

**CO<sub>2</sub> VE CH<sub>4</sub> ADSORPSİYONU İÇİN ADSORBENT GELİŞTİRİLMESİ**

**Atakan TOPRAK**

**Bülent Ecevit Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalında  
Doktora Tezi  
Olarak Hazırlanmıştır**

**ZONGULDAK**

**Kasım 2012**

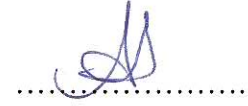
**KABUL:**

Atakan TOPRAK tarafından hazırlanan “CO<sub>2</sub> VE CH<sub>4</sub> ADSORPSİYONU İÇİN ADSORBENT GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir. 09/11/2012


Başkan: Prof. Dr. Türkan KOPAÇ (BEÜ)



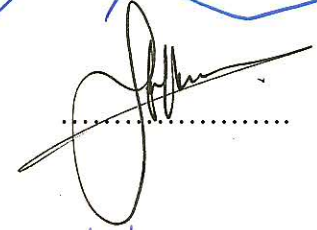
Üye : Doç. Dr. Ahmet TABAK (RTEÜ)



Üye : Doç. Dr. Selhan KARAGÖZ (KÜ)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Sefa KOCABAŞ (BEÜ)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Jülide YENER (BEÜ)



---

**ONAY:**

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. .../.../2012



Prof. Dr. Özden ÖZEL GÜVEN  
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.”*



Atakan TOPRAK

## ÖZET

**Doktora Tezi**

### **CO<sub>2</sub> VE CH<sub>4</sub> ADSORPSİYONU İÇİN ADSORBENT GELİŞTİRİLMESİ**

**Atakan TOPRAK**

**Bülent Ecevit Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Anabilim Dalı**

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

**Kasım 2012, 165 sayfa**

Dünyada nüfusun sürekli artışına bağlı olarak insanoğlunun ihtiyaçlarının karşılanabilmesi, fosil yakıtların kullanımının ve sanayileşmenin giderek artmasına neden olmuştur. Bu artış küresel ısınmaya neden olan gazların da (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve NO<sub>x</sub> gibi) atmosferdeki konsantrasyonunu artırmıştır. Bu çalışmada sıcaklık ve kimyasal maddeler gibi parametrelerin değiştirilmesinin aktif karbonlar ve modifiye edilmiş zeolitlerin yapılarına etkilerinin belirlenmesi ve bu yapılar üzerinde N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> gazlarının adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, Zonguldak yöresinin Kilimli bölgesinden alınan kömür ve Kütahya'nın Akdere bölgesinden alınan doğal zeolit numuneleri adsorbent olarak seçilmiştir. Kömür numunesinin KOH, NaOH ve ZnCl<sub>2</sub> gibi kimyasal ajanlar ile farklı oranlarda impregnasyonu ve N<sub>2</sub> altında aktivasyonu ile (600-800°C) farklı aktif karbonlar üretilmiştir. Doğal zeolit için ise, farklı sıcaklıklarda (550-800°C) ısısal, kimyasal (NH<sub>4</sub>Cl, NaCl ve HCl) ve saflaştırma işlemleriyle modifiye zeolitler elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbon ve zeolitlerin yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacim gibi yüzey özellikleri 77 K'deki N<sub>2</sub> adsorpsiyon verilerine BET, Langmuir, DR, t-plot ve NLDFT modelleri uygulanarak belirlenmiştir. Üretilen aktif karbonlarda en yüksek BET ve Langmuir yüzey

## ÖZET (devam ediyor)

alanı K800 4:1 numunesinde 2599 ve 3240 m<sup>2</sup>/g olarak elde edilmiştir. Bu numunenin DR, t-plot, NLDFT ve toplam (P/P<sub>0</sub>= 0.99) gözenek hacimleri sırasıyla, 1.12, 0.94, 1.04 ve 1.16 cc/g; DR, NLDFT ve ortalama gözenek boyutları ise sırasıyla, 24.51, 16.88 ve 17.90 Å olarak bulunmuştur. Modifiye edilen zeolitlerde ise en yüksek BET ve Langmuir yüzey alanı 107 ve 147 m<sup>2</sup>/g olup HCl Saf-Z numunesinde bulunmuştur. NLDFT metodundan ve P/P<sub>0</sub>'ın 0.99'daki hacminden hesaplanan en yüksek gözenek hacimleri ise Na Saf-Z numunesinde olup sırasıyla, 0.282 ve 0.343 cc/g'dır. Na Saf-Z numunesinin NLDFT ve ortalama gözenek boyutları ise 264 ve 241 Å olarak belirlenmiştir. Kömürden üretilen aktif karbonların ve modifiye zeolitlerin CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> adsorpsiyonu 273 K sıcaklığında ve P/P<sub>0</sub>'ın 0.02-0.99 olduğu aralıkta incelenmiştir. 273 K'de en yüksek CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesi, N<sub>2</sub> adsorpsiyonunda olduğu gibi K800 4:1 numunesinde elde edilmiş olup sırasıyla, % 28.57 ve % 4.10 bulunmuştur. Modifiye edilen zeolitlerde 273 K'de en yüksek CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesi % 4.75 ile Saf-Z numunesinde, aynı sıcaklıktaki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesi ise 600H-Z numunesinde olup % 0.70 olarak bulunmuştur.

**Anahtar Sözcükler:** Aktif karbon, Zeolit, Adsorpsiyon izotermi, CO<sub>2</sub> adsorpsiyon, CH<sub>4</sub> adsorpsiyon.

**Bilim Kodu:** 405.04.01

## **ABSTRACT**

**Ph. D. Thesis**

### **DEVELOPMENT OF ADSORBENTS FOR CO<sub>2</sub> AND CH<sub>4</sub> ADSORPTION**

**Atakan TOPRAK**

**Bülent Ecevit University**

**Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**Department of Chemistry**

**Thesis Advisor: Prof. Türkan KOPAÇ**

**November 2012, 165 pages**

Depending on the raise of the population on the world, the uses of fossil fuels and industrialization have been increased to meet the sustained needs of human beings. This increase pushed up the concentration of gases that cause global warming (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and NO<sub>x</sub>, etc.) in the atmosphere. The aim of this study is to determine the effects of change of parameters such as temperature and chemicals on the structure of activated carbons and modified zeolites, and to investigate the adsorption properties of N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gases on those structures. For this purpose, coal samples from the area of Zonguldak Kilimli region and the natural zeolite samples of Kütahya Akdere region have been selected as adsorbents. Activated carbons were produced by the impregnation of coal samples in different proportions of chemical agents such as KOH, NaOH and ZnCl<sub>2</sub> and by the activation under N<sub>2</sub> (at 600-800°C). For natural zeolite, thermal treatments at different temperatures (550-800°C), chemical treatments (NH<sub>4</sub>Cl, NaCl and HCl) and purification methods have been applied and modified zeolites were obtained. The surface properties such as surface area, pore size and pore volume of activated carbon and zeolite samples obtained were identified by applying BET, Langmuir, DR, t-plot, and NLDFT models on N<sub>2</sub> adsorption data at 77 K. The highest

## ABSTRACT (continued)

BET and Langmuir surface areas were obtained for the K800 4:1 activated carbon sample as 2599 and 3240 m<sup>2</sup>/g, respectively. DR, t-plot, NLDFT and total (P/P<sub>0</sub> = 0.99) pore volumes of this sample were obtained as 1.12, 0.94, 1.04 and 1.16 cc/g, respectively; DR, NLDFT and the average pore size were found as 24.51, 16.88 and 17.90 Å, respectively. For the modified zeolites, the highest BET and Langmuir surface areas have been found as 107 and 147 m<sup>2</sup>/g for the HCl pure-Z sample. The highest pore volumes calculated from NLDFT method and the volume of P/P<sub>0</sub> at 0.99 were obtained for Na pure-Z sample as 0.282 and 0.343 cc/g, respectively. NLDFT and average pore sizes of Na pure-Z sample were determined as 264 and 241 Å. The adsorption properties of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on activated carbons produced from coal and modified zeolites have been investigated at 273 K temperature and P/P<sub>0</sub> in the range of 0.02-0.99. The highest CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption capacities at 273 K were also obtained for the K800 4:1 sample as in the case of N<sub>2</sub> adsorption, as 28.57 % and 4.10 %, respectively. For the modified zeolites, the highest CO<sub>2</sub> adsorption capacity at 273 K were found as 4.75 % for pure-Z sample, whereas the highest CH<sub>4</sub> adsorption capacity at the same temperature were found for the 600H-Z sample as 0.70 %.

**Key Words:** Activated carbon, Zeolite, Adsorption isotherms, CO<sub>2</sub> adsorption, CH<sub>4</sub> adsorption.

**Science Code :** 405.04.01

## TEŞEKKÜR

Doktora tezimi hazırlama çalışmalarında her türlü fedakârlık ve yardımlarını esirgemeyen, fikir ve tavsiyeleriyle bana yol gösteren saygıdeğer hocam Sayın Prof.Dr. Türkan KOPAÇ'a (BEÜ) teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım sırasında fikirleriyle bana her türlü yardımlarını sağlayan değerli hocalarım Sayın Yrd.Doç.Dr. Sefa KOCABAŞ (BEÜ) ve Yrd.Doç.Dr. Jülide YENER'e (BEÜ) şükranlarımı sunarım.

Deneyisel çalışmalarımı yapabilmem için gerekli imkân ve desteklerini sağlayan BEÜ Bilimsel Araştırma Fonuna, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümündeki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Doktora çalışmam süresince beni anlayışla ve saygıyla karşılayan eşim Güliz ve oğlum Demir'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Anneme, Babama, kardeşlerime ve eşimin ailesine teşekkür ediyorum.





## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxi
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2 AKTİF KARBON VE ZEOLİT İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER.....	5
2.1 AKTİF KARBON.....	5
2.1.1 Molekül ve Kristal Yapı.....	6
2.1.2 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler.....	11
2.1.3 Aktif Karbonun Hazırlanışı.....	12
2.1.3.1 Kül Giderimi (Deminerilizasyon).....	13
2.1.3.2 Karbonizasyon.....	14
2.1.3.3 Fiziksel Aktivasyon.....	15
2.1.3.4 Kimyasal Aktivasyon.....	16
2.1.4 Aktif Karbonun Uygulama Alanları.....	18
2.1.4.1 Gaz Faz Uygulamaları.....	18
2.1.4.2 Sıvı Faz Uygulamaları.....	19
2.2 ZEOLİTLER.....	20
2.2.1 Kristal Yapı.....	21
2.2.2 Fizikokimyasal Özellikler.....	23
2.2.2.1 İyon Değiştirme.....	23
2.2.2.2 Adsorpsiyon.....	24

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.2.2.3 Dehidrasyon .....	25
2.2.2.4 Katalizör .....	25
2.2.3 Kullanım Alanları.....	25
<b>BÖLÜM 3 ADSORPSİYON .....</b>	<b>29</b>
3.1 ADSORPSİYON TİPLERİ.....	30
3.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon.....	31
3.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon .....	32
3.2 ADSORPSİYON İZOTERMLERİ .....	32
3.2.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi .....	35
3.2.2 BET (Brunauer, Emmett, Teller) Adsorpsiyon İzotermi.....	37
3.2.3 Dubinin-Radushkevich (DR) Metodu .....	39
3.2.4 t-plot Metodu.....	40
3.2.5 Density Functional Theory (DFT) Metodu .....	41
<b>BÖLÜM 4 LİTERATÜR .....</b>	<b>43</b>
4.1 AKTİF KARBON ÜRETİMİ İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	43
4.2 ZEOLİT MODİFİKASYONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR .....	48
4.3 CO <sub>2</sub> ve CH <sub>4</sub> ADSORPSİYONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR .....	51
<b>BÖLÜM 5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>63</b>
5.1 DENEYLERDE KULLANILAN CİHAZLAR .....	63
5.1.1 Tüp Fırın ve Gazlar .....	63
5.1.2 Gaz Adsorpsiyon Cihazı.....	64
5.1.3 Civa Porozimetresi .....	65
5.2 DENEYSEL ÇALIŞMA VE ŞARTLAR.....	65
5.2.1 Aktif Karbon Hazırlama.....	65
5.2.1.1 Kül İçeriğinin Giderilmesi (Demineralizasyon) ve Karbonizasyon.....	65
5.2.1.2 İmpregnasyon ve Aktivasyon.....	66

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

### Sayfa

5.2.2 Zeolit Modifikasyonu .....	67
5.3 AKTİF KARBON VE MODİFİYE ZEOLİTLER ÜZERİNE 77 K'DE N <sub>2</sub> ADSORPSİYON DENEYLERİ .....	69
5.4 AKTİF KARBON VE MODİFİYE ZEOLİTLER ÜZERİNE 273 K'DE CO <sub>2</sub> VE CH <sub>4</sub> ADSORPSİYON DENEYLERİ .....	69
5.5 AKTİF KARBON VE MODİFİYE ZEOLİTLER'İN CİVA POROZİMETRESİ DENEYLERİ .....	69
BÖLÜM 6 DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	71
6.1 AKTİF KARBONLARIN VE MODİFİYE ZEOLİTLERİN N <sub>2</sub> ADSORPSİYON SONUÇLARI.....	71
6.1.1 Aktif Karbonların 77 K'de N <sub>2</sub> Adsorpsiyon-Desorpsiyon Sonuçları.....	71
6.1.2 Modifiye Zeolitlerin 77 K'de N <sub>2</sub> Adsorpsiyon-Desorpsiyon Sonuçları.....	107
6.2 AKTİF KARBONLARIN VE MODİFİYE ZEOLİTLERİN CO <sub>2</sub> ADSORPSİYONU.....	111
6.2.1 Aktif Karbonların 273 K'de CO <sub>2</sub> Adsorpsiyon Sonuçları .....	112
6.2.2 Modifiye Zeolitlerin 273 K'de CO <sub>2</sub> Adsorpsiyon Sonuçları .....	126
6.3 AKTİF KARBONLARIN VE MODİFİYE ZEOLİTLERİN CH <sub>4</sub> ADSORPSİYONU.....	128
6.3.1 Aktif Karbonların 273 K'de CH <sub>4</sub> Adsorpsiyon Sonuçları .....	129
6.3.2 Modifiye Zeolitlerin 273 K'de CH <sub>4</sub> Adsorpsiyon Sonuçları .....	143
6.4 AKTİF KARBONLARIN VE MODİFİYE ZEOLİTLERİN CİVA POROZİMETRESİ SONUÇLARI.....	145
6.4.1 Aktif Karbonların Civa Porozimetresi Sonuçları .....	145
6.4.2 Ham ve Modifiye Zeolitlerin Civa Porozimetresi Sonuçları .....	147
BÖLÜM 7 SONUÇLAR.....	151
KAYNAKLAR.....	155
ÖZGEÇMİŞ .....	165



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1	Hegzonal grafitin yapısı..... 6
2.2	Aktif karbonun yapısal şekli ..... 7
2.3	Karbonun faz diyagramı ..... 8
2.4	Kömürdeki başlıca fonksiyonel gruplar..... 10
2.5	Kömürün makro moleküler yapısının iki boyutlu modeli ..... 10
2.6	Aktif karbonun genel üretim şeması..... 13
2.7	Fiziksel aktivasyon akım şeması..... 15
2.8	Kimyasal aktivasyon akım şeması..... 17
2.9	Zeolitin iki boyutlu yapısı..... 21
2.10	Zeolitin A, X, Y, L ve mordenit yapıları ..... 22
3.1	Heterojen kömür matrisinin gözenek yapısı ve gaz adsorpsiyonu ..... 29
3.2	Fiziksel adsorpsiyonun iki modeli (A, gaz fazı; B, sıvı faz; ●, çarpışma öncesi moleküller; ○, çarpışma sonrası moleküller) ..... 31
3.3	Kimyasal adsorpsiyon şekli (A, yüzey etkileşimi; B, bağ yapmış hali) ..... 32
3.4	IUPAC'ın gaz adsorpsiyon izoterm sınıflandırması ..... 34
3.5	Örnek t-plot eğrisi ..... 41
5.1	Protherm marka PTF 12/20/250 tüp fırını ..... 64
5.2	Autosorp 1C cihazının şeması ..... 64
6.1	Kilimli kömüründen 600°C'de farklı impregnasyon oranlarında (KOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların 77 K'de N <sub>2</sub> gazı ile adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği..... 72
6.2	Kilimli kömüründen 600°C'de farklı impregnasyon oranlarında (KOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların NLDFT modeline göre gözenek dağılımları..... 75
6.3	Kilimli kömüründen 700°C'de farklı impregnasyon oranlarında (KOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların 77 K'de N <sub>2</sub> gazı ile adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği..... 76

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
6.4 Kilimli kömüründen 700°C’de farklı impregnasyon oranlarında (KOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların NLDFT modeline göre gözenek dağılımları.....	79
6.5 Kilimli kömüründen 800°C’de farklı impregnasyon oranlarında (KOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların 77 K’de N <sub>2</sub> gazı ile adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.....	80
6.6 Kilimli kömüründen 800°C’de farklı impregnasyon oranlarında (KOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların NLDFT modeline göre gözenek dağılımları.....	83
6.7 Kilimli kömüründen 600°C’de farklı impregnasyon oranlarında (NaOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların 77 K’de N <sub>2</sub> gazı ile adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.....	84
6.8 Kilimli kömüründen 600°C’de farklı impregnasyon oranlarında (NaOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların NLDFT modeline göre gözenek dağılımları.....	87
6.9 Kilimli kömüründen 700°C’de farklı impregnasyon oranlarında (NaOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların 77 K’de N <sub>2</sub> gazı ile adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.....	88
6.10 Kilimli kömüründen 700°C’de farklı impregnasyon oranlarında (NaOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların NLDFT modeline göre gözenek dağılımları.....	91
6.11 Kilimli kömüründen 800°C’de farklı impregnasyon oranlarında (NaOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların 77 K’de N <sub>2</sub> gazı ile adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.....	92
6.12 Kilimli kömüründen 800°C’de farklı impregnasyon oranlarında (NaOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların NLDFT modeline göre gözenek dağılımları.....	95
6.13 Kilimli kömüründen 600°C’de farklı impregnasyon oranlarında (ZnCl <sub>2</sub> : Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların 77 K’de N <sub>2</sub> gazı ile adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.....	96

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
6.14 Kilimli kömüründen 600°C’de farklı impregnasyon oranlarında (ZnCl <sub>2</sub> :Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların NLDFT modeline göre gözenek dağılımları.....	99
6.15 Kilimli kömüründen 700°C’de farklı impregnasyon oranlarında (ZnCl <sub>2</sub> : Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların 77 K’de N <sub>2</sub> gazı ile adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.....	100
6.16 Kilimli kömüründen 700°C’de farklı impregnasyon oranlarında (ZnCl <sub>2</sub> :Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların NLDFT modeline göre gözenek dağılımları.....	103
6.17 Kilimli kömüründen 800°C’de farklı impregnasyon oranlarında (ZnCl <sub>2</sub> : Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların 77 K’de N <sub>2</sub> gazı ile adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.....	104
6.18 Kilimli kömüründen 800°C’de farklı impregnasyon oranlarında (ZnCl <sub>2</sub> :Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların NLDFT modeline göre gözenek dağılımları.....	107
6.19 Ham ve modifiye zeolitlerin 77 K’deki N <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.....	108
6.20 Ham ve Modifiye zeolitlerin NLDFT metoduna göre gözenek dağılımı.....	111
6.21 K600 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K’deki CO <sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi.....	112
6.22 K700 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K’deki CO <sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi.....	114
6.23 K800 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K’deki CO <sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi.....	115
6.24 Na600 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K’deki CO <sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi.....	117
6.25 Na700 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K’deki CO <sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi.....	119
6.26 Na800 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K’deki CO <sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi.....	120
6.27 Zn600 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K’deki CO <sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi.....	122
6.28 Zn700 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K’deki CO <sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi.....	124
6.29 Zn800 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K’deki CO <sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi.....	125
6.30 Ham ve modifiye zeolitlerin 273 K’deki CO <sub>2</sub> adsorpsiyon grafiği.....	127
6.31 K600 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K’deki CH <sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi.....	129
6.32 K700 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K’deki CH <sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi.....	131
6.33 K800 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K’deki CH <sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi.....	133



## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
6.34 Na600 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH <sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi. ....	134
6.35 Na700 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH <sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi. ....	136
6.36 Na800 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH <sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi. ....	137
6.37 Zn600 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH <sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi. ....	139
6.38 Zn700 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH <sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi. ....	141
6.39 Zn800 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH <sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi. ....	142
6.40 Ham ve modifiye zeolitlerin 273 K'deki CH <sub>4</sub> adsorpsiyon grafiği. ....	144
6.41 Aktif karbonların civa porozimetresiyle ölçülen basınç-hacim grafikleri. ....	146
6.42 Ham ve modifiye zeolitlerin civa porozimetresiyle ölçülen basınç-hacim grafikleri. ..	148

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Aktif karbon üretmek için kullanılan hammaddeler .....	11
2.2 Hammaddelerin ve bunlardan üretilen aktif karbonun yapısal özellikleri.....	12
2.3 Çeşitli kömürlerin asitler ile kül giderilme oranları .....	14
2.4 Doğal zeolitlerin kristal yapıları ve özellikleri .....	23
2.5 Bazı zeolit grubu minerallerin ortalama iyon değiştirme özellikleri.....	24
3.1 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Ayırt Edici Özellikler.....	31
5.1 Kilimli kömür numunesinin bileşimi ve yoğunluğu .....	66
5.2 Çeşitli kimyasal ajanlar ile kömürün karıştırılması. ....	67
5.3 Doğal zeolitın kimyasal bileşimi ve XRD sonuçları. ....	67
6.1 Kilimli kömüründen 600°C’de farklı impregnasyon oranlarında (KOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların BET ve Langmuir izoterm sabitleri.....	73
6.2 Kilimli kömüründen 600°C’de farklı impregnasyon oranlarında (KOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların gözenek hacim ve boyutları.....	74
6.3 Kilimli kömüründen 700°C’de farklı impregnasyon oranlarında (KOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların BET ve Langmuir izoterm sabitleri.....	77
6.4 Kilimli kömüründen 700°C’de farklı impregnasyon oranlarında (KOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların gözenek hacim ve boyutları.....	78
6.5 Kilimli kömüründen 800°C’de farklı impregnasyon oranlarında (KOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların BET ve Langmuir izoterm sabitleri.....	81
6.6 Kilimli kömüründen 800°C’de farklı impregnasyon oranlarında (KOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların gözenek hacim ve boyutları.....	82
6.7 Kilimli kömüründen 600°C’de farklı impregnasyon oranlarında (NaOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların BET ve Langmuir izoterm sabitleri.....	85

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
6.8 Kilimli kömüründen 600°C’de farklı impregnasyon oranlarında (NaOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların gözenek hacim ve boyutları.....	86
6.9 Kilimli kömüründen 700°C’de farklı impregnasyon oranlarında (NaOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların BET ve Langmuir izoterm sabitleri.....	89
6.10 Kilimli kömüründen 700°C’de farklı impregnasyon oranlarında (NaOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların gözenek hacim ve boyutları.....	90
6.11 Kilimli kömüründen 800°C’de farklı impregnasyon oranlarında (NaOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların BET ve Langmuir izoterm sabitleri.....	93
6.12 Kilimli kömüründen 800°C’de farklı impregnasyon oranlarında (NaOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların gözenek hacim ve boyutları.....	94
6.13 Kilimli kömüründen 600°C’de farklı impregnasyon oranlarında (ZnCl <sub>2</sub> : Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların BET ve Langmuir izoterm sabitleri.....	97
6.14 Kilimli kömüründen 600°C’de farklı impregnasyon oranlarında (ZnCl <sub>2</sub> : Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların gözenek hacim ve boyutları.....	98
6.15 Kilimli kömüründen 700°C’de farklı impregnasyon oranlarında (ZnCl <sub>2</sub> : Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların BET ve Langmuir izoterm sabitleri.....	101
6.16 Kilimli kömüründen 700°C’de farklı impregnasyon oranlarında (ZnCl <sub>2</sub> : Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların gözenek hacim ve boyutları.....	102
6.17 Kilimli kömüründen 800°C’de farklı impregnasyon oranlarında (ZnCl <sub>2</sub> : Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların BET ve Langmuir izoterm sabitleri.....	105
6.18 Kilimli kömüründen 800°C’de farklı impregnasyon oranlarında (ZnCl <sub>2</sub> : Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların gözenek hacim ve boyutları.....	106
6.19 Ham ve Modifiye zeolitlerin 77 K’de N <sub>2</sub> BET ve Langmuir parametreleri .....	109
6.20 Ham ve modifiye zeolitlerin 77 K’de N <sub>2</sub> ile hesaplanan gözenek hacim ve boyutları.	110
6.21 K600 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K’deki CO <sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P <sub>0</sub> = 0.99). .....	113

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
6.22 K700 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CO <sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P <sub>0</sub> = 0.99). .....	115
6.23 K800 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CO <sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P <sub>0</sub> = 0.99). .....	116
6.24 Na600 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CO <sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P <sub>0</sub> = 0.99). .....	118
6.25 Na700 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CO <sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P <sub>0</sub> = 0.99). .....	120
6.26 Na800 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CO <sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P <sub>0</sub> = 0.99). .....	121
6.27 Zn600 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CO <sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P <sub>0</sub> = 0.99). .....	123
6.28 Zn700 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CO <sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P <sub>0</sub> = 0.99). .....	124
6.29 Zn800 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CO <sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P <sub>0</sub> = 0.99). .....	126
6.30 Ham ve modifiye zeolitlerinin 273 K'deki CO <sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdeleri.	128
6.31 K600 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH <sub>4</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P <sub>0</sub> = 0.99). .....	130
6.32 K700 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH <sub>4</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P <sub>0</sub> = 0.99). .....	132
6.33 K800 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH <sub>4</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P <sub>0</sub> = 0.99). .....	133
6.34 Na600 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH <sub>4</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P <sub>0</sub> = 0.99). .....	135
6.35 Na700 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH <sub>4</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P <sub>0</sub> = 0.99). .....	136
6.36 Na800 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH <sub>4</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P <sub>0</sub> = 0.99). .....	138

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
6.37 Zn600 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH <sub>4</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P <sub>0</sub> = 0.99). .....	140
6.38 Zn700 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH <sub>4</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P <sub>0</sub> = 0.99). .....	141
6.39 Zn800 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH <sub>4</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P <sub>0</sub> = 0.99). .....	143
6.40 Ham ve modifiye zeolitlerinin 273 K'deki CH <sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdeleri.	145
6.41 Bazı aktif karbonların civa porozimetresiyle ölçülen düşük-yüksek basınçlarındaki gözeneklilik ve yüzey alanları. ....	147
6.42 Ham ve modifiye zeolitlerin civa porozimetresiyle ölçülen düşük-yüksek basınçlarındaki gözeneklilik ve yüzey alanları. ....	149

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Adsorpsiyon serbest enerjisi
A	: Arrhenius sabiti
a	: t-plot metodunda üssel sabit
$A_{CS}$	: Adsorplanan molekülün kesit alanı
B	: BET modeli için yüzey iç etkileşmesi
b	: Adsorpsiyon desorpsiyon hız sabit oranı
b	: t-plot metodunda üssel sabit
C	: Adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısını aşan miktarının ölçüsü olan bir sabit
$C_e$	: Başlangıç derişim
$C_s$	: Doygunluk derişimi
e	: Doğal logaritma tabanı
$E_0$	: Karakteristik adsorpsiyon enerjisi
i	: BET grafiğinde y eksenini kestiği nokta
$k_1, k_2$	: Langmuir denkleminde adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitleri
M	: BET denkleminde adsorplanan gazın molekül ağırlığı
n	: Adsorplanan gaz miktarı
N	: Avogadro sayısı
P	: Basınç, atm, mmHg
$P_0$	: Doygun buhar basıncı
$P/P_0$	: Bağlı basınç
$q_e$	: Denge de adsorplanan gazın miktarı, cc/g
$Q_{ads}$	: Adsorplanan gazın miktarı
$Q^0$	: Tek tabaka adsorpsiyon miktarı
r	: Gözenek boyutu, nm, Å, µm
R	: İdeal gaz sabiti
s	: BET grafiğinin eğimi
$S_t$	: BET denkleminde hesaplanan toplam yüzey alanı, m <sup>2</sup>
T	: Sıcaklık, K, °C

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

t	: t-plot modelinde istatistiksel kalınlık, Å
V	: Adsorplanan hacim, cc/g
V	: DR modelinde bağıl basınçtaki adsorplanan hacim sabiti
V <sub>a</sub>	: Adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi
V <sub>m</sub>	: Adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan tek tabaka hacmi
V <sub>0</sub>	: DR modelinden hesaplanan mikro gözenek hacmi
W	: BET denkleminde hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi
W <sub>m</sub>	: BET denkleminde hesaplanan tek tabaka kapasitesi
β	: DR metodunda affinite sabiti
ε	: Adsorpsiyon potansiyeli
θ	: Yüzeyin adsorplanan moleküllerle kaplanan kesri
v	: adsorplanan maddenin sıvı molar hacmi

## KISALTMALAR

ASTM	: American Society for Testing and Materials
BET	: Brunauer, Emmet, Teller
BJH	: Barrett, Joyner, Halenda
DA	: Dubinin-Astakhov
DFT	: Density Functional Theory
DR	: Dubinin-Radushkevich
DRK	: Dubinin–Radushkevich–Kaganer
DTA	: Differential Thermal Analysis
FHH	: Frenkel-Halsey-Hill
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HK	: Horvath ve Kawazoe
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi
IEA	: International Energy Agency
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
NLDFT	: Non-Local Density Functional Theory
SEM	: Scanning Electron Microscope
SF	: Saito ve Foley

## **SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)**

TEM	:	Transmission electron microscopy
TGA	:	Termo Gravimetrik Analiz
XRD	:	X-Ray Diffraction
XRF	:	X-Ray Fluorescence





## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Dünyada nüfusun sürekli artışına bağlı olarak insanoğlunun isteklerinin karşılanabilmesi, fosil yakıtların kullanımının yanı sıra sanayileşmenin de giderek artmasına neden olmuştur. Bu artış insanlığı geri dönüşü olmayan küresel ısınmanın etkileriyle karşı karşıya bırakmıştır. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA)'nın tahminlerine göre, endüstriyel gelişmedeki mevcut artışa bağlı olarak, dünyada enerji kullanımı 2004 yılından 2030 yılına kadar yıllık % 1.7 artışla toplam % 58'lik bir artış gösterecektir. Söz konusu artışa bağlı olarak, fosil yakıtların daha fazla kullanılması ve küresel ısınmaya neden olan karbon dioksit (CO<sub>2</sub>) ve metan (CH<sub>4</sub>) gibi gazların atmosferdeki konsantrasyonunun daha da artması kaçınılmazdır (IEA 2007, Khoo and Tan 2006). Bu nedenle, mevcut yaşam standardını korumak ve daha temiz bir çevre için sürdürülebilir enerji sistemlerine ihtiyaç vardır.

Karbon dioksit, kloroflorokarbonlar (CFC'ler), metan, azot oksitler (NO<sub>x</sub>) ve ozon (O<sub>3</sub>) küresel ısınmaya neden olan en önemli sera gazları olup, bu gazlar toplam sera etkisinin % 97'sini teşkil ederler. CO<sub>2</sub> küresel ısınmaya neden olan en baskın gazdır. Kömür, petrol, doğal gaz gibi fosil yakıtların kullanılması ve ormanların tahrip edilmesi ile atmosfere salınır. 50-200 yıllık bir süreç ile atmosferde en uzun süre kalan gaz olan CO<sub>2</sub>'in küresel ısınmaya katkısı yaklaşık % 55 olarak hesaplanmıştır (Sabir 2004). CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>'e göre atmosferde ısıyı yaklaşık 23 kat daha kuvvetli tutan bir sera gazıdır ve atmosferde kalma süresi yaklaşık olarak 9-15 yıl olarak saptanmıştır. CH<sub>4</sub> gazı atmosfere katı atık depolama alanları, doğalgaz ve petrol üretim tesisleri, tarımsal faaliyetler, gübre üretimi, kömür madenciliği, ısınma faaliyetleri, taşıtlar, atık su arıtma tesisleri gibi çeşitli doğal ve insan yapımı kaynaklardan salınır (Warmuzinski 2007).

CO<sub>2</sub>'nin atmosfere salımının azaltılmasıyla ilgili çok sayıda bilimsel araştırma yapılmıştır. Temel olarak CO<sub>2</sub> depolanması için dört çeşit yöntem vardır. Bunlar: kimyasal absorpsiyon, membranlar ile ayırma, basınç ve sıcaklık kontrolüyle sıvılaştırarak ayırma, zeolit ve aktif karbon gibi gözenekliliğe sahip katılara depolama teknikleridir (Khoo and Tan 2006).

CH<sub>4</sub>'ın atmosfere salımında kömür madenciliği toplam emisyonun yaklaşık % 70'ni oluşturmaktadır. Bu nedenle CH<sub>4</sub>'ın atmosfere salımının azaltılması için temel olarak üç yol vardır: havalandırma sistemlerinin iyileştirilmesi, CH<sub>4</sub>'ın sıcaklıkla oksidasyonu ve adsorpsiyon yöntemleridir (Warmuzinski 2007).

CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> gibi gazlar gözenekli maddelere adsorplanarak depolanabilir. Bu özellik depolama problemleri için önemli bir alternatif yöntemdir. Bu yöntemde göre, adsorbent maddeler düşük basınç (3.5 MPa) ve oda sıcaklığında depolarda doğal gazların (CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> gibi) tutulması işleminde kullanılır. Bu uygulamada gazın maksimum yoğunlukta depolanması başlıca amaçtır. Adsorbent maddelere gazın depolanması (adsorplanması) ve adsorplanan gazın desorplanması adsorbentlerin volümetrik adsorpsiyon kapasitesine ve volümetrik enerji yoğunluğunun farklılığına bağlıdır (Mahnaz 2008).

Günümüzde en çok kullanılan adsorbent türlerinden biri aktif karbondur. Aktif karbon işlenebilir bir karbon ürünü olup, gözenekli bir yapı ve geniş iç yüzey alanına sahiptir. Saflaştırma, depolama, renk ve koku giderme, toksik maddelerin uzaklaştırılması ve ayırma gibi işlemlerde kullanılmaktadır. Aktif karbonlar kömür, petrol, turba, linyit, odun ve çeşitli atık biyokütleler gibi doğal oluşan karbon malzemelerden üretilir (Ahmadpour and Do 1996, Teng et al. 1998, Munoz et al. 1992). Ucuz olması ve kolay ulaşılabilirliğinden dolayı aktif karbon üretimi için kömür oldukça yaygın olarak kullanılır. Buna karşın kömürün, yüksek oranda kül içermesi gibi bir takım dezavantajlarının da olduğu bilinmektedir (Laine and Yunes 1992, Vamvuka et al. 2006).

Aktif karbonların adsorplama özelliği geniş yüzey alanı, gözenek hacmi ve özellikle gözenek dağılımlarıyla ilgilidir. Aktif karbon üretimi için başlıca iki yöntem vardır: kimyasal ve fiziksel aktivasyon. Kimyasal aktivasyon fosforik asit, çinko klorür, potasyum hidroksit varlığında karbonizasyon basamağını içerir (400-700°C aralığı). Fiziksel aktivasyon ise, inert ortamda ısı işlemleri ve ardından su veya CO<sub>2</sub> kullanılarak aktivasyon işlemlerini içerir (Teng et al. 1998, Davini 2001).

Aktif karbonlar dışında adsorpsiyon uygulamalarında yaygın olarak kullanılan diğer adsorbent türlerinden biri de zeolitlerdir. Zeolitler çerçeve yapılı, Al-O-Si gibi yapılara sahip kristal silikatlar grubundandır. Yapılarında boşluklar içermekte olup, kafes veya bal peteği görünümündedir. Bu boşluklarda çeşitli katyonlar ve su bulunabilmektedir. Katyonlar genellikle alkali ve toprak alkali metallere aittir. Zeolitler 2-12 Å kanal veya boşluk boyutuna sahiptir. Bu boşluklarda katyon veya su

molekülleri bulunur. Zeolitlerin boşluk hacmini artırabilmek için, 100-400°C arasında ısıtma işlemleriyle boşluktaki su molekülleri uzaklaştırılır. Bu sıcaklık aralığında suyu kaybeden zeolit kafes yapısı bozulmaz (Debra 1990, Yener 2004).

Bu çalışmada temel amaç, sıcaklık ve kimyasal maddelerin oranları gibi parametrelerin değiştirilmesinin aktif karbonlar ve modifiye edilmiş zeolitlerin yapılarına etkileri ve bu yapılar üzerinde N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> gazlarının adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesidir. Bu çalışma için, Zonguldak bölgesinin Kilimli, Armutçuk ve Rat bölgelerinden alınan kömürlerinde yapılan çalışmalar sonucunda (Toprak 2005, Kopac and Toprak 2007, 2009, Toprak and Kopac 2011) aralarında en iyi aktif karbon olabilme özelliği gösteren Kilimli kömür numunesi adsorbent olarak seçilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında diğer adsorbent olarak Kütahya bölgesinin Akçakayran sirtlarından alınan doğal zeolit kullanılmıştır. Çalışmanın amaçları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Kömür numunelerinin kül içeriğinin düşürülmesi ve uçucu bileşenlerin giderilmesi,
2. Karbonize edilen kömürün KOH, NaOH ve ZnCl<sub>2</sub> ile farklı oranlarda (1:1-6:1) impregnasyon yapılarak, 600, 700 ve 800°C'de N<sub>2</sub> ortamında aktivasyonu ile farklı yüzey ve gözenek boyutlarına sahip aktif karbonların elde edilmesi,
3. Doğal zeolit numunelerine ısıtma işlemi (550, 600, 700 ve 800°C), kimyasal işlem (NH<sub>4</sub>Cl, NaCl ve HCl) ve saflaştırma işlemleri uygulanarak modifiye zeolitler elde edilmesi,
4. Elde edilen aktif karbonların ve modifiye zeolitlerin 77 K'de N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon davranışlarının incelenmesi,
5. 77 K'de N<sub>2</sub> izotermelerinden yararlanılarak BET, Langmuir, DR, NLDFT ve t-plot metodları kullanılarak yüzey alanı, gözenek hacim, boyut ve dağılımlarının belirlenmesi,
6. Elde edilen aktif karbonların ve modifiye zeolitlerin 273 K'de CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasite ve yüzdelerinin hesaplanması ve karşılaştırılması,
7. 77 K'de N<sub>2</sub> adsorpsiyonundan hesaplanan yüzey alanı ve gözenek hacminin 273 K'de hesaplanan CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitelerine etkisinin araştırılması.



## BÖLÜM 2

### AKTİF KARBON VE ZEOLİT İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

#### 2.1 AKTİF KARBON

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek hacmine ve yüzey alanına sahip, herhangi bir şekilde yapısal formül ya da kimyasal analiz yoluyla karakterize edilemeyen, karbonlu adsorbentler ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle  $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dan daha büyük ve iç yüzey alanı ise  $400 \text{ m}^2$ 'den (azot gazı kullanılarak BET yöntemine göre ölçülen yüzey alanı) daha yüksektir. Gözenek çapı ise  $3 \text{ \AA}$  ile  $1000 \text{ \AA}$  arasında değişmektedir (Hassler 1967).

Aktif karbon, hammadde olarak çok sayıda maddeden laboratuvar ölçekte hazırlanabilmektedir. Bunlar içinde en çok kullanılan hammaddeler kömür, linyit, turba, odun ve Hindistan cevizidir. Aktif karbonların yüzey alanlarının yüksek oluşu endüstriyel bakımdan adsorbent olarak kullanılmasını cazip hale getirmektedir (Ahmadpour and Do 1996).

Eski çağlarda karbon sadece yakıt olarak değil farklı amaçlar için de kullanılmıştır. Mısırlılarda karbonun tıbbi amaçlarla kullanıldığına rastlanmıştır (MÖ 1500). Hipokrates zamanında, odun "char"ları çeşitli hastalıklar için kullanılmıştır. Eski Hintliler içme sularını kok kömüründen geçirip filtre etmişlerdir (Mc DouGall 1991).

1773'te, Scheele tarafından aktif karbonun gaz adsorpsiyon özelliği keşfedilmiştir. 1785'te Lowitz, odun kömürünün birçok sıvının rengini giderme özelliği olduğunu gözlemlemiştir. 1808'de, şeker pancarı ve şeker kamışı endüstrilerinde hammaddesi kemik olan aktif karbon kullanılarak ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir (Hassler 1967).

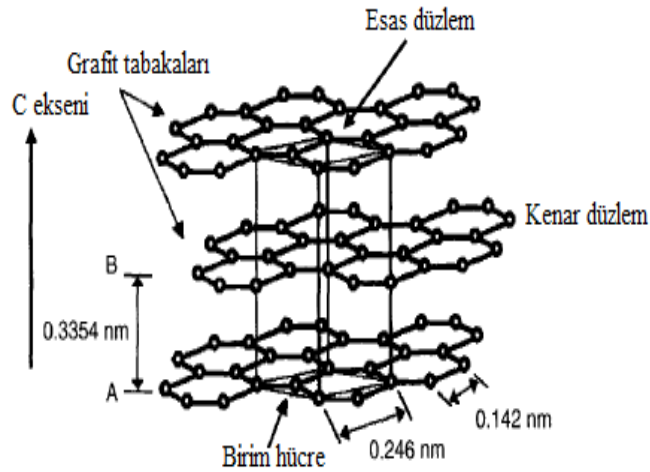
Aktif karbonun en önemli uygulama alanı sudan tat, koku, renk ve organik kirliliklerin giderilmesi işlemidir. Sanayide kimyasal ürünlerin ayrıştırılması ve saflaştırılması gibi gaz fazı uygulamalarında, hidrometalurji alanında altın, gümüş ve molibdenin geri kazanımları gibi bir çok özelliğinden dolayı aktif karbon hayatımızda doğrudan veya dolaylı olarak vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir (Lussier et al. 1994).

Aktif karbonu diğer adsorbentlerden ayıran özellikler şu şekilde sıralanabilir (Hassler 1967):

1. Ayırma ve saflaştırma gibi endüstriyel prosesler öncesinde nem giderme işlemine gereksinim duymaması,
2. Geniş ve girilebilir iç yüzey alanı sayesinde polar olmayan veya çok az polar olan molekülleri adsorplama özelliğine sahip olması,
3. Adsorpsiyon temelini van der Waals bağlarına dayanması ve bunun sonucu olarak da rejenerasyon için gerekli olan enerji ihtiyacının diğer adsorbentlere oranla düşük olması.

### 2.1.1 Molekül ve Kristal Yapı

Aktif karbonun molekül ve kristal yapısını anlamak için bu maddenin yüzey kimyasını anlamak gerekmektedir. Aktif karbon hakkında birçok bilgi karbon siyahından elde edilmektedir. Karbon siyahı ve aktif karbonun temel birim yapısı saf grafitin yapısına benzemektedir. Grafit kristalleri (Şekil 2.1) birleşik altıgen tabakalar halinde birbirlerine 3.3354 Å uzaklıkta zayıf van der Waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır. Şekil 2.2’de Stoeckli tarafından önerilen üç boyutlu aktif karbonun yapısı gösterilmiştir (Stoeckli 1990).



Şekil 2.1 Hegzonal grafitin yapısı (Marsh and Reinoso 2006’den değiştirilerek).

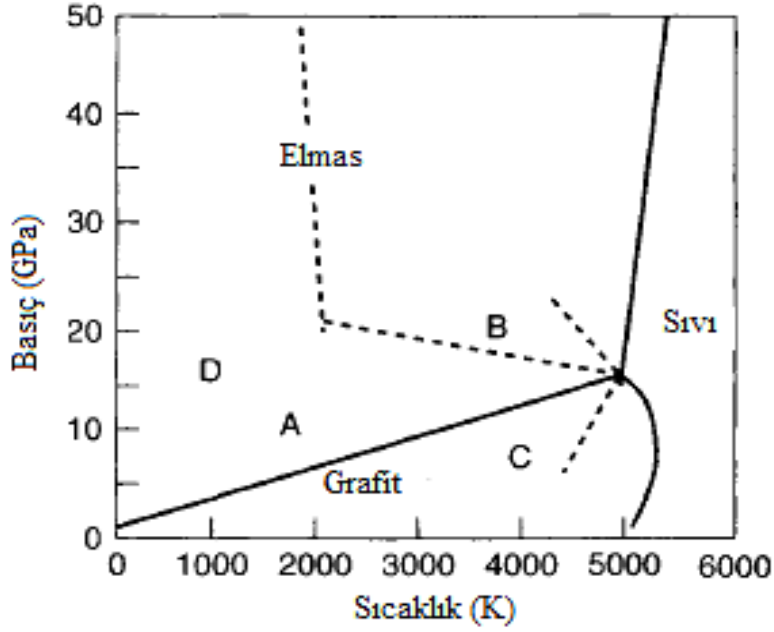


Şekil 2.2 Aktif karbonun yapısal şekli (Stoekli 1990).

