.4 K’de N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.

Şekil 7.9’da NAC ve farklı BDH konsantrasyonlarında modifikasyon işlemleriyle elde edilen numunelerin toplu halde verilmiş olan N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin Tip-1 izotermine uyduğu ve mikrogözenek yapısına sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca artan bor konsantrasyonunun adsorplanan N<sub>2</sub> miktarını önce bir miktar azalttığı, ancak sonrasında artan bor konsantrasyonunun adsorplanan N<sub>2</sub> miktarını arttırdığı görülmüştür. Şekil 7.9’dan hesaplanan BET ve Langmuir yüzey alanları ve parametreleri Çizelge 7.4’de verilmiştir. BET ve Langmuir parametrelerindeki R<sup>2</sup> değerine bakıldığında deneysel verilerin modellerle uyumlu olduğu görülmektedir. Çizelge 7.4’de gösterilen sonuçlara göre en yüksek BET ve Langmuir yüzey alanına sahip olan adsorbent 0.075M\_BDH-NAC olup, BET ve Langmuir yüzey alanları sırasıyla 3037 ve 3626 m<sup>2</sup>/g’ dir.

**Çizelge 7.4** Amonyak emdirilmiş bor modifiye aktif karbonların BET ve Langmuir sabitleri.

		<b>NAC</b>	<b>0.025M BDH-NAC</b>	<b>0.05M BDH-NAC</b>	<b>0.075M BDH-NAC</b>	<b>0.1M BDH-NAC</b>
BET	<b>C</b>	281.8	296.1	309.9	295.8	290.5
	<b>W<sub>m</sub> (g/g)</b>	0.66	0.62	0.63	0.87	0.76
	<b>Alan (m<sup>2</sup>/g)</b>	2325	2172	2185	3037	2661
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
Langmuir	<b>C</b>	94.03	109.4	116.1	95.31	119.4
	<b>W<sub>m</sub> (g/g)</b>	0.79	0.73	0.74	1.04	0.90
	<b>Alan (m<sup>2</sup>/g)</b>	2774	2565	2574	3626	3122
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99

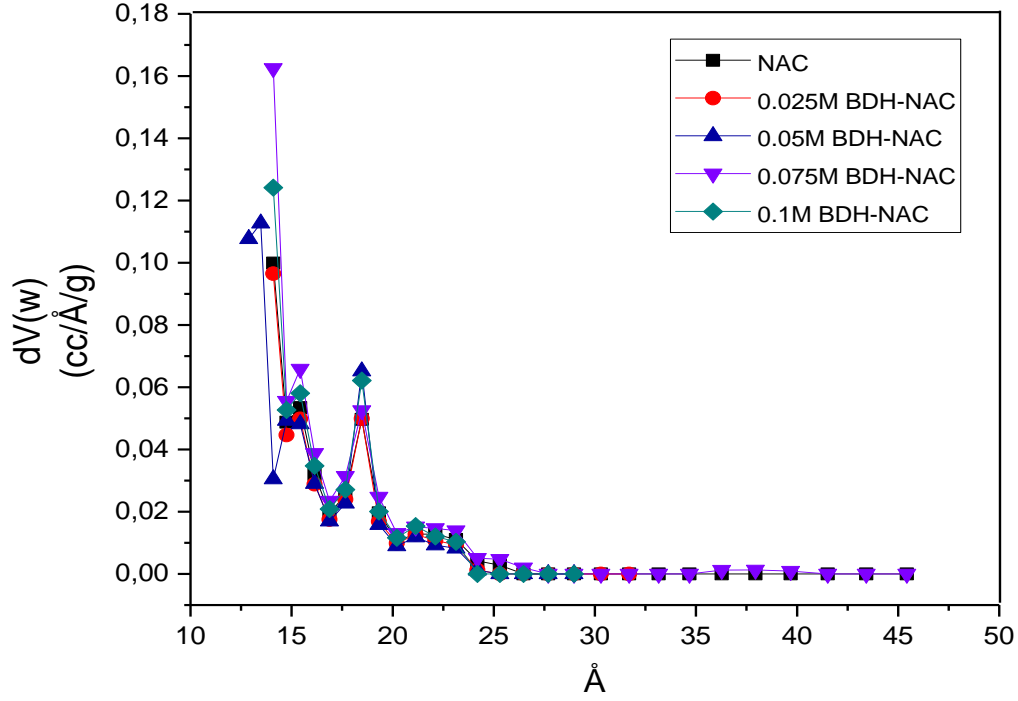
Çizelge 7.5’de maksimum gözenek hacminin 0.075M\_BDH-NAC numunesinde elde edildiği görülmektedir. 0.075M\_BDH-NAC numunesinin DR, t-plot ve NLDFIT modellerine göre gözenek hacim verileri sırasıyla 1.30, 1.22 ve 0.16 cc/g olarak elde edilmiştir. P/P<sub>0</sub>’ın 0.99

olduğundaki hacim değerinden hesaplanan toplam gözenek hacmi ise 1.28 cc/g olarak hesaplanmıştır. DR, NLDFT ve ortalama gözenek boyutları sırasıyla 24.41, 14.1 ve 16.90 Å olarak bulunmuştur. Gözenek boyutları yaklaşık aynı boyutta olup, mikro gözenek boyutu sınırları içerisindedir.

**Çizelge 7.5** NAC ve BDH modifiye edilmiş NAC numunelerinin numunelerinin gözenek hacim ve boyutları

MODELLER VE NUMUNELER	GÖZENEK HACMI (cc/g)				GÖZENEK BOYUTU (Å)		
	DR Mikro	t-plot Mikro	NLDFT Kümülatif	Toplam (P/P <sub>0</sub> =0.99)	DR	NLDFT	Ortalama
NAC	0.98	0.92	0.88	0.97	23.31	14.10	16.67
0.025M BDH-NAC	0.92	0.88	0.82	0.87	22.66	14.10	16.04
0.05M BDH-NAC	0.93	0.87	0.83	0.87	22.67	13.48	15.98
0.075M BDH-NAC	1.30	1.22	1.16	1.28	22.91	14.10	16.90
0.1M BDH-NAC	1.13	1.08	1.01	1.05	22.89	14.10	15.77

Şekil 7.10'da NAC ve farklı konsantrasyonlarda BDH modifikasyonu ile elde edilen bor modifiye NAC'lerin NLDFT modeli uygulanarak gözenek dağılımları verilmiştir. Şekil 7.10'daki dağılımlara göre yaklaşık olarak numunelerin hepsinin 15-19 Å'da en yüksek gözenek hacmine sahip olduğu görülmüştür. 19 Å'dan sonra numunelerin gözenek dağılım grafikleri üst üste çakışmıştır. Bu da numunelerin sadece mikro gözenek yapısına yapısına sahip olduğunu göstermektedir.



**Şekil 7.10** NAC ve farklı konsantrasyonlarda BDH modifikasyonu ile üretilen numunelerin NLDFT modeline göre gözenek dağılımları.

Çizelge 7.6’ da AC41 ve bor modifikasyonu sonucu elde edilen numunelerin 77.4 K’ de N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminden ve t-plot yöntemi ile elde edilen dış yüzey alanı, mikro gözenek yüzey alanı ve mikro gözenek hacim verilerinin karşılaştırması yapılmıştır.

**Çizelge 7.6** t-plot yöntemine göre N<sub>2</sub> izoterminden elde edilen verilerin karşılaştırılması.

Numune Adı	t-plot			BET
	S <sub>mikro</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>mikro</sub> (cc/g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
NAC	2181	104.2	0.89	2325
0.025M BDH-NAC	2172	110.6	0.82	2172
0.05M BDH-NAC	2048	137.2	0.82	2185
0.075M BDH-NAC	2842	194.9	1.14	3037
0.1M BDH-NAC	2511	150.0	0.99	2661



t-plot yöntemi kullanılarak hesaplanan dış yüzey alanı verilerine bakıldığında en yüksek dış yüzey alanının 0.075M\_BDH-AC41 numunesinde 194.9 m<sup>2</sup>/g olarak elde edildiği görülmektedir. t-plot metodundan elde edilen en yüksek mikro gözenek yüzey alanı da yine 0.075M\_BDH-AC41 numunesinde elde edilmiştir. Ayrıca AC41 ve bor modifiye aktif karbonların gözenek özelliklerine benzer şekilde gözenekliliğin makro boyutlu olmaması gözenekliliğin dış yüzeyde değil, önemli ölçüde numunenin iç kısımlarında geliştiğini göstermektedir. Çizelge 7.5’de verilen DR mikro analiz metodu verileri ile t-plot metodundan elde edilen veriler birbirinden farklı olmakla birlikte benzer eğilim göstermektedir. Son olarak, t-plot yönteminden elde edilen verilerin Bölüm 7.1.1’de Şekil 7.3 ve 7.4’de verilmiş olan SEM görüntüleriyle örtüşmekte olduğu, gözenek boyutlarının birbirine çok yakın ve düzensiz olduğu sonucuna varılmıştır.

### 7.2.3 Yüzey Özelliklerinin Literatürle Karşılaştırılması

Aktif karbon ve bor modifiye aktif karbonlar çok çeşitli hammaddelerden üretilebilir. Bu adsorbentler; linyit, taş kömürü, antrasit ve petrol yan ürünleri gibi fosil enerji kaynaklarından, fındık kabuğu, meyve çekirdekleri, mısır koçanı gibi bitkisel atıklardan üretilebilir. Çizelge 7.7’de literatürde gerçekleştirilmiş çalışmalar ile aktif karbon ve bor modifiye adsorbentlerin özellikleri karşılaştırılmıştır.

Kömürden üretilen aktif karbonların yüzey alanları 500-4000 m<sup>2</sup>/g arasında değişmektedir. Jorda-Beneyto et al. (2007) yaptıkları çalışmada hammadde olarak antrasit kullanarak 3808 m<sup>2</sup>/g’lık yüzey alanı ve 1.27 cm<sup>3</sup>/g’lık toplam gözenek hacmi ile oldukça yüksek değerlere ulaşmışlardır. Bu çalışmada ise Kilimli kömürüne demineralizasyon ve sonrasında karbonizasyon işlemi uygulanmasıyla elde edilen CC numunesinde yüzey alanı 87.32 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. CC numunesinin KOH ile kimyasal aktivasyonu ile elde edilen AC41 numunesinde yüzey alanı 2228 m<sup>2</sup>/g değerine ulaşmıştır.

Bitkisel kaynaklı hammaddelerden üretilen aktif karbonların yüzey alanları 1200-2900 m<sup>2</sup>/g arasında değişmektedir. Cazetta et al. (2011) tarafından yapılan çalışmada hammadde olarak hindistan cevizi kabuğu kullanılmış olup, 2885 m<sup>2</sup>/g’lık yüzey alanı ile oldukça yüksek yüzey alanına sahip adsorbent sentezi gerçekleştirilmiştir.

Aktif karbona amonyak modifikasyonu, aktif karbon numunesine amonyak çözeltilisinin sulu ortamda emdirilmesi veya reaktör içersinde belli sıcaklıklarda amonyak gazına tabi tutulması ile elde edilebilir. Zhang et al. (2010) yaptıkları çalışmada aktif karbon numunesine sulu ortamda amonyak emdirerek 2461 m<sup>2</sup>/g'lık yüzey alanı ve 1.38 nm' lik toplam gözenek hacmiyle oldukça yüksek değerlere ulaşmışlardır. Bu çalışmada üretilen NAC numunesinde ise yapılan analizler sonucunda yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi 2325 m<sup>2</sup>/g ve 0.97 cm<sup>3</sup>/g olarak bulunmuştur. Aktif karbonların yüzey alanlarının oldukça geniş bir aralıkta olması; hammaddenin özellikleri, sentez yöntemi, aktive edici maddenin oranı, karıştırılma yöntemi ve aktivasyon sıcaklığı gibi özelliklerin farklılığından kaynaklanmaktadır.

Bor içeren adsorbentler Bölüm 5.2 ve 5.3'de de belirtildiği üzere genellikle bor doplanması veya bor emdirilmesi işlemleriyle elde edilmektedir. Adsorpsiyon işlemlerinde daha çok bor/karbon nanotüpler, bor modifiye aktif karbonlar, metal destekli bor modifiye karbonlar ve amonyak/bor modifiye edilmiş aktif karbonlar kullanılmaktadır. Bu çalışmada AC41 numunesine amonyak emdirilmesi ve sonrasında bor modifikasyonu ile elde edilmiş olan 0.075M\_BDH-NAC numunesinde yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi sırasıyla 3037 m<sup>2</sup>/g ve 1.28 nm olarak elde edilmiştir.

Çizelge 7.7 Yüzey özelliklerinin literatürle karşılaştırılması.

Numune Adı	Hammadde	Yöntem	Kimyasal Ajan	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	Kaynakça
Aktif karbon	Kömür	Kimyasal Aktivasyon	KOH	925	0.424	Ahmadpour and Do (1995)
Aktif karbon	Bitümlü kömür	Kimyasal Aktivasyon	KOH	3300		Hsu and Teng (2000)
KUA6	Antrasit	Kimyasal Aktivasyon	KOH	3808	1.27	Jorda-Beneyto et al. (2007)
Aktif karbon	Kahve kabuğu	Kimyasal Aktivasyon	ZnCl <sub>2</sub>	1522	0.75	Oliveira et al. (2009)
Aktif karbon	Hindistan cevizi kabuğu	Kimyasal Aktivasyon	NaOH	2885		Cazetta et al. (2011)
K800 4:1	Kömür	Kimyasal Aktivasyon	KOH	2599	1.16	Toprak (2012)
Aktif karbon	Mısır koçanı	Kimyasal Aktivasyon	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2071	1.13	Sych et al. (2012)
Aktif karbon	Üzüm sapı	Kimyasal Aktivasyon	ZnCl <sub>2</sub>	1411	0.72	Özdemir et al. (2014)
Aktif karbon	Fındık kabuğu	Kimyasal Aktivasyon	ZnCl <sub>2</sub>	2869	1.96	Kumar et al. (2015)
Karbonize Kömür (CC)	Kömür	Karbonizasyon		87.32		Bu çalışma
AC41	Kömür	Kimyasal Aktivasyon	KOH	2228	1.09	Bu çalışma
Amonyak modifiye aktif karbon	Ticari aktif karbon fiber	Piroliz/ Amonyak Modifikasyonu	NH <sub>3</sub>	2195	1.44	Mangun et al. (2001)
AC-NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	Ticari aktif karbon kumaş	Buhar /amonyak modifikasyonu	NH <sub>3</sub>	1185	0.518	Boudou et al. (2003)
AAC	Ticari aktif karbon	Amonyak Modifikasyonu	NH <sub>3</sub>	2461	1.38	Zhang et al. (2010)
HTA-800	Palmiye kabuğu	Amonyak Modifikasyonu	NH <sub>3</sub>	889	0.474	Shafeyan et al. (2011)
AC-NH-800	Okalıptus	Amonyak Modifikasyonu	NH <sub>3</sub>	2079	1.292	Heidari et al. (2014)
NAC	Kömür	Amonyak Modifikasyonu	NH <sub>3</sub>	2325	0.97	Bu çalışma
BCNT1	Hidroboran	Karbonizasyon		523		Sankaran et al. (2007)
BC <sub>11</sub>	Fenil diasetilen	Piroliz		780		Jeong and Chung (2010)
Pd/BC <sub>12</sub>	Grafen	Piroliz/Bor Modifikasyonu		650		Jeong and Chung (2011)
0.075M_BDH-NAC	Kömür	Amonyak ve Bor Modifikasyonu		3037	1.28	Bu çalışma