Karbon-karbon bağları arasındaki uzaklık  $1.42 \text{ \AA}$ 'dur. Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yapmakta, geriye kalan bir elektron ise yapılar arasında salınmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çifte bağ oluşumunu sağlamaktadır. Bu yapı şekli grafit için en uygun yapıdır. Aktif karbonun yapısı grafitten biraz farklıdır. Karbonizasyon işlemi süresince, grafitte benzeyen birçok aromatik çekirdek oluşmaktadır. X-ışını ile yapılan incelemeler, bu yapının altıgen olarak bağlanmış karbon atomlarını içeren mikro kristalin yapısında olduğunu göstermektedir. Düzlemlerin yarıçapı  $150 \text{ \AA}$ 'dır. Mikro kristaller arasındaki uzaklık  $20-50 \text{ \AA}$ 'dur (Marsh and Reinoso 2006).

Şekil 2.3'de karbon için basınç ve sıcaklık faz dönüşüm diyagramı verilmiştir. Düz çizgiler faz dengelerini göstermektedir: A, katalizör ile grafitten elmasın sentezini göstermektedir; B, çok hızlı basınç/sıcaklık (P/T) eşiğinde elmasın grafitte dönüşümünü ( $<1 \text{ ms}$ ); C, çok hızlı P/T eşiğinde grafitin elmasa dönüşümünü ve D, tek kristal altıgen grafitin altıgen tipi elmasa dönüşümünü göstermektedir (Bundy et al. 1996).





Şekil 2.3 Karbonun faz diyagramı (Bundy et al.'dan 1996).

Dubinin'e göre farklı boyutta üç grup gözenek bulunmaktadır. Bu sınıflandırma IUPAC tarafından incelenerek kabul edilmiştir. Buna göre;

- Mikro gözenek  $r < 2$  nm
- Mezo gözenek  $2 \text{ nm} < r < 50$  nm
- Makro gözenek  $r > 50$  nm

Yaygın olan üç gözenek tipinin yanında mikro gözenekler de süper mikro ( $r \sim 1-2$  nm) ve ultra mikro ( $r < \sim 1$  nm) gözenek olarak ikiye ayrılmıştır. Genellikle aktif karbonlarda her üç tip gözenek yapısı bulunmaktadır. Makro gözenekler dış yüzeye doğrudan açılmaktadır. Mezo gözenekler, makro gözeneklerin; mikro gözenekler de mezo gözeneklerin birer dalıdır (Sing et al. 1985).

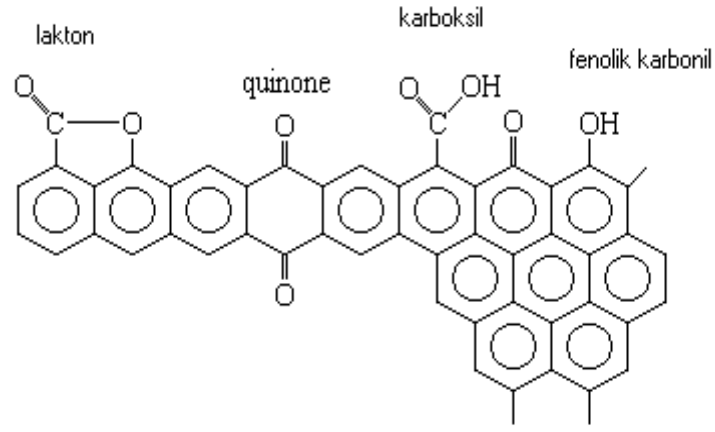
Aktif karbonun yapısı, grafitte göre düzensiz yani amorf yapıya sahiptir. Fakat iç yapısında hegzagonal grafit yapıları mevcuttur. Aktif karbonun oluşumu sırasında karbonizasyon ve aktivasyona bağlı olarak kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarında kırılmalar ve yeni oluşumlar gerçekleşir. Bu sıcaklığa bağlı olarak değişir. Hegzagonal karbon halkaları, bazı molekül kırılmasına uğramış, rastgele sıralanmış, biri diğeriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşmaktadır. Bütün yapı bundan dolayı çok düzensizdir. Aktif karbonlardaki

büyük yapısal bozukluklar nedeniyle, düzlemsel katmanların uçlarındaki karbon atomları için birçok reaksiyon olasılığı vardır (Mc DouGall 1991).

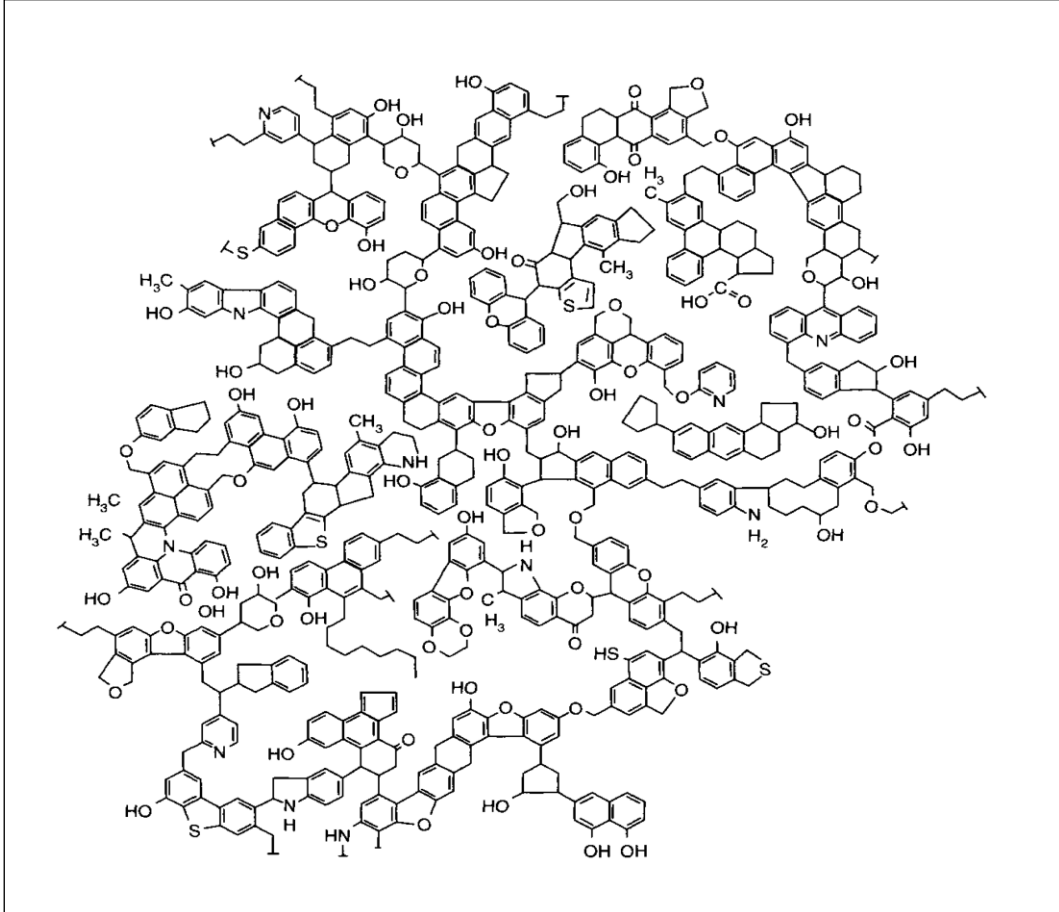
Eşleşmemiş elektronların (özellikle polar veya polarize olabilen maddeler) varlığı, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini etkilemektedir. Aktif karbon, oksijen ve hidrojenle kimyasal bağ yapmış fonksiyonel grupları içermektedir (Sing et al. 1985). Yüzeydeki fonksiyonel gruplar stokiyometrik yöntemlerle belirlenmektedir. Aktif karbonun yüzeydeki fonksiyonel grupları şu şeklide sıralanabilir (Mattson and Mark 1971):

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

Bu fonksiyonel gruplar hammaddeden gelebilmekte veya ideal olarak gerçekleştirilemeyen karbonizasyon sonucu ortaya çıkmakta ve aktivasyon süresince yüzeyle kimyasal bağ oluşturmaktadır. Aktif karbonun yapısı içerisinde bulunabilecek başlıca önemli fonksiyonel gruplar Şekil 2.4’de gösterilmiştir. Kül, oksijen ve hidrojen aktif karbonun özelliklerini etkilemektedir. Kül, organik bir madde olmayıp aktif karbonun cinsine göre bileşimi değişmektedir. Elektrolit ve elektrolit olmayan çözeltilerin adsorpsiyonunda külün küçük miktarları bile önem taşımaktadır (Sing et al. 1985). Şekil 2.5’de kömürün yüzeyindeki fonksiyonel gruplar, gözenekler ve ağ yapısının iki boyutlu model ile gösterimi verilmiştir (Shinn 1984).



Şekil 2.4 Kömürdeki başlıca fonksiyonel gruplar (Mattson and Mark 1971).



Şekil 2.5 Kömürün makro moleküler yapısının iki boyutlu modeli (Shinn 1984).

## 2.1.2 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Aktif karbon, bitkisel, hayvansal veya mineral kökenli maddelerden özel metotlar kullanılarak elde edilebilir. Yüksek karbon içerikli ve düşük inorganik bileşenli maddeler aktif karbon üretimi için uygun hammaddelerdir. Kolay bulunabilmesi ve ucuz olması nedeniyle kömür en sık kullanılan aktif karbon hammaddeleridir. Genel olarak kullanılacak hammadde için bir sınırlama olmamasına rağmen, aktif karbon üretimi için gerekli önemli kriterler şunlardır (Marsh et al. 1997):

- Yüksek kalitede aktif karbon elde etme potansiyeli
- En az miktarda inorganik içermesi
- Ham malzemenin hacmi ve fiyatı
- Ham malzemenin depolanma ömrü
- Ham malzemenin çalıştırılabilirliği

Aktif karbon üretimi için Çizelge 2.1’de verilen hammaddeler kullanılabilir. Çizelge 2.1 Aktif karbon üretmek için kullanılan 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
Kemik	Su yosunu

Aktif karbon üretimi için hammaddelerin düşük kül içerikli, uygun oranda uçucu madde ve yüksek yoğunlukta olması önemlidir. Çünkü aktivasyon işlemi sonrası karbonun kül içeriği artmakta ve gözenek oluşumunu engellemektedir. Uçucu madde ise, karbonun gözenek yapısını etkiler ve eğer yüksek oranda olursa geniş gözeneklerin oluşmasına neden olur. Ayrıca yüksek yoğunluk aktif karbonun mekanik dayanımını artırarak kullanım esnasında meydana gelebilecek boyut küçülmesi gibi etkileri minimuma indirir. Yüksek oranda uçucu madde ve düşük yoğunluktaki aktif karbonlar genellikle sıvı faz uygulamalarında kullanılır.

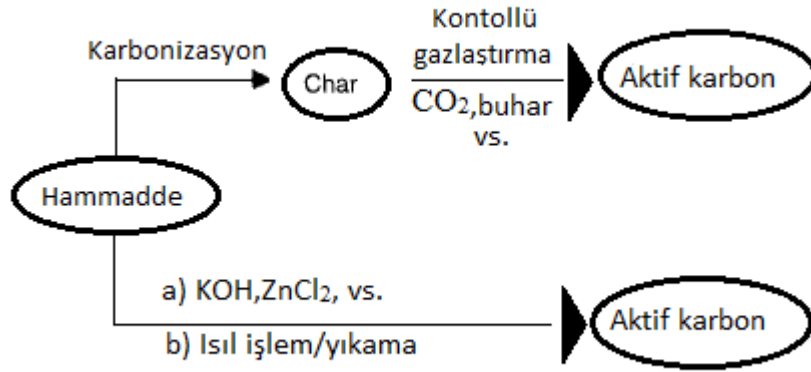
Çizelge 2.2’de hammaddelerin özellikleri ve üretilen aktif karbonların yapısı verilmektedir. Aktif karbonlar yapısal özelliklerine göre çeşitli kullanım alanlarına sahiptir (Bansal et al. 1988).

Çizelge 2.2 Hammaddelerin ve bunlardan üretilen aktif karbonun yapısal özellikleri (Bansal et al. 1988).

<b>Hammadde</b>	<b>Karbon (ağırlıkça%)</b>	<b>Uçucu Madde (ağırlıkça%)</b>	<b>Yoğunluk (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Kül (ağırlıkça%)</b>	<b>Aktif karbonun yapısı</b>
Yumuşak odun	40-50	55-60	0.4-0.5	0.3-1.1	Yumuşak, yüksek gözenek hacmi
Sert odun	40-42	55-60	0.55-0.80	0.3-1.2	Yumuşak, yüksek gözenek hacmi
Lignin	35-40	58-60	0.3-0.4	-	Yumuşak, yüksek gözenek hacmi
Fındık kabuğu	30-45	55-60	1.4	-	Sert, yüksek mikro gözenek hacmi
Linyit	55-70	25-40	1.0-1.35	5-15	Sert, düşük gözenek hacmi
Yumuşak kömür	65-80	20-30	1.25-1.50	2-12	Orta sertlikte, normal gözenek hacmi
Petrol koku	70-85	15-20	1.35	0.5-0.7	Orta sertlikte, normal gözenek hacmi
Sert kömür	70-75	10-15	1.45	5-15	Sert, yüksek gözenek hacmi
Antrasit	85-95	5-10	1.5-1.8	2-15	Sert, yüksek gözenek hacmi

### 2.1.3 Aktif Karbonun Hazırlanışı

Aktif karbon üretimi karbonlu ham malzemenin havasız ortamda karbonizasyonu ve karbonize ürünün aktivasyonu olmak üzere iki temel adımı kapsar. Aktif karbonun genel üretim şeması Şekil 2.6’da görülmektedir. Hammadde, başlangıç özelliklerine bağlı olarak aktivasyon öncesi çeşitli işlemlere de tabi tutulabilmektedir. Böylece tüm karbon içeren malzemeler, kullanılan hammaddenin yapısına, aktivasyon ajanının özelliğine ve aktivasyon işleminin şartlarına bağlı olarak farklı özelliklerde hedef ürünlere çevrilirler (Marsh et al. 1997).



Şekil 2.6 Aktif karbonun genel üretim şeması (Marsh et al.'dan 1997 değiştirilerek).

Aktif karbonun üretimi genel olarak aşağıdaki adımları içermektedir (Cheremisnoff and Ellerbusch 1978):

1. Karbonlu malzemenin yapısındaki suyun uzaklaştırılması (Dehidratasyon)
2. Karbonlu malzemenin yapısındaki kül içeriğinin giderilmesi (Deminerilizasyon)
3. Organik moleküllerin elementel karbona dönüşümü, uçucu maddelerin uzaklaştırılması (Karbonizasyon)
4. Kimyasal maddelerin yardımıyla gözeneklerin oluşumu ve yüzeydeki fonksiyonel grupların adsorpsiyona uygun hale getirilmesi (Fiziksel ve kimyasal aktivasyon)

### 2.1.3.1 Kül Giderimi (Deminerilizasyon)

Karbonlu malzeme özellikle kömürde karbonizasyon öncesi asit ile muamele edilerek yapısındaki inorganik maddelerin giderilmesi gözenek oluşumu açısından önemlidir. HCl, HF, HNO<sub>3</sub> gibi asitler kül giderilmesinde oldukça başarılıdır (Çizelge 2.3). Asit ile muamele kül miktarını düşürmesine rağmen, karbonlu yapının alifatik karbonların yok olması, alkali aromatik karbonların ve hidroksil grupların azalması, karboksil grupların artması gibi olumsuz etkileri olabilir. Yapılan araştırmalarda fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretiminde külün giderilmesi gerekmektedir (Olivares et al. 2006, Ismadji et al. 2005, Gomez et al. 2005). Fakat kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretiminde, asit ile yıkama işlemi yapmak zorunlu değildir. Çünkü kimyasal aktivasyondan sonra zaten yıkama işlemi

yapma zorunluluğu vardır, bu esnada hammaddenin kül içeriği de büyük oranda giderilmiş olur (Encinar et al. 1998).

Çizelge 2.3 Çeşitli kömürlerin asitler ile kül giderilme oranları (Mukherjee and Borthakur 2003).

<b>Kömür tipi</b>	<b>Parçacık büyüklüğü (µm)</b>	<b>Asit</b>	<b>Demineralizasyon yüzdesi (%)</b>
Bitümlü kömür	~74	HF/HNO <sub>3</sub>	96.4
Sub-bitümlü kömür	~212	HCl	25.9
Sub-bitümlü kömür	~212	HNO <sub>3</sub>	31.5
Sub-bitümlü kömür	~212	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	33.5
Bitümlü kömür	<140	HF	~74
Bitümlü kömür	<140	HCl	~47
Bitümlü kömür	<140	HNO <sub>3</sub>	~33
Bitümlü kömür	<140	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	~30

### 2.1.3.2 Karbonizasyon

Karbonizasyon sırasında oksijen, hidrojen ve su buharı gibi karbon dışı maddelerin çoğu başlangıç malzemesinin pirolitik bozunması ile uçucu gaz ürünler olarak yapıdan uzaklaşır. Geriye kalan karbon yapı belirli düzlemsel yapıda yoğunlaşmış aromatik sistemlerin tabakaları halinde kendi aralarında gruplaşır. Bu aromatik tabakalar düzensiz olduğundan aralarında bulunan boşluklar, maddeye mükemmel adsorbent olma özelliği vermektedir. Hammaddenin karbonizasyonu, uçucu maddelerin tamamen giderilmesi ve iyi bir gözenek yapısının sağlanması amacıyla belirli bir ısıtma hızında ve süresinde gerçekleşir (Sing et al. 1985).

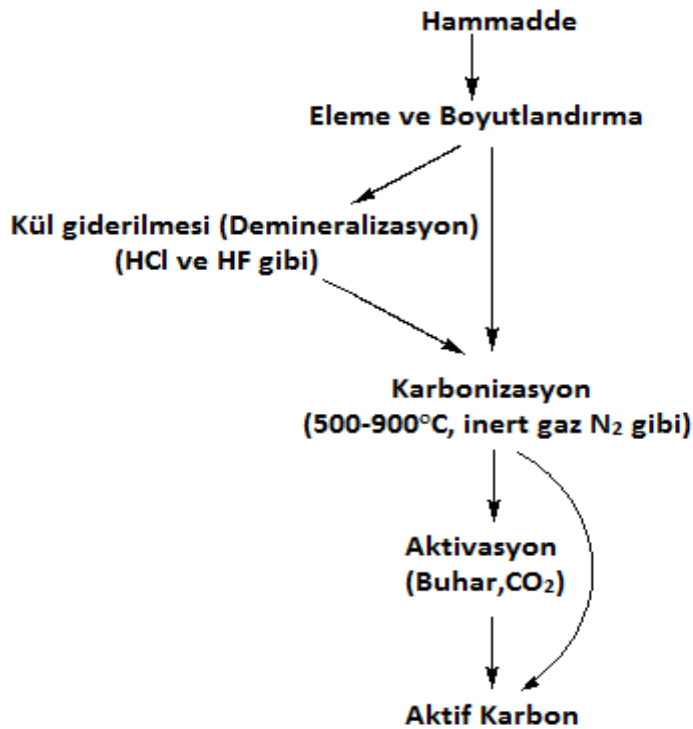
Karbonizasyon işlemi şu özellikleriyle dikkate alınır (Girgis et al. 2002):

- Hetero atomların ve uçucu bileşenlerin giderimi ile karbonca zenginleşmesi
- Uçucu maddenin uzaklaştırılması ile gözenek oluşumu
- Karbonca zenginleşen maddede çapraz bağların oluşarak maddenin dayanımının artması
- İki boyutlu grafit yapısının artan sıcaklıkla birlikte gözenek gelişimine son vermesi

### 2.1.3.3 Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, karbonize olan hammaddenin CO<sub>2</sub> ve su buharı ile yüksek sıcaklıklarda (600-1200°C) aktivasyonunu kapsar (Şekil 2.7). Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktive edici maddeler genellikle buhar, CO<sub>2</sub> veya yanma gazı ürünleri olmakla beraber klor, kükürt buharları, SO<sub>2</sub>, amonyak gibi gazlar aktivasyon amacıyla kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalarda buhar ve CO<sub>2</sub> en çok karşılaşılan fiziksel aktive edici maddelerdir (Yang 2003).

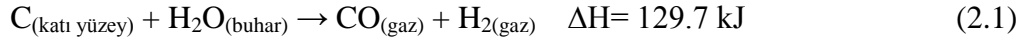
CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O ile yapılan aktivasyon karşılaştırıldığında; CO<sub>2</sub> ile aktivasyon daha az enerjili bir reaksiyondur ve bu yüzden daha yüksek sıcaklık gerekir. CO<sub>2</sub> ile yapılan aktivasyonda yüzeyde oksidasyon artmakta ve bu yüzden gözenekler daha da genişlemektedir. Diğer bir sorun da, CO<sub>2</sub> molekülü büyük olduğundan karbonlu malzemeye çok iyi nüfuz edemediğinden mikro gözenek oluşumunu tam olarak gerçekleştirmez (Bansal et al. 1985, Kestiöglü 1990).



Şekil 2.7 Fiziksel aktivasyon akım şeması.



Su buharı ve CO<sub>2</sub> ile aktivasyon endotermik bir reaksiyondur ve stokiyometrik olarak aşağıdaki gibi gerçekleşebilir (Smisek and Cerny 1970).



Karbondioksit için iki farklı mekanizma verilmektedir (Smisek and Cerny 1970):

#### I. Mekanizma



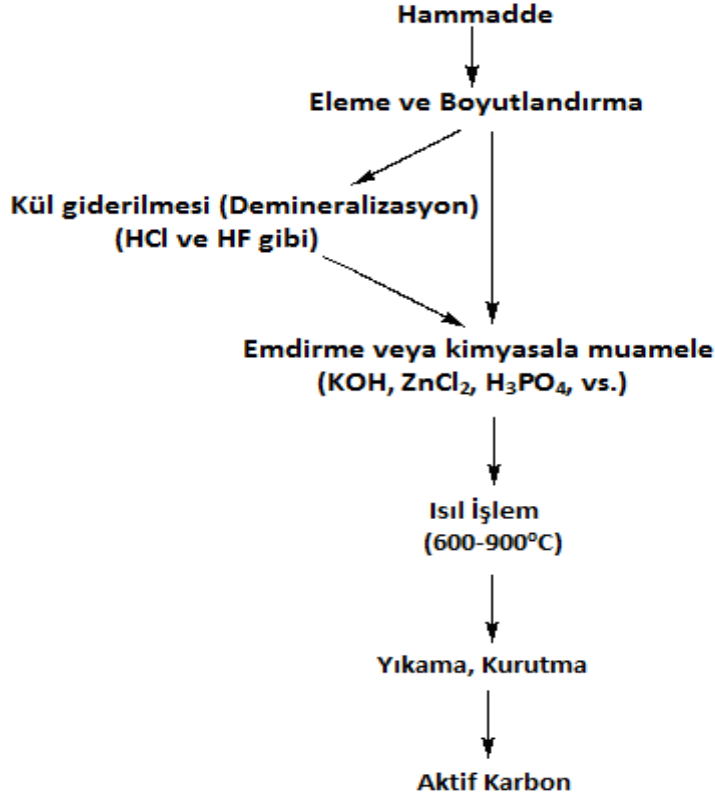
#### II. Mekanizma



İki mekanizma verilmesinin nedeni, (2.5) nolu denklemde CO'nin olumsuz etkisinin belirtilmek istenmesinden kaynaklanmaktadır. CO, hem aktif merkezler tarafından kimyasal olarak adsorplanmakta, hem de geri reaksiyonun hızını artırmaktadır. Reaksiyon hızı, serbest aktif kısımların sayısına bağlıdır (Smisek and Cerny 1970).

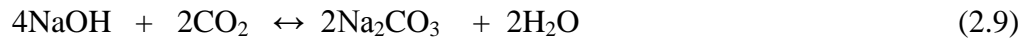
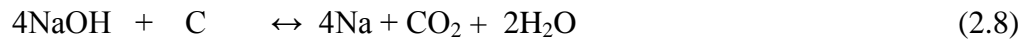
#### 2.1.3.4 Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon işleminin temeli, kimyasal olarak aktif bir madde ile hammaddenin belirli bir sıcaklıkta bozundurulması esasına dayanmaktadır (Şekil 2.8). Kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretiminde, ısıtıldıklarında oksitleyici gaz veren veya dehidrasyon ile organik yapıyı parçalayan kimyasal maddeler kullanılır. Kimyasal aktivasyonda kullanılan maddeler çinko klorür, alkali metal hidroksitleri, karbonatları, sülfürik asit, fosforik asit gibi bileşikler veya bunların karışımlarıdır (Dalai et al. 2008).



Şekil 2.8 Kimyasal aktivasyon akım şeması

Kimyasal aktivasyon işlemini etkileyen faktörler şunlardır (Ahmadpour and Do 1996); karbonizasyon süresi, karbonizasyon sıcaklığı, aktive edici maddenin oranı, hammaddenin tane boyutu, hammadde ile aktive edici maddenin karıştırılma yöntemi ve tepkime mekanizması. Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan aktive edici maddeler ile kullanılan hammadde arasında çeşitli tepkime mekanizmaları öne sürülmüştür (Marsh et al. 1984, Caturla et al. 1991, Ibarra et al.1991). NaOH için önerilen mekanizma aşağıdaki gibidir,



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 alan oluşturabilmektedir.

Olumsuz yönleri ise (Kopac and Toprak 2007):

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

#### **2.1.4 Aktif Karbonun Uygulama Alanları**

Aktif karbon genel olarak gaz ve sıvı fazı uygulamaları olarak ikiye ayrılır.

##### **2.1.4.1 Gaz Faz Uygulamaları**

Gaz faz uygulamalarında yüksek yüzey alanına ve yoğunluğa sahip toz veya şekillendirilmiş aktif karbonlar kullanılmaktadır. Gaz faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlarda yüksek oranda bulunan mikro yapılı gözenekler, gazlar ve organik buharlar için seçicilik ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır (Grayson 1978). Gaz faz uygulamaları, toplam aktif karbon kullanımının % 20'sini oluşturmaktadır (Kroschwitz 1992). En geniş uygulama alanları; çözücü geri kazanımı, koruyucu filtreler ve otomobillerdeki emisyon kontrol ekipmanlarıdır (Patrick 1995, Grayson, 1978). Aktif karbonun gaz fazdaki yaygın kullanım alanları aşağıdaki verilmiştir:

- Askeri alanda
- Sigara filtresi
- Endüstriyel gaz maskeleri; savaş gemileri, denizaltı, tanklarda, kimyasal zehirlenmelerden korunmak için, uçaklarda kullanılır.
- Atık gazların saflaştırılması
- Endüstriyel atık gazların saflaştırılması, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub> gibi gazların uzaklaştırılması
- Petrol rafinelerinde

- Kanalizasyon ve jeotermal bitkilerde
- Karbon moleküler elek kullanarak gaz karışımların ayrılması
- Organik ve inorganik proseslerde hem destek maddesi hem de katalizör olarak
- Radyoaktif  ekirdek adsorpsiyonunda
- Doğal gaz depolanması ve saflaştırılması
- Otomobillerde, benzinin iyileştirilmesi
- Kokunun kontrolünde

#### 2.1.4.2 Sıvı Faz Uygulamaları

Suyun insan hayatındaki önemi çok büyüktür. Bu nedenle, kullanılmış veya kirlenen suların tekrar temizlenmesi gerekmektedir. Su arıtımının amacı, insanların kullanımı için kimyasal ve bakteriyolojik açıdan temiz suyun elde edilmesidir. Eğer atık sular arıtılıp endüstriyel ve içme suları sağlanıyor ise, son derece dikkatli ve hassas olmak gerekmektedir. Başta ilaç ve gıda sanayileri olmak üzere, tüm sanayi suları ve özellikle de içme suları berrak, kokusuz, lezzetli olmalı ve sağlığa zarar verecek organizmalardan, metal iyonlarından arındırılmış olmalıdır.

Toz aktif karbonun en çok uygulama alanı karıştırma tanklarının kullanıldığı sistemlerdir. Kullanılan karbonun tipi, değme zamanı ve karbon miktarı, istenilen saflaştırma miktarına göre değişim göstermektedir. Bu sistemlerde karbon, sistemden filtrasyon veya  okeltme yoluyla ayrışmaktadır (Kroschwitz 1992). Sıvı faz uygulamaların temeli adsorpsiyon esasına dayanır. Genel olarak sıvı faz uygulama alanları;

- Sıvıdan Cu, Ni, Cd, Hg gibi ağır metallerin giderimi
- I me sularının arıtımı
- Yer altı sularının iyileştirilmesi
- Sanayi sularının arıtımı
- Organik maddelerin giderilmesi
- Deterjanın atık sudan giderilmesi
- Hidroksil türevlerinin giderilmesi
- Klorlu ve hidrokarbonlu atık suların giderilmesi olarak verilebilir.

## 2.2 ZEOLİTLER

Zeolitler, 1756 yılında İsviçreli mineralog olan Cronstedt tarafından keşfedilmişlerdir. Bulduğu maddeyi ısıttığı zaman kaynamaya benzer bir olayla karşılaştığı için Cronstedt bu minerali Yunanca'da "kaynama" ve "taş" anlamına gelen "zeo" ve "lithos" kelimelerinden oluşan "zeolit" olarak adlandırmıştır (Breck 1974).

Zeolitler, genel anlamda alkali ve toprak alkali sulu alimunasilikat olarak tanımlanır. Bu mineral grubu feldispoit ve feldispatlar gibi tektosilikat grubuna aittirler (Kumbasar 1977).

Zeolitler, diğer silikat mineralleri gibi değişik şartlarda farklı tortul kayaçları oluşturabilirler. Tortul zeolit kayaçlarını oluşturan belli başlı zeolit mineralleri; analsim, şabazit, klinoptilolit, erionit, hōlandit, mordenit ve fillipsittir. Bu minerallerden tortul kayaçlar içinde en çok bulunanlar analsim ve klinoptilolittir. Tortul kayaçlardaki zeolitlerin çoğu, tortulların gömülmesinden sonra alüminasilikatların gözenek suyu ile tepkimesi sonucu oluşurlar. Volkanik camların çoğu, zeolitlerin oluşmasına en uygun alüminasilikatlardır. Bunun dışında kil mineralleri, feldspatlar ve Al-Si jelleri uygun şartlarda zeolitlere dönüşebilirler (Sheppard 1975).

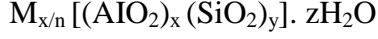
Doğal zeolit yataklarının oluşum ortamlarına göre altı grupta toplanmıştır (Köktürk 1995). Bunlar;

1. Suyu tuzlu kapalı göllerde biriken volkanik malzemenin göl suyu ile kimyasal reaksiyonu ile oluşan zeolit yatakları,
2. Tatlı veya az tuzlu açık göllerde volkanik malzemenin birikip göl suyu ile kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan yataklar,
3. Kıyıda veya derin denizel ortamlarda biriken volkanik malzemenin deniz suyu ile kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan yataklar,
4. Düşük ısılı gömülme metamorfizması sonucunda, Al-Si'lu sedimanter veya volkanik malzemelerden oluşan zeolit yatakları,
5. Hidrotermal veya sıcak kaynak sularının Al-Si'lu malzemeye etkisi sonucu bu malzemenin bozulması ile oluşan zeolit yatakları,
6. Göl veya denizlerde oluşan, fakat kökeni kayacın volkanik malzemedan olduğunu belirleyici kanıtlar içermeyen zeolit yatakları.

## 2.2.1 Kristal Yapı

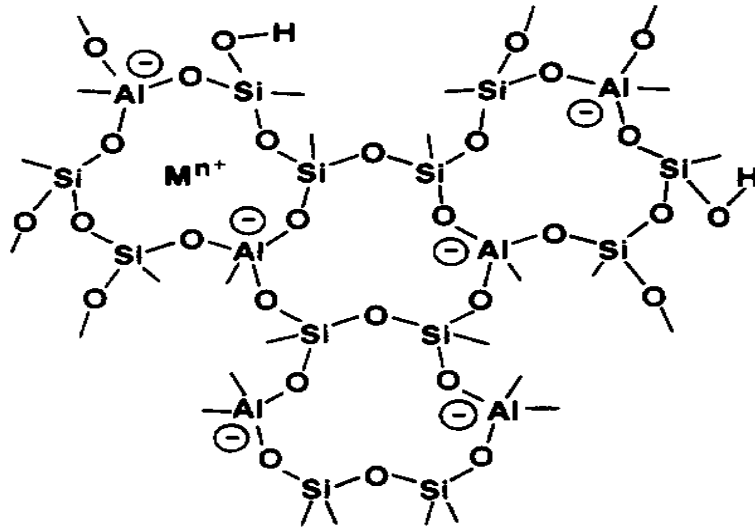
Zeolitler moleküler boyutta boşluklar ve gözenek içeren kristalin alimünasilikatlardır.

Zeolitlerin genel formülleri,



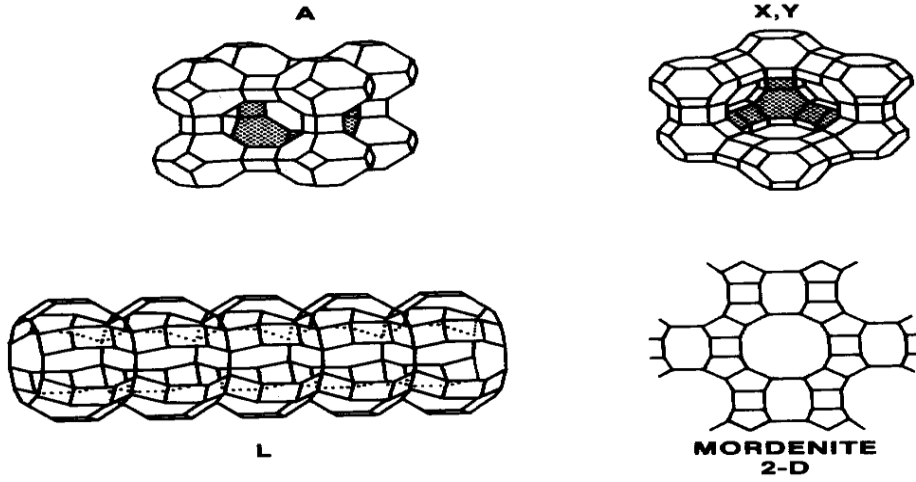
şeklindedir. M kation (genellikle Na, K, Li veya Ca, Mg, Ba, Sr), n kationun yükseltgenme basamağı, z zeolit içindeki su molekülü sayısı, x/y ise Al-Si oranıdır ve zeolit türüne göre değişmektedir. Zeolite kristalleri moleküler boyutta gözeneklidir ve bunların yapıları düzenli kanal ve boşluklar içerir (3-15 Å). Su ya da diğer konuk moleküller zeolit boşluklarını doldurarak nano büyüklükte labirentler yaratabilirler. Bunun sonucunda moleküler elek özelliği göstererek seçici ayırma prosesleri (iyon değişim, sorpsiyon) için değişik tipte yeni özellikler kazanabilir (Colin and Paul 2003).

Zeolitler kristalin inorganik katıları  $TO_4$  şeklinde düzenlenmiştir. Burada T, tetrahedral kation olan Si veya Al atomlarıdır.  $SiO_4$  ve  $AlO_4$  tetrahedral blokları birbirine bağlanmış üç boyutlu ağı yapılarıdır. Bu yapılar çapraz bağlı ve kristalin makromoleküllerdir. Şekil 2.9'da Al-O-Si zeolit iskelet yapısını göstermektedir (Debra 1990).



Şekil 2.9 Zeolit iki boyutlu yapısı (Debra 1990).

Zeolitin tetrahedral kordinasyonunda Si-O ve Al-O (genel olarak T-O şeklinde gösterilir) şeklinde bağlanır. Altı tane T atomu halka şekline birleşerek doğal zeolitin yapısını oluşturur. Şekil 2.10'da zeolitin A, X, Y, L ve mordenit gibi çeşitli iskelet yapılarını göstermektedir. Oksijen atomu Si ve Al atomlarının kesişme noktalarında bulunur. Oksijen atomu içe ve dışa doğru uzanarak zeolitin gözenek oluşumu, boş alan ve kafes şeklini meydana getirir (Newsam 1992).



Şekil 2.10 Zeolitin A, X, Y, L ve mordenit yapıları (Newsam 1992).

Zeolitlerde değişebilir özellikte en yaygın katyon, sodyumdur. Bu ve diğer değişebilir katyonlar kanallar içerisinde zayıf bağlarla bulduklarından, daha yüksek değerlikli ya da zeolit tarafından seçiciliği daha yüksek iyonlarla yer değiştirebilirler. Bu esnada tutulan katyonların özellikleri zeolit yapısındaki kanal açıklığını önemli ölçüde etkiler. Zeolitlerin birçoğunun kanal genişlikleri birkaç Angström boyutundaki moleküllerin geçmesine uygundur. Zeolitlerin kristal yapısında yabancı iyon ya da moleküllerin yer alabileceği boşluk miktarı toplam hacmin % 20-50 kadarı arasında değişmektedir. Bu nedenle zeolitlerin birçoğu ticari adsorbent ve iyon değiştirici olarak kullanılırlar. Bazı doğal zeolitlerin kristal yapıları ve özellikleri Çizelge 2.4' de verilmiştir (Gottardi 1978).

Çizelge 2.4 Doğal zeolitlerin kristal yapıları ve özellikleri (Gottardi 1978).

Zeolit türü	Kristal	Kimyasal Bileşimi	Özgül Ağırlık
Analsim	Kübik	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	2.24-2.29
Filipsit	Ortorombik	$(\text{NaK})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	2.15-2.20
Klinoptiloid	Monoklinal	$(\text{Na}_3 \cdot \text{K}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	2.16
Stilbit	Monoklinal	$\text{Ca}_5(\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}) \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	2.10-2.20
Erionit	Hekzagonal	$(\text{Na, Ca, K})_9(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	2.02-2.08
Fojasit	Kübik	$\text{Na}_{58}(\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	-
Mordenit	Ortorombik	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	2.12-2.15
Natrolit	Ortorombik	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	2,20-2,26

## 2.2.2 Fizikokimyasal Özellikler

Zeolitlerin başlıca fizikokimyasal özellikleri; yüksek iç yüzey alanı, iyon değiştirme, adsorpsiyon, dehidratasyon olarak sıralanabilir. Her zeolit için farklılık gösteren bu özellikler, zeolitın iskelet yapısı ile kanal veya boşluk sistemlerinin katyonik birleşiminin bir sonucudur.

### 2.2.2.1 İyon Değiştirme

İyon değişimi bir çözeltildeki veya eriyikteki iyonlarla doğal zeolitın alümina silikat yapısındaki katyonların yer değiştirmesi işlemidir. Zeolitler tetrahedral yapılardan oluşmuş iskelete zayıf bağlarla bağlanmış olan katyonlarla kolaylıkla yer değiştirebilirler. Zeolitın iyon değiştirme kapasiteleri 3–4 meq/g'a kadar çıkarılabilmektedir. Bazı zeolit grubu minerallerin ortama iyon değiştirme özellikleri Çizelge 2.5'de verilmiştir (Hanson 1995).

İyon değiştirme kapasitesi, iskelet yapısındaki +4 değerlikli Si yerine +3 değerlikli Al miktarının bir fonksiyonudur. Yani Al miktarı arttıkça daha fazla yük eksikliği ortaya çıkacak, sonuçta da yapıdaki alkali ve toprak alkali elementlerinin miktarı artacaktır.



Çizelge 2.5 Bazı zeolit grubu minerallerin ortalama iyon değiştirme özellikleri (Hanson 1995).

Zeolit türü	Kimyasal Bileşimi	İyon değiştirme özelliği (meq/g)
Analsim	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	4.54
Filipsit	$(\text{NaK})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	3.87
Klinoptiloid	$(\text{Na}_3 \cdot \text{K}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	2.54
Erionit	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_9(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	3.12
Mordenit	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	2.29
Natrolit	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	5.26

### 2.2.2.2 Adsorpsiyon

Zeolitlerin adsorpsiyon yapmasında en önemli özelliklerinden biri bal peteğine benzeyen mikro gözenekli bir yapıya sahip olmasıdır. Mikro pencereler birleşerek bir boşluk ve kanal sistemi oluştururlar. Bu mikro gözenekler, normal oda sıcaklığında su molekülleri ile doludur. Zeolitik su olarak adlandırılan bu su molekülleri, zeolitler ısıtıldığında yapıdan uzaklaşırlar. 350–400°C’de ısıtılarak buharlaştırılan su kristal yapıda boşluklar oluşmasını sağlar. Bu boşluklara uygun büyüklükteki gaz ve sıvı molekülleri ile doldurulabilir. Ancak zeolitlerin, homojen bir mikro petekler ve kanal giriş çapına sahip olmaları nedeniyle, sadece bu gözeneklerden geçebilecek büyüklükteki bir gaz veya sıvı molekülleri adsorplanabilir. Daha büyük moleküller bu gözeneklerin dışında kalır. Bu özelliklerinden dolayı zeolitlere moleküler elek adı verilir (Yücel ve Çulfaz 1984, Breck 1974). Zeolitlerde adsorpsiyon yüzeye moleküllerin tutunmasından çok, mikro gözeneklerin içine dolmasından kaynaklanır. Adsorpsiyon olayını denetleyen mikro gözeneklerin alanı, birkaç yüz m<sup>2</sup>/g mertebesindedir. Zeolitler yaklaşık olarak kuru ağırlıklarının % 30’una kadar gaz veya sıvı molekülünü adsorplayabilir (Çetinel 1993).

Zeolitlerin adsorpsiyonu çeşitli parametrelere bağlıdır. Bunlar (Kurama 1994):

- Mikro gözenekler içine girebilme imkânı; gözenek boyutları ve geometrisi
- Sıcaklık
- Basınç
- İyapısındaki katyonların boyutu ve düzeni
- Adsorbe olan gazın veya sıvının molekül yapısı ve büyüklüğü

### 2.2.2.3 Dehidrasyon

Zeolitler ısıyla birlikte yapılarındaki zeolitik suyu verebilmekte (dehidratasyon) ve soğutulduklarında bu suyu çok kolay geri alabilmektedirler (rehidratasyon). Zeolitler 100°C'nin üzerinde dehidratasyon davranışlarına göre iki gruba ayrılırlar. Bunlar;

- Kristal yapılarında belirgin değişiklik göstermemesine karşın sıcaklığa bağlı olarak devamlı bir ağırlık kaybına uğrayanlar (doğal zeolitlerden şabazit, mordenit, eriyonit ve klinoptilolit'in 700-800°C'ye kadar kristal yapılarında önemli bir değişiklik gözlenmez).
- Sıcaklıkla birlikte hem ağırlık kaybı hem de kristal yapı değişimi gösterenler (natrolit grubu mineraller, 300°C'nin altında dehidrate edildiklerinde tekrar su moleküllerini adsorbe edebilirler. Daha yüksek sıcaklıklarda yapısal değişiklik nedeniyle bu minerallerin zeolitik karakterleri bozulur).

Teknolojik uygulamalarda, zeolit minerallerinin dehidratasyon özelliklerinden yararlanıldığında ısı kararlılıklarının bilinmesi gerekir (Çetinel 1993).

### 2.2.2.4 Katalizör

Zeolitlerin katalizör olarak kullanılabilmesi onların yüksek asidik özellikleri, yüzey ve gözenek özellikleri ile ilişkilidir. Başka bir deyişle zeolitler Brönsted ve Lewis asidi özelliği gösterirler. Zeolit mineralleri alkanların parçalanması ve izomerleşmesi, aromatik hidrokarbonların alkinlenmesi gibi karbonyum iyonunun olduğu tepkimeler için mükemmel katalizörlerdir. Katalitik etkinlik gösteren merkezler çoğunlukla yapıdaki katyonların bulunduğu yerler olarak gösterilebilir (Uğurlu ve Pınar 2004).

### 2.2.3 Kullanım Alanları

Zeolitler, gazların ve sıvıların adsorpsiyonu, iyon değiştirme, reaksiyonları katalizleme gibi önemli özelliklere sahip olmalarından dolayı endüstri alanında oldukça yaygın bir kullanım alanına sahiptirler. Yapılarındaki adsorplanmış suyun yapıdan kolayca uzaklaştırılması sonucu aktif hale gelen silika jel, aktif karbon ve zeolitler günümüzde en çok kullanılan ticari adsorbentlerdir. Sentetik zeolitler doğal zeolit türlerine göre daha mükemmel özelliklere sahip

olmalarına rağmen doğal zeolitlerin doğada bol miktarda bulunması, ucuz olması ve modifiye etme imkânının olması nedeniyle endüstriyel alanda, tarım ve hayvancılık alanında ve çevre kirliliğın kontrolünde kullanım potansiyeli bulmuştur.