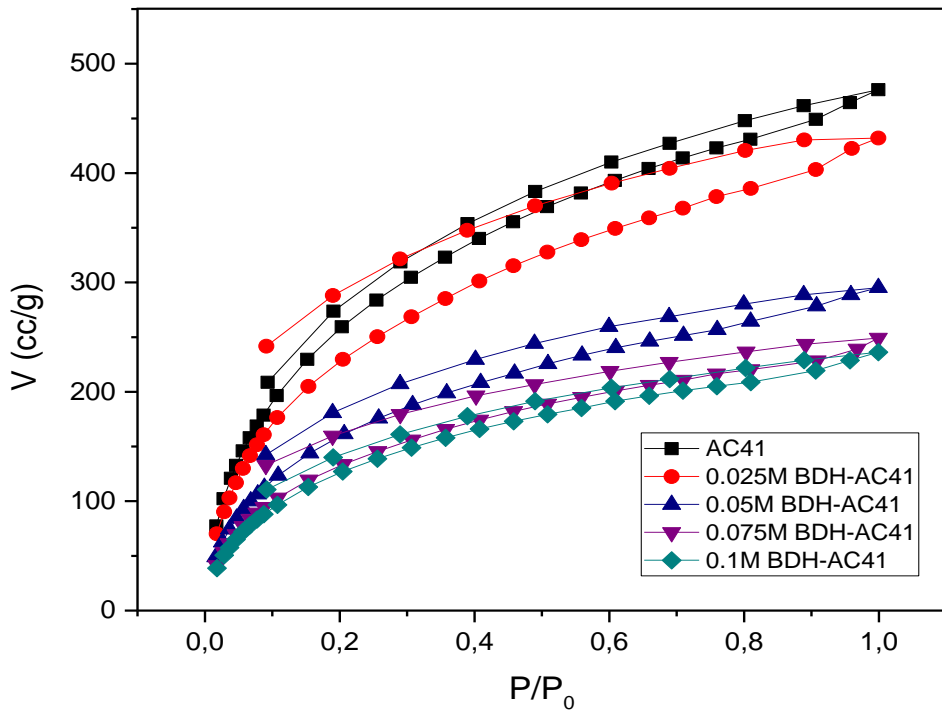
### 7.3 H<sub>2</sub> ADSORPSİYON SONUÇLARI

Bu bölümde impregnasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbonların, bor modifiye aktif karbonların, amonyak emdirilmiş aktif karbonların ve bor modifiye edilen amonyak emdirilmiş aktif karbonların 77.4 K'deki H<sub>2</sub> adsorpsiyon sonuçları incelenmiştir. Bu amaçla bağıl basınca ( $P/P_0$ ) karşı hacim (V) grafiği çizilerek, adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdeleri belirlenmiştir.

#### 7.3.1 Aktif Karbonun ve Bor Modifiye Aktif Karbonların 77.4 K' de H<sub>2</sub> Adsorpsiyon Sonuçları

Külü giderilmiş kömür numunesinin, karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmeden KOH ile impregnasyonu (KOH:kömür; 4:1) ve 800°C'de N<sub>2</sub> gazı altında (150 ml/dk) aktivasyonu ile elde edilen AC41 numunesinin ve AC41 numunesine farklı konsantrasyonlarda BDH modifikasyonu ile elde edilen bor modifiye aktif karbonların 77.4 K'de H<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 7.11'de verilmiştir.

Şekil 7.11 AC41 ile farklı BDH konsantrasyonlarında elde edilen numunelerin 77.4 K'de H<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.



Şekil 7.11'deki adsorpsiyon grafiğinde en yüksek adsorpsiyon hacmi AC41 numunesindedir. H<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi aynı numunelerin 77.4 K'de yapılan N<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermiyle benzerlik göstermemektedir. AC41 numunesinin N<sub>2</sub> adsorpsiyonu 0.025M\_BDH-AC41, 0.05M\_BDH-AC41 ve 0.075M\_BDH-AC41 numunelerine göre düşük olmasına rağmen, H<sub>2</sub> adsorpsiyonu oldukça yüksektir. Şekil 7.11'deki numuneler belirtilen basınçlarda dengeye ulaşamamıştır. Bu sonuçlara göre, AC41 ve bor modifiye aktif karbon numuneleri ile yüksek basınçlı sistemlerde adsorpsiyon deneyleri yapılması durumunda daha yüksek adsorpsiyon kapasitelerine ulaşılabileceği düşünülmektedir (Zhao et al. 2011).

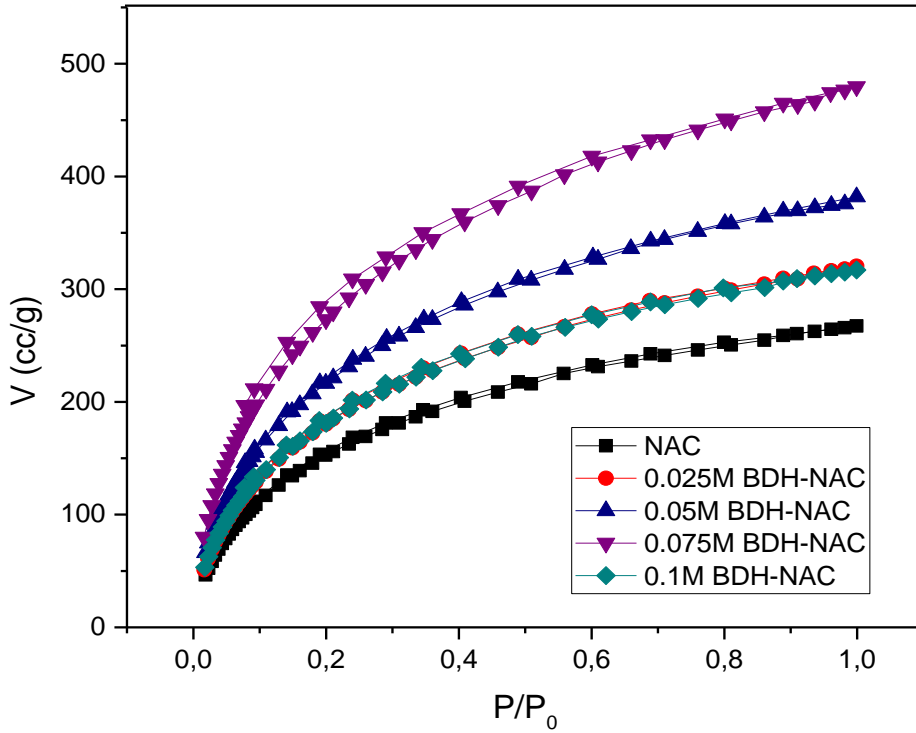
Şekil 7.11'in adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinde P/P<sub>0</sub>'ın yaklaşık 0.99 değerine karşılık gelen hacminden hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesinin sonuçları Çizelge 7.8'de verilmiştir. Quantachrome Instruments Autosorp 1C-MS cihazı ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen hidrojen adsorpsiyon kapasitesi verileri P/P<sub>0</sub>'ın 0.01-0.99 aralığında hassas olup, standart sapması ±0.01'dir. Çizelge 7.8'deki sonuçlara göre en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi AC41 numunesinde bulunmuştur. Bu numunenin kapasitesi ve yüzdesi sırasıyla, 0.0423 g ve % 4.11 olarak bulunmuştur.

**Çizelge 7.8** Aktif karbon ve farklı BDH konsantrasyonlarında elde edilen adsorbentlerin 77.4 K'de hidrojen adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdeleri (P/P<sub>0</sub> = 0.99).