Zeolitlerin kullanım alanları başlıca 4 grupta toplanabilir. Bunlar:

**1. Adsorbent olarak**

- Baca gazlarının temizlenmesinde
- Oksijen üretiminde
- Doğal gazlarının saflaştırılmasında
- Petrol sızıntılarının temizlenmesinde
- Kömürün gazlaştırılmasında
- Tarım ve hayvancılık sektöründe
- Güneş enerjisinden yararlanmada
- Petrol ürünlerinin üretiminde
- Organik atıkların muamelesinde

**2. İyon değiştirici olarak**

- Radyo aktif atıkların temizlenmesinde
- Atık suların temizlenmesinde
- Gübreleme ve toprak hazırlama işlemlerinde
- Toprak kirliliğinin kontrolünde
- Deterjan katkı maddesi olarak

**3. Katalizör olarak**

- Egzozlardan yayılan zehirli gazların tutulmasında
- Metil alkolden benzin eldesi
- Hidrokraking
- Hidrojenleme
- İzomerleşme
- NO<sub>x</sub> indirgenmesi

#### 4. Diğer uygulamalar

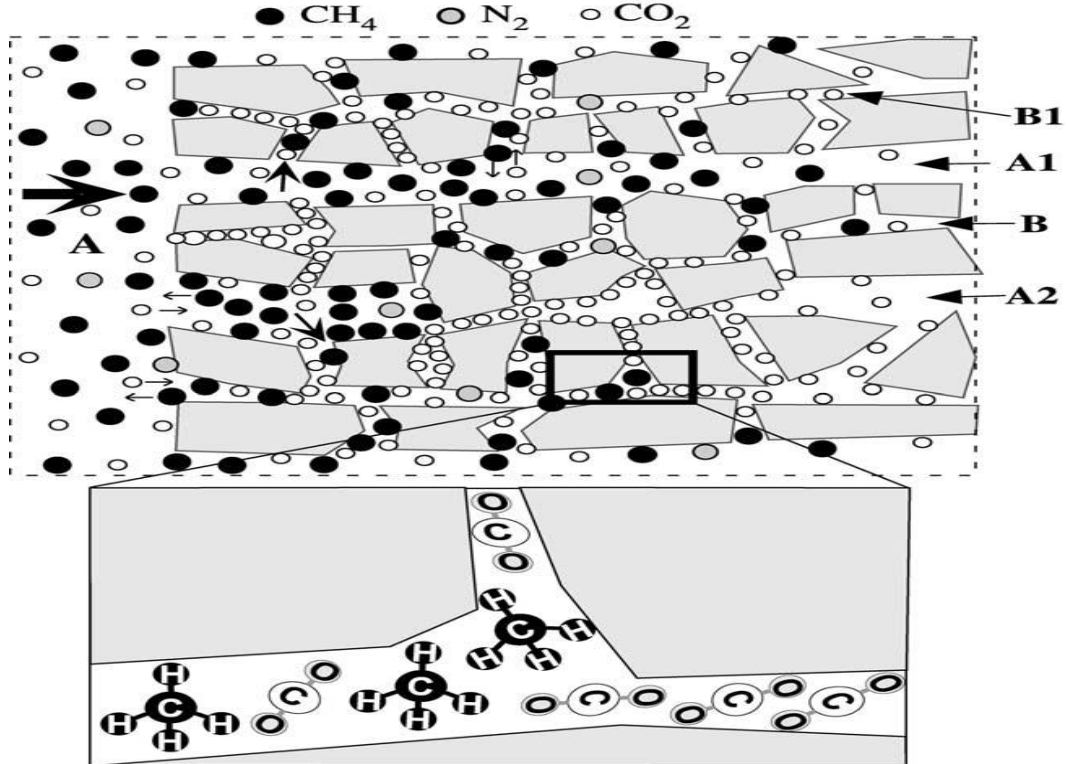
- Hayvan yemlerinde katkı maddesi olarak
- Kâğıt endüstrisinde
- Yapı taşı olarak
- Puzzolan çimentosu üretiminde
- Hafif yapı malzemesi olarak
- Sağlık sektöründe
- Maden yataklarının aranması
- Metalürji



## BÖLÜM 3

### ADSORPSİYON

Atom, iyon ya da moleküllerin gözenekli bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon denir. Burada gözenekli katıya adsorbent, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan madde adı verilir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından kaynaklanmaktadır. Bir katının ya da sıvının sınır yüzeyindeki derişiminin değişmesi olayı adsorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Derişimin artması durumuna pozitif adsorpsiyon, azalmasına ise negatif adsorpsiyon denir. Şekil 3.1’de heterojen kömür şeklinde A, makro gözenekleri; A1, dar olmayan makro gözenekleri; A2, dar makro gözenekleri (sadece CO<sub>2</sub> molekülleri girebilen); B, mikro gözenekleri; B1, ultra mikro gözenekleri ve bu gözeneklere CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> gazlarının adsorpsiyonunu göstermektedir (Cui et al. 2004).



Şekil 3.1 Heterojen kömür matrisinin gözenek yapısı ve gaz adsorpsiyonu (Cui et al.’den 2004 değiştirilerek).

Genel olarak bütün katılar az ya da çok bütün gazları adsorplamaktadır. İyi bir adsorbentden beklenen yüksek iç yüzey alanına ve söz konusu adsorplanacak maddenin cinsine göre uygun gözenek dağılımına sahip olmasıdır (Berkem et al. 1994).

Gaz adsorpsiyonu gaz-katı ara yüzeylerinde gerçekleşir. Gaz içerisinde bulunan bir veya daha çok bileşenin katının yüzeyi tarafında tutulması işlemine gaz adsorpsiyonu adı verilmektedir. 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 katı tarafından adsorpsiyonu bazı özellikler göstermektedir (Berkem et al. 1994):

1. Adsorpsiyon seçimsel bir olaydır, aynı adsorbent tarafından bazı gazlar çok iyi adsorplanırken bazıları ise hiç adsorplanmayabilirler.
2. Adsorpsiyon olayı genelde çok hızlı gerçekleşen bir olaydır, adsorbentin doymuşluğa yaklaşması oranında hız azalmaktadır. Kritik sıcaklıklarına yakın veya daha düşük sıcaklıklarda olan gazlar daha fazla adsorplanmaktadır.
3. Adsorpsiyon sadece adsorbentin yüzey alanına değil kimyasal yapısına ve geçirdiği çeşitli işlemlere de bağlıdır. Gözenekli ve tanecikli yüzeylerin adsorplayıcı özellikleri daha fazladır.
4. Adsorbentin birim kütlesi veya hacmi tarafından adsorplanan gazın miktarı, gazın derişimi veya kısmi basıncı ile orantılıdır; adsorbentin doygunluğa erişmesi durumunda gazın basıncının artırılmasının etkisi olmamaktadır.
5. Adsorpsiyon iki yönlü bir olaydır, eğer gazın basıncı azaltılırsa adsorplanan gaz serbest kalmaktadır. Adsorplanmış ve adsorplanmamış gaz arasında bir denge söz konusudur. Kimyasal reaksiyon halinde denge bozulur.

### **3.1 ADSORPSİYON TİPLERİ**

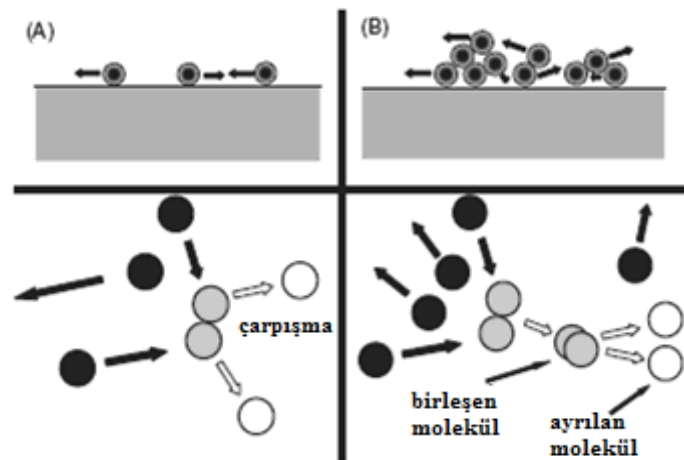
Adsorbent yüzeyi ile adsorplanan madde arasındaki etkileşim gücüne göre adsorpsiyon yöntemi fiziksel ve kimyasal olarak ikiye ayrılır. Her iki adsorpsiyonun başlıca ayırt edici özellikleri Çizelge 3.1’de görülmektedir.

Çizelge 3.1 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Ayırt Edici Özellikler (Berkem et al. 1994).

Parametre	Fiziksel	Kimyasal
Adsorpsiyon ısı, kJ/mol	20-40	>80
Adsorpsiyon hızı	273 K'de hızlı	273 K'de yavaş
Desorpsiyon	Kolay	Zor
Spesifiklik	Spesifik değil	Çok spesifik
Adsorpsiyon	Çoklu tabaka	Tek tabaka

### 3.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel ya da tersinir adsorpsiyonda, adsorplanmış molekülleri adsorbent yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, gaz molekülleri arasındaki van der Waals kuvvetleridir. Van der Waals kuvvetleri fiziksel adsorpsiyonda; dispersiyon kuvvetleri, iyon-dipol, iyon-uyarılmış dipol, dipol-dipol, dört kutuplu etkileşim olarak oluşur. Bu tip adsorpsiyon pek çok madde için özellikle düşük sıcaklıklarda görülmektedir. Fiziksel adsorpsiyon ısıları ölçülerek, yüzey alanı ve yüzeyin gözeneklilik derecesinin hesaplanması mümkün olmaktadır. Van der Waals adsorpsiyonu veya fiziksel adsorpsiyon tersinir bir olay olup, basıncın azalması ile desorpsiyon meydana gelir. Yani gaz katı yüzeyinden ayrılıp tekrar gaz fazına geçmektedir. Bu durum, adsorpsiyon eğrisinin tersi yönünde gerçekleşir. Katılarda adsorpsiyon, adsorbent ile adsorplanan maddenin yapısına, adsorplanan maddenin derişimine bağlıdır (Berkem et al. 1994). Şekil 3.2'de fiziksel adsorpsiyonda adsorbent ile gazların ve sıvıların etkileşimleri gösterilmiştir (Condon 2006).

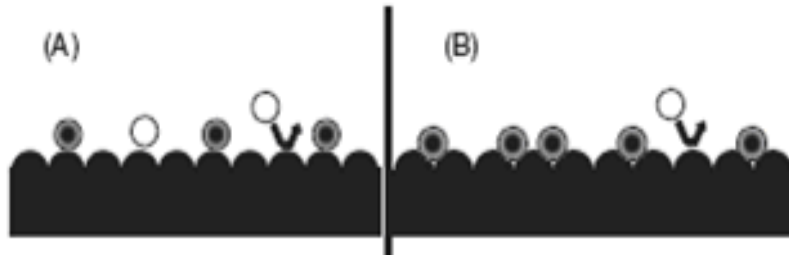


Şekil 3.2 Fiziksel adsorpsiyonun iki modeli (A, gaz fazı; B, sıvı fazı; ●, çarpışma öncesi moleküller; ○, çarpışma sonrası moleküller) (Condon'dan 2006 değiştirilerek).



### 3.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal ya da tersinir olmayan adsorpsiyonda, adsorplanan ve adsorbent kimyasal bir bağ yapar ve kimyasal olarak adsorplanan moleküllerin ara yüzey içerisinde serbest olarak hareket edemeyeceği düşünülür. Kimyasal adsorpsiyon, tutunan moleküllerin kritik sıcaklıklarının üzerinde gerçekleşir ve yüksek enerjili bir adsorpsiyon işlemidir. Çünkü adsorplanan adsorbent üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturur. Adsorbentle adsorplanan arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Kimyasal adsorpsiyonda fiziksel adsorpsiyonda olduğu gibi kolayca etki yapılamaz ve tek tabakadan fazla adsorpsiyon sağlanamaz. Çünkü kimyasal adsorpsiyonda ortaya çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyonda ortaya çıkan ısıdan daha yüksektir ve bir yüzey bileşiği oluşumu söz konusudur (Ruthven 1984). Şekil 3.3 A ve B’de sırasıyla, moleküllerin yüzeyle etkileşimi ve kimyasal bağlanmalarını göstermektedir (Condon 2006).



Şekil 3.3 Kimyasal adsorpsiyon şekli (A, yüzey etkileşimi; B, bağ yapmış hali) (Condon'dan 2006 değiştirilerek).

### 3.2 ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorplanan maddenin miktarı, özelliklerine, derişimine ve sıcaklığına bağlıdır. Genel olarak adsorbentin birim ağırlığında adsorbe olan madde miktarı artan derişimle artar. Adsorpsiyon sürecindeki doğrusal olmayan bu artış en iyi şekilde izotermlerden anlaşılabilir (Gregg and Sing 1982).

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

$$n = f(P, T, \text{gaz}, \text{katı}) \quad (3.1)$$

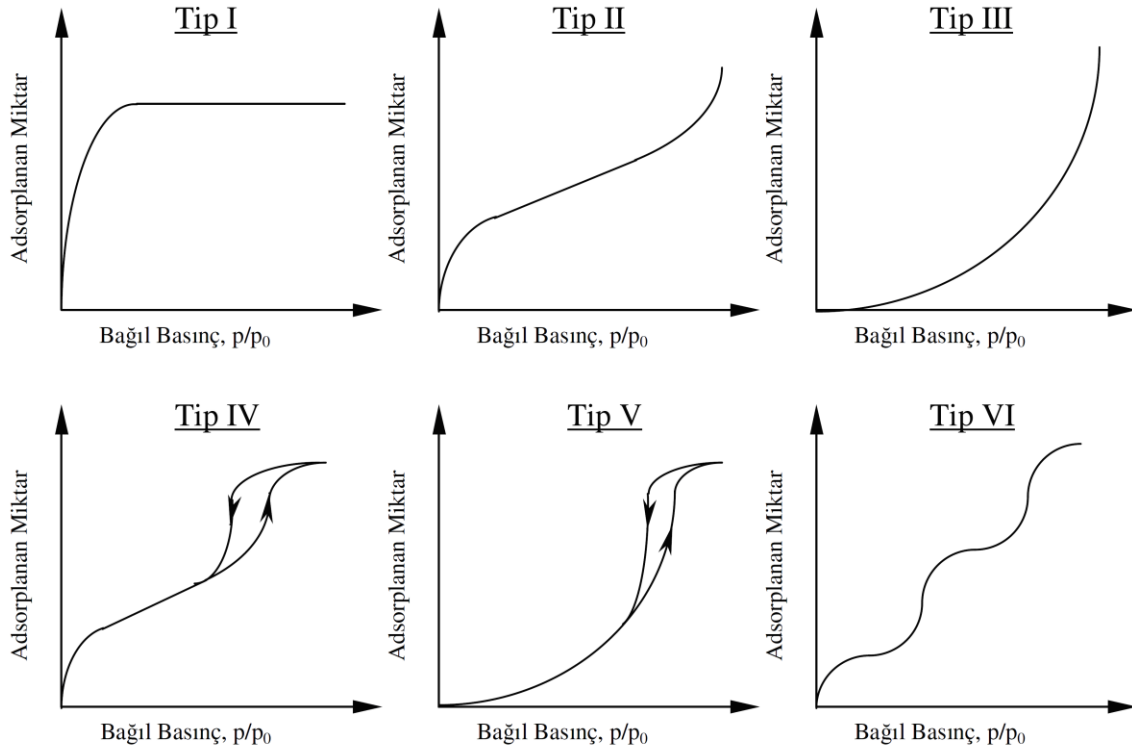
elde edilir. Sabit sıcaklıkta adsorplanan gazın miktarı;

$$n = f(P) T, \text{ gaz, katı veya } n = f(P/P_0) T, \text{ gaz, katı} \quad (3.2)$$

Adsorpsiyon izotermi genel olarak altı ayrı sınıfta değerlendirilir (IUPAC 1985, 1994, Ruthven 1984). Bunlara ait örnek izoterm Şekil 3.4'de verilmiştir.

Tip I izotermi ağırlıklı olarak mikro gözenekli yapıdaki adsorbentlerde görülür. Tek tabakalı bir adsorpsiyon olduğunu gösterir. Tip I izotermi Langmuir izoterm modeli ile açıklanabilir. Bu tip izotermde yoğunlukla mikro gözenekler bağıl basınç 1'in altında iken dolar. Adsorpsiyon olayı kısmi basınç yaklaşık 0.5 iken tamamlanmış olur. Örnek olarak 77 K'de N<sub>2</sub>'nin karbon üzerine adsorpsiyonu verilebilir (Gregg and Sing 1982, Ruthven 1984).

Genellikle çok tabakalı adsorpsiyonu gösteren ve gözenekli olmayan katılarda gözlenen adsorpsiyon ise Tip II'dir. Tek tabaka tamamlanmadan, diğer tabakalar yoğunlaşma şeklinde oluşmaya başlar. Tek tabaka adsorpsiyon üzerinde diğer tabakaların oluşması daha yüksek bağıl basınçlarda gözlenir. Mikro ve mezo gözenekli karbon yapılarıdaki adsorpsiyon da bu şekilde gözlenir. Tip II izotermi yoğunlukla gözeneksiz ve mikro gözenekli adsorbentlerde gözlenir (Gregg and Sing 1982, Ruthven 1984).



Şekil 3.4 IUPAC'ın gaz adsorpsiyon izoterm sınıflandırması (IUPAC 1984, 1995).

Tip III'de adsorplanan moleküller arasındaki bağlayıcı kuvvet, adsorplanan moleküller ile adsorbent arasındaki kuvvetten daha büyüktür. Bağlı basınca göre elde edilen eğri dışbükeydir. Genellikle gözeneksiz veya makro gözenekli yapılarda rastlanır. Bu tip izotermeler zayıf adsorbent-adsorplanan etkileşimini gösterir. Adsorbentle adsorplanan arasındaki zayıf etkileşim düşük basınçlarda düşük adsorpsiyona yol açar. Fakat bir molekül adsorbent yüzeyine tutunduğunda, adsorpsiyon işlemine yürütücü kuvvet rolü üstlenir ve daha yüksek bağlı basınçlarda adsorpsiyonun daha hızlı yürümesine yol açar (Gregg and Sing 1982, Ruthven 1984).

Tip IV izoterminde giderek artan eğim mezo gözeneklerin varlığından kaynaklanmaktadır. Kılcal yoğunlaşma ve yüksek bağlı basınçlarda sınırlı adsorpsiyon gözlenmektedir. Tip V izotermelerinde bağlı basınç ekseninde gözlenen dışbükeylik, zayıf adsorbent-adsorplanan ilişkisini göstermektedir. Bu tür izotermeler katıların mikro veya mezo gözenekliliğine işaret eder. Suyun karbon üzerindeki adsorpsiyonu buna örnek olarak verilebilir. Tip VI izotermelerinde kuramsal bir izoterm olarak literatürde yerini alan bu şekil, ikinci bir adsorpsiyon tabakası oluşmadan önce tam bir mono moleküler tabakanın oluştuğu varsayımına

dayanır. Literatürde kriptonun karbon siyahı üzerinde 90 K de adsorpsiyonu buna örnektir. Tam homojen gözeneksiz katı yüzeylerinde gözlenir (Gregg and Sing 1982, Ruthven 1984).

### 3.2.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir tarafından verilen adsorpsiyon izotermi kuramı fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için verilen kuramların ilki olup izoterm denklemini her basınç aralığında kullanılabilir. Langmuir izoterm kuramı tek tabaka fizisorpsiyonu ve kemisorpsiyonunu yansıtır.

Adsorpsiyonda birbirine ters iki etki düşünülmektedir.

1. Gazın yüzeyde adsorpsiyonu
2. Yüzeyde tutulan gaz moleküllerinin yüzeyden desorpsiyonu

Bu iki olayın hızı eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi kurulur. Yüzeyin adsorplanan moleküllere kaplanan kesri ise aşağıdaki şekildedir.

$$\theta = \frac{V_a}{V_m} \quad (3.3)$$

Burada  $V_a$ , adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi;  $V_m$  ise birim kütledeki adsorplayıcı yüzeyini tek tabakalı olarak örtecek gazın normal koşullardaki hacmi olup tek tabaka kapasitesi diye nitelenir.

$$\text{Adsorpsiyon hızı} = k_1(1-\theta) P \quad (3.4)$$

$$\text{Desorpsiyon hızı} = k_2\theta \quad (3.5)$$

$$\text{Dengede: } k_1(1-\theta) P = k_2\theta \quad (3.6)$$

Adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitlerinin oranı için  $b=k_1/k_2$  alınırsa (3.7) ifadesi bulunur.

$$\theta = \frac{bP}{(1+bP)} \quad (3.7)$$

Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi:

$$V_a = V_m \theta = \frac{V_m bP}{(1 + bP)} \quad (3.8)$$

olur ve bu denklem Langmuir izotermi denklemdir. Düşük basınçlarda paydadaki  $bP$  terimi ihmal edilebilir ve denklem  $k'$  bir sabit olmak üzere, yani Henry kanununa indirgenir.

$$V_a = (V_m b)P = k'P \quad (3.9)$$

Yüksek basınçlarda ise paydadaki 1 terimi ihmal edilebilir ve denklem  $k''$  bir sabit olmak üzere aşağıdaki biçimine indirgenir

$$V_a = V_m = k'' \quad (3.10)$$

Bu durum adsorplayıcının tek tabaka örtünmesine karşılık gelir. Orta basınç aralığında Langmuir denklemi aşağıdaki şekilde doğrusal hale dönüştürülebilir,

$$\frac{P}{V_a} = \frac{1}{(V_m b)} + \frac{P}{V_m} \quad (3.11)$$

$P$  değerlerine karşılık  $\frac{P}{V_a}$  değerleri grafiğe geçirildiğinde eğimi  $\frac{1}{V_m}$  ve kayması ise  $\frac{1}{(V_m b)}$  olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kayma değerlerinden  $V_m$  ve  $b$  sabitleri bulunabilir.  $V_m$  sıcaklığa bağlı değildir.  $b$  sabiti ise Arrhenius denklemindeki hız sabitlerinin oranı olup sıcaklığa bağlıdır ve bağıntısı aşağıdaki gibidir.

$$b = A e^{\frac{Q_{ads}}{RT}} \quad (3.12)$$

Langmuir denklemindeki  $b$  sabitinin değeri küçükse adsorpsiyon düşük basınçlarda tanımlanır ve adsorpsiyon izotermi keskin köşe yapar ve  $b$  terimi büyük ise adsorplayıcının adsorplama yeteneği düşük denge basıncı aralığında iyi demektir.  $V_m$  büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür. Genel olarak adsorpsiyon ısı  $Q_{ads}$  büyük ise  $b$  büyüktür ve

adsorplayıcı geniş bir yüzey alanına sahip ise  $V_m$  büyüktür. Aynı durum Freundlich izotermindeki  $k$  ve  $n$  sabitleri için de geçerlidir. Langmuir denklemindeki  $V_m$  terimi  $k$ 'ya,  $b$  ise  $n$ 'ye karşılık olmaktadır (Toprak 2005).

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

Bu model çok tabakalı adsorpsiyonu gösteren izotermi belirtir. Genellikle iki adsorpsiyon tabakası olduğunu ve her iki tabakada eşit adsorpsiyon enerjileri varlığını kabul eder. BET modeli, yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten sabit ( $B$ ) ve çözünenin doymuluk derişimi ( $C_s$ ) olmak üzere şu şekilde ifade edilir:

$$q_e = \frac{BCQ^0}{(C_s - C_e) + (B + 1)(C_e/C_s)} \quad (3.13)$$

Brunauer, Emmett ve Teller, tek tabaka için verilen Langmuir denklemini çok tabaka adsorpsiyonu için genişletmişlerdir. BET izotermi, Tip-II biçimindedir. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. Burada ilk tabaka dolmadan ikinci tabaka da biraz dolmaktadır. Fakat tek tabaka kapasitesi bu izoterm eğrisinden hesaplanabilir. Böyle katılarda  $B$  noktası, tek tabaka kapasitesine eşit olur (Gregg and Sing 1982, Ruthven 1984).

BET denkleminin türetilmesine kaynak olan fiziksel bir model, bazı önemli varsayımlarla, daha sonraları düzenlenmiş biçimiyle şöyle verilmiştir:

- I. Adsorbentin yüzeyi üniform (tekdüze) olup ilk tabakadaki gaz molekülleri birbiriyle eşdeğer olan adsorpsiyon bölgelerinde adsorplanırlar.
- II. İlk tabakada adsorplanmış olan moleküller sabit kabul edilir, yüzey üzerinde serbestçe hareket edemezler.
- III. Her bir tabakada adsorplanmış olan her bir molekül, bir sonraki tabakada gaz moleküllerinin adsorpsiyonu için bir yer sağlarlar.
- IV. Verilen bir tabakada moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur.
- V. İkinci ve daha sonraki tabakalardaki bütün moleküllerin sıvı haldeki moleküller gibi olduğu ve aynı enerjiye sahip oldukları kabul edilmiştir. Yüzeyle doğrudan etkileşmede bulunan birinci tabakadaki moleküller ise farklı enerjilere sahiptir (Noll et al. 1992).

Adsorplayıcıların çoğu düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. Gazlar için BET izoterm eşitliği genellikle;

$$\frac{1}{W[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (3.14)$$

doğrusal biçimiyle kullanılır. Burada  $P_0$ , adsorplananın deney sıcaklığındaki doygun buhar basıncı;  $W_m$ , tek tabaka kapasitesi;  $C$ , adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısını aşan miktarının ölçüsü olan bir sabittir (Quantachrome Instruments 2002).

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon yalnızca adsorplananın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. BET kuramı düşük bağıl basınçlarda ( $P/P_0 = 0.05-0.30$  aralığında) güvenilir bir kuramdır. BET kuramı katı maddelerin yüzey alanlarının belirlenmesinde en geniş kullanım alanı bulan metottur (Quantachrome Instruments 2002).

Çok noktalı BET metodunda  $N_2$  gazı adsorplanan olarak kullanıldığında BET denklemi  $P/P_0$  0.05 ile 0.5 arasında lineer bir doğru verir.  $P/P_0$ 'a karşı adsorplanan miktar çizildiğinde elde edilen doğrusal bölge mikro gözenekli maddelerde daha düşük basınçlara kayar (Quantachrome Instruments 2002).

Standart çok noktalı BET prosedürü en az üç noktaya ihtiyaç duyar ve adsorbentin üzerinde tek tabaka adsorplanan ağırlığı eğimden ( $s$ ), ve kesim noktasından ( $i$ ) bulunabilir.

$$s = \frac{C-1}{W_m C} \quad i = \frac{1}{W_m C} \quad (3.15)$$

Buradan tek tabakanın ağırlığı bulunur (Quantachrome Instruments 2002).

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (3.16)$$

İkinci basamakta yüzey alanı hesaplanır. Burada adsorplanan molekülünün kesit alanının ( $A_{CS}$ ) bilinmesi gerekir. Örneğin toplam yüzey alanı ( $S_t$ ), Avogadro sayısı ( $N$ ) ve adsorplanan gazın moleküler ağırlığı ( $M$ ) olmak üzere Eş. (3.17)'den bulunur (Quantachrome Instruments 2002).

$$S_t = \frac{W_m NA_{CS}}{M} \quad (3.17)$$

Tek noktalı BET metodunda, BET grafiğinin adsorpsiyon izoterminin doğrusal bölgesinde tek bir nokta kullanılarak yüzey alanı basit olarak bulunabilir. Burada N<sub>2</sub> için C değeri yeterince büyük olacak ve bu kabulde kesim noktası sıfır olacaktır. Buna göre BET denklemi şu şekilde düzenlenir.

$$W_m = W(1 - P/P_0) \quad (3.18)$$

Bağıl bir basınçta (P/P<sub>0</sub> değerinin 0.3'e yakın olması tercih edilir) adsorplanan N<sub>2</sub> miktarı ölçülerek tek tabaka kapasitesi (W<sub>m</sub>), Eş. (3.18) ve ideal gaz denklemi kullanılarak hesaplanabilir (Quantachrome Instruments 2002).

$$W_m = \frac{PVM}{RT}(1 - P/P_0) \quad (3.19)$$

ve toplam yüzey alanı (S<sub>t</sub>) ise Eş.(3.20) ile hesaplanabilir.

$$S_t = \frac{PVNA_{CS}(1 - P/P_0)}{RT} \quad (3.20)$$

### 3.2.3 Dubinin-Radushkevich (DR) Metodu

Dubinin Radushkevich, Polanyi'nin adsorpsiyon potansiyel teorisinden geliştirilmiş bir modeldir. Bu modele göre adsorpsiyon hacmi çeşitli adsorpsiyon potansiyellerinde (ε) yüzeyin sıvılaştırılmış adsorbent tarafından işgal edildiği düşünülür. 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. DR eşitliği Gaussian'ın bir fonksiyonu olarak ifade edilirse (Quantachrome Instruments 2005, Marsh 1987);



$$V = V_0 \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (3.21)$$

Burada A, adsorpsiyon serbest enerjisidir. Dubinin modelinde adsorpsiyon potansiyeli ( $\epsilon$ ) olarak adlandırmış ve aşağıdaki gibi ifade etmiştir;

$$A = \epsilon = RT \ln(P_0/P) \quad (3.22)$$

Eşitlik 3.21'de  $V_0$ , mikro gözenek hacmi;  $E_0$ , karakteristik adsorpsiyon enerjisi ve  $\beta$  ise etki katsayısıdır.  $\beta$  adsorplanan maddenin sıvı molar hacminin benzenin hacmine bölünmesiyle aşağıdaki formülle bulunur,

$$\beta = \frac{V}{V_{C_6H_6}} \quad (3.23)$$

Eşitlik 3.21 ifadesinin lineer hali DR matematiksel eşitliğini verir,

$$\log V = \log V_0 - 2.303 \left( \frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \log \left( \frac{P_0}{P} \right)^2 \quad (3.24)$$

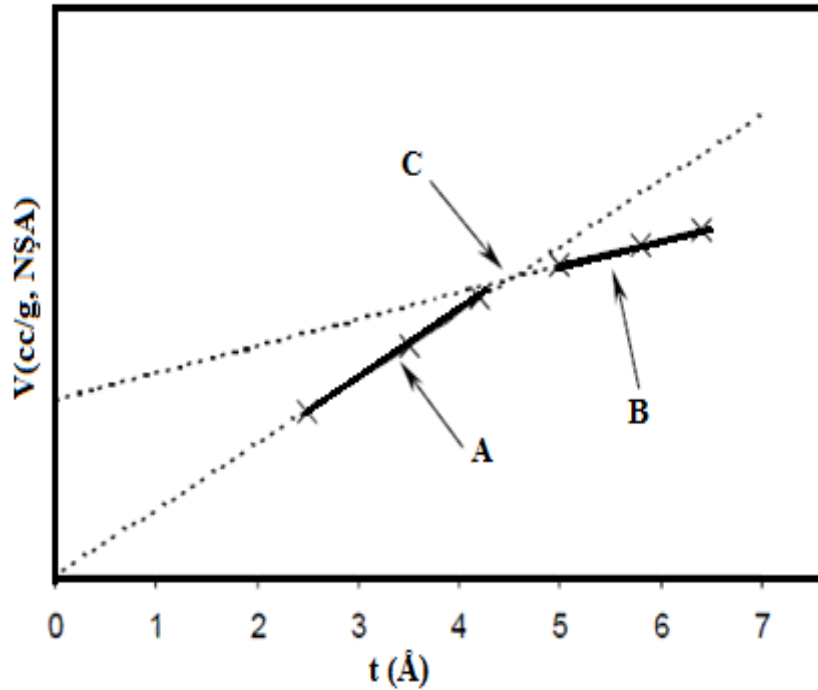
Burada  $V_0$ , toplam mikro gözenek hacmi;  $V$ , bağıl basınç parametresidir.  $\log (P_0/P)^2$  ye karşı  $\log V$  grafiği çizilirse y eksenini kestiği noktadan mikro gözenek hacmi hesaplanır (Quantachrome Instruments 2005).

### 3.2.4 t-plot Metodu

t-plot metodu Halsey, de Boer ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Metodun temeli Frenkel-Halsey-Hill (FHH) modeline dayanmaktadır. Bu metoda göre, katı yüzey tamamen sıvı film gibi kaplandığı düşünülmekte ve çoklu tabaka adsorpsiyon için geçerlidir. t istatistiksel kalınlık de Boer, Halsey, Harkins ve Jura gibi yöntemlerden birisi kullanılarak hesaplanabilen formülü aşağıdaki gibidir ( Quantachrome Instruments 2005);

$$t(\text{Å}) = a \left[ \frac{1}{\ln P_0/P} \right]^{1/b} \quad (3.25)$$

Formülde a ve b üstel bir terim olup 77 K'de N<sub>2</sub> için sırasıyla 6.0533 ve 3 değerlerini alır. t-plot yöntemi, mikro ve mezo gözeneklerin birlikte bulunduğu katıların mikro gözenek hacmini belirlemek için yaygın olarak kullanılır. t-plot eğrisi, her bir bağıl basınç değerine karşılık gelen t istatistiksel kalınlık değerine karşılık, bu bağıl basınçtaki adsorplanan gaz miktarının (cm<sup>3</sup>/g) grafik gösterimidir. Şekil 3.5'de t-plot örnek olarak gösterilmiştir. Bu şekilde 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 3.5 Örnek t-plot eğrisi (Quantachrome Instruments 2005).

### 3.2.5 Density Functional Theory (DFT) Metodu

DFT metodu, DR ve BJH metodu ile yaklaşımları benzerdir. Fakat yarı deneysel işlemlere sahip Horvath ve Kawazoe (HK), Saito ve Foley (SF) gibi modellere benzemesine rağmen, bu modeller mikro gözenek ve dar mezo gözenekler hakkında tam olarak doğru bilgiler vermezler. Mikroskopik düzeylerde daha gerçekçi tanımlamalara ulaşılabilmesi için

moleküler seviyelerde dar gözeneklerin faz ve adsorpsiyon davranışlarını bilinmesi gerekir. Bu özelliklerin en doğru şekilde tanımlanmasında yaygın olarak kullanılan metot Non-Local Density Functional Theory (NLDFT) dir. Bu yöntem Tarazona ve Evans tarafından geliştirilmiştir. DFT metodundaki bazı eksikler bu yöntemle giderilmiştir. NLDFT metodunun geliştirilmiş adsorpsiyon izoterm eşitliği verilmiştir (Quantachrome Instruments 2005):

$$N\left(\frac{P}{P_0}\right) = \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} N\left(\frac{P}{P_0}, W\right) f(W) dW \quad (3.26)$$

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

## BÖLÜM 4

### LİTERATÜR

Adsorpsiyonun ticari bakımından en çok kullanılan dört tip adsorbenti vardır. Bunlar: aktif karbon, zeolitler, silika jel ve aktif alüminadır. Bu adsorbentler içinde aktif karbonlar yıllık satış geliri bakımından yaklaşık 1 milyar \$ ile ilk sırada, zeolitler ise yaklaşık 100 milyon \$ ile ikinci sırada bulunmaktadır (Yang 2003).

Aktif karbon büyük kristal ve amorf yapıda olan ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbentleri tanımlamak için kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbon, hammadde olarak çok sayıda maddeden laboratuvar ölçeğinde hazırlanabilmektedir. Bunlar içinde en çok kullanılan hammaddeler kömür, linyit, turba, odun ve Hindistan cevizidir. Aktif karbon, yüksek gözenek hacmine ve dağılımına sahip madde olarak bilinir ve geniş özel yüzey alanına sahiptir (Ahmadpour and Do 1996). Bu özellikleri nedeniyle araştırmacılar tarafından aktif karbon üretimi ile ilgili çok çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar genellikle üretilen aktif karbonların sıvı ve gaz fazdaki uygulamalarıdır (Hayashi et al. 2002, Teng and Yeh 1998).

#### 4.1 AKTİF KARBON ÜRETİMİ İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Teng et al. (1998) çalışmalarında Avustralya bölgesindeki bitümlü kömür numuneleri üzerinde çalışmışlardır. Kömür numunelerini ilk aşamada ağırlıkça % 0, 20, 40 ve 85  $H_3PO_4$  ile 50 ve 85°C'de yıkayarak kimyasal aktivasyon işlemlerini uygulandıktan sonra 400-600°C  $N_2$  altında karbonizasyon işlemlerini yapmışlardır. Sonuç olarak, en yüksek yüzey alanını ve gözeneklilik % 40'luk  $H_3PO_4$  ile kömürün karıştırılarak 500°C karbonizasyonunda elde etmişlerdir.

Agulló et al. (2003) kömür katranında fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon fiber elde etmişler ve bunları karşılaştırmışlardır. Fiziksel aktivasyonu  $CO_2$  gazı

altında ve 890°C'de gerçekleştirmişler, kimyasal aktivasyon da ise 750°C'de KOH ve NaOH'in farklı oranlarını (1:1-8:1) kullanmışlardır. Çalışma sonucunda kimyasal aktivasyonun fiziksel aktivasyona göre iki önemli avantajı olduğunu belirlemişlerdir. Daha yüksek yüzdede ürün verimi ( aynı yüzey alanında kimyasal aktivasyon için % 27-47, fiziksel aktivasyon için % 6) ve kimyasal aktivasyonla hazırlanan fiberlerin yüzeylerinin daha az zarar görmesidir.

Hayashi et al. (2002) çalışmalarında liginin maddesini H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, KOH ve NaOH ile 383 K'de 1:1 oranında impregnasyon yaptıktan sonra 773, 873, 973, 1073 ve 1173 K sıcaklıklarında kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretmiştir. Üretilen aktif karbonların yüzey alanlarının sıcaklıkla değişimini inceleyerek aktivasyon maddesinin etkisini araştırmışlardır. Deney sonucunda H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve ZnCl<sub>2</sub> ile üretilen aktif karbonların 773 K altında özgül yüzey alanlarının KOH ve NaOH ile elde edilen aktif karbonlardan daha yüksek olduğunu, fakat sıcaklık yükseldikçe KOH ve NaOH'in daha etkili bir aktivasyon maddesi olduğunu belirlemişlerdir. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve ZnCl<sub>2</sub> kullanılarak elde edilen aktif karbonların en yüksek yüzey alanlarını sırasıyla, 1046 ve 1312 m<sup>2</sup>/g olarak, KOH ve NaOH ile elde edilen aktif karbonlarda ise en yüksek yüzey alanlarını 1073 K'de sırasıyla, 1533 ve 1358 m<sup>2</sup>/g olarak bulmuşlardır. Bu sonuçlardan yola çıkarak H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve ZnCl<sub>2</sub>'in aktivasyon mekanizmasının KOH ve NaOH'den farklı olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Ganan et al. (2004) ilk aşamada bitümlü kömür katranını KOH'in 1:1-1:6 oranında emdirerek 450°C'de N<sub>2</sub> altında kimyasal aktivasyon yöntemi ile çeşitli aktif karbonlar üretmişlerdir. Bu deney sonucunda en iyi gözenek hacmi ve yüzey alanını KOH'in 3:1 (AK3) oranında kullanılmasıyla elde etmişlerdir. İkinci aşamada, AK3 numunesini 375-900°C'de karbonizasyon işlemiyle de 10 çeşit aktif karbon üretmişlerdir. Bu deney sonucunda 850°C'de elde edilen aktif karbon en yüksek yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip olduğunu bulmuşlardır. Üçüncü aşamada ise, 300°C'de hava ortamında gazlaştırma işlemine tabi tutmuşlar, fakat sonucun değişmediğini görmüşlerdir. En yüksek yüzey alanları ve mikro gözenek hacim sonuçları sırasıyla, kimyasal aktivasyon için 633 m<sup>2</sup>/g ve 0.33 cm<sup>3</sup>/g, karbonizasyon için 2346 m<sup>2</sup>/g ve 1.02 cm<sup>3</sup>/g, gazlaştırma için ise 2305 m<sup>2</sup>/g ve 1.02 cm<sup>3</sup>/g olarak hesaplamışlardır.

Davini et al. (2000) tarafından yapılan çalışmalarda orta uçuculuktaki bitümlü kömürüne HCl ve HF asiti kullanarak inorganik maddeleri giderilmiş ve kül içeriği % 16.8'den % 3.4'e

düşürülmüştür. NaOH ile muamele edildikten sonra N<sub>2</sub> altında aktivasyon işlemlerini yapmışlar ve aktivasyon işlemlerini 400-700°C arasında N<sub>2</sub> gazı altında gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada yüzeı alanının 4.8 m<sup>2</sup>/g'dan 960 m<sup>2</sup>/g'a kadar yükseldiği belirtilmektedir. Daha sonra bu aktif kömürlerin SO<sub>2</sub> adsorpsiyonu incelenmişlerdir.

Gómez et al. (2006) alışmalarında bitümlü kömür katranını ZnCl<sub>2</sub> ile kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon yaparak elde ettikleri aktif karbonların yüzeı alanları ve gözenek hacimlerini karşılaştırmışlardır. Kimyasal aktivasyonda, numuneyi ZnCl<sub>2</sub> ile 1:1-1:5 oranlarında karşıtmışlar ve 450 °C'de N<sub>2</sub> altında aktivasyon yaparak beş farklı aktif karbon üretmişlerdir. En yüksek yüzeı alanı ve gözenek hacmine sahip aktif karbonun ZnCl<sub>2</sub> ile 3:1 oranında karşıtılması sonucu olduğunu göstermişlerdir. Yüzeı alanı, mikro ve mezo gözenek hacmini ise sırasıyla, 403.6 m<sup>2</sup>/g, 0.174 ve 0.161 cm<sup>3</sup>/g olarak bulmuşlardır. Aynı aktif karbon üzerine 700 ve 800°C'lerde karbonizasyon işlemi yaptıklarında ise gözenek hacmi ve yüzeı alanının düştüğünü göstermişlerdir.

Pis et al. (1998) dört farklı özellikteki kömür numunesi ile oksidasyonsuz, oksidasyon yaparak, farklı yanıcılık oranı, akış hızı ve sıcaklık parametrelerini kullanarak CO<sub>2</sub> ile 1123 K'de aktivasyon sonucunda farklı aktif karbonlar üretmişlerdir. Aktif karbonları, N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> adsorpsiyonu ile gözenek hacimleri ve yüzeı alanlarını hesaplayarak karşılaştırmışlardır. alışmalarında, mikro gözenek oluşumu için en uygunu düşük akış hızı olduğu ve bu sayede daha iyi gazlaştırma yapıldığını bulmuşlardır. Ayrıca düşük yanma oranı ile yüksek oranda mikro gözenek hacmine ulaşıldığı ve yanma oranı artıkça mezo ve makro gözenek oluşumunun arttığı görülmüştür. Buna göre aktif karbon üretirken kömürün ilk olarak oksitlenmesi daha sonra karbonizasyon ve aktivasyonunun yapılması ile daha geniş gözenek hacmine sahip olabileceği sonucuna varılmıştır. Benzer alışmada, Teng et al. (1997) Avustralya bitümlü kömürünü ilk olarak 200°C'de O<sub>2</sub> ile oksidasyon yaparak O/C oranını artırmışlar ve daha sonra 800, 850, 900 ve 950°C'lerde CO<sub>2</sub> ile aktivasyon yaparak çeşitli aktif karbonlar üretmişlerdir. Bu sayede kömürün okside edilmesiyle daha yüksek gözenek hacmine ve yüzeı alanına sahip olduğunu görmüşlerdir.

Hsu et al. (2000) tarafından yapılan çalışmalarda, bitümlü kömür numunelerine ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve KOH gibi çeşitli kimyasal reaktifler uygulanarak aktif kömür üretilmişlerdir. Elde edilen aktif kömürleri N<sub>2</sub> gazı altında 100 ml/dak akış hızıyla ve 30°C/dak sıcaklık artışıyla 400-900°C arasında termogravimetrik (karbonizasyon) işlemlerle aktifleştirilmiştir. Bütün

reaktifler için, karbonizasyon sıcaklığı arttıkça karbonun gözenekliliği artmış ve belli bir sıcaklıktan sonra azalmaya başlamıştır. KOH ile aktivasyonda, karbonun oksidasyon ve gazlaştırma mekanizması farklı olduğundan  $ZnCl_2$  ve  $H_3PO_4$  aktivasyondan daha düşük yüzde de karbon elde etmişlerdir.  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$  ve KOH ile elde edilen aktif karbonlarda maksimum yüzey alanını sırasıyla, 960, 770, 3300  $m^2/g$  olarak bulmuşlardır. Yaptıkları çalışmalarla, bitümlü kömürlerde KOH ile yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbonlar üretildiğini,  $ZnCl_2$  ve  $H_3PO_4$  gibi asitlerle ise aktif karbon üretmenin uygun olmadığını görmüşlerdir.