NUMUNELER	W (g/g)	%W
AC41	0.0423	4.11
0.025M_BDH-AC41	0.0389	3.74
0.05M_BDH-AC41	0.0266	2.59
0.075M_BDH-AC41	0.0224	2.19
0.1M_BDH-AC41	0.0213	2.08

### 7.3.2 Amonyak Emdirilmiş Aktif karbonların (NAC) ve Bor Modifiye NAC' lerin H<sub>2</sub> Adsorpsiyon Sonuçları

Amonyak emdirilmiş aktif karbonun (NAC) ve farklı konsantrasyonlarda BDH modifikasyonu ile elde edilen bor modifiye NAC'lerin 77.4 K'de H<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 7.12'de verilmiştir.



Şekil 7.12 NAC ile farklı BDH konsantrasyonlarında elde edilen numunelerin 77.4 K'de H<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.

Şekil 7.12'deki adsorpsiyon grafiğinde, BDH konsantrasyonu artışının 0.025 M'dan 0.075 M'a kadar H<sub>2</sub> adsorpsiyonunu arttırdığı, sonrasında artan BDH konsantrasyonunun gözeneklerin tıkanmasına sebep olduğu görülmektedir. H<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine göre en yüksek adsorpsiyon hacmi 0.075M\_BDH-NAC numunesindedir. Aynı numunenin H<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi 77.4 K'de yapılan N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermiyle benzerlik göstermesine rağmen, diğer numuneler N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermiyle benzerlik göstermemektedir. Şekil 7.12'deki numunelerin hiçbiri P/P<sub>0</sub>'ın yaklaşık 0.99 değerine kadar dengeye ulaşamamıştır. Bu sonuçlara göre, NAC ve bor modifiye NAC numuneleri ile

yüksek basınçlı sistemlerde adsorpsiyon işlemleri yapılması durumunda daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşılabileceği yorumu yapılabilir (Zhao et al. 2011).

Şekil 7.12’de gösterilen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinde  $P/P_0$ ’ın yaklaşık 0.99 değerine karşılık gelen hacim değerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdeleri Çizelge 7.9’da verilmiştir. Quantachrome Instruments Autosorp 1C-MS cihazı ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen hidrojen adsorpsiyon kapasitesi verileri  $P/P_0$ ’ın 0.01-0.99 aralığında hassas olup, standart sapması  $\pm 0.01$ ’dir. Çizelge 7.9’daki sonuçlara göre en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi NAC numunesinde bulunmuştur. Bu numunenin kapasitesi ve yüzdesi sırasıyla, 0.0432 g ve % 4.14 olarak bulunmuştur. Ayrıca hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri ile artan bor konsantrasyonunun 0.1 M BDH’a kadar hidrojen adsorpsiyon kapasitelerini arttırdığı sonucuna varılmıştır.

**Çizelge 7.9** Amonyak emdirilmiş aktif karbon ve farklı BDH konsantrasyonlarında elde edilen adsorbentlerin 77.4 K’de hidrojen adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdeleri ( $P/P_0 = 0.99$ ).

NUMUNELER	W (g/g)	%W
NAC	0.0241	2.35
0.025M BDH-NAC	0.0288	2.80
0.05M BDH-NAC	0.0344	3.32
0.075M BDH-NAC	0.0432	4.14
0.1M BDH-NAC	0.0285	2.77

### 7.3.3 Hidrojen Adsorpsiyon Kapasitelerinin Literatürle Karşılaştırılması

Hidrojen, adsorpsiyon yöntemi ile yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip çok çeşitli adsorbentler tarafından depolanabilmektedir. Ancak hidrojenin ile ilgili halen tamamen çözüme kavuşturulamamış maliyet, enerji verimliliği ve depolama gibi sorunlar sebebiyle araştırma-geliştirme çalışmaları devam etmektedir. Çizelge 7.10’da literatürde aktif karbon ve bor içeren adsorbentlerle gerçekleştirilmiş çalışmalar ile bu çalışmada elde edilen aktif karbon ve bor modifiye adsorbentlerin özellikleri karşılaştırılmıştır.

Chen et al. (2012) tarafından aktif karbon ile 77 K ve 1.2 MPa'da gerçekleştirilen H<sub>2</sub> adsorpsiyon deneyleri sonucunda adsorpsiyon kapasitesi ağırlıkça % 7.7 H<sub>2</sub> olarak elde edilmiştir. Kilimli kömüründen KOH impregnasyonu ile elde edilen AC41 numunesinde ise 1 atm basıncında ve 77.4 K'deki hidrojen adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksek olup hidrojen ağırlıkça % 4.11 H<sub>2</sub>'dir. Yüksek basınçlarda adsorpsiyon kapasitesinin arttırdığı ve AC41 numunesiyle daha yüksek basınçlarda çalışıldığında daha iyi sonuçlar elde edileceği düşünülmektedir. Diğer yandan bor modifikasyonu ile elde edilen adsorbentlere bakıldığında, sıcaklık ve basınç koşullarının değişiklik göstermesiyle birlikte adsorpsiyon kapasitelerinde değişimler olduğu görülmektedir. Bu çalışmada üretilen 0.075M\_BDH-NAC adsorbentinin 77.4 K sıcaklığında ve 1 atm basıncında adsorpsiyon kapasitesi ağırlıkça % 4.14 H<sub>2</sub> olarak bulunmuştur. AC41 numunesine benzer şekilde 0.075M\_BDH-NAC numunesiyle daha yüksek basınçlarda çalışıldığında daha yüksek adsorpsiyon kapasitelerine ulaşılabileceği yorumu yapılabilir.

**Çizelge 7.10** Hidrojen adsorpsiyon kapasitelerinin literatürle karşılaştırılması.

Numune Adı	Adsorpsiyon Koşulları	Adsorpsiyon Kapasitesi (Ağırlıkça %)	Kaynakça
<b>Aktif karbon</b>	77 K, 1.2 MPa	% 7.7 H <sub>2</sub>	Chen et al. (2012)
<b>Aktif karbon</b>	77 K, 1 bar	% 3.28 H <sub>2</sub>	Yang et al. (2012)
<b>Aktif karbon</b>	77 K, 1 bar	% 2.85 H <sub>2</sub>	Zhang et al. (2013)
<b>Aktif karbon</b>	77 K, 9 MPa	% 6.8 H <sub>2</sub>	Tellez et al. (2014)
<b>AC41</b>	77.4 K, 1 atm	% 4.11 H <sub>2</sub>	Bu çalışma
<b>Ni katalizörlü bor nitrür nanotüp</b>	298 K, 6 MPa	% 1.8-2.2 H <sub>2</sub>	Lim et al. (2007)
<b>Bor modifiye karbon</b>	77 K, 60 bar	% 3.2 H <sub>2</sub>	Chung et al. (2008)
<b>Bor nitrür nanotüp</b>	298 K, 100 bar	% 3 H <sub>2</sub>	Reddy et al. (2010)
<b>Bor modifiye karbon</b>	298 K	% 0.5 H <sub>2</sub>	Jeong and Chung et al.(2011)
<b>Bor nitrür nanotüp</b>	5 MPa	% 5.7 H <sub>2</sub>	Lei et al. (2014)
<b>Bor modifiye karbon</b>	298 K, 100 bar	% 5.9 H <sub>2</sub>	Ariharan et al. (2016)
<b>0.075M_BDH-NAC</b>	77.4 K, 1 atm	% 4.14 H <sub>2</sub>	Bu çalışma



## BÖLÜM 8

### SONUÇLAR

Bu çalışmada kömürden KOH impregnasyonu ile aktif karbon üretimi, aktif karbona amonyak emdirilmesiyle amonyak emdirilmiş aktif karbon üretimi ve elde edilen bu adsorbentlere BDH modifikasyonu ile bor modifiye adsorbentlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tüm adsorbentlerin SEM ve XRD analizleriyle yüzey karakterleri, 77.4 K'de N<sub>2</sub> adsorpsiyonu ile yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu gibi özellikleri ve son olarak da 77.4 K'de H<sub>2</sub> adsorpsiyonu ile hidrojen adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir.