Sun et al. (1997) Illionis bitümlü kömüründen ve atık lastiklerinden fiziksel ve kimyasal yöntemle aktif karbon üretmişlerdir. Fiziksel yöntemde  $CO_2$  ve buhar aktivasyonu kullanarak üretilen aktif karbonlarda, gözenek hacmi ve BET yüzey alanı sonuçlarında buhar aktivasyonunun daha etkili olduğunu bulmuşlardır. Kimyasal aktivasyonda KOH,  $ZnCl_2$  ve  $H_3PO_4$  kullanılmış, KOH ile üretilen aktif karbonun fiziksel aktivasyondan daha yüksek mikro yapıda gözenekler ve yüzey alanına sahip olduğunu bulmuşlardır. Lastikten üretilen aktif karbonlarda ise mezo ve makro gözenek oluşumunun daha yüksek oranda olduğunu rapor etmişlerdir. Deneysel verilerden yola çıkarak, mikro gözenek oluşumunun başlangıç maddesinin yapısına bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Ahmadpour et al. (1997) çalışmalarında fındık kabuğundan üç farklı kimyasal yöntemle aktif karbon üretmiş ve bunları daha önce kömürden aynı yöntemle ürettiği aktif karbonlarla karşılaştırmışlardır. İlk olarak, KOH ya da  $ZnCl_2$ 'ün kütle oranını % 5'den % 500'e artıracak şekilde fındık kabuğu ile karıştırarak impregnasyon işlemi yapmışlar; ikinci yöntemde, KOH ve  $ZnCl_2$ 'yi aynı oranlarda fiziksel olarak karıştırmışlar; üçüncü yöntemde ise,  $HCl:H_2SO_4$  (1:1) çözeltisini fındık kabuğuyla iki gün karıştırarak kül içeriğini giderdikten sonra ilk yöntemi kullanmışlardır. Hazırladıkları numuneleri  $N_2$  altında 150 ml/dak akış hızında karbonize ederek aktif karbonları elde etmişlerdir. Hazırlanan aktif karbonun etkinliği, kalitesi (gözenek hacmi ve yüksek yüzey alanı) bakımından; impregnasyon > asitle yıkadıktan sonra impregnasyon > fiziksel karışım olarak sıralamışlardır. Fındık kabuğu kömürle karşılaştırıldığında, kömürün daha yüksek verimi, gözenek hacmi ve dağılımına sahip olduğunu göstermişlerdir.

Qian et al. (2007) çürümüş hayvan gübresinden (CMS) tek basamakta  $ZnCl_2$  ile kimyasal aktivasyonla çeşitli aktif karbonlar üretmişlerdir. Çalışmalarında  $ZnCl_2$ :CMS oranları,

aktivasyon sıcaklığı ve süresini değiştirerek aktif karbonları karşılaştırmışlardır.  $ZnCl_2$ :CMS karışım oranı 3:2 ve  $400^\circ C$ 'de 30 dakika aktivasyonu sonucunda elde edilen aktif karbonların yüksek yüzey alanı ve mikro gözenek hacmine sahip olduklarını göstermişlerdir.  $N_2$  adsorpsiyonundan hesaplanan BET Yüzey alanı ve t-plot yöntemi ile hesaplanan toplam gözenek hacimleri sırası ile  $2170 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $1.7 \text{ cm}^3/\text{g}$  olarak bulunmuştur. Sonuç olarak,  $ZnCl_2$  aktivasyonunda sıcaklık ( $400$ 'den  $800^\circ C$ 'ye) ve aktivasyon süresi artışıyla mikro gözenek yapılarının azalarak mezo gözeneklerin oluştuğu görülmüştür.

Solano et al. (2000) İspanyol bitümlü kömürlerinden akışkan ve sabit yataklı reaktör kullanılarak,  $800-900^\circ C$ 'de buhar ve  $CO_2$  karbonizasyonu sonucunda çeşitli aktif karbonlar üretilmişlerdir. Akışkan yataklı reaktörlerde buhar aktivasyonu sabit yataklı reaktörlerle kıyaslandığında, gözenek gelişiminin çok iyi olduğu ve aktivasyon sıcaklığı arttıkça mikro gözenek oluşumunun arttığı gözlemlenmiştir. Akışkan yataklı reaktörde buhar aktivasyonu sonucu yanma oranının % 50 olduğu durumda en yüksek özgül yüzey alanını  $1150 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak bulmuşlardır. Akışkan yataklı reaktörde  $CO_2$  aktivasyonunda ise, yanma oranının % 50 olduğu durumda en yüksek özgül yüzey alanını  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak bulmuşlardır. Akışkan yataklı reaktörlerde  $CO_2$  aktivasyonu sabit yataklı reaktörlerle kıyaslandığında yüksek oranda yanma ve düşük oranda gözenek oluşumu gözlenmesi nedeniyle etkili bir yöntem olmadığı sonucuna varmışlardır. Rodenas et al. (2001) İspanyol antrasitini NaOH ve KOH ile farklı oranlarda fiziksel olarak karıştırarak, geniş gözenek hacmine sahip aktif karbonlar elde etmişlerdir. Deneysel basamakta farklı oran, akış hızı ve sıcaklık kullanılmış, bu işlem sonucunda üretilen aktif karbonları karşılaştırmışlardır. NaOH ve KOH ile üretilen aktif karbonların hepsinde geniş gözenek hacmi ve yüzey alanına ulaşılmıştır. Fakat KOH ile üretilen aktif karbonların daha yüksek oranda mikro gözenek hacmine sahip olduğu görülmüştür. KOH ile üretilen aktif karbonlarda  $N_2$  adsorpsiyonuyla belirlenen en yüksek yüzey alanı ve mikro gözenek hacmini sırasıyla,  $2700 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$  olarak bulmuşlardır.

González et al. (2006) çalışmalarında atık lastikten  $CO_2$  ve buhar aktivasyonu ile aktif karbon üretmişlerdir. Aktif karbon üretmek için, iki basamaklı aktivasyon yöntemini (ilk adımda  $800^\circ C$ 'de  $N_2$  altında piroliz, devamında ise buhar ya da  $CO_2$  ile aktivasyon) kullanmışlardır. Aktivasyon sıcaklığı ( $750-900^\circ C$ ) ve süresini (1-3 saat) değiştirerek karbon numunelerini hazırlamışlardır. Farklı yanma oranına sahip bu karbonları  $77 \text{ K}$ 'de  $N_2$  adsorpsiyonu ile karakterize etmişlerdir. İki yöntemde de aktivasyon derecesini artırdıkça mikro gözenek, mezo gözenek ve BET yüzey alanının doğrusal olarak arttığı görülmüştür. Sonuç olarak, % 53'den daha



az yanma olduğunda buhar aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların CO<sub>2</sub> aktivasyonuna göre oldukça dar gözenek, yüksek oranda mikro gözenek, BET ve dış yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Yanma oranının % 53'den büyük olduğunda ise, mikro gözeneklerin gelişerek mezo gözeneklerin oluştuğu gözlenmiştir.

Girgis et al. (2002) yerfıstığı kabuğundan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub> ve KOH ile kimyasal aktivasyon ve buhar ile karbonizasyon yaparak aktif karbon üretmişlerdir. Elde edilen aktif karbonları 77 K'de N<sub>2</sub> ile karakterize ederek sonuçları karşılaştırmışlardır. Çalışmalarında 700-900°C aralığındaki karbonizasyonda düşük adsorpsiyon yapan mikro gözenekler, 600°C'de buhar aktivasyonu yapıldığında mikro gözeneklerden mezo gözenek oluştuğu gözlenmiştir. KOH ile aktivasyon, buhar aktivasyonu ile benzer sonuçlar vermiş ama daha gelişmiş mezo gözenekler oluşmuş, buna karşılık ZnCl<sub>2</sub> aktivasyonunda mikro gözenek oluşumu gerçekleşmiştir. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'in impregnasyon oranının artırılması aktif karbonun yüksek mikro gözenek ve geniş yüzey alanı oluşumunu sağlamıştır. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile aktivasyonda, en iyi aktif karbonun impregnasyon oranının 1 olduğu durumda elde edilmiştir.

## **4.2 ZEOLİT MODİFİKASYONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR**

Zeolitler Na, K ve Ca gibi alkali ve toprak alkali elementleri içeren kristal yapıya sahip alüminasilikatlardır. Zeolitlerin en önemli özellikleri adsorplama, kation değişimi ve suyun giderilimini sağlayabilmeleridir. Yapılarındaki su molekülleri ısıyla giderilerek boşluklar oluşur. Adsorpsiyon ile bu boşluklar gaz ve sıvı molekülleriyle doldurulabilir. Zeolitler bu özellikleri nedeniyle çeşitli uygulama alanları bulmaktadır (Rutven 1998, Ackley et al. 1992).

Doğal zeolitlerin en yaygın çeşidi klinoptilolittir. Klinoptilolit silikat ve alümina halkaları içeren karmaşık bir çatıya sahiptir. Klinoptilolitte Na, K ve Ca iyonları bulunmaktadır. Bu iyonların değişimi mümkündür. Zeolitleri çeşitli derişimlerde tuz ve asit ile muamele edilerek modifiye edilebilir ve gözenek çapları değiştirilebilir. Bu sayede farklı adsorplama özelliğine sahip modifiye zeolitler elde edilir (Rutven 1998, Yang 2003). Doğal zeolitlerin modifikasyonu ile ilgili çalışmalar literatürde bulunmaktadır. Literatürdeki doğal zeolitlerle ilgili olarak en fazla klinoptilolit üzerine çalışmalar yapıldığı görülmüştür.

Li et al. (2000) çalışmalarında Çin stilbit yapılı zeoliti kullanmışlardır. Yüksek kristalliği ve açık gözenek sistemine sahip stilbit, kalsiyumca zengin ve sterelitin izotipi olarak ifade

edilmektedir. Doğal zeoliti üç adımda modifiye etmiş ve her biri için adsorpsiyon deneyleri yapmışlardır. Birinci adımda, 5-10 µm boyutuna getirilen doğal zeolit (Z) örneği 1:10 (zeolit:çözelti) oranında 0.1 mol/L NH<sub>4</sub>Cl çözeltisi ile 3 kez 95°C'de 2 saat muamele edilerek NH<sub>4</sub>-Z yapılı ürün elde edilmiştir. İkinci aşamada, NH<sub>4</sub>-Z yapılı zeolit 550°C'de N<sub>2</sub> ortamında 2 saat kalsinasyon işlemi ile NH<sub>3</sub> uçurularak H-Z ürün elde edilmiş, son aşamada ise H-Z numunesi 1:10 (H-Z:NaCl) oranında 0.1 mol/L NaCl ile 95°C'de 2 saat muamele edilerek Na-Z şekline zeolit elde edilmiştir. Na-Z ve H-Z zeolitlerinin 77 K'de N<sub>2</sub> adsorpsiyonu ile hesaplanan yüzey alanı ve gözenek hacmi yaklaşık olarak aynı çıkmış ve sırası ile ~ 550 m<sup>2</sup>/g ve ~ 0.20 cm<sup>3</sup>/g olarak bulunmuştur. Zeolitler üzerine CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, etilen, propilen, su, metanol, etanol ve 1-propanol adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

Christidis et al. (2003) Yunanistan, Ermenistan ve Gürcistan bölgelerinden alınan Heulandite (HEU) tipi doğal zeolitlere kimyasal ve termal modifikasyon işlemleri yapmışlardır. Deneysel çalışmalarında HEU tipi zeoliti % 0.25'lik KOH ile 1:10 oranında hazırlanan sulu çözeltisini 50°C'de 90 dakika karıştırdıktan sonra pH'ı 7 olana kadar saf suyla yıkayarak potasyum iyonlu zeolit (K-Z) elde etmişlerdir. K-Z numunesini 6 N HCl ile 80°C'de muamele ederek asit yapılı zeolit, daha sonra 700°C'de 10 saat ısıtarak termal zeoliti elde etmişlerdir. Modifiye edilen zeolitlerin N<sub>2</sub>, FTIR ve XRD ile karakterizasyonu yapılmıştır. N<sub>2</sub> adsorpsiyon sonuçlarına göre, elde edilen üç zeolit örneğinin ham zeolite göre yüzey alanı ve gözenek hacminin arttığını gözlemlemişlerdir. En yüksek yüzey alanı, asit ile muamele sonucunda elde edilmiştir. Yunanistan, Ermenistan ve Gürcistan numunelerinde sırası ile en yüksek yüzey alanları 140, 126 ve 35.4 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur.

Oliveira et al. (2007) yaklaşık % 48 klinoptilolit ve % 30 bentonit içeren doğal zeolit (Şili) örneğini modifiye ederek sudan sülfat iyonunun giderilmesini çalışmışlardır. Zeolit iyon değiştirme özelliğini artırmak için ilk olarak NaCl ile muamele ederek Na<sup>+</sup> iyonlu zeolit elde etmişlerdir. Çünkü Na yapılı zeolitler kolay iyon değiştirme özelliğine sahiptirler. Daha sonra Na iyonuna sahip zeoliti BaCl<sub>2</sub> çözeltisi ile muamele ederek Ba<sup>+2</sup> iyonuna sahip zeolit elde etmişlerdir. Na yapılı zeolitlerin sülfat iyonlarını adsorplamadığını, Ba yapılı zeolitlerin ise sudaki (SO<sub>4</sub>)<sup>-2</sup> iyonuyla BaSO<sub>4</sub> oluşturarak çok iyi adsorpsiyon yaptığını görmüşlerdir. Sodyum (Na<sup>+</sup>) iyonuyla zeolit aktif hale getirilerek iyon değişimi çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Curkovic et al. (1996) Na formuna getirilmiş modifiye zeoliti, atık sudan kurşun ve kadmiyumun adsorpsiyonunda kullanmışlar ve ham zeolite göre daha yüksek oranda iyon değişim kapasitesi ve ağır metal iyonlarının giderilmesini sağlamışlardır.

Korkuna et al. (2006) Ukrayna'dan çıkarılan doğal zeolit türleri olan klinoptilolit ve mordenit üzerinde modifikasyon yapmışlar, asit ile muamele edilerek H formunda zeolit ve Paladyum (Pd) ile iyon değişimi yapılarak Pd formunda zeolitler elde etmişlerdir. N<sub>2</sub> adsorpsiyonu ile yüzey alanı, gözenek hacimleri ve gözenek dağılım grafikleriyle yüzey özelliklerini karakterize etmişlerdir. Deney sonuçlarına göre, en yüksek yüzey alanı ve gözenek hacimleri H yapılı klinoptilolitde bulunmuştur. Buna göre H yapılı klinoptilolit ve mordenitin yüzey alanı 89 ve 50 m<sup>2</sup>/g; gözenek hacimleri ise, 0.075 ve 0.073 cm<sup>3</sup>/g olarak bulunmuştur.

Cristóbal et al. (2010) çalışmalarında kaolin içeren kum ve yıkanmış endüstriyel kaolin numunelerini NaOH (5M) ile modifikasyon ve 750°C'de kalsinasyon işlemleri yapmışlardır. Elde edilen zeolitlerdeki pH, katyon değişim kapasitesi, kalsinasyondan sonra su kapasitesi, parçacık boyut dağılımı, spesifik yüzey alanı gibi değişiklikleri ve bunların yanında yapısal değişiklikleri XRD, FTIR, TGA, DTA, SEM, TEM yöntemlerini kullanarak karakterize etmişlerdir. Termal olarak alkali aktivasyon ya da mekanik olarak modifiye edilmiş kaolinlerin katyon değişim kapasitesinin sırasıyla, 2.4'den 292.8 ve 3 den 279.9 cmol/kg'a arttığını ve en yüksek yüzey alanının modifiye edilmiş (16 m<sup>2</sup>/g) ve termal aktivasyon (17 m<sup>2</sup>/g) ile yıkanmış kaolinde bulunduğunu belirtmişlerdir.

Qian and Yan (2001) mikro gözeneklere sahip USY ve ZSM-5 zeolitlerini metal oksitlerle (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> ve V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) modifiye etmişlerdir. Modifiye edilen zeolitlerin yapısını XRD ile, fiziksel özellikleri ise N<sub>2</sub> adsorpsiyonuyla karakterize etmişlerdir. Deney sonuçlarına göre, metal oksitlerin mikro gözenek yapısındaki zeolitlere difüzyonunun iyi olduğunu belirlemişlerdir. Modifiye edilen zeolitlerin hepsinin yüzey alanı, mikro yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çaplarının değiştiğini rapor etmişlerdir. USY zeolitinin mikro gözenek alanı 500.82 m<sup>2</sup>/g'dan % 7 MoO<sub>3</sub> ile modifikasyonu ile 299.51 m<sup>2</sup>/g düşürülmüş, ZSM-5'in mikro gözenek alanı ise, 225.84 m<sup>2</sup>/g'dan % 7 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ile modifikasyonu sonrası 184.96 m<sup>2</sup>/g'a düşürülmüştür. Bu sonuçlardan yola çıkarak modifikasyon yapılan zeolitlerin şekil seçici katalizör ve özel adsorbent olarak kullanılabilceği belirtilmiştir.

Allen et al. (2009) Bulgaristan bölgesinden çıkarılan doğal klinoptilolit numunesini çeşitli derişimlerde HCl ve NH<sub>4</sub>Cl ile modifikasyon yapmışlardır. Daha sonra Ca<sup>+2</sup>, Na<sup>+</sup> ve K<sup>+</sup> ile iyon değişimleri yapılarak SO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. HCl derişimi arttıkça zeolit numunesinin Al içeriğinin azaldığı görülmüştür. En yüksek iyon değişimi ise NH<sub>4</sub>Cl ile muamele edilmesiyle elde edilmiştir. Deney sonuçlarına göre klinoptilolitin Al

miktarı % 24 oranına azalınca kadar adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür. Yapılan çalışmalarda zeolit yapısından Al giderilmesiyle, gözenek büyüklüğünün genişlediği, toplam mikro gözenek hacmini arttığı ve yüzey alanın büyüdüğü belirtilmektedir.

Liang et al. (2009) kalsiyumca zengin doğal zeolite modifikasyon ve karbonizasyon işlemleri yaparak yüzey özelliklerinin değişimini ve amonyum iyon kapasitesini incelemişlerdir. Dört farklı modifikasyon işlemi yapmışlar, ilk olarak toz haline getirilen numuneyi 1.5 M NaCl ile 24 ve 48 saat muamele ederek iki farklı modifikasyon işlemi yapmışlar, ikinci deneysel işlemde, toz haline getirilen numuneyi 150, 400 ve 600°C'de karbonizasyon işlemi yapmışlar ve son olarak da, zeoliti NaCl ile muamele ettikten sonra 400°C'de karbonizasyon ve bu işlemin tam tersini yaparak çeşitli modifiye edilmiş zeolitler elde etmişlerdir. Deney sonuçlarına göre, sadece tuz ile modifikasyon ve tuz ile karbonizasyonun birleştirilerek üretilen zeolitlerde yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi oldukça büyümüştür. Fakat 150°C'nin üzerinde karbonizasyon yapılarak üretilen zeolit numunelerinin iskelet yapılarının bozulduğu, gözeneklerin kapandığı, bu yüzden gözenek hacmi ve yüzey alanının düştüğü görülmüştür. En yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi, 48 saat NaCl ile modifikasyon ( $30.47 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $0.155 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) ve tuz ile modifikasyon ardından 400°C'de karbonizasyon ( $30.10 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $0.185 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) işlemleri sonucunda elde edilmiştir.

### **4.3 CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> ADSORPSİYONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR**

Küresel ısınma fosil yakıtların ve insan faaliyetlerinin sonucu olarak atmosfere salınan gazların sera etkisi yaratarak dünya yüzeyindeki sıcaklığın artmasıdır. Küresel ısınmaya neden olan bu gazların başında CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> gazı gelmektedir. CO<sub>2</sub> gazı kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtların kullanılması, CH<sub>4</sub> gazı ise katı atık depolama alanları, petrol üretim tesisleri, tarımsal faaliyetler, gübre üretimi, kömür madenciliği, ısınma faaliyetleri ve taşıtlar gibi çeşitli doğal ve insan yapımı kaynaklardan atmosfere salınırlar (Warmuzinski 2007).

CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub>'ın atmosfere salımının azaltılmasıyla ilgili çok sayıda bilimsel araştırma yapılmıştır. CO<sub>2</sub> gazının salımının azaltılması için kimyasal absorpsiyon, membranlar ile ayırma, basınç ve sıcaklık kontrolüyle karyojenik olarak ayırma, zeolit ve aktif karbon gibi gözenekliliğe sahip katılara depolama teknikleri araştırılmaktadır (Khoo and Tan 2006). CH<sub>4</sub>'ın atmosfere salımının azaltılması için ise havalandırma sistemlerinin iyileştirilmesi,

CH<sub>4</sub>'ın sıcaklıkla oksidasyonu ve adsorpsiyon yöntemleri araştırma konusu olmuştur (Warmuzinski 2007).

Bush et al. (2003) beş farklı kömür örneğinde 22°C'de ve farklı basınçlarda CO<sub>2</sub> (51 bar) ve CH<sub>4</sub> (110 bar) adsorpsiyonlarını çalışmışlar, basınç arttıkça CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesinin arttığını gözlemişlerdir. En yüksek CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesi 45.87 bar basınçta 2.31 mmol/g ile Illinois #6 kömür örneğinde bulunmuştur. CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesi ise 112.83 bar basınçta 2.39 mmol/g olarak Beulah-Zap kömür numunesinde bulunmuştur. Kömür üzerine düşük basınçlarda CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunun CH<sub>4</sub>'a göre daha fazla olduğu belirtilmektedir.

Filipe et al. (2009) ticari aktif karbon ve farklı sürelerde CO<sub>2</sub> ile fiziksel aktivasyon yaparak hazırlanan çeşitli aktif karbonlar üzerine 303-323 K sıcaklık aralığında; CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitelerini ve hızlarını karşılaştırmışlardır. En yüksek H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 0.04 mol/ kg (303 K ve 7 bar), 0.5 mol/kg (303 K ve 7 bar), 0.14 mol/kg (303 K 5 bar), 6.7 mol kg (303 K ve 7 bar) olarak bulunmuştur. Kinetik çalışma sonuçlarına göre ise adsorpsiyon hızları H<sub>2</sub> > N<sub>2</sub> > CO > CH<sub>4</sub> > CO<sub>2</sub> şeklinde bulunmuştur.

Cui et al. (2004) bitümlü kömür üzerine CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve N<sub>2</sub> gazlarının adsorpsiyonunu ve farklı büyüklükteki gözeneklere transferi yarık-şekilli gözenek modeli ile incelemişlerdir. Çalışma sonucunda gözenekli yapılara gazların adsorpsiyonunun gazların kinetik yarıçapıyla orantılı olduğu saptanmış ve yarıçapları şu şekilde sıralanmıştır; CO<sub>2</sub> (0.33 nm) < N<sub>2</sub> (0.36 nm) < CH<sub>4</sub> (0.38 nm). Langmuir izotermine göre CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 1.856, 0.984 ve 0.482 kmol/m<sup>3</sup> olarak bulmuşlardır.

Shen et al. (2010) kömür katranından elde edilen aktif karbona CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> adsorpsiyon deneyleri yapmışlardır. Adsorpsiyon farklı sıcaklık (303, 333, 363, 393 ve 423 K) ve basınç aralığında (0-100 kPa), buna ek olarak 303 ve 333 K için 0-4000 kPa basınç aralığında da çalışmışlardır. Elde edilen veriler Langmuir modeli kullanılarak değerlendirilmiştir. Aktif karbonun CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> için 303 K ve 100 kPa basıncında en yüksek adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla, 1.918 ve 0.270 mol/kg olarak bulunmuştur. Ayrıca 303 K'de CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> için mikro gözenek difüzyon sabiti sırasıyla,  $1.058 \times 10^{-2}$  ve  $7.185 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  olarak hesaplanmış, buna göre N<sub>2</sub>'un mikro gözeneklere difüzyon hızının CO<sub>2</sub>'den daha hızlı olduğu görülmüştür.

Castelló et al. (2004) tarafından mikro gözenekli katıların (aktif karbon ve karbon moleküler elek)  $N_2$  (atmosfer basıncında) ve  $CO_2$  (atmosfer ve yüksek basınçta) ile fiziksel özelliklerinin karakterizasyonu çalışılmıştır. Ticari karbon moleküler elek (Takeda 3A), ticari karbon fibers (Kureha CF ve PAN CF) ve kararlı zift fiberleri için  $N_2$  (77 K) adsorpsiyonundan mikro gözenek hacimlerini belirleyememişler,  $CO_2$  ile mikro gözenek hacimlerini sırasıyla, 0.2, 0.18, 0.09 ve 0.11  $cm^3/g$  olarak bulmuşlardır. Benzer şekilde düşük aktivasyon derecesine sahip aktif karbonlarda da (AC2 ve AC3) 77 K'de  $N_2$  ile belirlenen mikro gözenek hacimlerini  $CO_2$ 'e göre oldukça küçük bulmuşlardır. Bu çalışmaların sonuçlarına göre 0.7 nm boyutunun altında numuneler için hesaplanan mikro gözenek hacimlerinin  $CO_2$  ile daha doğru sonuçlar verdiğini rapor etmişlerdir.

Charrière et al. (2010) yüksek uçuculuğa sahip Fransız bitümlü kömüründe 0.1 ve 0.5 MPa basınçlarında ve 283 ve 313 K sıcaklıklarında  $CO_2$  ve  $CH_4$  adsorpsiyon kinetiği çalışmışlardır. Çalışmada kinetik yarıçaplarının ve kömürle etkileşimlerinin farklı olmasından dolayı  $CO_2$ 'nin kinetik oranı  $CH_4$ 'ün kinetik oranından yaklaşık 1 ya da 2 kat büyük olduğu sonucuna varılmıştır.  $CO_2$ 'in  $CH_4$ 'a göre daha iyi transfer olmasında,  $CO_2$ 'in kömürde çözünmesi önemli rol oynar. Yapılan deneysel çalışmalarında, ilk olarak  $CO_2$  ve  $CH_4$ 'ın adsorpsiyon oranının basınç ve sıcaklığa bağlı olduğu, yani sıcaklık ya da basınç arttıkça denge zamanının azaldığı, ikinci olarak  $CO_2$  ve  $CH_4$  için düzgün gözenek modelinden hesaplanan difüzyon katsayısının basınca bağlı olduğu ve son olarak  $CO_2$  adsorpsiyon kapasitesinin  $CH_4$ 'inkinden yaklaşık 2 veya 3 kat daha fazla olduğunu belirtmişlerdir.  $CO_2$  ve  $CH_4$  için hesaplanan en yüksek difüzyon katsayıları sırasıyla,  $1.4 \times 10^{-12}$  ve  $0.41 \times 10^{-12}$   $m^2/s$  olarak ve Arrhenius denkleminde yararlanılarak hesaplanan  $CO_2$  ve  $CH_4$ 'ün adsorpsiyon enerjilerinin ise sırasıyla, 18 ve 34 kJ/mol olduğu ifade edilmiştir.

Groszek et al. (1997) kömürün KOH ile muamele edilerek hazırlanmış aktif karbon ve ticari moleküler elek aktif karbon üzerine  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $SO_2$  ve  $O_2$  adsorpsiyon ısılarını belirlemişlerdir. Mikro kalorimetre metodu kullanarak aktif karbonun yüzey özellikleri hakkında elde ettikleri bilgilerde  $O_2$ 'nin  $N_2$ 'ye göre daha yüksek affiniteye sahip olduğu,  $CH_4$  ve  $N_2$ 'un adsorpsiyon ısılarını basıncın çok etkilediği görülmüştür. Ayrıca He ortamından ve  $O_2$ 'nin adsorpsiyonundan dolayı ısının bir kısmının tutulduğu, bu yüzden  $CO_2$ 'in ısı adsorpsiyon-desorpsiyonunun tersinir olmadığı, benzer şekilde  $SO_2$ 'inde ısı adsorpsiyon-desorpsiyonunun He ve  $CO_2$ 'den etkilendiği için tersinir olmadığını anlaşıldığı rapor edilmiştir.

Martin et al. (2010) çalışmalarında ticari aktif karbonun 77 K'de N<sub>2</sub> ve 273 K'de CO<sub>2</sub>'in fiziksel adsorpsiyon ile karakterizasyonu, yanma öncesi ve sonrası CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesini belirlemişlerdir. DR metoduyla mikro gözenek hacmi, boyutu ve karakteristik enerjisini (E<sub>0</sub>) hesaplamışlardır. Yanma sonrası (1 bar ve 298 K) koşullarında, aktif karbona CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunun yalnızca mikro gözeneklerde olduğunu ve maksimum CO<sub>2</sub> adsorpsiyonun büyük bir kısmının 0.6 nm'nin (E<sub>0</sub>>29 kJ/mol) altındaki gözeneklere birikebileceğini göstermişlerdir. Yanma öncesi (20 bar ve 298K) koşullarında ise, CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunun mikro gözeneklere dolmasıyla oluşabileceği, CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunun ağırlıkça % 98-100'lik kısmının aktif karbonun süper mikro gözenek boyutunun 1.5-2 nm'lik kısmına adsorplandığını belirlemişlerdir. 23 çeşit aktif karbon içerisinde en yüksek CO<sub>2</sub> adsorpsiyonun ağırlıkça %10-11 olarak yanma sonrası koşullarında bulmuşlardır.

Pini et al. (2010) tarafından Avustralya'dan çıkarılan iki kömür numunesine yüksek basınçta (1-200 bar) ve 33-60°C sıcaklık aralığında CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve N<sub>2</sub> gazlarının adsorpsiyonu çalışılmış ve adsorplanan gazların karakterizasyonu Langmuir modeli ile belirlenmiştir. Kömür örnekleri için maksimum CO<sub>2</sub> miktarı ağırlıkça yaklaşık % 5-14, CH<sub>4</sub> ve N<sub>2</sub> için ise % 1-3 civarlarında bulunmuştur. Adsorplanan gazların miktarının kömürdeki vitrinit oranı arttıkça azaldığının görüldüğü belirtilmiştir.

Saghafi et al. (2007) tarafından Avustralya bölgesinden çıkarılan 27 çeşit kömür numunesi üzerine 27°C'de ve 6 MPa'a kadar basınç uygulanarak CO<sub>2</sub> adsorpsiyon ve difüzyon çalışmaları yapmıştır. Ayrıca seçilen 4 kömür numunesi üzerine CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve N<sub>2</sub> adsorpsiyon ve difüzyonları karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyon ölçümlerinde gravimetrik yöntem Langmuir modeline uygulanarak adsorpsiyon miktarını ve Fick'in difüzyon yasasından yararlanılarak difüzyon hızları hesaplanmıştır. Seçilen kömür numunelerinin uçuculuk miktarı (% 0.66-1.46) ve damarların derinliği (27-723 metre) farklı alınmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olmasının, kömürün derinliği ve yüksek kömürleşme oranı ile alakalı olduğu, düşük olmasının ise, kömür damarının az olmasından kaynaklandığı, fakat kömürleşme oranının düşük olmasının etkilemediği sonucuna varmışlardır. Kömür örneklerinin Langmuir modelinden hesaplanan CO<sub>2</sub> maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin 40 ile 80 m<sup>3</sup>/ton arasında değiştiği, CO<sub>2</sub> depolama kapasitesinin ise derinlik 723 metreye yükseldikçe 6'dan 51 m<sup>3</sup>/ton'a çıktığı belirlenmiştir. 8 farklı bölgeden ve 9 farklı kömür damarından alınan 15 kömür numunesi için hesaplanan CO<sub>2</sub> difüzyon katsayısı 1.2 ile 10.2×10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/s arasında değiştiğini göstermişler, kömür numunelerinin difüzyonunun kömürleşme oranı veya derinliği ile ilgisinin olmadığı

sonucuna varmışlardır. Dört kömür numunesi için CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve N<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve difüzyonları hesaplanmış, CO<sub>2</sub> depolama kapasitesinin CH<sub>4</sub>'ın iki katı, N<sub>2</sub>'un ise 6 katı olduğu bulunmuştur. CO<sub>2</sub>'in difüzyonunun ise CH<sub>4</sub>'ın iki katı olduğunu belirlemişlerdir.

Fitzgerald et al. (2005) tarafından nemli Tifany kömür numunesine 327.6 K'de ve 13.8 MPa basıncında CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve N<sub>2</sub> gazları ile bu gazların ikili ve üçlü karışımlarının adsorpsiyonu çalışılmıştır. Langmuir/yükleme oran korelasyon modeli (LRC) ve Zhou–Gasem–Robinson (ZGR) iki boyutlu modeli ile gazların adsorpsiyon parametreleri belirlenmiş ve karşılaştırılmıştır. Kömür numunesinin Langmuir modelinden hesaplanan CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve N<sub>2</sub> gazlarının adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 0.779, 0.573 ve 0.352 mmol/g olarak bulunmuştur.

Guo et al. (2006) ticari (A) ve modifiye edilmiş üç aktif karbon (B, C ve D) üzerine 303 ve 333 K'de CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunu çalışmışlardır. B aktif karbonunu, A numunesinin KOH'in % 4'lük çözeltisiyle impregnasyonunun 373-393 K sıcaklığında 2-3 saat ısıtılmasıyla; C aktif karbonunu ise, etilen diamin ve etanol karışımının A aktif karbonuyla impregnasyonunun 343-363 K'de 2-3 saat ısıtılmasıyla elde etmişlerdir. D aktif karbonunu ise, % 4'lük KOH, etilen diamin ve etanol karışımının 343-363 K'de 3 saat ısıtılmasıyla hazırlamışlardır. Deneysel olarak B, C ve D aktif karbonunun CO<sub>2</sub> adsorpsiyon hacmini A aktif karbonundan daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Diğer taraftan aktif karbonların yüzey alanı, gözenek hacmi ve mikro gözenek hacminin CO<sub>2</sub> adsorpsiyonuna etkisi olmadığını belirlemişlerdir. A ve B aktif karbonuna en iyi Dubinin-Radushkevich (DR) modelinin uyduğunu, C ve D aktif karbonuna ise Freundlich modelinin uyduğunu belirlemişlerdir. A ve B aktif karbonunun DR eşitliğinden hesaplanan en yüksek CO<sub>2</sub> adsorpsiyon hacimleri sırasıyla, 9.096 ve 14.769 ml/g olarak bulunmuştur. C ve D aktif karbonunun ise Freundlich eşitliğinden yararlanılarak hesaplanan CO<sub>2</sub> hacmi sırasıyla, 2.61 ve 2.52 mmol/g bulunmuştur. A, B, C ve D aktif karbonlarının Clapeyron eşitliğinden hesaplanan adsorpsiyon ısıları sırasıyla, 15, 12, 19, 28 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Mastalerz et al. (2004) Amerika'nın Indiana bölgesinden alınan kömür örnekleri üzerine yüksek basınç adsorpsiyon izoterm tekniği kullanılarak, CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub>'ın adsorpsiyon kapasitelerini hesaplamışlardır. Yüksek uçuculuğa sahip bitümlü kömürlerin 17°C'de 400 psi basıncında CH<sub>4</sub> adsorpsiyonu 4-6.3 m<sup>3</sup>/ton arasında, CO<sub>2</sub> için ise 19.5-24.6 m<sup>3</sup>/ton olarak



bulunmuştur.  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  karışım oranının basınç arttıkça azaldığı ve 3.5 ile 5.3 arasında değiştiği belirlenmiştir.

Jagiello et al. (2004) çalışmalarında dört farklı gözenek dağılımına sahip aktif karbonların  $\text{N}_2$ , Ar,  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2$  adsorpsiyonundan yararlanarak DFT metodu ile gözenek dağılımlarını karşılaştırmışlardır. 77 K'de  $\text{N}_2$  ve Ar ile yapılan gözenek dağılımının iyi uyum sağladığı,  $\text{N}_2$  ve Ar'nun küçük mikro gözeneklerdeki dağılımının 273 K'de yapılan  $\text{CO}_2$  ile uyum sağladığı belirtilmiştir. Ancak  $\text{CO}_2$  ile yapılan mikro gözenek dağılımının daha kullanışlı ve daha kısa sürede sonuç verdiğini görmüşlerdir. 77 K'de  $\text{H}_2$  adsorpsiyonu ile yapılan gözenek dağılımının tutarlı sonuçlar verdiği, fakat  $\text{H}_2$  ile yapılan gözenek dağılımının diğer gazlardan ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  ve Ar) daha küçük boyutta gözenekler verdiği bulunmuştur.

Cinke et al. (2003) tek duvarlı karbon nanotüp (SWNT) üzerine 0-200°C sıcaklıklarında  $\text{CO}_2$  fiziksel adsorpsiyonunu çalışmışlar ve aktif karbon ile karşılaştırmasını yapmışlardır. Deney sonuçlarına göre, SWNT'ün  $\text{CO}_2$  adsorpsiyon kapasitesinin aktif karbonun yaklaşık iki katı olduğunu göstermişlerdir. SWNT'ün deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon ısısının 2303 J/mol olarak bulunduğu ve bilgisayar ile hesaplanan sonuçları ile benzer olduğu gösterilmiştir. Buna göre  $\text{CO}_2$  fiziksel adsorpsiyonunun SWNT'nün yan duvarlarına depolanmadığının anlaşıldığı belirtilmektedir.

Huang et al. (2007) çalışmalarında karbon nanotüplere (CNT) eşit derişimde  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  karışımının adsorpsiyon davranışlarını Grand canonical Monte Carlo (GCMC) simülasyonunu kullanarak incelemişlerdir. 0.678-1.356 nm yarıçapında beş çeşit CNT'e, 283-343 K sıcaklık ve 1-30 MPa basınç aralığında basınç, sıcaklık ve gözenek boyut dağılımının adsorpsiyona etkisini araştırmışlardır. Deney sonuçlarına göre, aynı CNT'e  $\text{CO}_2$  adsorpsiyonunun  $\text{CH}_4$ 'dan çok fazla olduğunu, CNT'ün gözenek çapı büyüdükçe  $\text{CO}_2$  adsorpsiyonunun arttığını fakat  $\text{CH}_4$  adsorpsiyonunun ise çok az değiştiğini gözlemişlerdir. 1.1 nm'nin altında CNT'lere  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  karışımının adsorpsiyonunda sıcaklık ve basınç etkisinin çok az olduğu, fakat geniş gözenekli CNT'lerin sıcaklık ve basınçla arttığını gözlemlemişlerdir. Dreisbach et al. (1999) benzer çalışmada Norit R1 marka ticari aktif karbona 0-6 MPa ve 298 K'de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  ve bunların ikili ( $\text{CH}_4/\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ), üçlü ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ ) karışımlarının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Ölçüm sonuçlarını Langmuir modeline uygulamışlar ve gazların tek olarak adsorpsiyonunun ikili karışımların adsorpsiyonuyla uyumlu olduğu, fakat  $\text{N}_2$ 'un aktif

karbonla zayıf bağlanmasından dolayı üçlü karışım halinde adsorpsiyonunun diğer adsorpsiyon toplamları ile uyumlu olmadığı sonucuna varmışlardır.

López et al. (2000) çalışmalarında ticari Nomex (m-fenilen isofitalamit) marka kristalin formda polimerik fiberin, 1073 K'de CO<sub>2</sub> ile farklı sürelerde aktivasyon edilerek çeşitli yanma oranında aktif karbon fiberler üretmişlerdir. Elde edilen aktif karbon fiberleri N<sub>2</sub> (77 K) ve CO<sub>2</sub> (273 K) adsorpsiyonu ile karakterize etmişlerdir. N<sub>2</sub> adsorpsiyonunda BET ve  $\alpha_s$ -metodunu, CO<sub>2</sub>'de ise, Dubinin–Radushkevich–Kaganer (DRK) metoduyla adsorpsiyon parametrelerini belirlemişlerdir. N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> için en yüksek adsorpsiyon hacmi ve yüzey alanının % 58'lik yanma oranına sahip aktif karbon fiberde elde edilmiştir. N<sub>2</sub> adsorpsiyon sonuçlarına göre, en yüksek BET yüzey alanı ve hacmi sırasıyla 1247 m<sup>2</sup>/g ve 0.54 cm<sup>3</sup>/g olarak bulunmuştur. DRK metoduyla hesaplanan en yüksek CO<sub>2</sub> hacmi, yüzey alanı ve adsorpsiyon enerjisi sırasıyla, 0.52 cm<sup>3</sup>/g, 1420 m<sup>2</sup>/g ve 19.2 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Wei et al. (2010) Çin'in Haishiwan bölgesinden alınan kömür numunesine CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunu çalışmışlar ve Langmuir, BET, DR ve DA modellerinin CO<sub>2</sub> adsorpsiyonuna uygunluğunu incelemişlerdir. CO<sub>2</sub>'in 0-0.8 bağıl basınç aralığında tip I izotermi gösterdiği, basınç arttıkça CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunun hala arttığı görülmüştür. Bunun nedeninin CO<sub>2</sub>'in kömür içinde çözüldüğü ve kömürün şişmesinden ileri geldiğini belirtmişlerdir. Bu nedenle 0-1 bağıl basınç aralığında hem tip I hem de tip II izotermine sahip olduğunu tahmin etmişlerdir. Kömürde 0.05 bağıl basınç değerinin altında CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunun oldukça fazla arttığını, bunun da kömürde moleküler tabaka adsorpsiyonu ya da mikro gözeneklere dolması nedeniyle olduğu sonucuna varmışlardır. Modellerin uygunluk sıralamasının ise, DA > DR > Langmuir > BET şeklinde olduğunu rapor etmişlerdir.

Valer et al. (2005) Pensilvanya antrasitinin 800 ve 890°C'de buhar aktivasyonu, NH<sub>3</sub> ve polietilen ile impregnasyonu sonucu üretilen çeşitli aktif karbonların üzerine N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Yüksek yüzey alanlı aktif karbonu, buhar aktivasyonu ile akışkan yataklı reaktör kullanılarak elde etmişlerdir. N<sub>2</sub> adsorpsiyon çalışmaları, aktive edilen antrasitin büyük oranda gözenekli olduğunu, aktivasyon sıcaklığı ve süresi arttıkça mikro gözenekliliğinin azaldığını göstermiştir. Antrasitin maksimum yüzey alanı ve hacminin 890°C'de 2 saat aktivasyonu sonucu elde edildiği ve sırasıyla, 1071 m<sup>2</sup>/g ve 0.588 mL/g olarak bulunmuştur. Yüzey alanının katı ürünün yüzdesi ile doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. Çünkü karbonizasyonun başlangıcında gözeneklerin açıldığı ve mikro

gözeneklerin oluştuğu, katı ürünün % 40'ın altına düştüğünde ise mikro gözeneklerin genişlemesi ve gözenek duvarlarının ortadan kalması ile yüzey alanın düştüğünü belirlemişlerdir. Aktif antrasitte CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon şeklinde ilerlediği ve adsorpsiyon miktarının sıcaklık arttıkça azaldığını belirlemişlerdir. Yüzey alanının CO<sub>2</sub> adsorpsiyonu ile doğrudan ilişkili olmadığını göstermişlerdir. Çünkü 1071 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahip aktif antrasitin CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesi 40 mg/g bulunmuş iken, 540 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahip aktif antrasitin CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesini 65.7 mg/g olarak bulmuşlardır. Bu sonuçlardan yola çıkarak CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunun yalnızca gözenek boyutu ile alakalı olduğu sonucuna varmışlardır. NH<sub>3</sub> ve polietilen ile üretilen aktif karbonlarda sıcaklık arttıkça CO<sub>2</sub> adsorpsiyonun arttığını, yüzey alanlarının ise, NH<sub>3</sub> ile üretilen aktif karbonda arttığı ve polietilen ile üretilende ise azaldığı görülmüştür.

Ravikovitch et al. (2005) Chigago bölgesinden alınan çeşitli toprak örneklerini NaOH ve HCl ile muamele ettikten sonra CO<sub>2</sub> (273K) ve N<sub>2</sub> (77K) adsorpsiyon çalışmaları yapmışlardır. N<sub>2</sub> ile hesaplanan BET yüzey alanlarının 3-30 m<sup>2</sup>/g, CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitelerinin ise 0.14-2.61 mg/m<sup>2</sup> arasında değiştiğini görmüşlerdir. Deney sonuçlarından, toprak numunelerinin yüzey alanı ile CO<sub>2</sub> adsorpsiyonun ilişkili olmadığı, sadece toprağın gözenek yapısı ile alakalı olduğu sonucuna varmışlardır.

Vishnyakov et al. (1999) yarı kesit yapısına sahip mikro gözenekli karbon üzerine 273 K'de CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunu Grand canonical Monte Carlo (GCMC) simülasyonu ve Nonlocal density functional theory (NLDFT) modeline uygulanarak, bu modellerin karşılaştırmalarını yapmışlardır. NLDFT metodunun 3-15 Å aralığında GCMC simülasyonu ile uyum gösterdiği, fakat iki modelin 6.5-8.5 Å aralığında CO<sub>2</sub> gazının tek tabakadan ikinci tabakaya geçerken sapma gösterdiği belirtilmiştir. Buna göre, NLDFT metodunun daha etkili bir metot olduğu, bunun yanında GCMC simülasyonunun da kritik sıcaklığın ve atmosfer (1 atm) basıncının altında uygulanabileceği ifade edilmiştir.

Niya et al. (2011) palmye kabuğundan fiziksel ve kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonlara CH<sub>4</sub> adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Fiziksel aktivasyonu, 850°C'de CO<sub>2</sub> ile, kimyasal aktivasyonu ise, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (450°C) ve ZnCl<sub>2</sub> (500°C) ile yapmışlardır. Kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbonlar yüksek yüzey alanı ve mikro gözenek hacmine sahip olmasına rağmen, CH<sub>4</sub> adsorpsiyonunu çok artırmamıştır. Fiziksel aktivasyonda da daha geniş gözenek elde edilmiş, fakat CH<sub>4</sub> adsorpsiyonu için kayda değer bir artış gösterememiştir.

Çalışmalarında elde edilen aktif karbonlar için yüksek yüzey alanı ve mikro gözenek hacminin (küçük gözenek boyutundan dolayı) CH<sub>4</sub> adsorpsiyonunda etkisinin fazla olmadığı belirtilmiştir.

Blanco et al. (2010) Hindistan cevizi kabuğundan kimyasal aktivasyonla elde ettikleri aktif karbonlara CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> adsorpsiyonu yapmışlardır. Kimyasal aktif karbonu ZnCl<sub>2</sub> ile (ağırlıkça %40) impregnasyon ve ardından 500°C'de N<sub>2</sub> ortamında aktivasyonla elde etmişlerdir. Bu aktif karbonu 3 ve 5 saat 800°C'de karbonizasyonla iki çeşit daha aktif karbon üretmişlerdir. Adsorpsiyon kapasitelerini DR,  $\alpha$ -plots ve MC (Monte Carlo simülasyonu) metotlarıyla hesaplamışlar, sonuçların birbirleriyle uyumlu olduğunu görmüşlerdir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesini kimyasal aktif karbonun 5 saat 800°C'de karbonizasyonu ile elde etmişlerdir. N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub> gazlarının MC metoduyla hesaplanan mikro gözenek hacimleri sırasıyla, 0.380, 0.435, 0.370 ve 0.274 cm<sup>3</sup>/g olarak bulunmuştur.

Yeon et al. (2010) çalışmalarında karbon yapıları karpit numunesine CH<sub>4</sub> (25 °C'de 35 ve 60 bar basınçta) ve H<sub>2</sub> (-196 °C'de 60 bar basınçta) adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Maksimum H<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesi 35 g/L, 35 ve 60 bar'da CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesi ise sırasıyla, 193 V (STP)/v ve 219 V(STP)/v olarak bulunmuştur. Karbon yapıları karpitlerin gaz depolanması amacıyla yakıt pillerinde kullanılabileceğini öne sürmüşlerdir.

Wang et al. (2010) mısır koçanından kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbon üzerine düşük basınçta CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub> gazlarının adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Aktif karbonu ilk adımda, mısır koçanının 450°C'de N<sub>2</sub> ortamında karbonizasyonu, ikinci adımda da, elde edilen karbonize mısır koçanının KOH ile 4:1 oranında karıştırılarak 800°C'de N<sub>2</sub> ortamında kimyasal aktivasyonu sonucunda üretmişlerdir. Aktif karbonun adsorpsiyon davranışlarını Freundlich modeliyle karşılaştırmışlardır. H<sub>2</sub> (77K), CH<sub>4</sub> (213K) ve CO<sub>2</sub> (301K) gazlarının adsorpsiyon izotermelerinin 0.1 MPa'da hesaplanan maksimum kapasiteleri sırasıyla, 12.76, 7.66 ve 3.56 mmol/g olarak bulunmuştur.

Krishna et al. (2007) zeolit üzerine CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>/Ar gaz karışımlarının adsorpsiyonunu Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simülasyonu ile incelemişlerdir. Adsorpsiyonda 3.6-4.4 Å boyutunda dar oval şekilli pencerelerle ayrılmış kafeslere sahip zeoliti kullanmışlardır. CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> zeolitin hem pencere bölgesinde ve hem de kafesin içinde, CH<sub>4</sub> ve Ar'un ise, sadece kafeslerin içine adsorplandığı görülmüştür. CO<sub>2</sub> molekülleri zeolitin

pencerelerine tutulduğundan dolayı karışım halindeki diğer gazı kafesin içine difüzyonunu engellediğini moleküler dinamik simülasyonu ile göstermişlerdir.

Armenta et al. (1999) tarafından üç farklı doğal zeolit olan erionite (ZAPS), mordenit (ZNT) ve klinoptilolit (ZN-19) için N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> gazlarının adsorpsiyon özellikleri Dubinin-Astakov (DA) ve Langmuir modelleri kullanılarak incelenmiştir. ZAPS, ZNT ve ZN-19 için 77K'de N<sub>2</sub> adsorpsiyonu ile hesaplanan BET yüzey alanı ve DA toplam gözenek hacimleri sırasıyla, 426 m<sup>2</sup>/g ve 0.2195 cm<sup>3</sup>/g; 266 m<sup>2</sup>/g ve 0.19 cm<sup>3</sup>/g; 23 m<sup>2</sup>/g ve 0.1738 cm<sup>3</sup>/g olarak bulunmuştur. ZAPS, ZNT ve ZN-19 için 17°C'de Langmuir modeliyle hesaplanan CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla, 3.04, 1.91 ve 1.78 mmol/g olarak bulunmuştur. CH<sub>4</sub>'ın difüzyonunun sadece ZN-19 zeolitinde gerçekleştiği, bu nedenle ZN-19'un CH<sub>4</sub> saflaştırılmasında kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Xu et al. (2009) β-zeolitinin monoetilen amin (MEA) ile farklı oranlarda impregnasyonu sonucu modifiye edilen zeolit üzerine CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve N<sub>2</sub> ve bu gaz karışımlarının adsorpsiyonunu çalışmışlardır. β-zeolitinin MEA'in ağırlıkça %5, 15, 40 ve 60 oranlarında impregnasyonundan farklı özellikte zeolitleri elde etmişlerdir. β-zeolitinin 77 K'de N<sub>2</sub> adsorpsiyonu ile hesaplanan BET yüzey alanının, % 40'luk MEA ile impregnasyonu sonucu 574 m<sup>2</sup>/g'dan 15 m<sup>2</sup>/g'a düştüğünü göstermişlerdir. β-zeolit ve modifiye zeolit (40'luk MEA ile) 303 K'de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve N<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 1.76 ve 0.77 mmol/g; 0.38 ve 0.10 mmol/g; 0.14 ve 0.03 mmol/g olarak bulunduğu belirtilmiştir. Aynı zeolitlerin CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçiciliğinin 4.63'den 7.7'ye, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> seçiciliğinin 12.19'dan 25.67'ye, CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> seçiciliğinin ise 2.63'den 3.33'e çıktığı; CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> seçiciliğinin çok yüksek olmasının sebebinin sterik etki ve CO<sub>2</sub>'in adsorbent ile etkileşiminden kaynaklandığı belirtilmektedir. MEA ile modifikasyonu sonucu elde edilen β-zeolitinin akışkan gazların ayrılmasında ve doğal gazların saflaştırılmasında kullanılabileceği ifade edilmiştir.

Xu et al. (2008) H-β zeolit ve iyon değiştirilerek elde edilen Na-β zeolitinin 273 ve 303 K'de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve N<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermelerini volümetrik yöntemle ölçmüşlerdir. Deneysel sonuçlara göre, bütün izotermelerin Brunauer'in Tip I ve Langmuir-Freundlich modeline uyduğu; Na iyon değişiminden sonra adsorpsiyon kapasitesinin ve seçiciliğinin arttığı, CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesinin CH<sub>4</sub> ve N<sub>2</sub>'ye göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Langmuir-Freundlich modelinden hesaplanan en yüksek CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve N<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri, H-β zeolit için sırasıyla, 3.98, 1.67 ve 1.21 mmol/g; Na-β zeolit için sırasıyla, 4.48, 1.76, 1.38

mmol/g olarak bulunmuştur. H ve Na-β zeolit için BET yüzey alanı ve mikro gözenek hacminin yaklaşık olarak aynı olduğu görülmüştür.

Rodrigues et al. (2002) yüksek sıcaklıkta CO<sub>2</sub> kontrolünün fosil yakıt enerji sistemleri, doğal gaz işletmeleri, hidrokarbonların saflaştırılması, hidrojen gazı üretimi ve uzay endüstrisi için çok önemli olmasından dolayı çeşitli adsorbentlere yüksek sıcaklıkta CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunu çalıştıklarını belirtmişlerdir. Adsorbent olarak karbon yapılar, metal oksit, zeolitler ve hidrotalsit tipi bileşikler kullanmışlardır. Çalışmalarında sadece hidrotalsit ve alümina tipi adsorbentlerde kayda değer bir sonuç ( $Q > 0.3$  mmol/g, 300°C'de ve 1 bar'da) elde edildiği belirtilmektedir.

Li et al. (2007) ticari 13X zeolitinin kaolin ile ağırlıkça % 20 oranında karışımının termal ve NaOH ile modifikasyonu ile hazırlanan numunelerinin N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunu çalışmışlardır. 13X-kaolin karışımının modifikasyon işlemi ilk olarak, 873-923 K'de hava ile kalsinasyon işlemi sonucunda 13X-K zeoliti, ikinci olarak ta 13X-K zeolitini NaOH ile muamele ettikten sonra 823 K'de aktivasyonu sonucu 13X-N zeolitini elde etmişlerdir. 77 K'de N<sub>2</sub> adsorpsiyonuna göre, 13X-K zeolitinin tip I ve II izotermine, 13X-N zeolitinin ise, sadece tip I izotermine uyduğunu göstermişlerdir. 13X-N zeolitinin 13X-K zeolite göre daha yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olduğunu belirtmişlerdir. 13X-N ve 13X-K zeolitlerinin yüzey alanları ve gözenek hacimlerini sırasıyla, 482 m<sup>2</sup>/g ve 0.24 cm<sup>3</sup>/g; 443 m<sup>2</sup>/g ve 0.21 cm<sup>3</sup>/g olarak, 13X-N ve 13X-K zeolitlerinin 273K'de Langmuir-Freundlich modelinden hesaplanan CO<sub>2</sub> adsorpsiyon miktarlarını ise sırasıyla, 162.3 ve 119.9 ml/g olarak bulmuşlardır. Modifiye zeolitlerin CO<sub>2</sub> ile kuvvetli etkileşiminden ve yüksek derecede heterojenliğe sahip olmasından dolayı yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaştığını belirtmişlerdir.

Sumin et al. (2009) çalışmalarında ham zeolite iki farklı metot uygulanarak elde edilen modifiye zeolitlerin, ham zeolitle yüzey özelliklerini ve CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesini karşılaştırmışlardır. İlk metotta zeolit HCl ile farklı derişimlerde karıştırıldıktan sonra 550°C'de kalsinasyon işlemiyle, ikinci metotta ise, zeolit sikloheksan ve etil ortasilikat çözeltisinde impregnasyonla modifiye zeolitler elde edilmiştir. İlk metotla elde edilen modifiye zeolitinin yüzey alanı ve CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunun arttığı, ikinci metotta ise, zeolitinin gözeneklerinin tıkanıdığı için hem yüzey alanı hem de CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunun düştüğü sonucuna varmışlardır.

Erdoğan et al. (2008) Gördes ve Bigadiç yöresinden alınan klinoptilolit (CLN) (doğal zeolit) örneklerine iyon değişimi uygulanarak elde edilen modifiye zeolitlere N<sub>2</sub> ve etilen adsorpsiyonu çalışmışlardır. 77 K'de yapılan N<sub>2</sub> adsorpsiyon sonuçlarına göre, en yüksek yüzey alanını 96 m<sup>2</sup>/g ile potasyum iyon değişimi yapılan Gördes zeolitinde elde etmişlerdir. Etilen adsorpsiyonu 277 ve 293 K'de çalışılmış, 277 ve 293 K'de Gördes ve 277 K'de Bigadiç için adsorpsiyon kapasiteleri Na-CLN < Ca-CLN < K-CLN < Doğal CLN şeklinde sıralanmış; 293 K'de Gördes için etilen adsorpsiyonu ise, Ca-CLN < Na-CLN < K-CLN < Doğal CLN şeklinde sıralanmıştır. Çalışma sonuçlarında, Bigadiç yöresinden üretilen modifiye zeolitlerin etilen adsorpsiyonunun, Gördes yöresinden üretilen modifiye zeolitlerinden daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

Zhang et al. (2008) tarafından karbazit yapılı zeolite Li, Na, K, Mg, Ca ve Ba ile iyon değişimi yapılarak, bu zeolitler üzerine farklı sıcaklıklarda CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> adsorpsiyonu çalışılmıştır. Sıcaklık arttıkça Na ve Li yapılı zeolitlerin CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunun arttığı; K, Ba ve Mg yapılı zeolitlerde ise azaldığı bulunmuştur.

## BÖLÜM 5

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada impregnasyon yöntemi kullanılarak kömürden farklı özellikte aktif karbon örnekleri ve doğal zeolit üzerine kimyasal maddelerle işlemler yapılarak modifiye zeolit örnekleri hazırlanmıştır. Hazırlanan aktif karbon ve modifiye zeolit örnekleri üzerine 77 K'de N<sub>2</sub>, 273 K'de ise CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> adsorpsiyon çalışmaları volümetrik yöntem kullanılarak yapılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinin yapılmasında Quantachrome Autosorp 1C cihazı kullanılmıştır. Bu amaçla bağıl basınca (P/P<sub>0</sub>) karşı adsorplanan hacim (V) değişimleri izlenerek 77 K'de N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon, 273 K'de de CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermeleri elde edilmiştir. Elde edilen deneysel adsorpsiyon verilerine BET, Langmuir, DR, t-plot ve NLDFT metotları uygulanarak yüzey alanı, gözenek hacimleri, gözenek boyutları, gözenek dağılımları, CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> için adsorpsiyon kapasite ve yüzdeleri belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen aktif karbon ve modifiye zeolit örneklerinde Quantachrome PoreMaster 60 cihazı kullanılarak toplam gözeneklilik ve yüzey alanları belirlenmiştir.

#### 5.1 DENEYLERDE KULLANILAN CİHAZLAR

Bu bölümde deneylerde kullanılan cihazlar hakkında bilgiler verilmiştir.

##### 5.1.1 Tüp Fırın ve Gazlar

Numunelerin karbonizasyon ve aktivasyonları için sıcaklık kontrollü Protherm marka PTF 12/20/250 model tüp fırın kullanılmıştır. Şekil 2'de tüp fırının şekli verilmiştir. Kullanılan N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> ve He gazları % 99.9 saflıktadır.

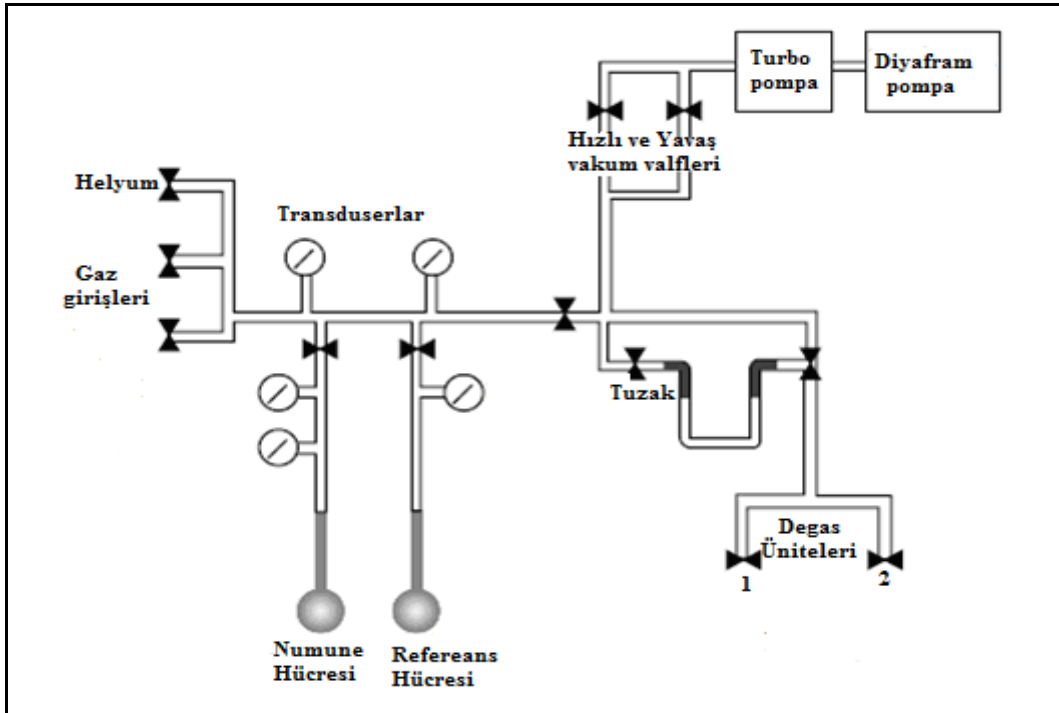




Şekil 5.1 Protherm marka PTF 12/20/250 tüp fırını

### 5.1.2 Gaz Adsorpsiyon Cihazı

Aktif karbon ve zeolit örneklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışları, yüzey alanları, adsorpsiyon kapasiteleri, gözenek hacim, boyut ve dağılımları Quantachrome Instruments Autosorp 1C cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 5.2’de cihazın şeması verilmiştir.



Şekil 5.2 Autosorp 1C cihazının şeması (Rolando and Roque-Malherbe 2007’den değiştirilerek).

### **5.1.3 Civa Porozimetresi**

Elde edilen aktif karbon ve modifiye zeolit örneklerinin toplam gözeneklilik ve yüzey alanları gibi özelliklerinin belirlenmesi için Quantachrome PoreMaster 60 cihazı kullanılmıştır.

## **5.2 DENEYSEL ÇALIŞMA VE ŞARTLAR**

### **5.2.1 Aktif Karbon Hazırlama**

Aktif karbon üretmek amacıyla, kömür numunesi Zonguldak'ın Kilimli bölgesinden alınmıştır. Adsorbentin yüzey ve gözenek özelliklerinin geliştirilebilmesi için, ilk basamakta inorganik (kül) içeriği giderilmiştir. İkinci basamakta ise karbonizasyon işlemi yapılmıştır. Üçüncü basamakta impregnasyon (emdirme) yöntemi olarak adlandırılan kimyasal bir yöntem kullanılmıştır. Son basamakta ise farklı sıcaklıklarda aktivasyon işlemleri uygulanarak farklı özelliklere sahip aktif karbonlar elde edilmiştir.

#### **5.2.1.1 Kül İçeriğinin Giderilmesi (Deminerlizasyon) ve Karbonizasyon**

Kömür numunesi öğütme makinesinde öğütüldükten sonra elekten geçirilerek tanecik boyutu 100-200  $\mu\text{m}$ 'ye getirilmiş ve bir gün süre ile 110  $^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulan kömür numuneleri desikatöre alınmıştır. Kömür numunesinin deminerlizasyon ve karbonizasyonu için aşağıdaki kimyasal işlemler gerçekleştirilmiştir.

1. Tanecik boyutu 100-200  $\mu\text{m}$  boyutuna getirilen kömür numunesi yapısında bulunan inorganik maddelerin (kül içeriğinin) giderilmesi amacıyla % 15 HCl ile 60 $^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat muamele edilmiş ve bir gece asit ile oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra süzme işlemi yapılmıştır. Yapısındaki  $\text{Cl}^-$  iyonları giderilene dek sıcak saf su ile yıkama işlemleri yapılmıştır (Davini 2001).
2. Kül içeriğinin minimum seviyeye indirilebilmesi için % 25 HF ile aynı işlemler tekrarlanmıştır.  $\text{F}^-$  iyonları giderilen kömür numunesi 110 $^{\circ}\text{C}$ 'de 1 gün kurutularak desikatöre alınmıştır (Davini 2001).

3. Kül içeriği giderilen kömür numunesi gözeneklerinin temizlenmesi amacıyla yaklaşık 2 gr alınarak küvete homojen olarak yayıldıktan sonra fırına yerleştirilmiştir. Kömür numunesi için daha önce belirlenmiş en uygun karbonizasyon sıcaklığı olan 800°C’de 100 ml/dak. akış hızında 2 saat ve oda sıcaklığına gelene kadar N<sub>2</sub> gazından geçirilerek karbonizasyon işlemi yapılmıştır (Davini 2001).

Kömürün başlangıçtaki ve kül giderme işlemlerinin uygulanmasından sonraki kül oranları ASTM D 3174 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Bu standarttaki işlemlere göre kömür numunelerinden alınan örnek kroze içerisine konulmuş ve bir fırında dakikada 10°C’e artacak şekilde 850°C’e kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta bir saat beklendikten sonra soğuması için desikatöre yerleştirilmiştir. Soğutulduktan sonra tartılan numunenin kütle farkından kül oranı belirlenmiştir. Uçucu madde analizleri ASTM D 3175 standardına göre belirlenmiştir. Buna göre kömür numunelerinden alınan örnek kapaklı kroze konularak fırında 750°C’de 7 dakika bekletildikten sonra soğuması için desikatöre alınmıştır. Soğuyan kömür numunesi tartılıp kütle farkından uçucu madde oranı hesaplanmıştır. Kül oranı ve uçucu maddesi bulunan numuneler toplanıp, 100’den çıkarılmak vasıtası ile sabit karbon miktarları hesaplanmıştır. Kömür numunesinin ham ve asit uygulandıktan sonraki içeriği Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Kilimli kömür numunesinin bileşimi ve yoğunluğu

Numuneler	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Kül Oranı (%)	Sabit Karbon (%)	Uçucu Madde (%)
<b>Kilimli (Ham)</b>	1.393	4.50	62.00	33.50
<b>Kilimli (işlenmiş)</b>	1.346	0.52	65.33	34.15

Çizelge 5.1’deki sonuçlar incelendiğinde kömür numunesinin kül içeriğinin demineralizasyon işlemi ile % 4.50’den % 0.52’ye düştüğü gözlenmiştir.

### 5.2.1.2 İmpregnasyon ve Aktivasyon

1. İmpregnasyon metodu ile aktif karbonlar şu şekilde hazırlanmıştır; ilk adımda farklı oranlarda kimyasal madde ile karbonizasyon işleminden geçirilmiş kömür numunesi minimum miktarda su ile bulamaç haline getirilerek 60°C’de 2 saat karıştırılmıştır. İkinci adımda ise, 110°C’de 1 gün süre ile kurutulma işlemi yapılmıştır (Yang et al. 2002).

Kömür numunesi ile kimyasal maddelerin farklı oranlarda impregnasyonu ile hazırlanan numunelerin kimyasal madde/kömür oranları Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Çeşitli kimyasal ajanlar ile kömürün karıştırılması.

Kimyasal Madde/Kömür	Oranlar					
	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
KOH	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
ZnCl <sub>2</sub>	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
NaOH	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1

- Kimyasal maddeler ile emdirilen kömür numuneleri kuvarstan yapılmış küvetlere alınmıştır. Tüp fırının içine yerleştirilen küvetler 600, 700 ve 800°C sıcaklıklarında N<sub>2</sub> altında 150 ml/dak akış hızında 2 saat süre aktivasyon işlemi yapılmıştır. Daha sonra oda sıcaklığına gelen kadar N<sub>2</sub> altında soğumaya bırakılmıştır. Son olarak, sıcak saf su ile safsızlıklar giderilene kadar yıkama işlemleri yapılmıştır (Ródenas et al. 2001). Bu yöntemle 54 farklı aktif karbon üretilmiştir.

### 5.2.2 Zeolit Modifikasyonu

Kütahya bölgesinden alınan doğal zeolit MTA’da yapılan XRF ve ICP-OES ve XRD analiz sonuçları Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.3 Doğal zeolit kimyasal bileşimi ve XRD sonuçları.

X(yukarı): 28066 Y( sağa ): 44030 Kütahya J21 d3 Akçakayran sırtları						Klinoptilolit, Tridimit, Simektit grubu kil minerali, Amorf madde.					
A.Z	pH	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>						
%		%	%	%	%						
5.55	6.58	0.8	0.7	11.3	77.1						
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
%	%	%	%	%	%						
< 0.1	1.8	0.9	0.1	< 0.1	0.6						
d	F	Sc	V	Cr	Co						
gr/cm <sup>3</sup>	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm						
2.64	< 150	< 20	19	< 60	< 50						
Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y						
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm						
< 30	< 30	36	184	266	43						
Zr	Nb	Ba	La	Pb	Nd						
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm						
140	<20	159	48	88	24						
Yb	Th	U	S	As	Sb						
ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm						
< 15	36	< 15	0.01	< 20	< 10						

Kütahya bölgesinden alınan doğal zeolit numunesinin modifikasyon işlemlerinde temelde iki farklı yöntem kullanılmıştır. Bu deneysel yöntemler aşağıdaki gibidir.

Zeolit modifikasyonu 1:

1. Doğal zeolit (Z) örneği 50-100 µm tanecik boyutuna getirilmiştir. Daha sonra 1:10 (zeolit:çözelti) oranında 0.1 mol/L NH<sub>4</sub>Cl çözeltisi ile 3 kez 95°C'de 2 saat muamele edilmiştir. Son olarak saf su ile süzme işlemi yapılarak etüvde 80°C'de kurutma işlemi yapılmıştır. Bu işlem sonrası NH<sub>4</sub>-Z yapılı ürün elde edilmiştir (Li et al. 2000).
2. Elde edilen NH<sub>4</sub>-Z yapılı numune 10°C/dak ısıtma hızıyla N<sub>2</sub> ortamında 550, 600, 700 ve 800°C sıcaklıklarında 2 saat kalsinasyon işlemi yapılmıştır ve N<sub>2</sub> ortamında oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Bu şekilde 550, 600, 700 ve 800°C sıcaklıklarında kalsinasyon yapılan H-Z yapılı 4 farklı numune elde edilmiştir (Li et al. 2000).
3. Farklı sıcaklıklarda elde edilen H-Z numunelerinin her biri 1:10 (H-Z:NaCl) oranında 0.1 mol/L NaCl ile 95°C'de 2 saat muamele edilmiştir. Bu işlem 3 kez tekrarlanarak farklı Na-Z yapılı modifiye zeolitler elde edilmiştir (Li et al. 2000).

Zeolit modifikasyonu 2:

1. Doğal zeolit numunesi ilk olarak öğütme işlemiyle 190 mesh (80µm) boyutuna getirilmiştir. Öğütülen doğal zeolit saf su içerisinde tuz çözeltileri giderilene kadar 4 saat kaynatılmıştır (100 ml saf su içine 1 g zeolit konulmuştur). Bu yıkama işlemi 2 kez tekrarlanmıştır. Bu işlem sonucunda saflaştırılmış zeolit (Saf-Z) elde edilmiştir (Kouvelos et al. 2007).
2. Saflaştırılmış zeolit 0.2 N HCl ile 25°C'de 4 kere muamele edilerek HCl Saf-Z elde edilmiştir (Kouvelos et al. 2007).
3. HCl-Zeolit numunesi hazırlanan 1 M NaCl tuzu (5 ml tuz çözeltisi için 1 g HCl-Zeolite kullanılmıştır.) ile 323-368 K sıcaklık aralığında iki saat muamele edilerek iyon değişim işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem 3 defa tekrarlanmıştır. İyon değişiminden sonra saf su ile yıkama işlemi yapılmış ve etüvde 100°C'de kurutularak Na Saf -Z yapılı numune elde edilmiştir (Kouvelos et al. 2007).

### **5.3 AKTİF KARBON VE MODİFİYE ZEOLİTLER ÜZERİNE 77 K'DE N<sub>2</sub> ADSORPSİYON DENEYLERİ**

Elde edilen aktif karbon ve modifiye zeolit örnekleri üzerine 77 K'de volümetrik yöntemle N<sub>2</sub> adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinin yapılmasında Quantachrome Autosorp 1C cihazı kullanılmıştır. Bu amaçla bağıl basınca ( $P/P_0$ ) karşı adsorplanan hacim (V) değişimleri izlenerek 77 K'de adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Bu verilerden yararlanılarak aktif karbon ve modifiye zeolitlerin yüzey alanları, gözenek hacimleri, boyutu ve dağılımları çeşitli modellerle belirlenmiştir.

### **5.4 AKTİF KARBON VE MODİFİYE ZEOLİTLER ÜZERİNE 273 K'DE CO<sub>2</sub> VE CH<sub>4</sub> ADSORPSİYON DENEYLERİ**

Elde edilen aktif karbon ve modifiye zeolit örnekleri üzerine 273 K'de volümetrik yöntemle CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve yine Quantachrome Autosorp 1C cihazı kullanılmıştır. Bu amaçla bağıl basınca ( $P/P_0$ ) karşı adsorplanan hacim (V) değişimleri izlenerek 273 K'de adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Bu verilerden yararlanılarak aktif karbon ve modifiye zeolitlerin CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdeleri belirlenmiştir.

### **5.5 AKTİF KARBON VE MODİFİYE ZEOLİTLER'İN CİVA POROZİMETRESİ DENEYLERİ**

Elde edilen aktif karbon ve modifiye zeolitlerin toplam gözeneklilik ve yüzey alanları Quantachrome PoreMaster 60 cihazı kullanılarak belirlenmiştir.



## BÖLÜM 6

### DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada kömürden üretilen aktif karbonların ve modifiye zeolitlerin  $N_2$ ,  $CO_2$  ve  $CH_4$  adsorpsiyonlarının incelenmesi amaçlanmıştır. 77 K'de  $N_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon verilerinden aktif karbon ve modifiye zeolitlerin yüzey alanları, gözenek hacimleri, boyutları ve dağılımları gibi özellikleri belirlenmiştir. 273 K'de yapılan  $CO_2$  ve  $CH_4$  deneysel adsorpsiyon verilerinden ise aktif karbonların ve modifiye zeolitlerin adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdeleri hesaplanmıştır. Civa porozimetre deneyleri ile bazı aktif karbonların ve tüm modifiye zeolitlerin toplam gözeneklilik ve yüzey alanları belirlenmiştir.

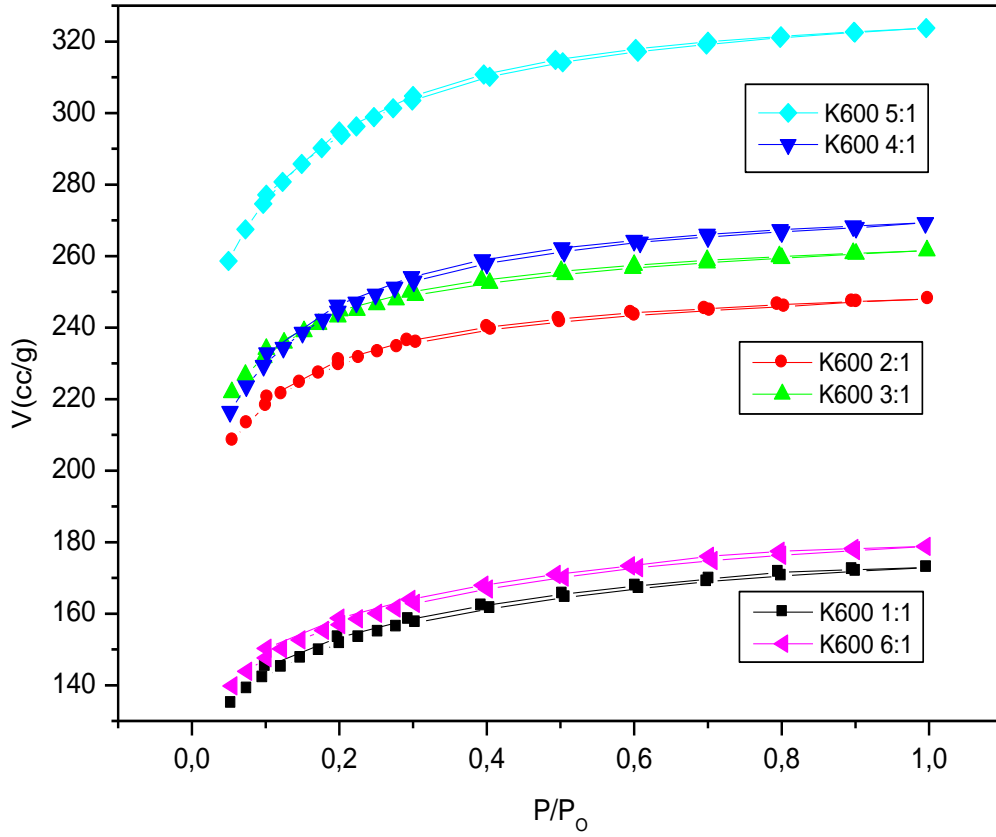
#### 6.1 AKTİF KARBONLARIN VE MODİFİYE ZEOLİTLERİN $N_2$ ADSORPSİYON SONUÇLARI

Bu bölümde impregnasyon metodu ile elde edilen aktif karbonların ve modifiye edilen doğal zeolitlerin 77.4 K'de  $N_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon davranışları incelenmiştir. Bu amaçla bağlı basınca ( $P/P_0$ ) karşı hacim ( $V$ ) değişimi çizilerek, adsorpsiyon izoterm modelleriyle uyumları, model parametreleri, gözenek hacim, boyutları ve dağılımları belirlenmiştir.

##### 6.1.1 Aktif Karbonların 77 K'de $N_2$ Adsorpsiyon-Desorpsiyon Sonuçları

Kilimli kömürünün 800°C'de karbonizasyonu sonucu elde edilen karbonize kömürün, KOH ile farklı oranlarda (KOH:Kömür; 1:1-6:1) impregnasyonu ve 600°C'de  $N_2$  gazı altında (150 ml/dak) aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların yüzey alanları, gözenek hacim ve boyutları 77 K'de  $N_2$  adsorpsiyonuyla belirlenmiştir. Şekil 6.1'de bu numunelerin  $N_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmiştir. KOH ile üretilen aktif karbonlar K, NaOH ile üretilen Na,  $ZnCl_2$  ile üretilen ise Zn ile gösterilmiştir. Örneğin; KOH ile karbonize kömürün 1:1 oranında 600°C'de  $N_2$  ortamında aktivasyonu ile üretilen aktif karbon kısaca K600 1:1 olarak, NaOH ile üretilen Na600 1:1,  $ZnCl_2$  ile üretilen ise Zn600 1:1 olarak simgelenmiştir.





Şekil 6.1 Kilimli kömüründen 600°C’de farklı impregnasyon oranlarında (KOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların 77 K’de N<sub>2</sub> gazı ile adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.

Şekil 6.1’deki adsorpsiyon izotermelerinin hepsi Tip I izotermine uymaktadır. 600°C’de elde edilen aktif karbonlar mikro gözenekli yapılarıdaki adsorpsiyon izotermelerine bire bir benzerlik göstermiştir. Desorpsiyonun adsorpsiyon izotermiyle çakışması, adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Şekil 6.1’deki adsorpsiyon izotermine denklem (3.14) uygulanarak BET ve denklem (3.11) uygulanarak ise Langmuir yüzey alanları ve parametreleri hesaplanmıştır. Denklemlerden hesaplanan sonuçlar Çizelge 6.1’de verilmiştir. Çizelgedeki  $W_m$  değerleri gram başına adsorplanan gaz miktarını vermektedir.  $R^2$  değerleri deneysel verilerin model denklemlerine uygunluğu gösteren korelasyon katsayısı karesidir. Çizelgede  $R^2$  değerlerinin 1.0’e yakın olması sonuçların modellere uygun olduğunu göstermektedir. Çizelge 6.1’deki sonuçlardan, 600°C’de elde edilen aktif karbonların en yüksek yüzey alanı K600 5:1’de elde edilen numunede bulunmuştur. Bu numunenin BET yüzey alanı 1089 m<sup>2</sup>/g, Langmuir yüzey alanı ise 1373 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır. İmpregnasyon oranı 6:1’e çıktığında ise BET ve Langmuir yüzey alanı sırasıyla, 581 m<sup>2</sup>/g ve 737 m<sup>2</sup>/g’a düşmüştür.

Çizelge 6.1 Kilimli kömüründen 600°C’de farklı impregnasyon oranlarında (KOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların BET ve Langmuir izoterm sabitleri.

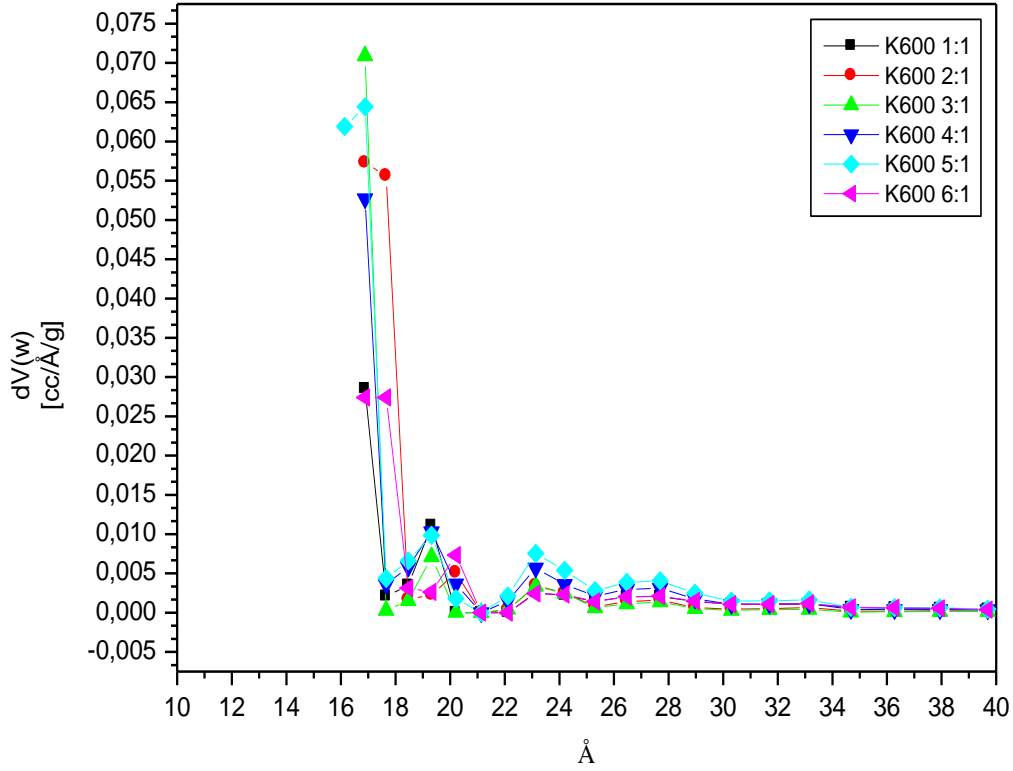
<b>K600</b>		<b>1:1</b>	<b>2:1</b>	<b>3:1</b>	<b>4:1</b>	<b>5:1</b>	<b>6:1</b>
<b>BET</b>	<b>C</b>	1677	1657	2325	650	1148	2390
	<b>W<sub>m</sub> (g/g)</b>	0.16	0.25	0.26	0.26	0.31	0.17
	<b>Alan (m<sup>2</sup>/g)</b>	562	865	920	919	1089	581
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
<b>Langmuir</b>	<b>C</b>	68.7	88	91.3	73.1	71.5	69.5
	<b>W<sub>m</sub> (g/g)</b>	0.21	0.31	0.32	0.33	0.40	0.21
	<b>Alan (m<sup>2</sup>/g)</b>	713	1060	1116	1145	1373	737
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99

77 K’de N<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermelerinden yararlanılarak K600 1:1-6:1 numunelerinin toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek boyutları, ayrıca mikro gözenek hacmi ve boyutları ise aynı izoterm verilerine DR, t-plot, NLDFT modelleri uygulanarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.2’de verilmiştir. Mikro gözenek hacmi en yüksek K600 5:1 numunesinde görülmüştür. Bu numunenin DR, t-plot ve NLDFT metoduna göre hesaplanan mikro gözenek hacimleri sırasıyla, 0.47, 0.42 ve 0.45 cc/g’dir. P/P<sub>0</sub>’ın 0.99 olduğundaki hacim değerinden hesaplanan toplam gözenek hacmi ise 0.50 cc/g olarak bulunmuştur. DR, NLDFT ve ortalama gözenek boyutları sırasıyla, 20.52, 16.88 ve 18.44 Å olarak bulunmuştur. Aynı aktif karbon en yüksek BET ve Langmuir yüzey alanlarına sahip numuneler olarak bulunmuştur. Gözenek boyutları tüm numuneler için yaklaşık aynı boyuttadır ve IUPAC’in sınıflandırmasına göre mikro gözenek boyutu sınırları içerisindedir.

Çizelge 6.2 Kilimli kömüründen 600°C’de farklı impregnasyon oranlarında (KOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların gözenek hacim ve boyutları.

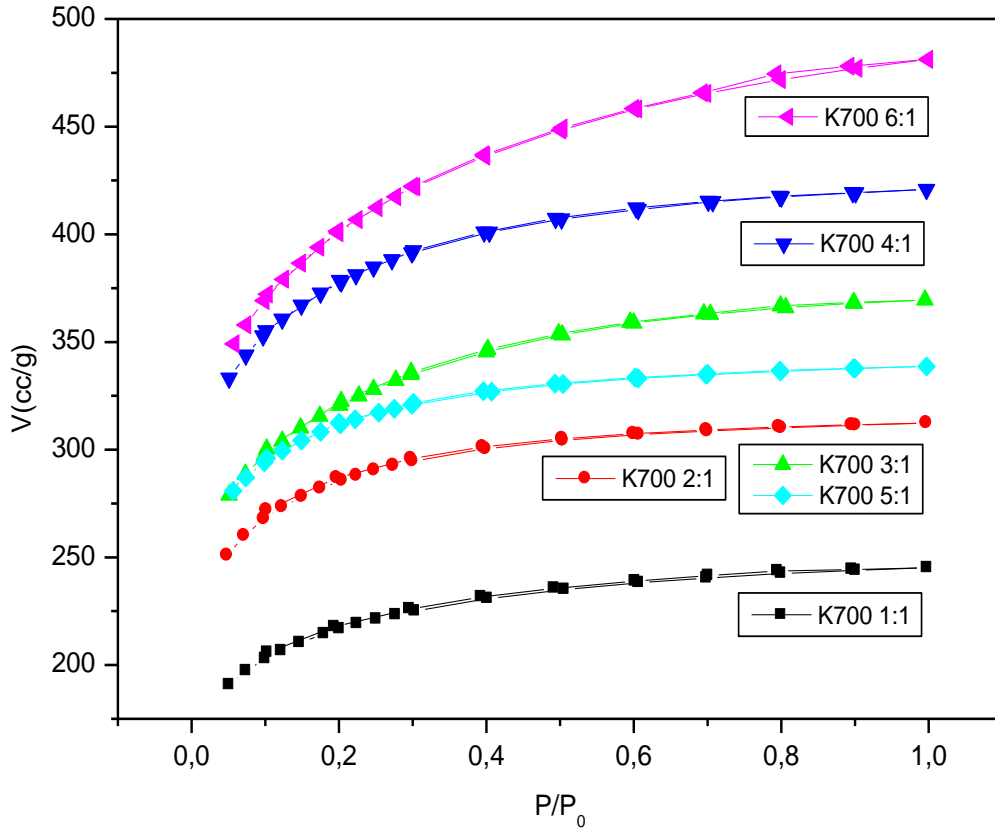
MODELLER VE NUMUNELER	GÖZENEK HACMİ (cc/g)				GÖZENEK BOYUTU (Å)		
	DR Mikro	t-plot Mikro	NLDFT Kümülatif	Toplam (P/P <sub>0</sub> =0.99)	DR	NLDFT	Ortalama
<b>K600 1:1</b>	0.24	0.20	0.24	0.27	20.51	16.88	19.08
<b>K600 2:1</b>	0.37	0.33	0.34	0.39	19.36	16.88	17.78
<b>K600 3:1</b>	0.39	0.35	0.36	0.41	18.68	16.88	17.63
<b>K600 4:1</b>	0.39	0.35	0.37	0.42	20.20	16.88	18.18
<b>K600 5:1</b>	0.47	0.42	0.45	0.50	20.52	16.88	18.44
<b>K600 6:1</b>	0.25	0.22	0.25	0.28	20.73	17.66	19.10

Şekil 6.2’de KOH ile farklı oranlarda impregnasyon yapılarak 600°C’de aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların NLDFT modeli uygulanarak gözenek dağılımları verilmiştir. Şekil 6.2’deki dağılımlara göre yaklaşık olarak numunelerin hepsinin 18-20 Å’da en yüksek gözenek hacmine sahip olduğu görülmüştür. 20 Å’dan sonra aktif karbonların gözenek dağılım grafikleri üst üste çakışmıştır. Bu da numunelerin sadece mikro gözenek yapısına sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.2 Kilimli kömüründen 600°C’de farklı impregnasyon oranlarında (KOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların NLDFT modeline göre gözenek dağılımları.

Karbonize edilmiş kömür ile KOH’in farklı oranlarda impregnasyonu (1:1-6:1) ve 700°C’de N<sub>2</sub> ile aktivasyonu sonucunda elde edilen aktif karbonların N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 6.3’de verilmiştir. Şekil 6.3’deki adsorpsiyon izotermi hepsi IUPAC’ın sınıflandırmasındaki Tip I izotermine uymaktadır. 700°C’de elde edilen aktif karbonlar mikro gözenekli yapıdaki adsorpsiyon izotermine bire bir benzerlik göstermiştir. Desorpsiyonun adsorpsiyon izotermiyle çakışması, adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Şekil 6.3’deki adsorpsiyon izotermine bakıldığında K700 5:1 numunesi hariç impregnasyon oranı arttıkça adsorplanan hacim artmıştır.



Şekil 6.3 Kilimli kömüründen 700°C’de farklı impregnasyon oranlarında (KOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların 77 K’de N<sub>2</sub> gazı ile adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.