Aktif karbon üretimi için KOH/kömür oranı önceki çalışmalardan en iyi sonucu veren 4/1 olarak seçilmiş ve 800°C'de N<sub>2</sub> gaz akışı altında aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbona 0.025 M, 0.05 M, 0.075 M ve 0.1 M konsantrasyonlarında BDH çözeltileri modifiye edilmiş ve dört çeşit adsorbent elde edilmiştir. Daha sonra aktif karbona amonyak emdirilmiş ve elde edilen bu adsorbentin üzerine de farklı konsantrasyonlarda BDH modifikasyonu yapılarak 4 çeşit daha adsorbent elde edilmiştir. Belirtilen adsorbentlerin SEM ve XRD analizleriyle yüzey karakterizasyonu, N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> adsorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır. Numunelerin 77.4 K'deki N<sub>2</sub> adsorpsiyonuna BET, Langmuir, DR, t-plot ve NLDFT modelleri uygulanarak yüzey alanı, gözenek boyutu ve hacmi gibi yüzey özellikleri belirlenmiştir. Yüzey özellikleri belirlendikten sonra aktif karbon, amonyak emdirilmiş aktif karbon ve bor modifiye adsorbentlerin hidrojen adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalarda aktif karbon, amonyak emdirilmiş aktif karbon ve BDH modifiye edilmiş adsorbentlerle ilgili elde edilen sonuçlar şu şekildedir:

1. Yüzey karakterizasyonu için yapılan SEM analizi görüntülerinde; impregnasyon ve kimyasal aktivasyon işlemleri sonucunda yüzeyde yüksek oranda mikrogözenek yapısının oluştuğu, ancak gözeneklerin genel olarak düzensiz bir yapıda olduğu tespit edilmiştir.

2. SEM analizi sonucunda elde edilen numunelerin mikrogözenek boyutunda olduğu, bu sebeple gözenekliliğin dış yüzeyde değil önemli ölçüde numunenin iç kısımlarında geliştiği, iç kısımlarda oluşan gözeneklerdeki aktifleştirilmiş yüzeylerin adsorpsiyon için oldukça elverişli olduğu görülmüştür.
3. SEM analizi görüntüleri incelendiğinde özellikle 0.075M\_BDH-NAC numunesinde önemli miktarda oyuk ve gözenek olduğu tespit edilmiştir.
4. Yüzey karakterizasyonu için yapılan XRD analiz sonuçlarında, aktif karbonun amorf yapıda olması sebebiyle BDH modifikasyonu ile edilen numunelerdeki kristal yapıların maskeleniyor olabileceği değerlendirilmiştir.
5. Aktif karbon ve BDH modifiye edilmiş tüm adsorbentlerin 77.4 K'de N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin hepsi Tip-1 izotermine uymaktadır.
6. Üretilen adsorbentlerde en yüksek BET ve Langmuir yüzey alanı 0.075 M BDH-NAC numunesi için 3037 ve 3626 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Bu numunenin DR, t-plot, NLDFT ve toplam (P/P<sub>0</sub>=0.99) gözenek hacimleri sırasıyla, 1.30, 1.22, 1.16 ve 1.28 cc/g' dır. DR, NLDFT ve ortalama gözenek boyutları ise sırasıyla 22.91, 14.10 ve 16.90 Å'dır.
7. Üretilen numunelerin SEM görüntüleri, BET ve t-plot sonuçlarıyla karşılaştırılmış ve yapılan deneysel çalışmalarla paralellik gösterdiği tespit edilmiştir.
8. Üretilen adsorbentlerde 77.4 K'de en yüksek H<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesi 0.075M\_BDH-NAC numunesinde elde edilmiştir. 0.075M\_BDH-NAC numunesinin adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi sırasıyla 0.0432 ve % 4.14 olarak bulunmuştur.
9. Üretilen adsorbentlerin hiçbiri P/P<sub>0</sub> 0.99 değerine kadar dengeye ulaşamamıştır. Buna göre AC41, NAC ve bor modifiye adsorbentlerin yüksek basınçlı sistemlerde adsorpsiyon işlemleri yapılması durumunda daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşılabileceği düşünülmektedir (Zhao et al. 2011).

10. AC41 numunesine farklı konsantrasyonlarda BDH modifikasyonu ile elde edilen numunelerin (0.025-0.1 M) H<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdeleri, artan BDH konsantrasyonunda gözeneklerde tıkanıklığa sebep olmasından ötürü, modikasyon yapılan konsantrasyon arttıkça azaldığı görülmüştür.
11. Aktif karbona amonyak emdirilmesi ile elde edilen NAC numunesi ve bu adsorbent üzerine BDH modifikasyonu sonucu elde edilen numunelerin H<sub>2</sub> adsorpsiyon sonuçları değerlendirildiğinde, H<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdelerinin modifikasyon yapılan konsantrasyon arttıkça (0.025 M' dan 0.075 M'a kadar) önce arttığı daha sonra gözeneklerin tıkanmasından ötürü azaldığı tespit edilmiştir.