Şekil 6.3’deki adsorpsiyon izoterminden hesaplanan BET, Langmuir yüzey alanı ve parametreleri Çizelge 6.3’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 700°C’de elde edilen aktif karbonların K700 4:1 ve K700 6:1 oranlarının yüzey alanları birbirine yakın ve en yüksek bu numunelerde bulunmuştur. 600°C’de üretilen aktif karbonlar ile karşılaştırıldığında BET ve Langmuir yüzey alanlarının arttığı görülmüştür. 700°C’deki K700 6:1 numunesinin BET yüzey alanı 1447 m<sup>2</sup>/g, Langmuir yüzey alanı ise 1848 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 6.3 Kilimli kömüründen 700°C’de farklı impregnasyon oranlarında (KOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların BET ve Langmuir izoterm sabitleri.

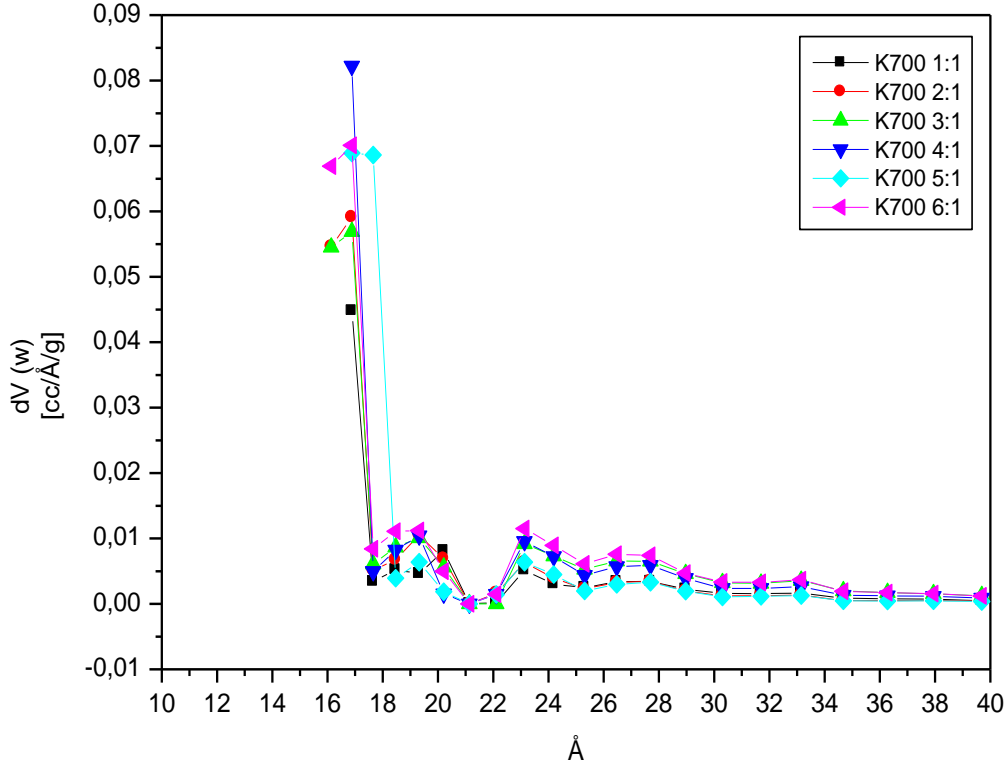
<b>K700</b>		<b>1:1</b>	<b>2:1</b>	<b>3:1</b>	<b>4:1</b>	<b>5:1</b>	<b>6:1</b>
<b>BET</b>	<b>C</b>	1204	1073	849	1359	1186	721
	<b>W<sub>m</sub></b> <b>(g/g)</b>	0.23	0.31	0.34	0.40	0.34	0.41
	<b>Alan</b> <b>(m<sup>2</sup>/g)</b>	801	1061	1179	1397	1170	1441
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
<b>Langmuir</b>	<b>C</b>	66.43	74.35	58.37	68.98	79.47	61.75
	<b>W<sub>m</sub></b> <b>(g/g)</b>	0.29	0.38	0.44	0.51	0.42	0.53
	<b>Alan</b> <b>(m<sup>2</sup>/g)</b>	1021	1332	1527	1773	1448	1848
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99

Şekil 6.3’deki adsorpsiyon izotermi DR, t-plot, NLDFT modellerine uygulanarak hesaplanan mikro gözenek, toplam gözenek hacmi ve boyutları Çizelge 6.4’de verilmiştir. Mikro gözenek hacmi en yüksek K700 6:1 numunesidir. Bu numunenin DR, t-plot ve NLDFT metoduna göre hesaplanan mikro gözenek hacimleri sırasıyla, 0.62, 0.53 ve 0.62 cc/g’dir. P/P<sub>0</sub>’ın 0.99 olduğundaki hacim değerinden hesaplanan toplam gözenek hacmi ise 0.69 cc/g olarak hesaplanmıştır. DR, NLDFT ve ortalama gözenek boyutları sırasıyla, 21.28, 17.66 ve 19.11 Å olarak bulunmuştur. Gözenek boyutları tüm numuneler için yaklaşık aynı boyutta olup mikro gözenek boyutu sınırları içerisindedir.

Çizelge 6.4 Kilimli kömüründen 700°C’de farklı impregnasyon oranlarında (KOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların gözenek hacim ve boyutları.

MODELLER VE NUMUNELER	GÖZENEK HACMİ (cc/g)				GÖZENEK BOYUTU (Å)		
	DR Mikro	t-plot Mikro	NLDFT Kümülatif	Toplam (P/P <sub>0</sub> =0.99)	DR	NLDFT	Ortalama
<b>K700 1:1</b>	0.35	0.30	0.34	0.38	20.94	16.88	18.98
<b>K700 2:1</b>	0.46	0.40	0.43	0.49	20.67	16.88	18.27
<b>K700 3:1</b>	0.51	0.43	0.51	0.57	21.29	16.88	19.43
<b>K700 4:1</b>	0.53	0.60	0.58	0.65	20.44	16.88	18.68
<b>K700 5:1</b>	0.50	0.44	0.48	0.53	19.96	16.88	17.96
<b>K700 6:1</b>	0.62	0.53	0.62	0.69	21.28	17.66	19.11

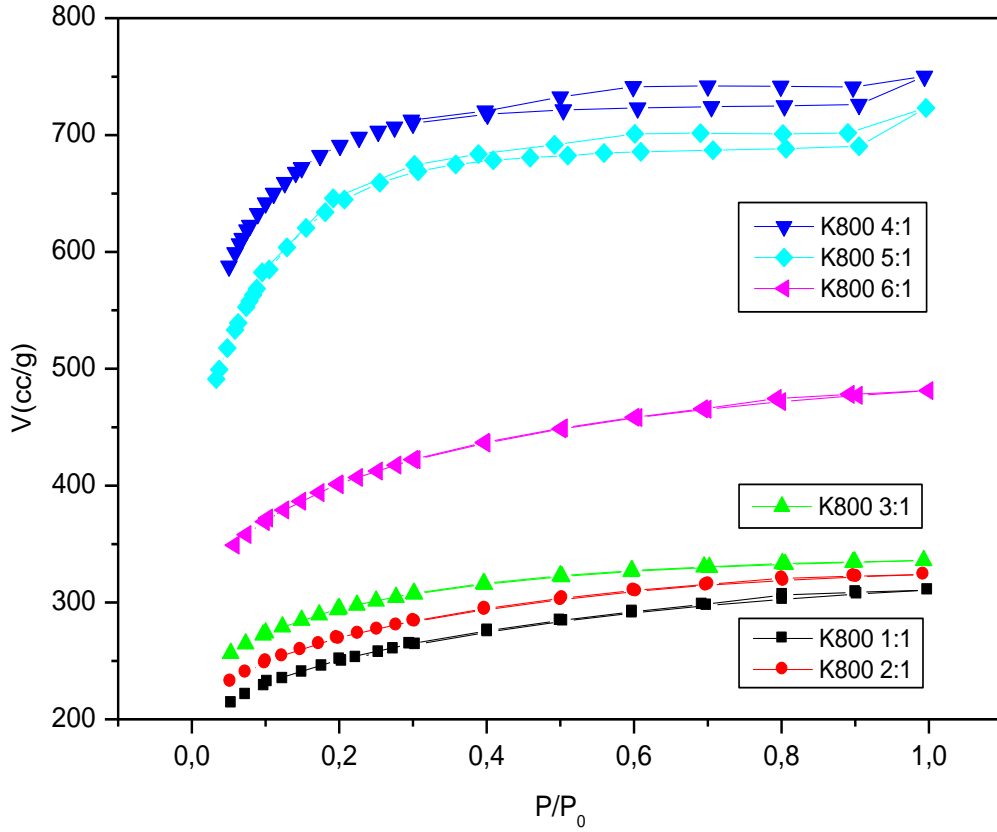
Şekil 6.4’de KOH ile farklı oranlarda impregnasyon yapılarak 700°C’de aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların NLDFT modeli uygulanarak gözenek dağılımları verilmiştir. Şekil 6.4’deki dağılımlara göre yaklaşık olarak numunelerin hepsi 600°C’de aktivasyonla üretilen aktif karbonlarda olduğu gibi 18-20 Å’da en yüksek gözenek hacmine sahip olduğu görülmüştür. 20 Å’dan sonra aktif karbonların gözenek dağılım grafikleri üst üste çakışmıştır ve gözenek hacmi yok denecek kadar azdır. Bu da numunelerin sadece mikro gözenek yapısına sahip olduğunu göstermektedir. 700°C’de KOH ile üretilen aktif karbonların da 18 Å’da en yüksek gözenek hacmi K700 4:1 numunesinde görülmüştür.



Şekil 6.4 Kilimli kömüründen 700°C’de farklı impregnasyon oranlarında (KOH: Kömr 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların NLDFT modeline göre gözenek dağılımları.

KOH’in farklı oranlarda karbonize kömür ile impregnasyonu (1:1-6:1) ve 800°C’de N<sub>2</sub> ile aktivasyonu sonucunda elde edilen aktif karbonların N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri Şekil 6.5’de verilmiştir. Şekil 6.5’deki adsorpsiyon izotermelerine bakıldığında impregnasyon oranı arttıkça adsorplanan hacmin düzenli olarak arttığı görülmektedir. Şekil 6.5’deki adsorpsiyon izotermelerinin hepsi Tip I izotermine uymaktadır. 800°C’de elde edilen aktif karbonlar mikro gözenekli yapıdaki adsorpsiyon izotermelerine bire bir benzerlik göstermiştir. KOH ile üretilen aktif karbonlar içinde impregnasyon oranları karşılaştırıldığında, en yüksek adsorpsiyon hacimleri ve yüzey alanları genellikle 800°C’de üretilen aktif karbonlarda gözlenmiştir. K800 4:1 ve K800 5:1 numunelerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon tam olarak örtüşmemiştir. Bunun nedeni olarak bu aktif karbonların gözenek kanallarında gazın yoğunlaşması ve bunun sonucunda adsorplanan N<sub>2</sub> gazının belirtilen basınçta desorpsiyonunu tam olarak gerçekleştiremediği düşünülmektedir.





Şekil 6.5 Kilimli kömüründen 800°C’de farklı impregnasyon oranlarında (KOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların 77 K’de N<sub>2</sub> gazı ile adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.

Şekil 6.5’den hesaplanan BET ve Langmuir yüzey alanları ve parametreleri Çizelge 6.5’de verilmiştir. BET ve Langmuir parametrelerindeki R<sup>2</sup> değerine bakıldığında deneysel verilerin modellerle uyumlu olduğu görülmektedir. Şekil 6.5’den hesaplanan en yüksek BET ve Langmuir yüzey alanı, karbonize kömürün KOH ile 4:1 oranında impregne edilen ve 800°C’de N<sub>2</sub> ile aktivasyonu sonucu üretilen aktif karbon olup (K800 4:1) sırasıyla, 2599 ve 3240 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 6.5 Kilimli kömüründen 800°C’de farklı impregnasyon oranlarında (KOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların BET ve Langmuir izoterm sabitleri.

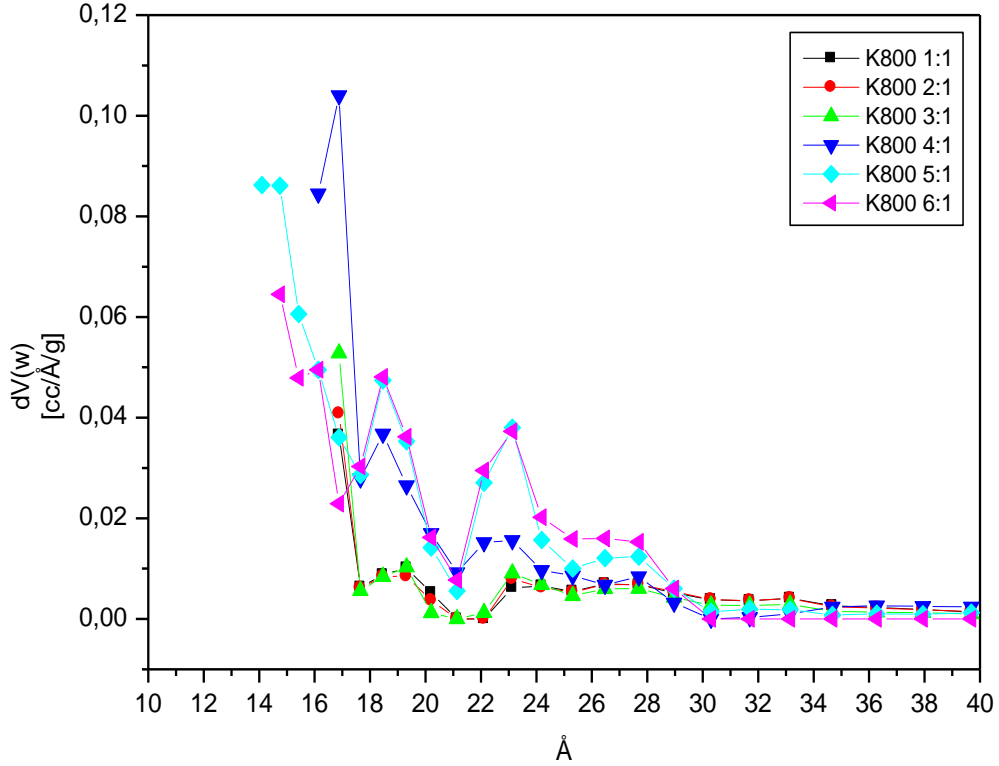
<b>K800</b>		<b>1:1</b>	<b>2:1</b>	<b>3:1</b>	<b>4:1</b>	<b>5:1</b>	<b>6:1</b>
<b>BET</b>	<b>C</b>	464	630	714	277	200	164
	<b>W<sub>m</sub> (g/g)</b>	0.26	0.28	0.31	0.75	0.68	0.62
	<b>Alan (m<sup>2</sup>/g)</b>	914	988	1084	2599	2368	2141
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
<b>Langmuir</b>	<b>C</b>	47.49	50.91	58.46	44.71	55.75	48.30
	<b>W<sub>m</sub> (g/g)</b>	0.35	0.37	0.40	0.92	0.86	0.79
	<b>Alan (m<sup>2</sup>/g)</b>	1212	1300	1400	3240	3049	2812
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99

Çizelge 6.6’da KOH’in impregnasyon metodu ile 800°C’de üretilen aktif karbonların DR, t-plot, NLDFT modellerinin uygulanmasıyla hesaplanan mikro gözenek, toplam gözenek hacmi ve gözenek boyutları verilmiştir. Tüm sıcaklıklarda KOH ile üretilen aktif karbonlar içinde en yüksek mikro gözenek hacmi K800 4:1 numunesindedir. Bu numunenin DR, t-plot ve NLDFT metoduna göre hesaplanan mikro gözenek hacimleri sırasıyla, 1.12, 0.94 ve 1.04 cc/g’dir.  $P/P_0$ ’ın 0.99 olduğundaki hacim değerinden hesaplanan toplam gözenek hacmi ise 1.16 cc/g olarak bulunmuştur. DR, NLDFT ve ortalama gözenek boyutları sırasıyla, 24.51, 16.88 ve 17.90 Å olarak bulunmuştur. Gözenek boyutları tüm numuneler için yaklaşık aynı boyutta olup mikro gözenek sınırları içerisindedir.

Çizelge 6.6 Kilimli kömüründen 800°C’de farklı impregnasyon oranlarında (KOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların gözenek hacim ve boyutları.

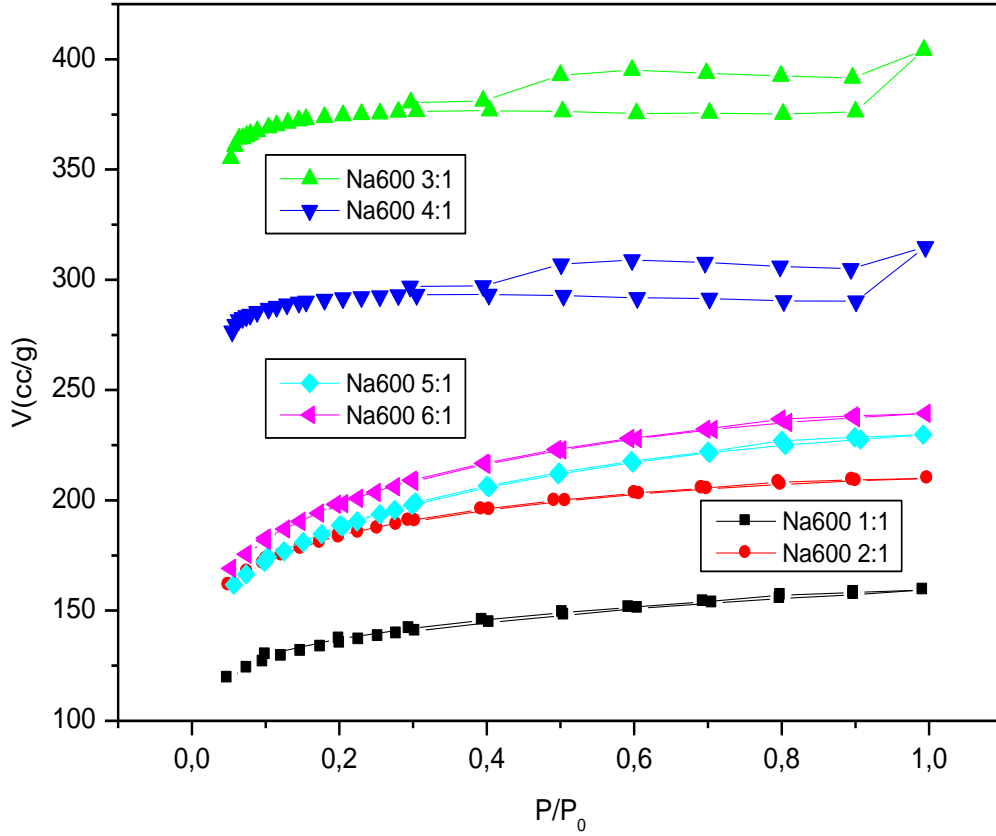
MODELLER VE NUMUNELER	GÖZENEK HACMİ (cc/g)				GÖZENEK BOYUTU (Å)		
	DR Mikro	t-plot Mikro	NLDFT Kümülatif	Toplam (P/P <sub>0</sub> =0.99)	DR	NLDFT	Ortalama
<b>K800 1:1</b>	0.40	0.32	0.43	0.48	22.92	16.88	21.07
<b>K800 2:1</b>	0.43	0.36	0.45	0.50	22.08	16.88	20.36
<b>K800 3:1</b>	0.47	0.40	0.47	0.52	21.53	16.88	19.22
<b>K800 4:1</b>	1.12	0.94	1.04	1.16	24.51	16.88	17.90
<b>K800 5:1</b>	0.96	0.78	0.99	1.12	22.55	14.10	18.90
<b>K800 6:1</b>	0.89	0.75	0.89	0.99	24.31	14.75	18.49

Şekil 6.6’da karbonize kömürün KOH ile farklı oranlarda impregnasyon yapılarak 800°C’de aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların NLDFT modeli uygulanarak gözenek dağılımları verilmiştir. Şekil 6.6’daki dağılımlara göre, 800°C’de üretilen aktif karbonlar 14-20 Å arasında en yüksek gözenek hacmine sahiptir. 25 Å’dan sonra aktif karbonların gözenek dağılım grafikleri üst üste çakışmıştır ve gözenek hacmi oldukça düşüktür. 800°C’de KOH ile üretilen aktif karbonların içinde 16.88 Å’da en yüksek gözenek hacmi K800 4:1 numunesinde görülmüştür. KOH ile 600 ve 700°C’de üretilen aktif karbonlarla karşılaştırıldığında gözenek dağılımlarının daha büyük gözenek boyutlarına kaydığı görülmektedir. Bunun nedeni olarak sıcaklık yükselmesi gözenek yapılarını bozarak genişletmesi gösterilebilir.



Şekil 6.6 Kilimli kömüründen 800°C’de farklı impregnasyon oranlarında (KOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların NLDFT modeline göre gözenek dağılımları.

Kilimli kömürünün 800°C’de karbonizasyonu sonucu elde edilen karbonize kömürün NaOH ile farklı oranlarda (NaOH:Kömür; 1:1-6:1) impregnasyonu ve 600°C’de N<sub>2</sub> gazı altında (150 ml/dak) aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların yüzey alanları, gözenek hacim ve boyutları 77 K’de N<sub>2</sub> adsorpsiyonuyla belirlenmiştir. Şekil 6.7’de bu numunelerin N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri verilmiştir. Şekil 6.7’deki adsorpsiyon izotermelerinin hepsi Tip I izotermine uymaktadır. 600°C’de elde edilen aktif karbonlar mikro gözenekli yapılarıdaki adsorpsiyon izotermelerine bire bir benzerlik göstermiştir. NaOH’in 600°C’de aktivasyonla üretilen Na600 3:1 ve Na600 4:1 aktif karbonların da histeris görülmüştür. 600°C’de N<sub>2</sub> adsorpsiyonunun Na600 1:1’den Na600 3:1 numunesine kadar arttığı, Na600 3:1’den sonra ise düşmeye başladığı görülmüştür.



Şekil 6.7 Kilimli kömüründen 600°C’de farklı impregnasyon oranlarında (NaOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların 77 K’de N<sub>2</sub> gazı ile adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.

Şekil 6.7’nin adsorpsiyon izoterminden hesaplanan BET ve Langmuir yüzey alanı ve parametreleri Çizelge 6.7’de verilmiştir. Çizelgedeki  $W_m$  değerleri gram başına adsorplanan gaz miktarını vermektedir. Çizelgedeki  $R^2$  değerlerinin 1.0’e yakın olması deneysel sonuçların modellere uygun olduğunu göstermektedir. Çizelge 6.7’deki sonuçlardan, 600°C’de elde edilen aktif karbonların da en yüksek yüzey alanı Na600 3:1 olduğu numunede bulunmuştur. Bu numunenin BET yüzey alanı 1517 m<sup>2</sup>/g, Langmuir yüzey alanı ise 1655 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 6.7 Kilimli kömüründen 600°C’de farklı impregnasyon oranlarında (NaOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların BET ve Langmuir izoterm sabitleri.

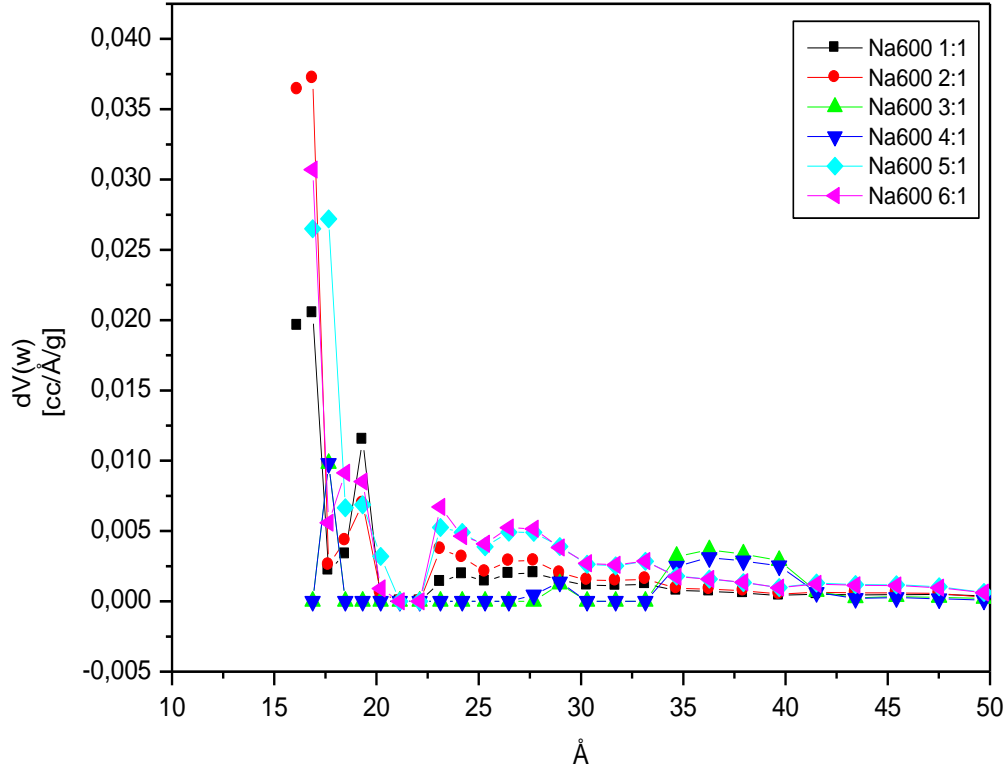
<b>Na600</b>		<b>1:1</b>	<b>2:1</b>	<b>3:1</b>	<b>4:1</b>	<b>5:1</b>	<b>6:1</b>
<b>BET</b>	<b>C</b>	1465	1227	551	620	439	418
	<b>W<sub>m</sub></b> <b>(g/g)</b>	0.14	0.20	0.44	0.34	0.20	0.21
	<b>Alan</b> <b>(m<sup>2</sup>/g)</b>	502	680	1517	1173	690	728
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
<b>Langmuir</b>	<b>C</b>	69.16	67.65	321	294	47.92	48.79
	<b>W<sub>m</sub></b> <b>(g/g)</b>	0.18	0.25	0.47	0.37	0.26	0.27
	<b>Alan</b> <b>(m<sup>2</sup>/g)</b>	636	863	1655	1291	911	958
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99

Çizelge 6.8’de NaOH’ın impregnasyon metodu ile 600°C’de üretilen aktif karbonların DR, t-plot, NLDFT modelleri uygulanarak hesaplanan mikro gözenek, toplam gözenek hacmi ve gözenek boyutları verilmiştir. 600°C’de NaOH ile üretilen aktif karbonlar içinde en yüksek mikro gözenek hacmi Na600 3:1 numunesinde bulunmuştur. Bu numunenin DR, t-plot ve NLDFT metoduna göre hesaplanan mikro gözenek hacimleri sırasıyla, 0.61, 0.57 ve 0.56 cc/g’dır. P/P<sub>0</sub>’ın 0.99 olduğundaki hacim değerinden hesaplanan toplam gözenek hacmi ise 0.63 cc/g olarak bulunmuştur. DR, NLDFT ve ortalama gözenek boyutları sırasıyla, 16.53, 17.66 ve 16.58 Å olarak bulunmuştur.

Çizelge 6.8 Kilimli kömüründen 600°C’de farklı impregnasyon oranlarında (NaOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların gözenek hacim ve boyutları.

MODELLER VE NUMUNELER	GÖZENEK HACMİ (cc/g)				GÖZENEK BOYUTU (Å)		
	DR Mikro	t-plot Mikro	NLDFT Kümülatif	Toplam (P/P <sub>0</sub> =0.99)	DR	NLDFT	Ortalama
<b>Na600 1:1</b>	0.22	0.19	0.22	0.25	20.01	16.88	19.70
<b>Na600 2:1</b>	0.29	0.25	0.29	0.33	20.39	16.88	19.16
<b>Na600 3:1</b>	0.61	0.57	0.56	0.63	16.53	17.66	16.58
<b>Na600 4:1</b>	0.48	0.45	0.44	0.49	16.86	17.66	16.65
<b>Na600 5:1</b>	0.30	0.25	0.32	0.36	23.38	17.66	20.68
<b>Na600 6:1</b>	0.32	0.26	0.33	0.37	23.24	16.88	20.41

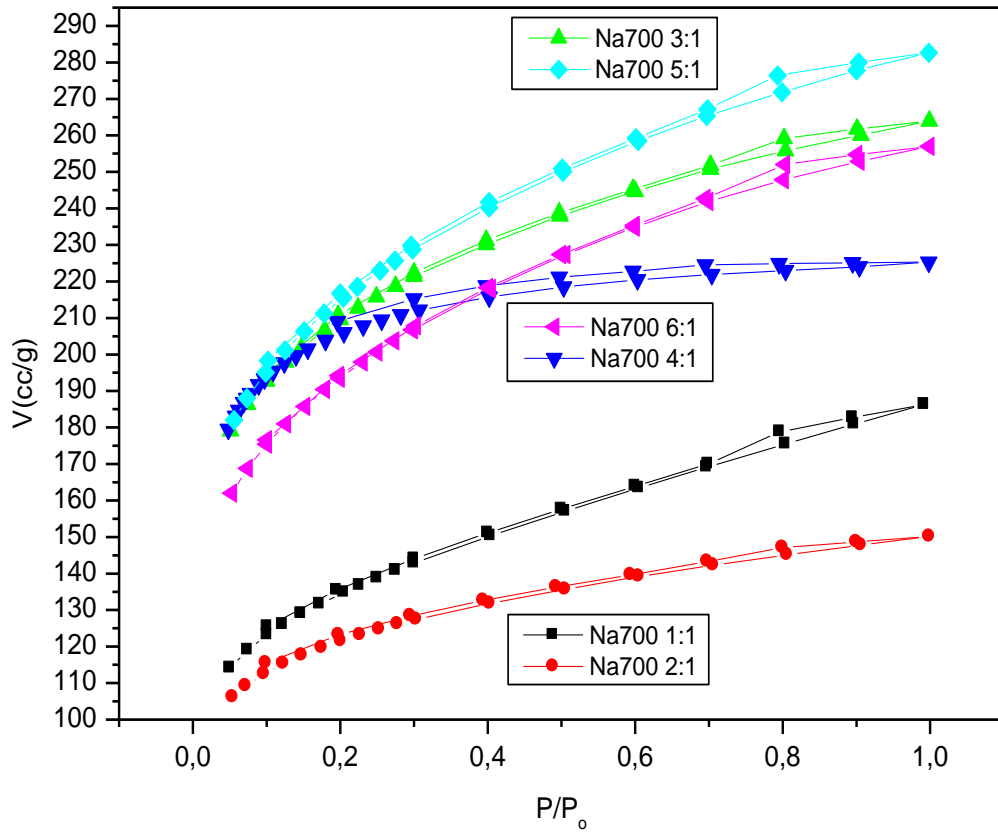
Şekil 6.8’de NaOH ile farklı oranlarda impregnasyon yapılarak 600°C’de aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların NLDFT modeli uygulanarak gözenek dağılımları verilmiştir. Şekil 6.8’deki dağılımlara göre yaklaşık olarak numunelerin hepsi 16-18 Å’da en yüksek gözenek hacmine sahiptir. 30 Å’dan sonra aktif karbonların gözenek dağılım grafikleri üst üste çakışmıştır. Bu da numunelerin diğerlerinde olduğu gibi mikro gözenek yapısına sahip olduğunu göstermektedir. NaOH ile 600°C’de üretilen aktif karbonlar KOH ile üretilenler ile karşılaştırıldığında, mezo gözenek boyutuna daha yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 6.8 Kilimli kömüründen 600°C’de farklı impregnasyon oranlarında (NaOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların NLDFT modeline göre gözenek dağılımları.

Karbonize edilmiş kömür ile NaOH’in farklı oranlarda impregnasyonu (1:1-6:1) ve 700°C’de N<sub>2</sub> ile aktivasyonu sonucunda elde edilen aktif karbonların N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 6.9’da verilmiştir. Şekil 6.9’daki adsorpsiyon izotermi hepsi Tip I izotermine uymaktadır. 700°C’de elde edilen aktif karbonlar mikro gözenekli yapıdaki adsorpsiyon izotermiyle benzerlik göstermiştir. Fakat P/P<sub>0</sub>’ın 0.7-1.0 aralığında adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi tam olarak örtüşmediği görülmektedir. Bu da aktif karbonun yüzeyinde azda olsa mezo gözenek yapılarının var olduğunu göstermektedir. Şekil 6.9’daki adsorpsiyon izotermine bakıldığında Na700 1:1 ve 2:1 numuneleri düşük, diğer numuneler ise bir birlerine yakın ve daha yüksek adsorpsiyon hacimlerine sahiptir.





Şekil 6.9 Kilimli kömüründen 700°C’de farklı impregnasyon oranlarında (NaOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların 77 K’de N<sub>2</sub> gazı ile adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.

Şekil 6.9’daki adsorpsiyon izoterminden yararlanılarak hesaplanan BET ve Langmuir yüzey alanı ve parametreleri Çizelge 6.9’da verilmiştir. Buradaki sonuçlara göre, 700°C’de elde edilen aktif karbonlarda yüzey alanları Na700 1:1 ve 2:1 numunelerinde düşük, diğerlerinin birbirine yakın ve en yüksek Na700 4:1’deki olduğu numunede bulunmuştur. 600°C’de üretilenler ile karşılaştırıldığında BET ve Langmuir yüzey alanlarının düştüğü görülmüştür. Na700 4:1 numunesinin BET yüzey alanı 787 m<sup>2</sup>/g, Langmuir yüzey alanı ise 960 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir.

Çizelge 6.9 Kilimli kömüründen 700°C’de farklı impregnasyon oranlarında (NaOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların BET ve Langmuir izoterm sabitleri.

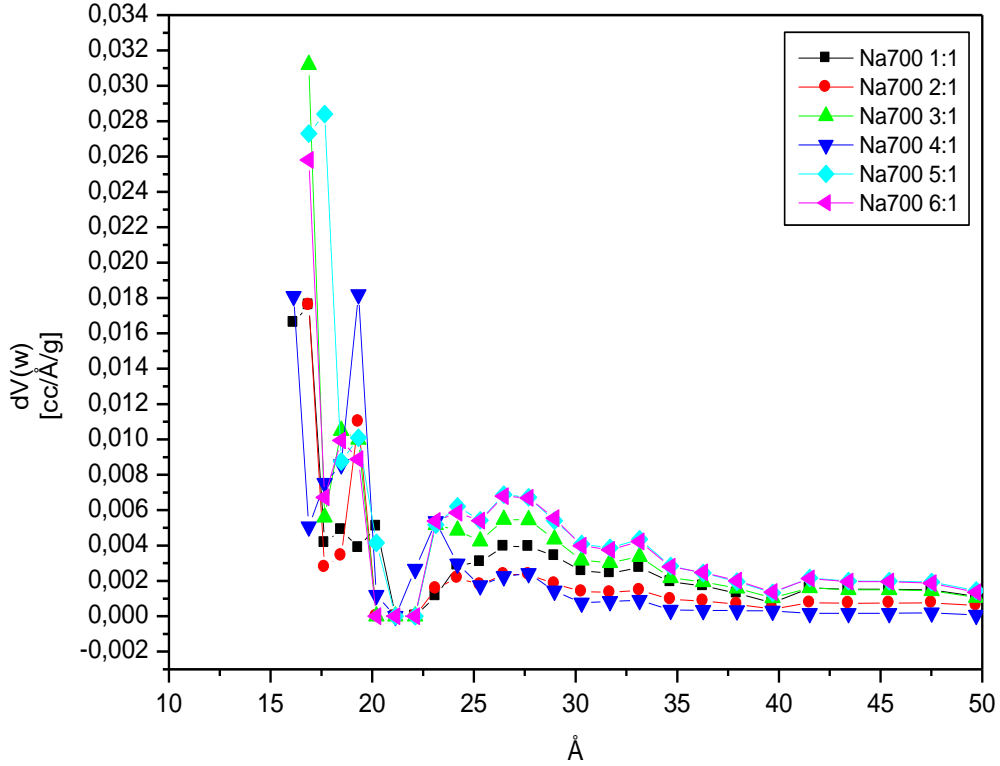
Na700		1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
<b>BET</b>	<b>C</b>	443	731	470	345	340	308
	<b>W<sub>m</sub> (g/g)</b>	0.14	0.13	0.22	0.23	0.23	0.203
	<b>Alan (m<sup>2</sup>/g)</b>	492	448	770	787	786	707
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
<b>Langmuir</b>	<b>C</b>	45.45	56.58	48.71	50.60	41.51	40.12
	<b>W<sub>m</sub> (g/g)</b>	0.19	0.17	0.29	0.28	0.31	0.28
	<b>Alan (m<sup>2</sup>/g)</b>	658	581	1017	960	1061	960
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99

Şekil 6.9’deki izoterm verileri DR, t-plot, NLDFT modellerine uygulanarak hesaplanan mikro gözenek, toplam gözenek hacmi ve gözenek boyutları Çizelge 6.10’da verilmiştir. Mikro gözenek hacmi en yüksek Na700 5:1 numunesidir. Bu numunenin DR, t-plot ve NLDFT metoduna göre hesaplanan mikro gözenek hacimleri sırasıyla, 0.34, 0.26 ve 0.40 cc/g’dir. P/P<sub>0</sub>’ın 0.99 olduğundaki hacim değerinden hesaplanan toplam gözenek hacmi ise 0.44 cc/g olarak hesaplanmıştır. DR, NLDFT ve ortalama gözenek boyutları sırasıyla, 24.12, 17.66 ve 22.31 Å olarak bulunmuştur. Gözenek boyutları tüm numuneler için yaklaşık aynı boyutta olup büyük oranda mikro gözenekler içermektedir.

Çizelge 6.10 Kilimli kömüründen 700°C’de farklı impregnasyon oranlarında (NaOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların gözenek hacim ve boyutları.

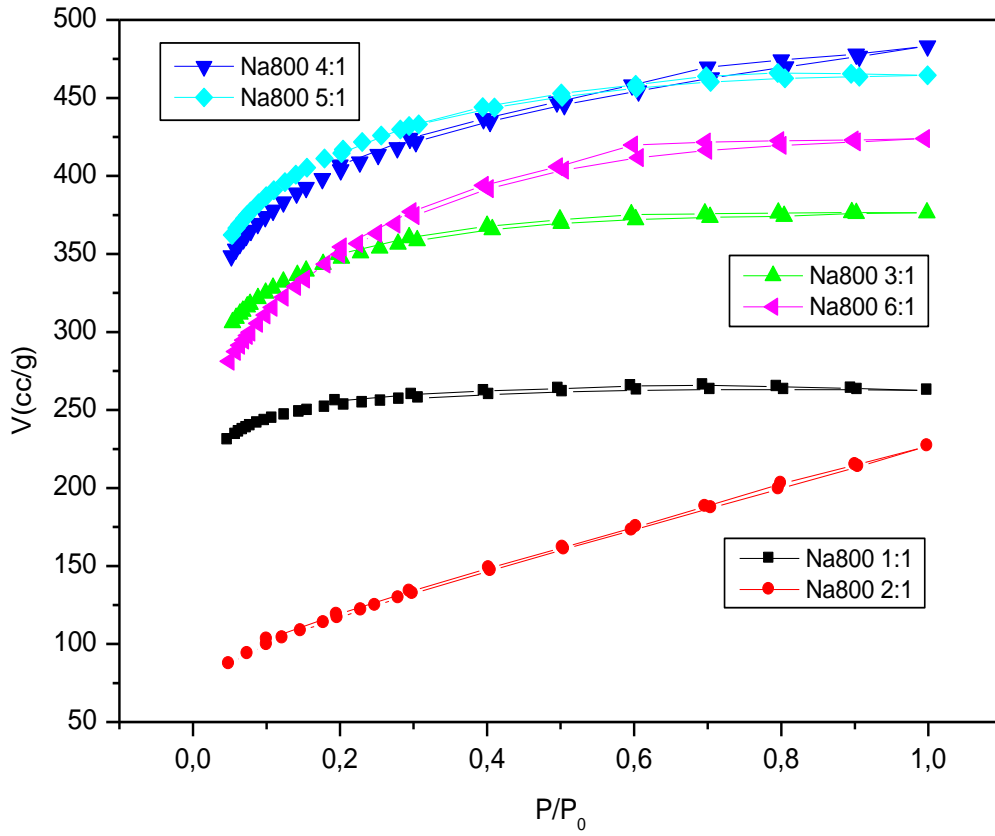
MODELLER VE NUMUNELER	GÖZENEK HACMİ (cc/g)				GÖZENEK BOYUTU (Å)		
	DR Mikro	t-plot Mikro	NLDFT Kümülatif	Toplam (P/P <sub>0</sub> =0.99)	DR	NLDFT	Ortalama
<b>Na700 1:1</b>	0.22	0.16	0.26	0.29	23.44	16.88	23.48
<b>Na700 2:1</b>	0.19	0.16	0.21	0.23	21.82	16.88	20.78
<b>Na700 3:1</b>	0.33	0.27	0.37	0.41	22.74	16.88	21.28
<b>Na700 4:1</b>	0.33	0.28	0.31	0.35	21.56	19.32	17.77
<b>Na700 5:1</b>	0.34	0.26	0.40	0.44	24.12	17.66	22.31
<b>Na700 6:1</b>	0.31	0.24	0.36	0.40	24.28	16.88	22.53

Şekil 6.10’da NaOH ile farklı oranlarda impregnasyon yapılarak 700°C’de aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların NLDFT modeli uygulanarak gözenek dağılımları verilmiştir. Şekil 6.10’deki dağılımlara göre yaklaşık olarak numunelerin hepsi 16-20 Å’da en yüksek gözenek hacmine sahiptir. Bu sonuçlara göre numunelerin yüksek oranda mikro gözenek yapısına sahip olduğunu göstermektedir. DR metodundan hesaplanan gözenek boyutlarına bakıldığında ise numunelerde çok az da olsa mezo yapıların bulunduğu söylenebilir.



Şekil 6.10 Kilimli kömüründen 700°C’de farklı impregnasyon oranlarında (NaOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların NLDFT modeline göre gözenek dağılımları.

NaOH ile karbonize kömürün farklı oranlarda (NaOH:Kömrür; 1:1-6:1) impregnasyonu ve 800°C’de N<sub>2</sub> gazı altında (150 ml/dak) aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların Şekil 6.11’de N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmiştir. Şekil 6.7’deki adsorpsiyon izotermi hepsinin diğerlerinde olduğu gibi Tip I izotermine uyduğu ve mikro gözenekli yapıdaki adsorpsiyon izotermine benzerlik gösterdiği görülmektedir. Na800 4:1 ve Na800 5:1 aktif karbonlarının N<sub>2</sub> adsorpsiyonu bir birine çok yakın ve en yüksek adsorpsiyon hacmine sahiptir. 800°C’de N<sub>2</sub> adsorpsiyonu Na800 1:1’den Na800 5:1 numunesine kadar artmış, Na800 6:1’de ise düştüğü görülmüştür.



Şekil 6.11 Kilimli kömüründen 800°C’de farklı impregnasyon oranlarında (NaOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların 77 K’de N<sub>2</sub> gazı ile adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.

Şekil 6.11’in adsorpsiyon izoterminden hesaplanan BET ve Langmuir yüzey alanı ve parametreleri Çizelge 6.11’de verilmiştir. Çizelge 6.11’deki sonuçlardan, 800°C’de elde edilen aktif karbonlarından en yüksek BET ve Langmuir yüzey alanının Na800 5:1 ve Na800 4:1 olan numunelerde bulunduğu ve sırasıyla 1546 ve 1511 m<sup>2</sup>/g; 1973 ve 1926 m<sup>2</sup>/g olduğu görülmüştür. Bütün sıcaklıklarda NaOH ile üretilen aktif karbonlardan en yüksek yüzey alanı Na800 5:1 numunesinde bulunmuştur. Fakat Na600 3:1 ve Na800 4:1 numunelerinin de Na800 5:1 numunesine çok yakın yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür.

Çizelge 6.11 Kilimli kömüründen 800°C’de farklı impregnasyon oranlarında (NaOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların BET ve Langmuir izoterm sabitleri.

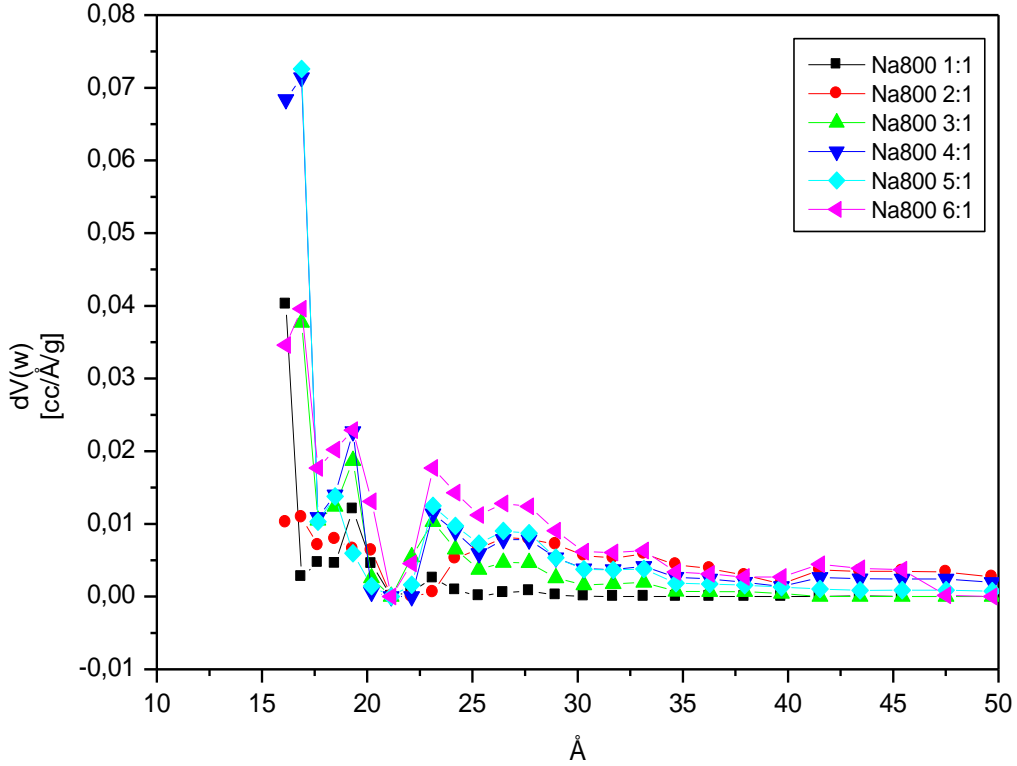
Na800		1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
<b>BET</b>	<b>C</b>	9206	108	844	365	499	198
	<b>W<sub>m</sub> (g/g)</b>	0.28	0.12	0.38	0.44	0.45	0.37
	<b>Alan (m<sup>2</sup>/g)</b>	962	423	1291	1511	1546	1276
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
<b>Langmuir</b>	<b>C</b>	129	20.73	70	56.78	60	37
	<b>W<sub>m</sub> (g/g)</b>	0.33	0.19	0.46	0.54	0.56	0.49
	<b>Alan (m<sup>2</sup>/g)</b>	1145	649	1626	1926	1973	1742
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99

Şekil 6.11’deki adsorpsiyon verileri DR, t-plot, NLDFT modellerine uygulanarak hesaplanan mikro gözenek, toplam gözenek hacmi ve gözenek boyutları Çizelge 6.12’de verilmiştir. Mikro gözenek hacmi DR metoduna göre en yüksek Na800 5:1 (0.66 cc/g) numunesi, t-plot ve NLDFT metoduna göre ise Na800 4:1 numunesidir ve hesaplanan mikro gözenek hacimleri sırasıyla, 0.65 ve 0.67 cc/g’dır. P/P<sub>0</sub>’ın 0.99 olduğundaki hacim değerinden hesaplanan en yüksek toplam gözenek hacmi yine Na800 4:1 numunesi olup 0.75 cc/g olarak bulunmuştur. NLDFT metoduna göre bütün numunelerin gözenek boyutu yaklaşık 16-17 Å arasında ve mikro gözenek yapısındadır. DR metoduna göre ise Na800 2:1 numunesinin mezo boyutta gözenekler içerdiği görülmüştür.

Çizelge 6.12 Kilimli kömüründen 800°C’de farklı impregnasyon oranlarında (NaOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların gözenek hacim ve boyutları.

MODELLER VE NUMUNELER	GÖZENEK HACMİ (cc/g)				GÖZENEK BOYUTU (Å)		
	DR Mikro	t-plot Mikro	NLDFT Kümülatif	Toplam (P/P <sub>0</sub> =0.99)	DR	NLDFT	Ortalama
<b>Na800 1:1</b>	0.41	0.37	0.37	0.41	18.40	16.14	16.93
<b>Na800 2:1</b>	0.19	0.09	0.32	0.35	29.35	16.88	33.28
<b>Na800 3:1</b>	0.56	0.48	0.53	0.58	21.56	16.88	18.09
<b>Na800 4:1</b>	0.55	0.65	0.67	0.75	22.43	16.88	19.83
<b>Na800 5:1</b>	0.66	0.56	0.65	0.72	21.78	16.88	18.61
<b>Na800 6:1</b>	0.55	0.42	0.59	0.66	25.19	16.88	20.61

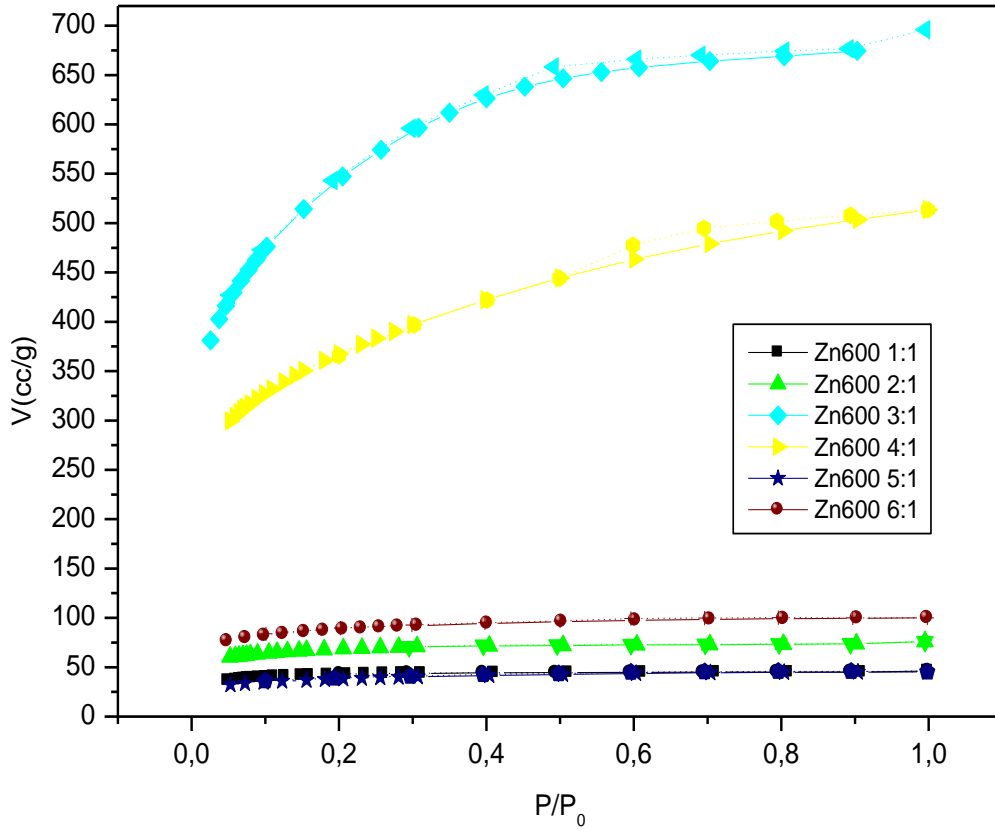
Şekil 6.12’de NaOH ile farklı oranlarda impregnasyon yapılarak 800°C’de aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların NLDFT modeli uygulanarak gözenek dağılımları verilmiştir. Şekil 6.12’deki dağılımlara göre yaklaşık olarak numunelerin hepsinin 16-18 Å’da en yüksek gözenek hacmine sahip olduğu görülmüştür. 16.88 Å’dan sonra numunelerin adsorpsiyon hacimleri yok denecek kadar azdır. Bu yüzden numunelerin yüksek oranda mikro gözenek yapısına sahip olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.12 Kilimli kömüründen 800°C’de farklı impregnasyon oranlarında (NaOH: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların NLDFT modeline göre gözenek dağılımları.

ZnCl<sub>2</sub> ile karbonize kömürün farklı oranlarda (ZnCl<sub>2</sub>:Kömür; 1:1-6:1) impregnasyonu ve 600°C’de N<sub>2</sub> gazı altında (150 ml/dak) aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların Şekil 6.13’de N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmiştir. Şekil 6.13’deki adsorpsiyon izotermilerinin de Tip I izotermine uyduğu ve mikro gözenekli yapılarıdaki adsorpsiyon izotermine benzerlik gösterdiği görülmektedir. 600°C’de elde edilen aktif karbonlarda en yüksek adsorpsiyon hacimlerine sahip numunelerin Zn600 3:1 ve 4:1 olduğu bulunmuştur. Diğer aktif karbonlar birbirine yakın izoterm vermişlerdir. Numunelerin Zn600 3:1 ve 4:1 numunelerine göre çok düşük çıkmasının sebebi olarak aktivasyon esnasında numunelerin hava ile temas ettiği ve aktif karbondaki bulunan safsızlıkların tamamıyla giderilememesi olarak düşünülmektedir. Zn600 3:1 ve 4:1 numunelerinde adsorpsiyon ile desorpsiyonu 0.6 ile 0.8 arasında tam olarak örtüşmemiştir. Buna göre, numuneler yaygın olarak mikro gözenek hacmine sahip olmasına rağmen çok az da olsa mezo gözeneklerin bulunduğu düşünülmektedir.





Şekil 6.13 Kilimli kömüründen 600°C'de farklı impregnasyon oranlarında (ZnCl<sub>2</sub>: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların 77 K'de N<sub>2</sub> gazı ile adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.

Şekil 6.13'in adsorpsiyon izoterm verilerinden yararlanılarak hesaplanan BET, Langmuir yüzey alanı ve parametreleri Çizelge 6.13'de verilmiştir. Çizelge 6.13'deki sonuçlardan, 600°C'de elde edilen aktif karbonlarından en yüksek BET ve Langmuir yüzey alanı Zn600 3:1 olan numunede bulunmuştur ve sırasıyla, 1941 ve 2903 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır. Zn600 3:1'in BET ve Langmuir izoterminden yararlanılarak hesaplanan W<sub>m</sub> değerleri ise sırasıyla, 0.559 ve 0.803 g/g olarak bulunmuştur. Zn600 4:1 numunesi Zn600 3:1 gibi diğerlerinden daha yüksek yüzey alanına sahiptir.

Çizelge 6.13 Kilimli kömüründen 600°C’de farklı impregnasyon oranlarında (ZnCl<sub>2</sub>: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların BET ve Langmuir izoterm sabitleri.

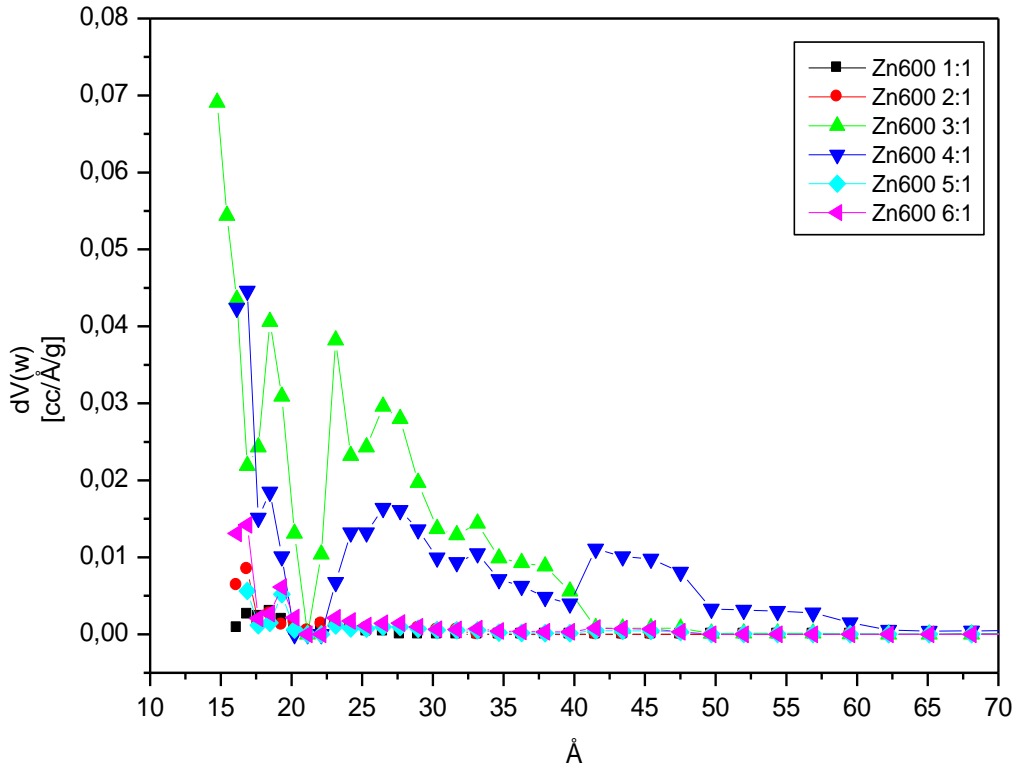
<b>Zn600</b>		<b>1:1</b>	<b>2:1</b>	<b>3:1</b>	<b>4:1</b>	<b>5:1</b>	<b>6:1</b>
<b>BET</b>	<b>C</b>	204	661	175	218	362	674
	<b>W<sub>m</sub> (g/g)</b>	0.05	0.07	0.56	0.38	0.04	0.09
	<b>Alan (m<sup>2</sup>/g)</b>	165	256	1941	1338	248	326
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
<b>Langmuir</b>	<b>C</b>	71	68	26	34	46	61
	<b>W<sub>m</sub> (g/g)</b>	0.06	0.09	0.80	0.52	0.05	0.12
	<b>Alan (m<sup>2</sup>/g)</b>	199	321	2903	1865	186	419
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99

Zn600 1:1-6:1 aktif karbonlarının Şekil 6.13’deki izotermilerin deneysel verilerinin DR, t-plot ve NLDFT modellerine uygulanarak hesaplanan mikro gözenek, toplam gözenek hacmi ve gözenek boyutları Çizelge 6.14’de verilmiştir. En yüksek gözenek hacimlerine sahip numune Zn600 3:1 olarak bulunmuştur. Bu numunenin DR, t-plot ve NLDFT modelleri kullanılarak hesaplanan mikro gözenek hacimleri sırasıyla, 0.828, 0.701 ve 0.966 cc/g’dır. P/P<sub>0</sub>’ın 0.99 olduğu hacim değerinden hesaplanan toplam gözenek hacmi ise 1.079 cc/g olarak hesaplanmıştır. DR, NLDFT ve ortalama gözenek boyutları ise sırasıyla, 25.74, 14.75 ve 22.25 Å olarak bulunmuştur. NLDFT metoduna göre mikro boyutta gözeneklere sahip olmasına rağmen, DR ve ortalama gözenek boyutlarına göre mikro-mezo sınırındadır.

Çizelge 6.14 Kilimli kömüründen 600°C’de farklı impregnasyon oranlarında (ZnCl<sub>2</sub>: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların gözenek hacim ve boyutları.

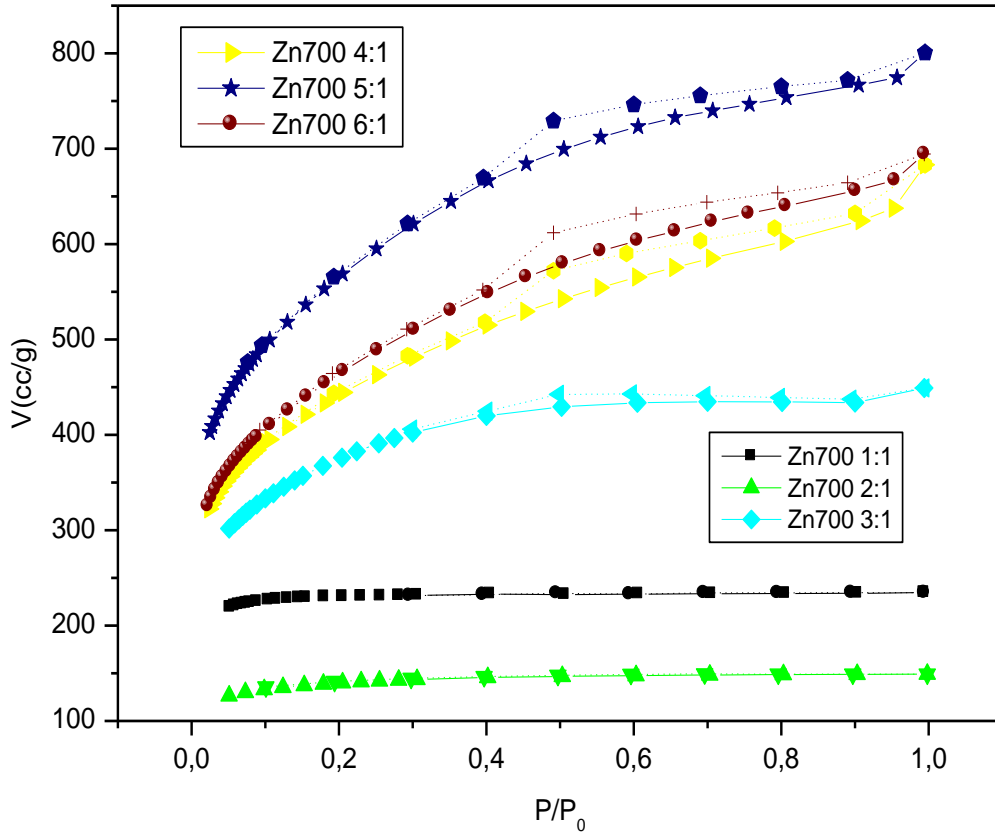
MODELLER VE NUMUNELER	GÖZENEK HACMİ (cc/g)				GÖZENEK BOYUTU (Å)		
	DR Mikro	t-plot Mikro	NLDFT Kümülatif	Toplam (P/P <sub>0</sub> =0.99)	DR	NLDFT	Ortalama
Zn600 1:1	0.07	0.06	0.06	0.07	23.48	18.47	17.40
Zn600 2:1	0.11	0.10	0.11	0.12	19.87	16.88	18.43
Zn600 3:1	0.83	0.70	0.97	1.08	25.74	14.75	22.25
Zn600 4:1	0.58	0.42	0.72	0.80	25.49	16.88	24.80
Zn600 5:1	0.06	0.05	0.06	0.07	23.59	16.88	19.96
Zn600 6:1	0.14	0.12	0.14	0.16	21.44	16.88	19.01

Şekil 6.14’de ZnCl<sub>2</sub> ile farklı oranlarda impregnasyon yapılarak 600°C’de aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların NLDFT modeli uygulanarak gözenek dağılımları verilmiştir. Şekil 6.14’deki dağılımlara göre genellikle numunelerin hepsinin 16-19 Å’da en yüksek gözenek hacmine sahip olduğu görülmüştür. Zn600 3:1 ve 4:1 numuneleri hariç bütün numunelerin 16.88 Å’dan sonra adsorpsiyon hacimleri yok denecek kadar azdır. Bu yüzden Zn600 3:1 ve 4:1’de mezo gözeneklerin bulunduğu ancak diğer bütün numunelerin sadece mikro gözenek yapısına sahip olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.14 Kilimli kömüründen 600°C’de farklı impregnasyon oranlarında (ZnCl<sub>2</sub>:Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların NLDFT modeline göre gözenek dağılımları.

ZnCl<sub>2</sub> ile karbonize kömürün farklı oranlarda (ZnCl<sub>2</sub>:Kömür; 1:1-6:1) impregnasyonu ve 700°C’de N<sub>2</sub> gazı altında (150 ml/dak) aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların Şekil 6.15’de N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmiştir. Şekil 6.15’deki adsorpsiyon izotermi de Tip I izotermine uymakta ve mikro gözenekli yapıdaki adsorpsiyon izotermine benzemektedir. 700°C’de elde edilen aktif karbonlarda en yüksek adsorpsiyon hacmine sahip numunenin Zn700 5:1 olduğu bulunmuştur. Zn700 4:1 ve 6:1 numuneleri de Zn700 5:1 numunesine yakın adsorpsiyon izotermine sahiptir. Şekil 6.15’deki Zn700 4:1, 5:1 ve 6:1 adsorpsiyon ile desorpsiyonlarının örtüşmediği ve bu nedenle numunelerde mezo gözeneklerin bulunduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.15 Kilimli kömüründen 700°C’de farklı impregnasyon oranlarında (ZnCl<sub>2</sub>: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların 77 K’de N<sub>2</sub> gazı ile adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.

Şekil 6.15’in adsorpsiyon izoterminden hesaplanan BET, Langmuir yüzey alanı ve parametreleri Çizelge 6.15’de verilmiştir. Çizelge 6.15’deki sonuçlardan, 700°C’de elde edilen aktif karbonlarından en yüksek BET ve Langmuir yüzey alanının Zn700 5:1 olan numunede bulunduğu görülmüş ve sırasıyla, 1970 ve 2700 m<sup>2</sup>/g olduğu bulunmuştur.

Çizelge 6.15 Kilimli kömüründen 700°C’de farklı impregnasyon oranlarında (ZnCl<sub>2</sub>: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların BET ve Langmuir izoterm sabitleri.

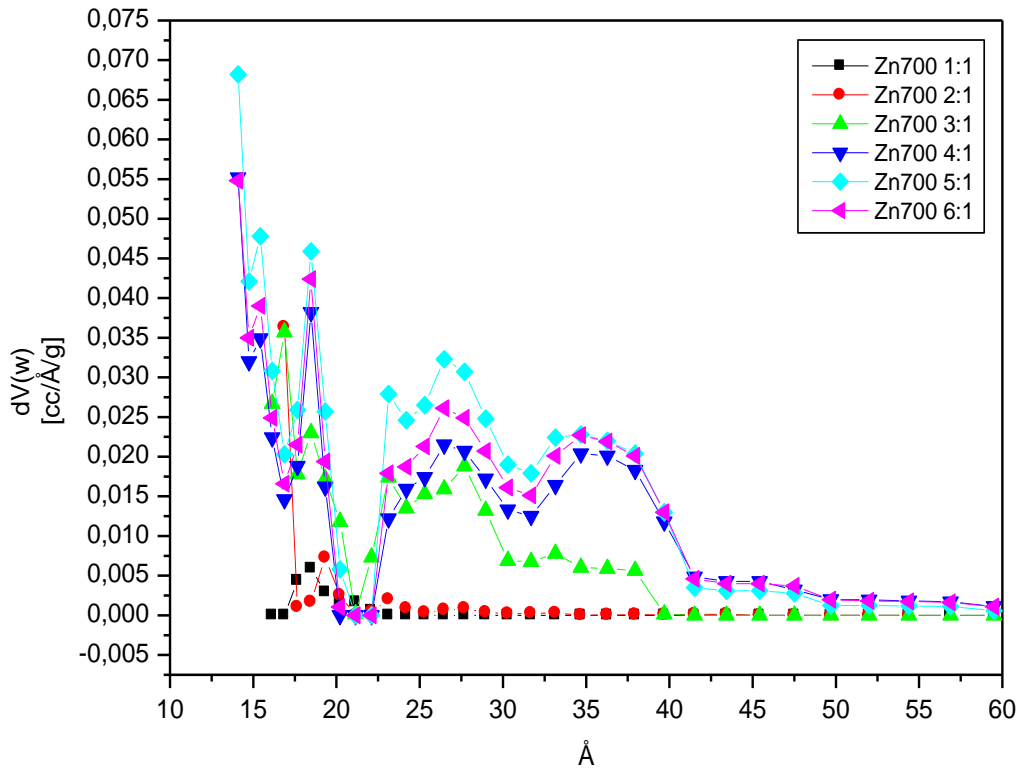
<b>Zn700</b>		<b>1:1</b>	<b>2:1</b>	<b>3:1</b>	<b>4:1</b>	<b>5:1</b>	<b>6:1</b>
<b>BET</b>	<b>C</b>	1694000	1262	191	266	250	259
	<b>W<sub>m</sub></b> (g/g)	0.26	0.15	0.39	0.45	0.57	0.46
	<b>Alan</b> (m <sup>2</sup> /g)	904	529	1367	1568	1970	1612
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
<b>Langmuir</b>	<b>C</b>	282	75	33	42	49	38
	<b>W<sub>m</sub></b> (g/g)	0.30	0.18	0.53	0.61	0.76	0.65
	<b>Alan</b> (m <sup>2</sup> /g)	1020	651	1899	2186	2700	2329
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99

Zn700 1:1-6:1 aktif karbonlarının Şekil 6.15’deki adsorpsiyon deneysel verileri DR, t-plot ve NLDFT modellerine uygulanarak hesaplanan mikro gözenek, toplam gözenek hacmi ve gözenek boyutları Çizelge 6.16’da verilmiştir. En yüksek gözenek hacimlerine sahip numunenin Zn700 5:1 olduğu bulunmuştur. Bu numunenin DR, t-plot ve NLDFT metoduna göre hesaplanan mikro gözenek hacimleri sırasıyla, 0.815, 0.610 ve 1.116 cc/g’dır. P/P<sub>0</sub>’ın 0.99 olduğundaki hacim değerinden hesaplanan toplam gözenek hacmi ise 1.241 cc/g olarak hesaplanmıştır. DR, NLDFT ve ortalama gözenek boyutları ise sırasıyla, 22.21, 14.10 ve 25.21 Å olarak bulunmuştur.

Çizelge 6.16 Kilimli kömüründen 700°C’de farklı impregnasyon oranlarında (ZnCl<sub>2</sub>: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların gözenek hacim ve boyutları.

MODELLER VE NUMUNELER	GÖZENEK HACMİ (cc/g)				GÖZENEK BOYUTU (Å)		
	DR Mikro	t-plot Mikro	NLDFT Kümülatif	Toplam (P/P <sub>0</sub> =0.99)	DR	NLDFT	Ortalama
Zn700 1:1	0.37	0.35	0.33	0.36	15.77	18.47	16.09
Zn700 2:1	0.22	0.21	0.21	0.23	19.05	16.88	17.47
Zn700 3:1	0.59	0.47	0.63	0.70	25.13	16.88	20.39
Zn700 4:1	0.64	0.47	0.94	1.06	21.24	14.10	27.03
Zn700 5:1	0.82	0.61	1.12	1.24	22.21	14.10	25.21
Zn700 6:1	0.67	0.48	0.97	1.08	22.01	14.10	26.72

Şekil 6.16’da ZnCl<sub>2</sub> ile farklı oranlarda impregnasyon yapılarak 700°C’de aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların NLDFT modeli uygulanarak gözenek dağılımları verilmiştir. Şekil 6.16’daki dağılımlara göre genellikle numunelerin hepsinin 14-19 Å’da en yüksek gözenek hacmine sahip olduğu görülmüştür. Şekil 6.16’da ZnCl<sub>2</sub> ile 700°C’de aktivasyonla üretilen aktif karbonların 600°C’ye göre gözenek hacimlerinin yüksek gözenek boyutlarına kaydığı görülmektedir. Buna göre ZnCl<sub>2</sub> ile aktivasyonda sıcaklık arttıkça gözenek boyutunun genişlediği ve mezo yapılara kaydığı söylenebilir.

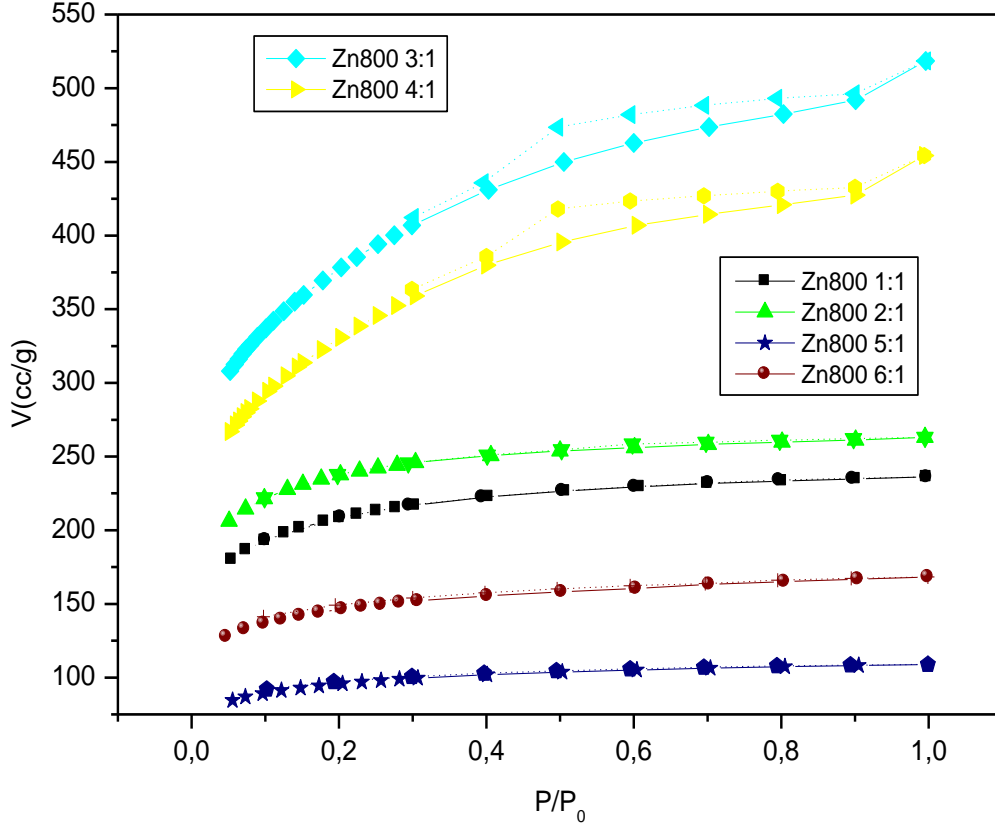


Şekil 6.16 Kilimli kömüründen 700°C’de farklı impregnasyon oranlarında (ZnCl<sub>2</sub>:Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların NLDFT modeline göre gözenek dağılımları.

ZnCl<sub>2</sub> ile karbonize kömürün farklı oranlarda (ZnCl<sub>2</sub>:Kömür; 1:1-6:1) impregnasyonu ve 800°C’de N<sub>2</sub> gazı altında (150 ml/dak) aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların Şekil 6.17’de N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmektedir. Şekil 6.17’deki adsorpsiyon izotermi tipinin hepsinin Tip I izotermine uyduğu ve mikro gözenekli yapıdaki adsorpsiyon izotermine benzerlik gösterdiği görülmektedir. 800°C’de elde edilen aktif karbonlarda en yüksek adsorpsiyon hacmine sahip numunenin Zn800 3:1 olduğu bulunmuştur. Şekil 6.17’deki Zn700 3:1 ve 4:1 adsorpsiyon ile desorpsiyonlarının örtüşmediği ve bu nedenle numunelerde mezo gözeneklerin bulunduğu sonucuna varılmıştır.

ZnCl<sub>2</sub> ile üretilen aktif karbonlara bakıldığında sıcaklığın 600’den 700°C’ye çıkmasıyla adsorpsiyonunun ve yüzey alanlarının arttığı, 800°C’ye çıktığında ise düştüğü görülmüştür. Bunun nedeni olarak sıcaklığın 800°C’ye yükseldiğinde sıcaklığın etkisiyle gözeneklerin bozulduğu düşünülmektedir. Bu sonuçlara göre; ZnCl<sub>2</sub> ile üretilen aktif karbonlarda en yüksek adsorpsiyon ve yüzey alanlarının 700°C sıcaklığında olduğu sonucuna varılmıştır.





Şekil 6.17 Kilimli kömüründen 800°C'de farklı impregnasyon oranlarında (ZnCl<sub>2</sub>: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların 77 K'de N<sub>2</sub> gazı ile adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.

Şekil 6.17'in adsorpsiyon izoterminden hesaplanan BET, Langmuir yüzey alanı ve parametreleri Çizelge 6.17'de verilmiştir. Çizelge 6.17'deki sonuçlardan, 800°C'de elde edilen aktif karbonlarından en yüksek BET ve Langmuir yüzey alanının Zn800 3:1 olan numunede bulunduğu ve sırasıyla, 1372 ve 1892 m<sup>2</sup>/g olduğu görülmüştür.

ZnCl<sub>2</sub> ile üretilen bütün aktif karbonların BET ve Langmuir yüzey alanlarına bakıldığında en yüksek değerler Zn700 5:1 numunesinde bulunmuştur.

Çizelge 6.17 Kilimli kömüründen 800°C’de farklı impregnasyon oranlarında (ZnCl<sub>2</sub>: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların BET ve Langmuir izoterm sabitleri.

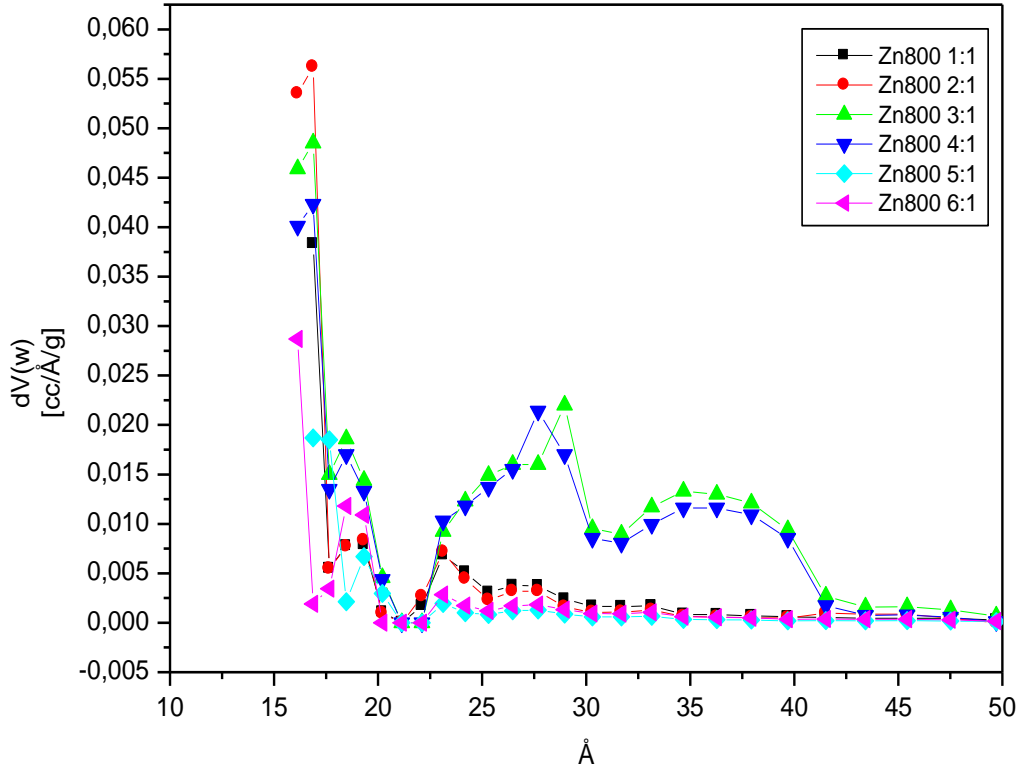
<b>Zn800</b>		<b>1:1</b>	<b>2:1</b>	<b>3:1</b>	<b>4:1</b>	<b>5:1</b>	<b>6:1</b>
<b>BET</b>	<b>C</b>	812	1476	224	209	865	885
	<b>W<sub>m</sub></b> (g/g)	0.22	0.25	0.39	0.34	0.10	0.16
	<b>Alan</b> (m <sup>2</sup> /g)	761	869	1372	1197	355	543
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
<b>Langmuir</b>	<b>C</b>	57	66	37	31	63	68
	<b>W<sub>m</sub></b> (g/g)	0.28	0.32	0.53	0.47	0.13	0.20
	<b>Alan</b> (m <sup>2</sup> /g)	992	1118	1892	1693	453	688
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99

Zn800 1:1-6:1 aktif karbonlarının Şekil 6.17’deki izoterm deneysel verileri DR, t-plot ve NLDFT modellerine uygulanarak hesaplanan mikro gözenek, toplam gözenek hacmi ve gözenek boyutları Çizelge 6.18’de verilmiştir. En yüksek gözenek hacimlerine sahip numune Zn800 3:1 olarak bulunmuştur. Bu numunenin DR, t-plot ve NLDFT metoduna göre hesaplanan mikro gözenek hacimleri sırasıyla, 0.434, 0.536 ve 0.718 cc/g’dir. P/P<sub>0</sub>’ın 0.99 olduğundaki hacim değerinden hesaplanan toplam gözenek hacmi ise 0.804 cc/g olarak hesaplanmıştır. DR, NLDFT ve ortalama gözenek boyutları ise sırasıyla, 24.27, 16.88 ve 23.43 Å olarak bulunmuştur.

Çizelge 6.18 Kilimli kömüründen 800°C’de farklı impregnasyon oranlarında (ZnCl<sub>2</sub>: Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların gözenek hacim ve boyutları.

MODELLER VE NUMUNELER	GÖZENEK HACMİ (cc/g)				GÖZENEK BOYUTU (Å)		
	DR Mikro	t-plot Mikro	NLDFT Kümülatif	Toplam (P/P <sub>0</sub> =0.99)	DR	NLDFT	Ortalama
Zn800 1:1	0.34	0.29	0.33	0.37	23.20	16.88	19.23
Zn800 2:1	0.38	0.33	0.36	0.41	22.53	16.88	18.78
Zn800 3:1	0.43	0.54	0.72	0.80	24.27	16.88	23.43
Zn800 4:1	0.51	0.38	0.63	0.71	24.52	16.88	23.55
Zn800 5:1	0.15	0.13	0.15	0.17	21.66	16.88	19.04
Zn800 6:1	0.23	0.20	0.23	0.26	20.82	16.14	19.23

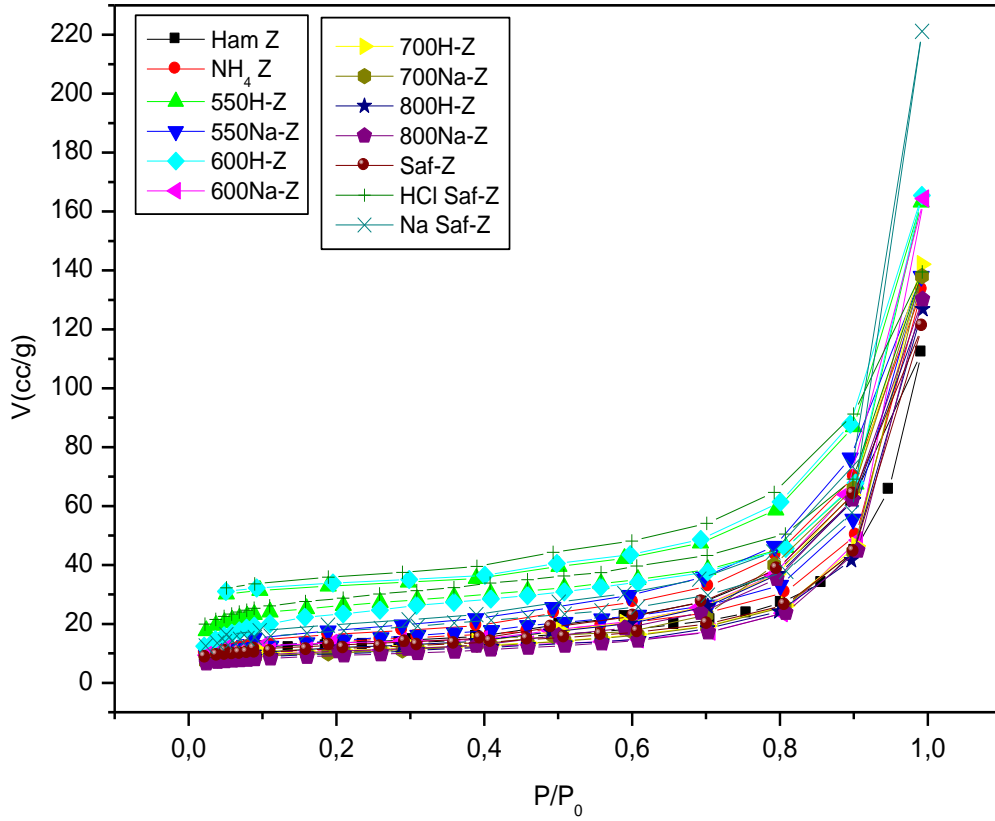
Şekil 6.18’de ZnCl<sub>2</sub> ile farklı oranlarda impregnasyon yapılarak 800°C’de aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların NLDFT modeli uygulanarak gözenek dağılımları verilmiştir. Şekil 6.18’deki dağılımlara göre genellikle numunelerin hepsinin 16-17 Å’da en yüksek gözenek hacmine sahip olduğu görülmüştür. Şekil 6.18’de Zn800 3:1 ve 4:1 numunelerinin gözenek hacimlerinin yüksek gözenek boyutlarına kaydığı görülmektedir. Buna göre ZnCl<sub>2</sub> ile aktivasyonda sıcaklık arttıkça gözenek boyutunun genişlediği ve mezo yapılara kaydığı söylenebilir.



Şekil 6.18 Kilimli kömüründen 800°C’de farklı impregnasyon oranlarında ( $ZnCl_2$ :Kömür 1:1-6:1) elde edilen aktif karbonların NLDFT modeline göre gözenek dağılımları.

### 6.1.2 Modifiye Zeolitlerin 77 K’de $N_2$ Adsorpsiyon-Desorpsiyon Sonuçları

Kütahya bölgesinden alınan doğal zeolite (Z) bölüm 5.2.2’de anlatılan deneysel yöntemler uygulanarak üretilen 12 çeşit modifiye ve ham zeolitinin 77 K’deki adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 6.19’da verilmiştir. Şekil 6.19’daki adsorpsiyon izotermi hepsi IUPAC’ın sınıflandırmasındaki Tip II izotermine uymaktadır. Ham ve modifiye edilmiş zeolitlerin hepsi genellikle mezo gözenekli yapıdaki adsorpsiyon izotermine benzerlik göstermiştir. Şekil 6.19’da 0.4 ile 0.95 bağıl basınç aralığında desorpsiyonun adsorpsiyon ile tam olarak örtüşmediği görülmektedir. Bunun nedeni olarak mezo yapıya  $N_2$  gazının yoğunlaştığı ve bu basınç aralığında gazın tam olarak desorbe olamadığı düşünülmektedir.



Şekil 6.19 Ham ve modifiye zeolitlerin 77 K'deki N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.

Ham ve modifiye zeolitlerinin Şekil 6.19'daki adsorpsiyon izotermelerinden yararlanılarak hesaplanan BET ve Langmuir parametreleri Çizelge 6.19'da verilmiştir. Çizelge 6.19'daki sonuçlara bakıldığında doğal zeolite modifikasyon işlemlerinin genellikle etkili olduğu, yüzey alanlarının ve gram başına adsorplanan gaz miktarının arttığı görülmektedir. Isıl işlemlerle üretilen modifiye zeolitlerde yüzey alanlarının 700°C'ye kadar arttığı ve bu sıcaklıktan sonra düştüğü görülmektedir. Zeolitin saflaştırılması ve ardından kimyasal işlemler ile elde edilen HCl Saf-Z ve Na Saf-Z numunelerinde de yüzey alanları artış göstermiştir. Isıl işlemle elde edilen modifiye zeolitin en yüksek BET ve Langmuir yüzey alanının 550H-Z olan numunede bulunduğu ve sırasıyla, 99 ve 132 m<sup>2</sup>/g olduğu görülmüştür. Saflaştırma ile modifiye edilen zeolitte ise en yüksek BET ve Langmuir yüzey alanlarının HCl Saf-Z numunesinde bulunduğu ve sırasıyla, 107 ve 147 m<sup>2</sup>/g'dir. HCl Saf-Z tüm modifiye zeolitler arasında en yüksek yüzey alanına sahip numune olarak bulunmuştur.

Çizelge 6.19 Ham ve Modifiye zeolitlerin 77 K'de N<sub>2</sub> BET ve Langmuir parametreleri.