## KAYNAKLAR

- Abechi S E, Gimba C E, Uzairu A and Dallatu Y A** (2013) Preparation and Characterization of Activated Carbon from Palm Kernel Shell by Chemical Activation. *Research Journal of Chemical Sciences*, 3: 54-61.
- Ahmadpour A and Do D D** (1995) The Preparation of Active Carbons from Coal by Chemical and Physical Activation. *Carbon*, 34: 471-479.
- Ahmadpour A and Do D D** (1996) The Preparation of Activated Carbons from Coal by Chemical and Physical Activation. *Carbon*, 34: 471-479.
- Amendola S C, Sharp- Goldman S L, Janjua M S, Kelly M T, Petillo P J and Binder M** (2000) A Safe Portable, Hydrogen Gas Generator Using Aqueous Borohydride Solution and Ru Catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25: 969-975.
- Ariharan A, Viswanathan B and Nandhakumar V** (2016) Hydrogen storage on boron substituted carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 3527-3536.
- Atkinson K, Roth S, Hirscher M and Grunwald W** (2002) Carbon Nanostructures: An Efficient Hydrogen Storage Medium for Fuel Cells. *Fuel Cell Bulletin*, 38: 9-12.
- Au M and Jurgensen A** (2006) Modified Lithium Borohydrides for Reversible Hydrogen Storage. *J. Phys.Chem*, 110: 7062-7067.
- Azzouz A** (2012) Achievement in Hydrogen Storage on Adsorbents with High Surface-to-Bulk Ratio. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 5032-5049.
- Baker R, Chambers A, Park C, Rodriquez N and Terry R** (1999) Hydrogen Storage in Graphite Nano-fibers. *J. Physical Chemistry B*, 103: 277-281.
- Bansal R C, Donnet J B and Stoeckli F** (1988) *Active Carbon*. 1st edition, ISBN: 0-8247-7842-1, CRC Press Publisher, New York, 479 pp.
- Benaddi H, Legras D, Rouzaud J N and Beguin F** (1998) Influence of The Atmosphere in The Chemical Activation of Wood by Phosphoric Acid. *Carbon*, 36: 306-309.
- Berkem A R, Baykurt S ve Berkem M L** (1994) *Fizikokimya*. İkinci Cilt, İ.Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, ISBN: 975-404-204-7, İstanbul.
- Beşergil B** (2009) *Yakıtlar, Yağlar*. 1. Baskı, ISBN: 978-9-75-883793-3, Gazi Kitabevi, Ankara, 451 s.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Bilici M S U** (2004) Sodium Borohydride Production Methods. *II. Uluslararası Bor Sempozyumu*, 23-25 Eylül 2004, Eskişehir, Türkiye, 119-125.
- Boehm H P and Voll M** (1970) Basische Oberflächenoxide auf Kohlenstoff- I. Adsorption von säuren. *Carbon*, 8: 227-240.
- BOREN İnternet Sitesi** <<http://www.boren.gov.tr/tr>>, (24.11.2015).
- Boudou J P, Chehimi M, Broniek E, Siemieniwska T and Bimer J** (2003) Adsorption of H<sub>2</sub>S or SO<sub>2</sub> on An Activated Carbon Cloth Modified by Ammonia Treatment. *Carbon*, 41: 1997-2007.
- Caturla F, Molina S M and Rodriguez R F** (1991) Preparation of Activated Carbon by Chemical Activation with ZnCl<sub>2</sub>. *Carbon*, 25: 990-1007.
- Cazetta A L, Vargas A M M, Nogami E M, Kunita M H, Guilherme M R, Martins A C, Silva T L, Moraes J C G and Almeida V C** (2011) NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 174: 117-125.
- Chambers A, Park C, Baker R T K and Rodriguez N M** (1998) Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers. *J. Phys. Chem. B*, 102: 4253-4256.
- Chen H, Wang H, Xue Z, Yang L, Xiao Y, Zheng M, Lei B, Lui Y and Sun L** (2012) High Hydrogen Storage Capacity of Rice Hull Porous Carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 8888-8894.
- Cheremisinoff P N and Ellerbusch F** (1978) *Carbon Adsorption Handbook*. 1st edition, ISBN: 978-0-2504-0236-6, Ann Arbor Science Publishers, New York, 1054 pp.
- Chung T C M, Jeong Y, Chen Q, Kleinhammes A and Wu Y** (2008) Synthesis of Microporous Boron Substituted Carbon Materials Using Polymeric Precursors for Hydrogen Physisorption. *J. AM. Chemical Society*, 130: 6668-6669.
- Çalık A** (2002) Türkiye'nin Bor Madenleri ve Özellikleri. *Mühendis ve Makine*, 43(508): 36-41.
- Çelik Z C, Can B Z and Kocakerim M M** (2008), Boron Removal from Aqueous Solutions By Activated Carbon Impregnated with Salicylic Acid. *Journal of Hazardous Materials*, 152: 415-422.
- Dantzer P** (1997) Metal-Hydride Technology: A Critical Review. *Topics in Applied Physics*, 73: 279-340.
- De Boer J H, Lippens B C, Linsen B G, Broekhoff J C P, Van Den Heuvel A and Osinga Th J** (1966). The t-curve of multimolecular N<sub>2</sub>-adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 21 (4): 405-414.
- Dharmatti S S, Iyer S A and Vijayaraghavan R** (1962) Nuclear Magnetic Resonance in Hydrates of Sodium Tetraborates. *Physical Society of Japan Journal*, 17: 1736.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A, Kiong C H, Bethune D S and Heben M J** (1997) Storage of Hydrogen in Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nature*, 386: 377-379.
- Dinçer İ** (2002) Technical Environmental Energetic Aspects of Hydrogen Energy Systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27: 265-285.
- Erdoğan S** (2003) Alternatif Enerji Kaynakları ve Türkiye'nin Enerji Potansiyeli. *Electrotech*, 32: 55- 59.
- Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü İnternet Sitesi** < <http://www.etimaden.gov.tr/>>, (24.11.2015)
- Gethartz W, Yamamoto Y S and Campbell F T (Ed)** (1986) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5th edition, A5, ISBN: 3-527-20100-9, VCH Publishers, New York, pp. 124-140
- Gomez-Serrano V, Cuerda-Correa E M, Fernandez-Gonzalez M C, Alexandre-Franco M F, Macias-Garcı A** (2005) Preparation of Activated Carbons from Chestnut Wood by Phosphoricacid Chemical Activation. Study of Microporosity and Fractal Dimension. *Materials Letters*, 59: 846– 853.
- Grosman A and Ortega C** (1997) Chemical Composition of Fresh Porous Silicon. *Properties of Porous Silicon*, Canham L (Ed.), 1st edition, ISBN: 978-0852969328, INSPEC- IEE Publisher, London, 145-153.
- Gülen J, Zorbay F ve Arslan S** (2012) Zeolit ve Kullanım Alanları. *Karaelmas Science and Engineering Journal*, 63-68.
- Güvendiren M ve Öztürk T** (2003) Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen ve Hidrojen Depolama. *Mühendis ve Makina*, 44: 45-56.
- Hayashi J, Kazehaya A, Muroyama K and Watkinson A P** (2000) Preparation of Activated Carbon from Lignin by Chemical Activation. *Carbon*, 38: 1873-1878.
- Hassler J W** (1974) *Purification with Activated Carbon Commercial and Environmental*. 1st edition, ISBN: 978-0-8206-0373-5, Chemical Publishing Company, New York, 404 pp.
- Heidari A, Younesi H, Rashidi A and Ghoreyshi A A** (2014) Evaluation of CO<sub>2</sub> Adsorption with Eucalyptus Wood Based Activated Carbon Modified by Ammonia Solution through Heat Treatment. *Chemical Engineering Journal*, 254: 503-513.
- Housecroft C E and Sharpe A G** (2008) *Inorganic Chemistry*. 3rd edition, ISBN: 978-0-13-175553-6, Pearson Education, London, 1098 pp.
- Hsu L and Teng H** (2000) Influence of Different Chemical Reagents on The Preparation of Activated Carbons from Bituminous Coal. *Fuel Processing Technology*, 64: 155-166.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Ibarra J V, Moliner R and Palacios J M** (1991) Catalytic Effect of Zincchloride in the Pyrolysis of Spanish High Sulfur Coals. *Fuel*, 70: 727-732.
- İpekoğlu Ü ve Polat M** (1987) Bor Endüstrisine Genel Bakış. *Madencilik*, 26(1): 5-16.
- Jeong Y, Chung T C M** (2011) Mono-Dispersed Transition Metal Nanoparticles on Boron-Substituted Carbon Support and Applications in Hydrogen Storage. *Carbon*, 49: 140-146.
- Jhi S, Kwon Y, Bradley K, Gabriel J P** (2006) Boron-oxide and Related Compounds for Hydrogen Storage. United States Patent- 6,991,773 B2, 2006.
- Jorda-Beneyto M, Suarez-Garcia F, Lozano-Castello D and Cazorla-Amoros D** (2007) Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressures. *Carbon*, 45: 293-303.
- Kalafatoğlu İ E ve Örs S N** (2003) 21. Yüzyılda Bor Teknolojileri ve Uygulama Alanları. *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi*, 5(1): 59-71.
- Kantürk A ve Pişkin S** (2007) Alternatif Enerji Taşıyıcısı: Hidrojen ve YTÜ' de Gerçekleştirilen Çalışmalar, *IV. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, 01-02 Kasım 2007, Gaziantep, 82-89.
- Karacan F ve Karacan S** (2013) KOH ve ZnCl<sub>2</sub> Aktivasyonu ile Çanakkale-Çan Linyitinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20: 1-8.
- Karatepe N, Özyoğuran A ve Yavuz R** (2006) Karbon Yapılı Malzemelerin Hidrojen Depolanmasında Kullanımı. *Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Türkiye 10. Enerji Kongresi*, 27-30 Kasım 2006, İstanbul, Türkiye, 407-416.
- Kestioğlu K** (1990) Fındık Kabuğundan Üretilen Aktif Karbonun Atık Su Arıtımında Uygulanması. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dokuz Eylül Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir, 356 s.
- Kopac T and Toprak A** (2007) Preparation of Activated Carbons from Zonguldak Region Coals by Physical and Chemical Activations for Hydrogen Sorption. *International Journal of Energy*, 32: 5005-5014.
- Kovalev D, Timoshenko V Y, Kunzner N, Gross E and Koch F** (2001) Strong Explosive Interaction of Hydrogenated Porous Silicon at Cryogenic Temperatures with Oxygen. *Phys. Rev. Lett.*, 87: 068301-068304.
- Kojima Y and Haga T** (2002) Recycling Process of Sodium Metaborate to Sodium Borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28: 989-993.
- Kojima Y, Kawai Y, Kimbora M, Nakanishi H, Matsumoto S** (2004) Hydrogen Generation by Hydrolysis Reaction of Lithium Borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29: 1213- 1217.



## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Kurtuluş G, Tabakoğlu Ö F ve Türe İ E** (2006) Türkiye’de Hidrojen Enerjisi Çalışmaları ve UNIDO-ICHET. *Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Türkiye 10. Enerji Kongresi*, 27-30 Kasım 2006, İstanbul, Türkiye, 459-466.
- Kroschwitz J I** (1992) Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley&Sons, 4th Ed., 4: 1015-1035.
- Kumar A and Jena H M** (2015) High Surface Area Microporous Activated Carbons Prepared from Foxnut (*Euryale ferox*) Shell by Zinc Chloride Activation. *Applied Surface Science*, 356: 753-761.
- Lan J, Cheng D, Cao D and Wang W** (2008) Silicon Nanotube As A Promising Candidate for Hydrogen Storage: from The First Principle Calculations to Grand Canonical Monte Carlo Simulations. *J. Phys. Chem. C*, 112: 5598-5604.
- Lee S and Lee Y** (2002) Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes. *Applied Physics Letters*, 76: 2877-2899.
- Lei W, Zhan H, Wu Y, Zhang B, Lui D, Qin D, Lui Z, Liu L, Ma Y and Chen Y** (2014) Oxygen-doped boron nitride nanosheets with excellent performance in hydrogen storage. *Nano Energy*, 6: 219-224.
- Levy H A and Lisensky G C** (1978) Crystal Structures of Sodium Sulfate Decahydrate (Glauber’s Salt) and Sodium Tetraborate Decahydrate (Borax) Redetermination by Neutron Diffraction. *Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, B34: 3502-3510.
- Lijima S** (1991) Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, 354: 56-58.
- Lillo-Ro’denas M A, Lozano-Castello’ D, Cazorla-Amoro’s D and Linares-Solano A** (2001) Preparation of activated carbons from Spanish anthracite II. Activation by NaOH. *Carbon*, 39: 751-759.
- Lim S H, Luo J, Ji W and Lin J** (2007) Synthesis of boron nitride nanotubes and its hydrogen uptake. *Catalysis Today*, 120: 346-350.
- Lippens B C and De Boer J H** (1965) Studies on Pore Systems in Catalysts V. The t Method. *Journal of Catalysis*, 4:319-323.
- Lozano-Castello’ D, Lillo-Ro’denas M A, Cazorla-Amoro’s D and Linares-Solano A** (2001) Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH. *Carbon*, 39: 741-749.
- Mangun C L, Benak K R, Economy J and Foster K L** (2001) Surface Chemistry, Pore Sizes and Adsorption Properties of Activated Carbon Fibers and Precursors Treated with Ammonia. *Carbon*, 39: 1809-1820.
- Marsh H, Heintz K A and Reinoso R F** (2006) *Activated Carbon*. 1st edition, Elsevier Science & Technology Books, ISBN: 978-0-08-044463-5, E-book, 536.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Martyla A, Olejnik B, Kirszensztejn P and Przekop R** (2011) Influence Of The Method Of Synthesis on Hydrogen Adsorption Properties of Mesoporous Binary  $B_2O_3/Al_2O_3$  Gel Systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 8358-8364.
- Mat M D** (2003) Hidrojen Depolama Teknikleri. *II. Ulusal Hidrojen Kongresi*, 9 Temmuz 2003, Ankara, Türkiye, 123-155.
- Mattson J S and Mark H B** (1971) *Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution*. ISBN: 978-0-82-471443-7, MerceL Dekker Inc., New York, 237 pp.
- McDouGall G J** (1991) The Physical Nature and Manufacture of Activated Carbon. *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 91: 109-120.
- Meisner G P, Tibbetts G G, Pinkerton F E, Olk C H and Balogh M P** (2002) Enhancing Low Pressure Hydrogen Storage in Sodium Alanates. *Journal of Alloys and Compounds*, 337: 254-263.
- Metcalf L, Eddy H P** (2003) *Waste Water Engineering*. 4th edition, ISBN: 0-07-112250-8 Mc. Graw Hill, USA, 346-353.
- Minoda A, Oshima S, Iki H and Akiba E** (2014) Hydrogen Storage Capacity of Lithium-Doped KOH Activated Carbons. *Journal of Alloys and Compounds*, 606: 112-116.
- Molina-Sabio M and Rodriguez-Reinoso F** (2004) Role of Chemical Activation in The Development of Carbon Porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 241: 15-25.
- Mumpton A F** (Ed.) (1977) Natural Zeolites: A New Industrial Mineral Commodity. *The Mineralogical Society of America Short Course*, 4-6 November 1977, New York, USA, Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, ISBN: 978-0-939950-04-1, New York, 1-18.
- Nijkamp M G, Raaymakers J E, van Dillen A J and de Jong K P** (2001) Hydrogen Storage Using Physisorption-Materials Demands. *Applied Physics A*, 72: 619-23.
- Noll K E, Gounaris V and Hou W** (1992) *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*. Lewis Publishers Inc, 347 pp.
- Oliveira L C A, Pereira E, Guimaraes I R, Vallone A, Pereira M, Mesquita J P and Sapag K** (2009) Preparation of Activated Carbons from Coffee Husks Utilizing  $FeCl_3$  and  $ZnCl_2$  as Activating Agents. *Journal of Hazardous Materials*, 165: 87-94.
- Oral E ve Çelik V** (2005) Hidrojen Yakıtlı Motor Teknolojisi. *Mühendis ve Makina*, 46: 30-40.
- Özsin G** (2011) Production and Characterization of Activated Carbon from Pistachio-Nut Shell. M.Sc. Thesis, METU, The Graduate School of Natural and Applied Science of METU, METU Department of Chemical Engineering, Ankara 190 pp.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Özdemir I, Şahin M, Orhan R and Erdem M** (2016) Preparation and Characterization of Activated Carbon from Grape Stalk by Zinc Chloride Activation. *Fuel Processing Technology*, 125: 200-206.
- Quantachrome Instruments** (2002) Nova Manual.
- Quantachrome Instruments** (2005) Autosorb-1 Manual.
- Raissi A, Banerjee A and Sheinkopf K** (1996) Metal Hydride Storage Requirements for Transportation Applications. *31 st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, 11-16 August 1996, Washington D.C., USA, 2280-2285.
- Rajakovic L V and Ristic M D** (1996) Sorption of Boric Acid and Borax by Activated Carbon Impregnated with Various Compounds. *Carbon*, 34: 769-774.
- Reddy A L M, Tanur A E and Walker G C** (2010) Synthesis and Hydrogen Storage Properties of Different Types of Boron Nitride Nanostructures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 4138-4143.
- Roskill** (1999) *The Economics of Boron*. 9th edition, ISBN: 978-0-86-214516-3, Roskill Information Services Ltd, London, 212 pp.
- Rowell J L C and Yaghi O M** (2004) Metal-Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73: 3-14.
- Ruthven D M** (1984) *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. 1st edition, ISBN: 978-0-47-186606-0, John Wiley&Sons Inc, Canada, 464 pp.
- Sandrock G, Gross K, Thomas G and Jensen C, Meeker D and Takara S** (2002) Engineering Considerations in The Use of Catalyzed Sodium Alanates for Hydrogen Storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 330-332: 696-701.
- Sankaran M and Viswanathan B** (2007) Hydrogen storage in boron substituted carbon nanotubes. *Carbon*, 45: 1628-1635.
- Sarıkaya Y** (2011) *Fizikokimya*. 10. Baskı, ISBN: 978-975-7313-11-3, Gazi Kitabevi Ankara, 633-653.
- Shaarani F W and Hameed B H** (2011) Ammonia-Modified Activated Carbon for The Adsorption of 2,4-Dichlorophenol. *Chemical Engineering Journal*, 169: 180-185.
- Shafeeyan M S, Daud W A W, Houshmand A and Niya A A** (2011) Ammonia modification of activated carbon to enhance carbon dioxide adsorption: Effect of pre-oxidation. *Applied Surface Science*, 257: 3936-3942.
- Shim J W, Ryu S K and Park S J** (2000) Metal Adsorption Properties of Pitch-based Activated Carbon Fibers Modified by HNO<sub>3</sub> and NaOH, *1st Carbon Conference on Carbon*, 9-13 July 2000, Berlin, Germany.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Smisek M and Cerny S** (1970) *Active Carbon Manufacture, Properties and Application*. Elsevier Publishing Company, New York, pp. 42-43.
- Smith J M** (1970) *Chemical Engineering Kinetics*. 2nd edition, ISBN: 978-007-0586-93-2, Mc. Graw Hill, USA, 287-291.
- Snell D F and Entre K** (1975) *Encyclopedia of Industrial Chemical Anaysis*. 1st edition, ISBN: 978-0471810063, John Wiley&Sons, New York.
- Sun J, Brady T A, Rood M J and Lehmann C M** (1997) Adsorbed Natural Gas Storage with Activated Carbons Made from Illinois Coals and Scrap Tires. *Energy Fuels*, 11: 316-322.
- Sümer G** (2004) Bor Bileşikleri. *II. Uluslararası Bor Sempozyumu*, 23-25 Eylül 2004 Eskişehir, Türkiye, *II. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, Ankara, 153-164.
- Sych N V, Trofymenko S I, Poddubnaya O I, Tsyba M M, Sapsay V I, Klymchuk D O and Puziy A M** (2012) Porous Structure and Surface Chemistry of Phosphoric Acid Activated Carbon from Corncob. *Applied Surface Science*, 261: 75-82.
- Şenvar C** (1986) *Kimyasal Kinetik ve Makromoleküller*. 1. Baskı, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 239-244.
- Tellez M C, Fierro V, Zhao W, Fernandez-Huerta N, Izquierdo M T, Reguera E and Celzard A** (2014) Hydrogen Storage in Activated Carbons Produced from Coals of Different Ranks: Effect of Oxygen Content. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39: 4996-5002.
- Teng H and Yeh T S** (1998) Preparation of Activated Carbon from Bituminous Coals with Zinc Chloride Activation. *Ind.Eng.Chem.Res.*, 37: 58-65.
- Tezcan Ün Ü** (2003) Hidrojen Enerjisi: Hidrojen Enerjisi: Depolanması, Güvenliği, Çevresel Etkisi ve Dünyadaki Durumu. *Mühendis ve Makine*, 44: 17-22.
- Toprak A** (2012) CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> Adsorpsiyonu için Adsorbent Geliştirilmesi. Doktora Tezi, BEU, BEU Fen Bilimleri Enstitüsü, BEU Kimya Ana Bilim Dalı, Zonguldak 165 ss.
- Özsin G** (2011) Production and Characterization of Activated Carbon from Pistachio-Nut Shell. M.Sc. Thesis, METU, The Graduate School of Natural and Applied Science of METU, METU Department of Chemical Engineering, Ankara 190 pp.
- TÜBİTAK Bor Raporu**, 2003.
- Valsamakı S and Simitzis J** (2000) Characterization of Surface Functional Groups of Carbonaceous Materials Obtained from Precursors of Olive Stones with Novalac Resin, *1st Carbon Conference on Carbon*, 9-13 July 2000, Berlin, Germany.
- Vekslı Z, Maricic S and Pinter M** (1962) Proton Magnetic Resonance in Borax. *J. Phys. Chem. Solids*, 23: 743.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Wang L, Yang F H and Yang R T** (2009), Hydrogen Storage Properties of B- and N-doped Microporous Carbon. *Materials Interfaces and Electrochemical Phenomena*, 55: 1823-1833.
- Wiberg N, Holleman A F and Wiberg E** (Ed.) (2001) *Inorganic Chemistry*. 1st edition, ISBN: 0-12-352651-5, Academic Press Publisher, San Diego, 944 pp.
- Wong-Foy A G, Matzger A J and Yaghi O M** (2006) Exceptional H<sub>2</sub> Saturation in Microporous Metal-Organic Frameworks. *Journal of The American Chemical Society*, 128: 3494-3495.
- Yang R T** (1997) *Gas Separation by Adsorption Processes*. 1st edition, ISBN: 978-1-86-094047-7, Imperial College Press, London, 352 pp.
- Yang R T** (2003) *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, Published simultaneously in Canada. pp. 79, 157.
- Yang R, Liu G, Li M, Zhang J and Hao X** (2012) Preparation and N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> Adsorption of Super Activated Carbon Derived from Biomass Source Hemp (Cannabis Sativa L.) Stem. *Microporous and Mesoporous Materials*, 158:108-116.
- Zaluska A, Zaluski L and Strom-Olsen J O** (2000) Sodium Alanates for Reversible Hydrogen Storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 298: 125-134.
- Zhang C, Zhen G, Cai M, Zhang J, Liu X, Xin H and Ma J** (2013) Microstructure Regulation of Super Activated Carbon from Biomass Source Corn cob with Enhanced Hydrogen Uptake. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 9243-9250.
- Zhang J Z, Li J, Li Y and Zhao Y** (2014) *Hydrogen Generation, Storage and Utilization*. 1st edition, ISBN: 978-1-118-14063-5, John Wiley & Sons Inc, E-book, 208 pp.
- Zhang Z, Xu M, Wang H and Li Z** (2010) Enhancement of CO<sub>2</sub> adsorption on high surface area activated carbon modified by N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and ammonia. *Chemical Engineering Journal*, 160: 571-577.
- Zhao W, Fierro V, Zlotea C, Aylon E, Izquierdo M T and Latroche M** (2011) Optimization of activated carbons for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 11746-51.
- Zhevago N K and Glebov V I** (2007) Hydrogen Storage in Capillary Arrays. *Energy Convers Manag.*, 48: 1554-1559.
- Zhou L, Zhou Y, Sun Y** (2004) A Comparative study of Hydrogen Adsorption on Super Activated Carbon Versus Carbon Nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29: 475-479.
- Züttel A, Borgschulte A and Orimo S** (2007) Tetrahydroborates As New Hydrogen Storage Materials. *Scripta Materialia*, 56: 823-828.



## ÖZGEÇMİŞ

Yiğit KIRCA 1989 yılında Zonguldak'ta doğdu. İlk öğrenimini Kocatepe İlköğretim Okulunda, liseyi Zonguldak Atatürk Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2008 yılında Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü' ne girdi ve 2012 yılında mezun oldu. 2013 yılında Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans yapmaya başladı.

### **ADRES BİLGİLERİ:**

Adres : 19 Mayıs Mah. Şahin Cad. No:37/5

Kozlu/ ZONGULDAK

Tel: 0544 484 33 13

E-posta: yigitkirca@windowlive.com