NUMUNELER	BET				Langmuir			
	C	W <sub>m</sub> (g/g)	Alan (m <sup>2</sup> /g)	R <sup>2</sup>	C	W <sub>m</sub> (g/g)	Alan (m <sup>2</sup> /g)	R <sup>2</sup>
<b>Ham Z</b>	406	0.013	45	0.99	44	0.018	63	0.99
<b>NH<sub>4</sub> Z</b>	221	0.015	51	0.99	38	0.020	72	0.99
<b>550H-Z</b>	121	0.029	99	0.99	39	0.037	132	0.99
<b>550Na-Z</b>	150	0.015	51	0.99	26	0.022	78	0.99
<b>600H-Z</b>	65	0.025	87	0.99	23	0.036	129	0.99
<b>600Na-Z</b>	500	0.012	42	0.99	78	0.015	53	0.99
<b>700H-Z</b>	245	0.011	40	0.99	40	0.016	56	0.99
<b>700Na-Z</b>	156	0.011	38	0.99	32	0.015	53	0.99
<b>800H-Z</b>	179	0.010	36	0.99	33	0.015	52	0.99
<b>800Na-Z</b>	212	0.010	33	0.99	35	0.013	48	0.99
<b>Saf-Z</b>	276	0.012	42	0.99	39	0.017	59	0.99
<b>HCl Saf-Z</b>	151	0.031	107	0.99	38	0.041	147	0.99
<b>Na Saf-Z</b>	192	0.019	64	0.99	35	0.026	91	0.99

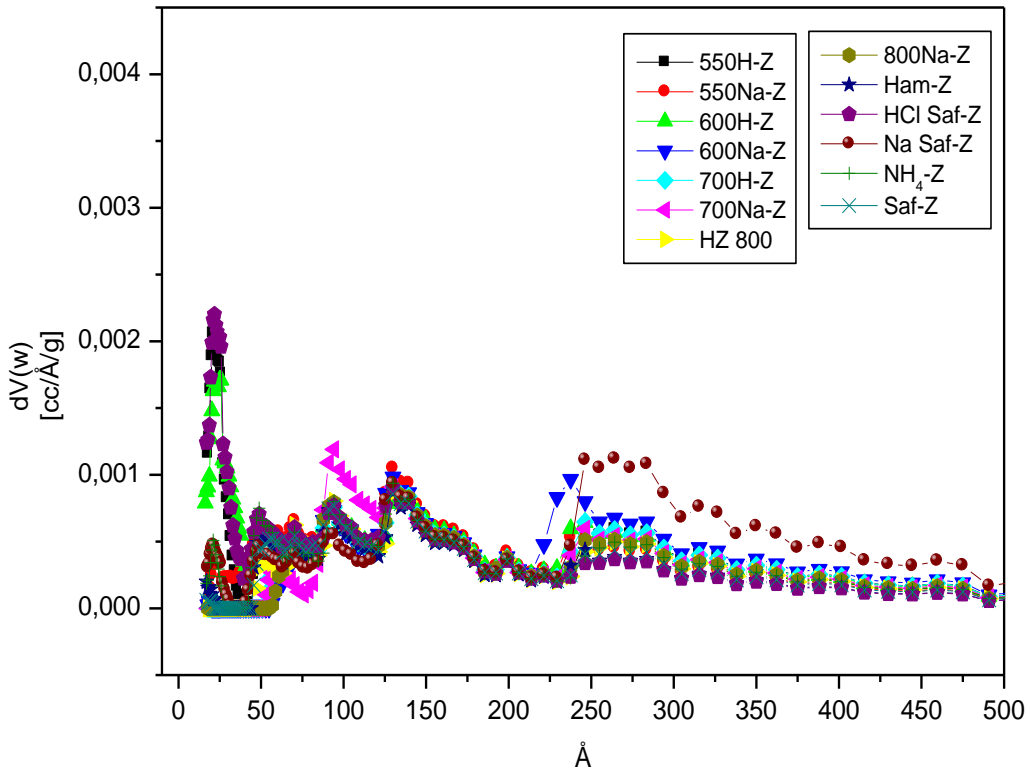
Ham, ısıl ve saflaştırma ile modifiye edilen zeolitlere NLDFIT modeli uygulanarak ve  $P/P_0$ 'ın 0.99 olduğu hacim değerinden hesaplanan gözenek hacmi ve gözenek boyutları Çizelge 6.20'de verilmiştir. En yüksek gözenek hacimlerine sahip numune Na Saf-Z olarak bulunmuştur. Bu numunenin NLDFIT ve toplam gözenek hacimleri sırayla, 0.282 ve 0.343 cc/g olarak hesaplanmıştır. NLDFIT ve ortalama gözenek boyutları ise 264 ve 214 Å'dur. Na Saf-Z numunesinin gözenek boyutları diğer numunelere göre yüksek ve çoğunlukla makro yapılar içerdiği düşünülmektedir. 550H-Z, 600H-Z ve HCl Saf-Z numunelerinin gözenek boyutlarına bakıldığında, yapısında genellikle mezo ve çok az da mikro gözenekler içerdiği düşünülmektedir. Diğer zeolit numunelerinin ise genellikle mezo ve makro yapıları içerdiği

Çizelge 6.20'den anlaşılmaktadır. Çizelge 6.20'deki Na ile yapılan zeolitlere bakıldığında gözenek boyutlarının diğerlerine göre daha büyük olduğu görülmektedir. Buna göre Na iyonunun zeolitin gözenek boyutunu artırdığı ve makro gözeneklerin oluşumuna neden olduğu anlaşılmaktadır. Çizelge 6.20'deki gözenek hacimleri yüzey alanları ile benzerlik göstermemiştir. Çünkü Zeolit numunelerindeki adsorpsiyon izoterminde  $P/P_0$  0.80'den sonra özellikle yüzeydeki mezo ve makro gözeneklerden dolayı hacim değeri aniden artmaktadır. Bu da gözenek hacim ve boyutunun daha yüksek görünmesini sağlamaktadır.

Çizelge 6.20 Ham ve modifiye zeolitlerin 77 K'de  $N_2$  ile hesaplanan gözenek hacim ve boyutları.

MODELLER VE NUMUNELER	GÖZENEK HACMİ (cc/g)		GÖZENEK BOYUTU (Å)	
	NLDFT Kümülatif	Toplam ( $P/P_0=0.99$ )	NLDFT	Ortalama
<b>Ham Z</b>	0.153	0.174	130	155
<b>NH<sub>4</sub> Z</b>	0.179	0.207	130	162
<b>550H-Z</b>	0.220	0.253	22	102
<b>550Na-Z</b>	0.189	0.214	130	170
<b>600H-Z</b>	0.223	0.257	26	117
<b>600Na-Z</b>	0.214	0.255	130	246
<b>700H-Z</b>	0.188	0.220	130	221
<b>700Na-Z</b>	0.184	0.214	94	227
<b>800H-Z</b>	0.168	0.197	65	108
<b>800Na-Z</b>	0.172	0.202	130	242
<b>Saf-Z</b>	0.163	0.188	130	179
<b>HCl Saf-Z</b>	0.193	0.216	22	81.22
<b>Na Saf-Z</b>	0.282	0.343	264	214

Şekil 6.20’de NLDFT modeli uygulanarak ham ve modifiye edilmiş zeolitlerin gözenek dağılımları verilmiştir. Şekil 6.20’deki dağılımlara göre 550H-Z, 600H-Z ve HCl Saf-Z numuneleri 25 Å civarında, Na Saf-Z ve 600Na-Z 250 Å civarında ve diğer numunelerinin ise 130 Å civarında en yüksek gözenek hacmine sahip olduğu görülmektedir. Zeolit numuneleri çok geniş gözenek boyutu aralığında gözenek hacmine sahiptir. Daha önceki şekillerde verilen gözenek dağılımlarına bakıldığında aktif karbonların genellikle 18-20 Å aralığında gözenek hacmi olup, belirtilen gözenek boyutundan sonra yüksek hacim değeri görülmemiştir. Bu sonuçlara göre, aktif karbonlar zeolitlerle karşılaştırıldığında daha düzenli gözenek boyut dağılımlarına sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 6.20 Ham ve Modifiye zeolitlerin NLDFT metoduna göre gözenek dağılımı.

## 6.2 AKTİF KARBONLARIN VE MODİFİYE ZEOLİTLERİN CO<sub>2</sub> ADSORPSİYONU

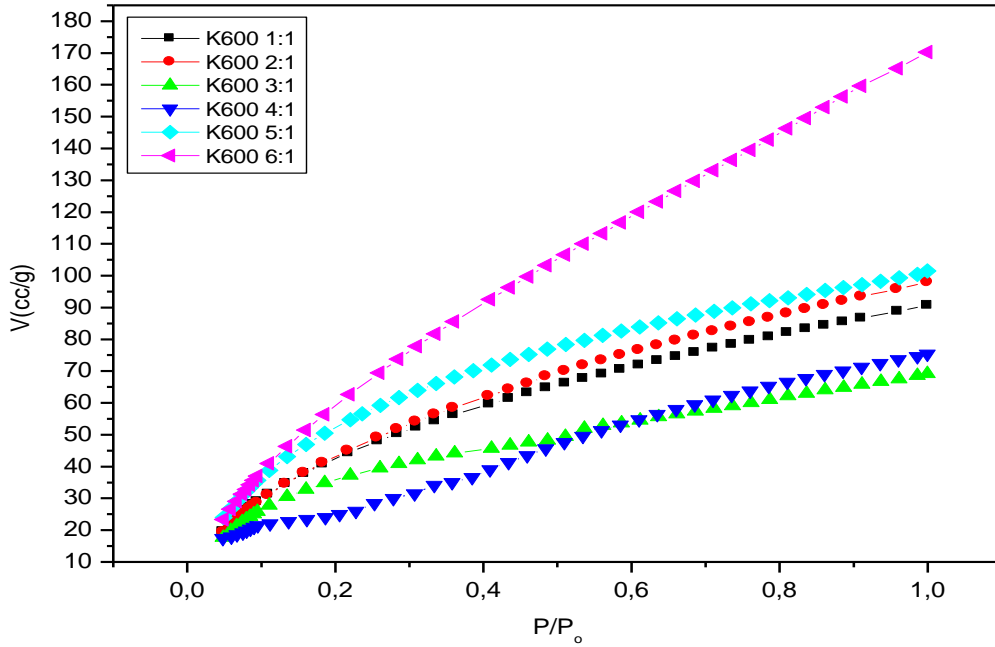
Bu bölümde impregnasyon metodu ile elde edilen aktif karbonların ve modifiye edilen doğal zeolitlerin 273 K’deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon davranışları incelenmiştir. Bu amaçla bağıl basınç (P/P<sub>0</sub>) karşı hacim (V) değişimleri çizilerek, adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdeleri (%) belirlenmiştir. Tüm aktif karbonlar için 273 K’de CO<sub>2</sub> adsorpsiyonuna DFT-Monte Carlo



simülasyonu (NLDFT) uygulanarak hesaplanan gözenek boyutları 3-8 Å aralığında bulunmuştur.

### 6.2.1 Aktif Karbonların 273 K'de CO<sub>2</sub> Adsorpsiyon Sonuçları

Kilimli kömürünün 800°C'de karbonizasyonu sonucu elde edilen karbonize kömürün, KOH ile farklı oranlarda (KOH:Kömür; 1:1-6:1) impregnasyonu ve 600°C'de N<sub>2</sub> gazı altında (150 ml/dak) aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların 273 K'de CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi belirlenmiştir. Adsorpsiyon izotermi bağıl basınca karşı ( $P/P_0$ 'ın 0.02-1 aralığında) hacimler (V) grafiğe aktarılarak çizilmiştir. Şekil 6.21'de bu numunelerin CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi verilmiştir.



Şekil 6.21 K600 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi.

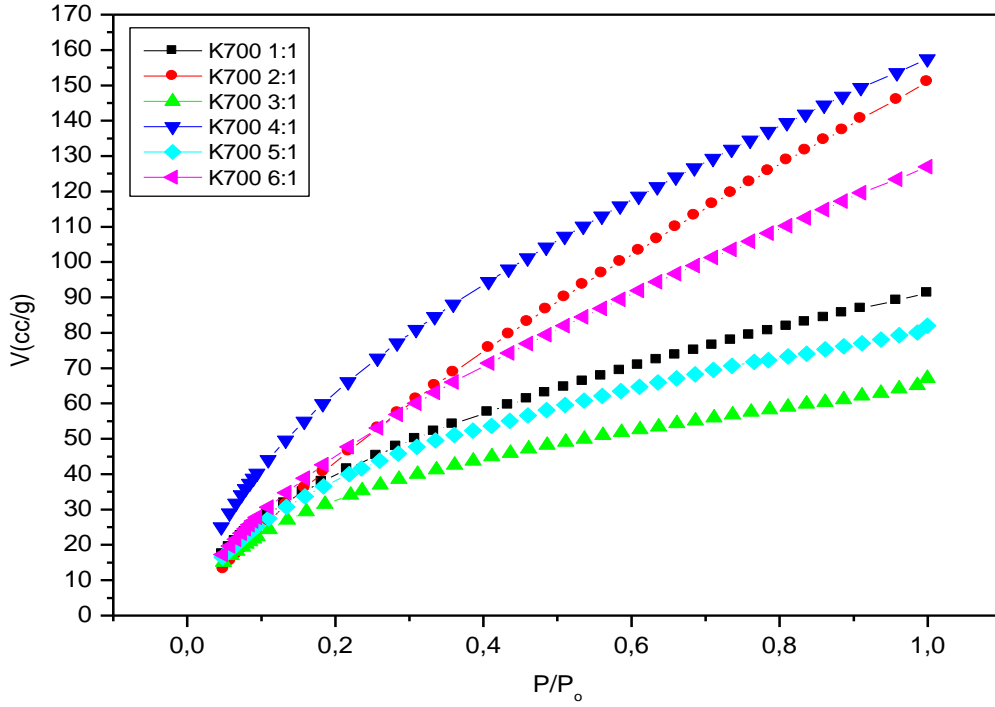
Şekil 6.21'deki adsorpsiyon grafiğinde en yüksek adsorpsiyon hacmi K600 6:1 numunesindedir. CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi aynı numunelerin 77 K'de yapılan N<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermiyle benzerlik göstermemektedir. K600 6:1 numunesinin N<sub>2</sub> adsorpsiyonu diğer numunelere göre düşük olmasına rağmen CO<sub>2</sub> adsorpsiyonu oldukça yüksektir. Şekil 6.21'deki numuneler belirtilen basınçlarda dengeye ulaşamamıştır. Bu sonuçlara göre, K600 numuneleriyle yüksek basınçlı sistemlerde adsorpsiyon deneyleri yapılması durumunda daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşılacağı düşünülmektedir. Şekil 6.21'in adsorpsiyon izotermi grafiğinde  $P/P_0$ 'ın yaklaşık 0.99 değerine karşılık gelen

hacminden hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesinin sonuçları Çizelge 6.21’de verilmiştir. Çizelge 6.21’deki sonuçlara göre en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi K600 6:1 numunesinde bulunmuştur. Bu numunenin kapasitesi ve yüzdesi sırasıyla, 0.335 g ve % 25.07 olarak bulunmuştur. Diğer numunelerin adsorpsiyon yüzdeleri ise birbirlerine yakın ve yaklaşık olarak % 15 civarlarındadır.

Çizelge 6.21 K600 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K’deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P<sub>0</sub> = 0.99).

NUMUNELER	W (g)	% W
<b>K600 1:1</b>	0.178	15.13
<b>K600 2:1</b>	0.193	16.14
<b>K600 3:1</b>	0.136	11.97
<b>K600 4:1</b>	0.148	12.91
<b>K600 5:1</b>	0.199	16.62
<b>K600 6:1</b>	0.335	25.07

K700 (1:1-6:1) numunelerinin 273 K’de CO<sub>2</sub> adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve Şekil 6.22’de P/P<sub>0</sub>’a karşı V grafikleri çizilmiştir. Şekil 6.22’deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunda en yüksek izoterm K700 4:1 numunesidir. K700 numuneleri K600 numuneleriyle karşılaştırıldığında benzer izotermeler elde edilmiştir. K700 numunelerinin de Şekil 6.22’ye bakıldığında dengeye ulaşamadığı görülmektedir.



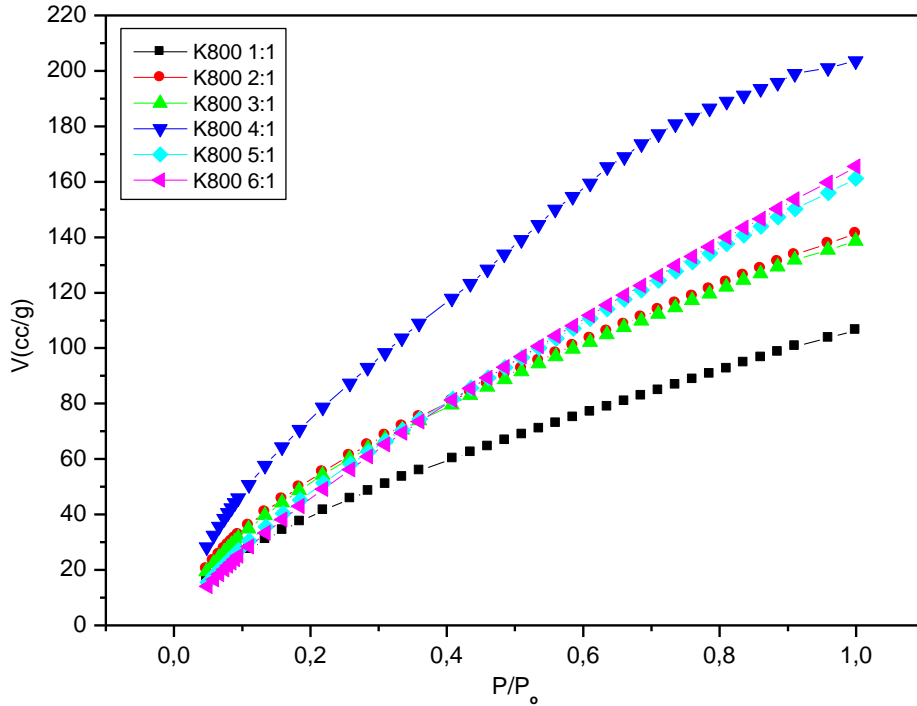
Şekil 6.22 K700 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermleri

Şekil 6.22'nin adsorpsiyon izotermlerinden hesaplanan CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasite ve yüzdelerinin sonuçları Çizelge 6.22'de verilmiştir. Çizelge 6.22'deki sonuçlara göre en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi K700 4:1 numunesinde bulunmuştur. Bu numunenin kapasitesi ve yüzdesi sırasıyla, 0.309 g ve % 23.63 olarak bulunmuştur. K700 numunelerinin CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri K600 numunelerine göre, K600 6:1 hariç genelde daha yüksektir. Bu sonuçlara göre, sıcaklığın 600'den 700°C'ye çıkmasının CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunu olumlu etkilediği görülmektedir.

Çizelge 6.22 K700 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P<sub>0</sub> = 0.99).

NUMUNELER	W (g)	% W
<b>K700 1:1</b>	0.179	15.20
<b>K700 2:1</b>	0.297	22.88
<b>K700 3:1</b>	0.132	11.65
<b>K700 4:1</b>	0.309	23.63
<b>K700 5:1</b>	0.161	13.88
<b>K700 6:1</b>	0.249	19.97

K800 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'de CO<sub>2</sub> adsorpsiyon deneyleri yapılarak hesaplanan veriler grafik halinde Şekil 6.23'de verilmiştir.



Şekil 6.23 K800 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi

Şekil 6.23'den yüksek CO<sub>2</sub> adsorpsiyon hacmine ulaşan numunenin K800 4:1 olduğu görülmektedir. Şekil 6.23'deki CO<sub>2</sub> izotermi'nin hiçbiri P/P<sub>0</sub>'ın 0.99 değerine kadar dengeye ulaşmamıştır. Bu sonuçlara göre, K800 aktif karbonlarının yüksek basınçlarda CO<sub>2</sub>

adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olabileceği söylenebilir. 800°C’de KOH ile üretilen aktif karbonların 273’deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyonu ile 77 K’de yapılan N<sub>2</sub> adsorpsiyonundan hesaplanan yüzey alanı ve gözenek hacmi orantılıdır. K800 numunelerinde yüzey alanı arttıkça CO<sub>2</sub> adsorpsiyonu da artmaktadır. Fakat bu ilişkiyi bütün aktif karbonlar için genellemek doğru değildir. CO<sub>2</sub> adsorpsiyonu için en önemli etkinin gözenek boyutu ve hacmi olduğu görülmektedir. Şekil 6.23’deki verilerden yararlanılarak hesaplanan CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdeleri Çizelge 6.23’de verilmiştir. Çizelge 6.23’deki sonuçlara göre, en yüksek CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi sırasıyla, 0.400 g ve % 28.57 değeri ile K800 4:1 numunesidir.

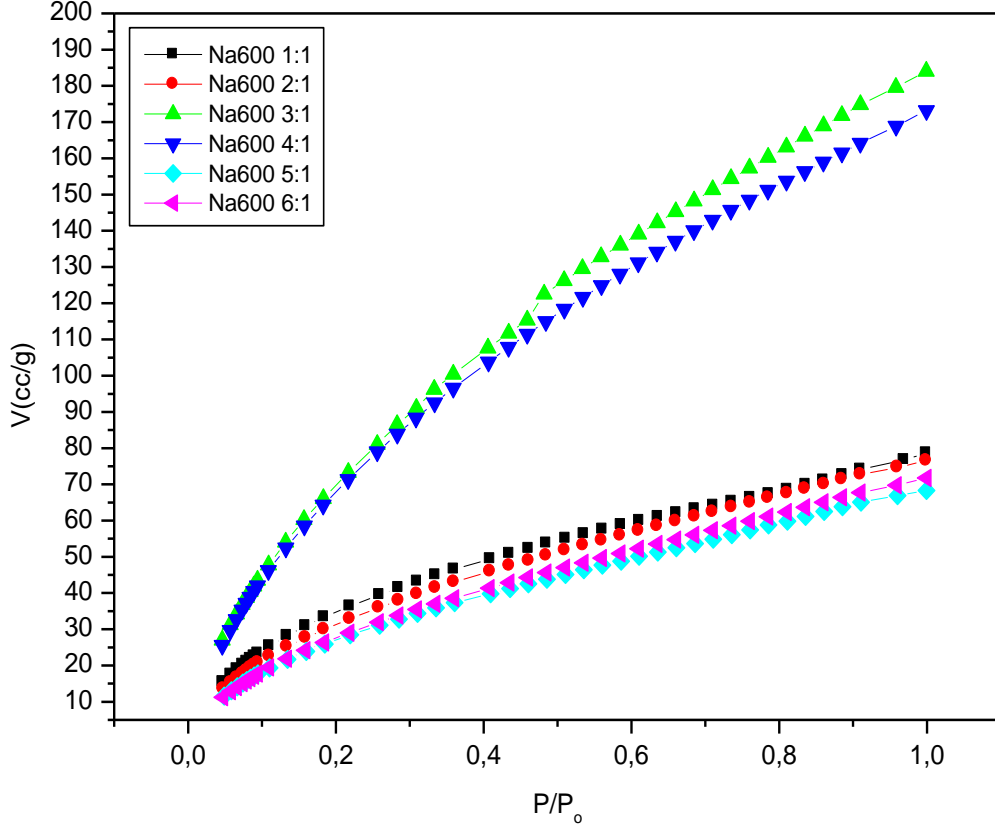
KOH ile üretilen tüm aktif karbonlar içinde en yüksek CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri genellikle 800°C sıcaklığında elde edilmiştir. N<sub>2</sub> adsorpsiyonu için de benzer sonuçlar elde edildiği daha önceki bölümde belirtilmiştir. Farklı aktivasyon sıcaklığında elde edilen aktif karbonlar için, sıcaklık arttıkça 273 K’de CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunun (K600 6:1 hariç) arttığı görülmüştür.

Çizelge 6.23 K800 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K’deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P<sub>0</sub> = 0.99).

NUMUNELER	W (g)	% W
<b>K800 1:1</b>	0.209	17.30
<b>K800 2:1</b>	0.278	21.72
<b>K800 3:1</b>	0.272	21.40
<b>K800 4:1</b>	0.400	28.57
<b>K800 5:1</b>	0.317	24.05
<b>K800 6:1</b>	0.325	24.54

Şekil 6.24’de Na600 (1:1-6:1) numunelerinin 273 K’deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izoterm grafikleri verilmiştir. Şekil 6.22’deki izotermlerde Na600 3:1 ve 4:1 numunelerinin belirtilen bağıl basınçlarda diğerlerine göre daha yüksek CO<sub>2</sub> adsorpsiyon hacim değerlerinde olduğu görülmektedir. Şekil 6.24’deki aktif karbonların da dengeye ulaşamadığı görülmektedir.

Na600 3:1 ve 4:1 numunelerinin 77 K'deki N<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi de diğerlerine göre daha yüksektir. Bu sonuçlar, Na600 numunelerinin CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> adsorpsiyonlarının uyumlu olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.24 Na600 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi

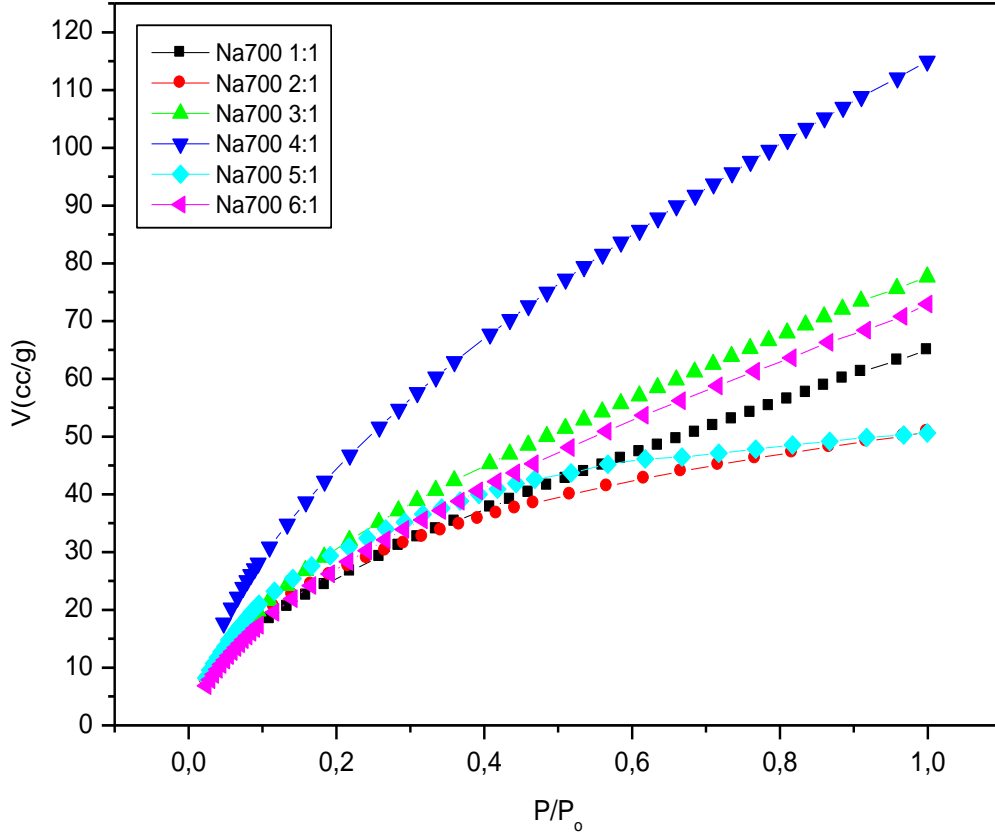
Na600 (1:1-6:1) numunelerinin Şekil 6.24'deki izotermi den yararlanılarak hesaplanan CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasite ve yüzdelerinin sonuçları Çizelge 6.24'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre en yüksek adsorpsiyon kapasite ve yüzdesi Na600 3:1 numunesinde bulunmuştur. Bu numunenin kapasitesi ve yüzdesi sırasıyla, 0.360 g ve % 26.56 olarak belirlenmiştir. Çizelge 6.24'deki sonuçlara göre, CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri Na600 1:1'den 4:1'e kadar artmış, 5:1 ve 6:1'de ise düşmüştür.

Çizelge 6.24 Na600 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P<sub>0</sub> = 0.99).

NUMUNELER	W (g)	% W
Na600 1:1	0.155	13.38
Na600 2:1	0.150	13.07
Na600 3:1	0.360	26.56
Na600 4:1	0.340	25.39
Na600 5:1	0.134	11.84
Na600 6:1	0.141	12.36

Na700 (1:1-6:1) numunelerinin 273 K'de CO<sub>2</sub> adsorpsiyon sonuçları Şekil 6.25'de verilmiştir. Şekil 6.25'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermelerinde en yüksek hacim değerlerine Na700 4:1 numunesinde ulaşılmıştır. Na700'ün diğer oranlarındaki aktif karbonlar ise birbirlerine yakın izotermeler vermiştir. Na700 numuneleri, Na600 numunelerine göre daha düşük CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermeleri vermiştir. Na600 ve Na700 numunelerinin 77 K'deki N<sub>2</sub> adsorpsiyonunda da benzer sonuçlara ulaşılmıştır. Şekil 6.25'den görüldüğü gibi Na700 numunelerinin dengeye ulaşamadığı görülmektedir.

Adsorpsiyonun artmasındaki en önemli etki gözenek hacimlerinin yüksek olmasıdır. Kömürden üretilen aktif karbonlar amorf yapıda olduğu için gözenek boyutlarının dağılımı düzenli değildir. Aktivasyon sıcaklığının ve oranın değişmesi, gözenek oluşumunu etkilemektedir. CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> moleküllerinin adsorpsiyonda etkili olan kinetik çapları sırasıyla 3.30 ve 3.64 Å'dur. Üretilen aktif karbonların yapısında nadir de olsa 3.5 Å'dan küçük gözeneklerin bulunduğu düşünülmektedir. CO<sub>2</sub> molekülü 3.5 Å'dan küçük gözeneklere girebildiği için, N<sub>2</sub> adsorpsiyonundan hesaplanan yüzey alanları ve gözenek hacimleri düşük olsa bile CO<sub>2</sub> adsorpsiyonu yüksek olabilmektedir (Cui et al. 2004). Bu yüzden bazı aktif karbonların N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> adsorpsiyonları uyumlu çıkmamaktadır.



Şekil 6.25 Na700 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermeleri.

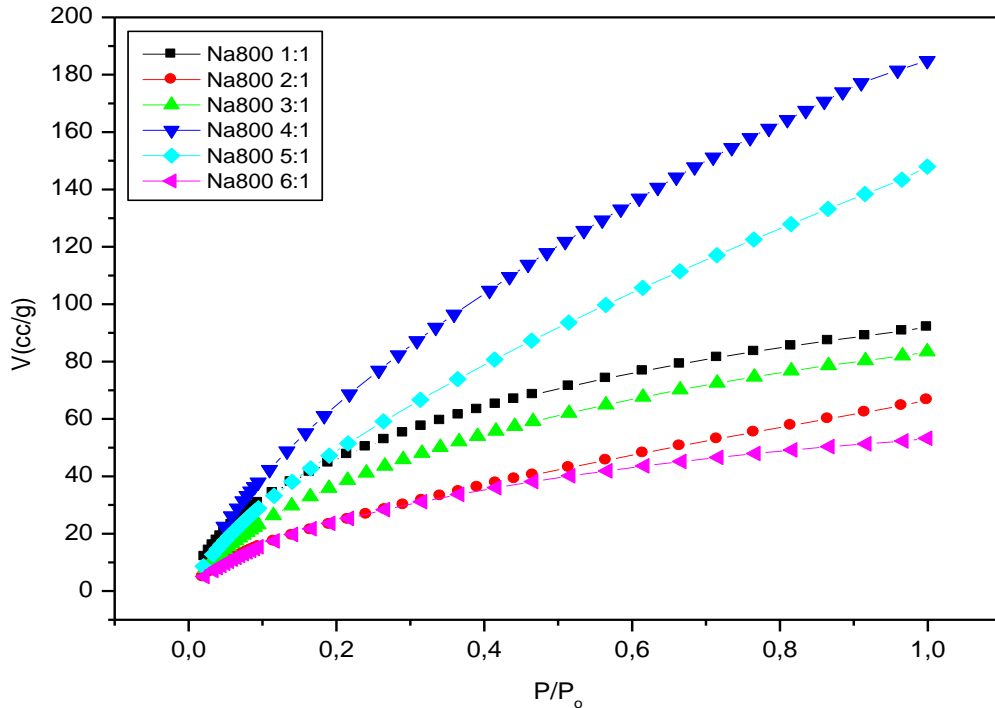
Şekil 6.25'deki Na700 (1:1-6:1) numunelerinin izotermelerden yararlanılarak hesaplanan CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasite ve yüzdelерinin sonuçları Çizelge 6.25'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre en yüksek adsorpsiyon kapasite ve yüzdesi Na700 4:1 numunesinde bulunmuş ve sonuçları sırasıyla, 0.226 g ve % 18.43 olarak belirlenmiştir. Na700 (1:1-6:1) numunelerinin CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdeleri Na600'den daha düşük çıktığı görülmüştür.



Çizelge 6.25 Na700 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P<sub>0</sub> = 0.99).

NUMUNELER	W (g)	% W
Na700 1:1	0.128	11.32
Na700 2:1	0.100	9.08
Na700 3:1	0.153	13.23
Na700 4:1	0.226	18.43
Na700 5:1	0.099	9.05
Na700 6:1	0.143	12.53

Şekil 6.26'da Na800 (1:1-6:1) numunelerinin 273 K'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon grafikleri verilmiştir. Na800 6:1 hariç, Na800 1:1-5:1 numunelerinin 273'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyonununun 77 K'deki N<sub>2</sub> adsorpsiyonuyla uyumlu olduğu görülmüştür. En yüksek CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izoterminine sahip numune, Na800 4:1 aktif karbonu olarak bulunmuştur.



Şekil 6.26 Na800 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi.

Şekil 6.26'daki adsorpsiyon izotermelerinden yararlanılarak hesaplanılan CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi Çizelge 6.26'da verilmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi sırasıyla, 0.363 g ve % 26.65 değerine sahip Na800 4:1 numunesidir.

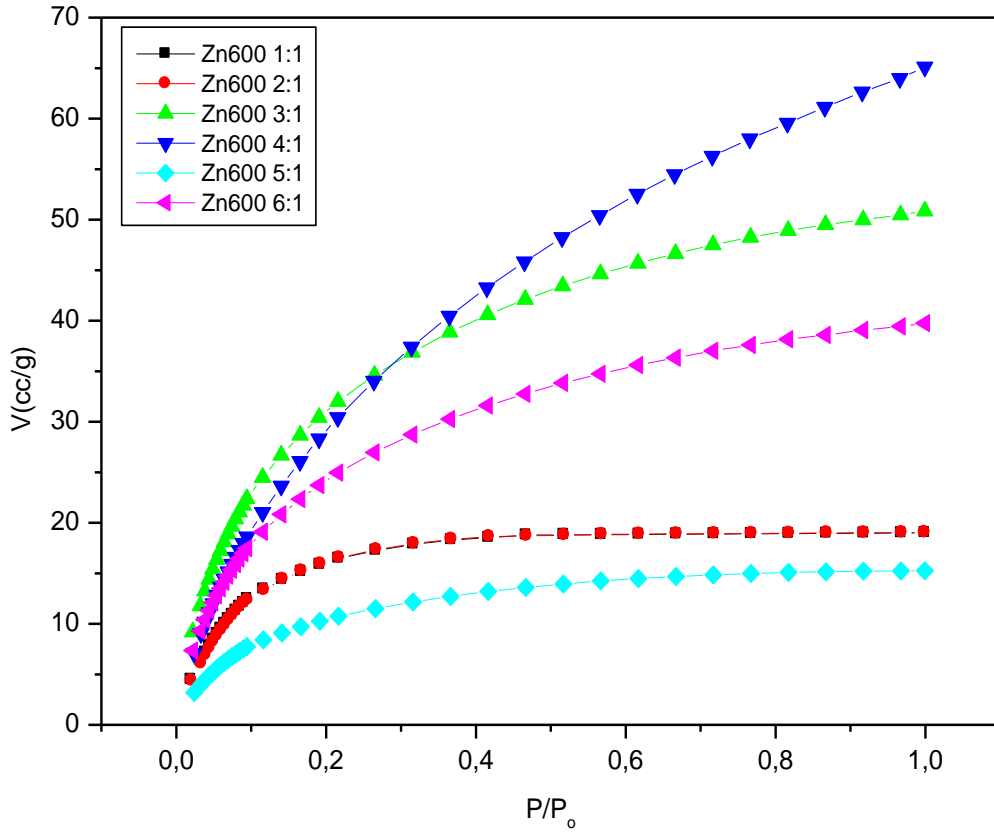
Çizelge 6.26 Na800 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P<sub>0</sub> = 0.99).

NUMUNELER	W (g)	%W
Na800 1:1	0.181	15.31
Na800 2:1	0.131	11.54
Na800 3:1	0.164	14.08
Na800 4:1	0.363	26.65
Na800 5:1	0.291	22.53
Na800 6:1	0.105	9.47

Genel olarak NaOH ile tüm sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların da 4:1 oranları ile hazırlanan numunelerin en yüksek CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitelerine sahip olduğu görülmüştür. NaOH ile üretilen aktif karbonlarda sıcaklığın etkisi en yüksek 800°C'de görülmüş, fakat sıcaklığın 600'den 800°C'ye artışında CO<sub>2</sub> adsorpsiyonu düzenli olarak artış göstermemiştir. NaOH ile üretilen aktif karbonlarda CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunun 600 ve 800°C'lerde yüksek, 700°C'de ise daha düşük çıktığı görülmüştür. Na600-800 (1:1-6:1) numunelerinde 273 K'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunun, 77 K'de N<sub>2</sub> adsorpsiyonuyla birkaç numune hariç uyumlu olduğu görülmüştür. KOH ile üretilen aktif karbonlarla karşılaştırıldığında ise daha düşük CO<sub>2</sub> adsorpsiyonu elde edilmiştir.

Kilimli kömürünün 800°C'de karbonizasyonu sonucu elde edilen karbonize kömürün, ZnCl<sub>2</sub> ile farklı oranlarda (ZnCl<sub>2</sub>:Kömür; 1:1-6:1) impregnasyonu ve 600°C'de N<sub>2</sub> gazı altında (150 ml/dak) aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların da benzer şekilde 273 K'de CO<sub>2</sub> adsorpsiyonu incelenmiştir. Şekil 6.27'de bu numunelerin CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermeleri verilmiştir. Şekil 6.27'deki sonuçlara göre izotermelerin Zn600 4:1 hariç hepsinin dengeye ulaştığı görülmektedir. Buna göre Zn600 (1:1-6:1) numuneleri yüksek basınç sistemlerinde

çalışılsa bile, CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesinin artmayacağı düşünülmektedir. Şekil 6.27’de P/P<sub>0</sub>’ın 0.3 değerine kadar Zn600 3:1 numunesi en yüksek CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermine sahiptir. P/P<sub>0</sub>’ın 0.3’değerinden sonra ise, Zn600 4:1 numunesinin adsorplanan CO<sub>2</sub> hacmi daha fazla olmuştur ve P/P<sub>0</sub>’ın 0-1 aralığında en yüksek CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermine sahip olmuştur.



Şekil 6.27 Zn600 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K’deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi.

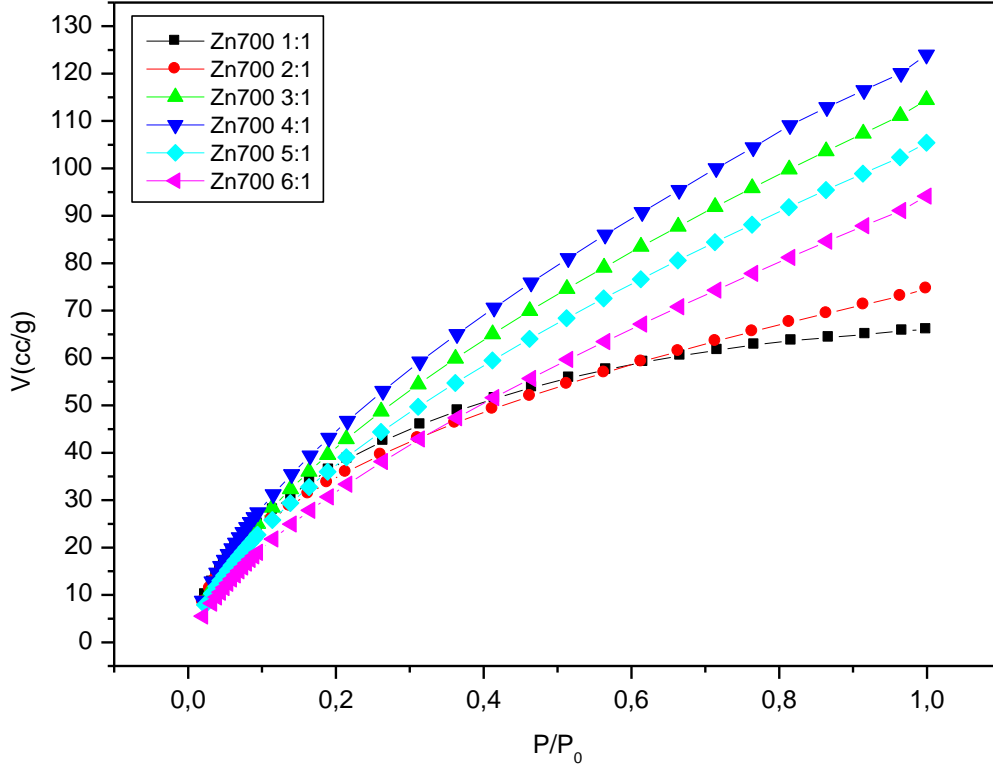
Şekil 6.27’nin adsorpsiyon izotermi verilerinden hesaplanan CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasite ve yüzdesinin sonuçları Çizelge 6.27’de verilmiştir. Çizelge 6.27’deki sonuçlara göre en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi Zn600 4:1 numunesinde bulunmuştur. Bu numunenin CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi sırasıyla, 0.128 g ve % 11.34 olarak bulunmuştur.

Çizelge 6.27 Zn600 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P<sub>0</sub> = 0.99).

NUMUNELER	W (g)	% W
Zn600 1:1	0.037	3.60
Zn600 2:1	0.037	3.61
Zn600 3:1	0.100	9.08
Zn600 4:1	0.128	11.34
Zn600 5:1	0.030	2.91
Zn600 6:1	0.078	7.24

Şekil 6.28'de Zn700 (1:1-6:1) numunelerinin 273 K'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izoterm grafikleri verilmiştir. Zn700 (1:1-6:1) aktif karbonların da CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermelerinin birbirine yakın değerlerde adsorpsiyon hacimlerine sahip olduğu görülmektedir. Zn700 1:1 numunesi CO<sub>2</sub> izotermine dengeye ulaştığı görülmektedir. Zn700 (2:1-5:1) numuneleri ise dengeye ulaşmamıştır. Zn700 (1:1-6:1) numuneleri, Zn600 (1:1-6:1) numunelerine göre oldukça yüksek adsorpsiyon izotermeleri vermişlerdir. 273 K'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermelerinin 77 K'deki N<sub>2</sub> adsorpsiyonundan hesaplanan yüzey alanı ve gözenek hacimleri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Şekil 6.28'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izoterminden yararlanılarak, P/P<sub>0</sub>'ın 0.99 değerindeki hacminden hesaplanan CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi Çizelge 6.28'de verilmiştir. Çizelge 6.28'deki sonuçlara göre en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi Zn700 4:1 numunesi olarak bulunmuş olup sonuçlar sırasıyla, 0.244 g ve % 19.59'dur. ZnCl<sub>2</sub> ile üretilen aktif karbonlarda sıcaklığın 600'den 700°C'ye çıkarılmasıyla CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı görülmüştür.



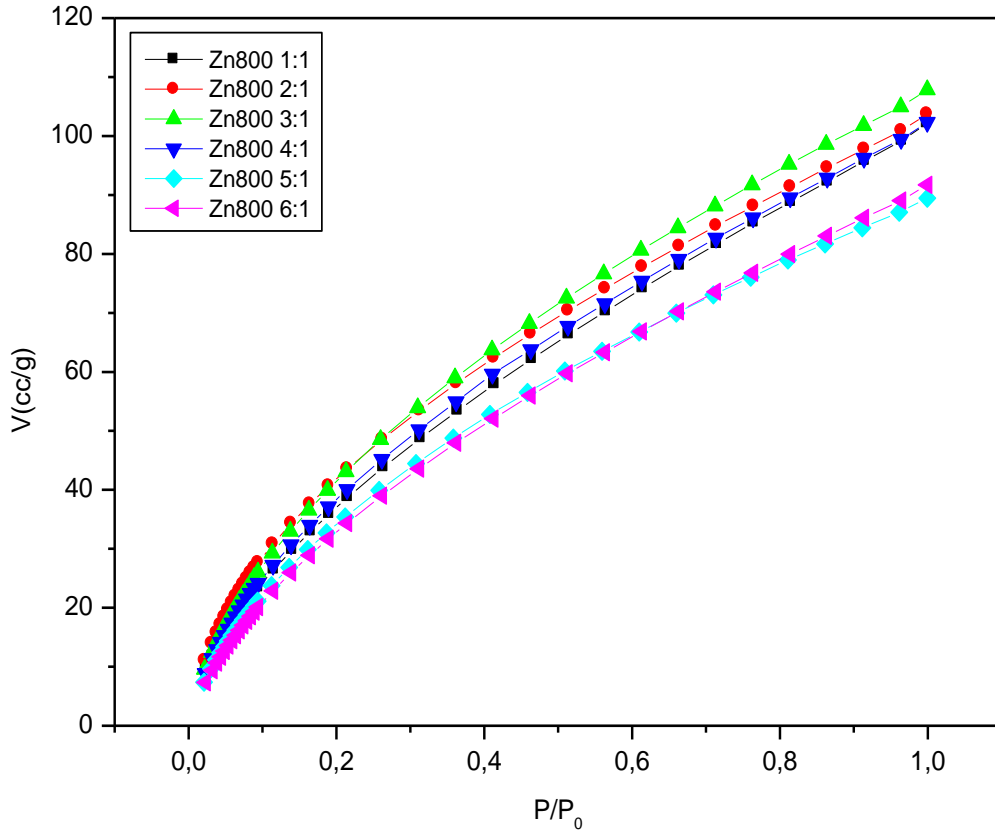
Şekil 6.28 Zn700 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermeleri.

Çizelge 6.28 Zn700 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P<sub>0</sub> = 0.99).

NUMUNELER	W (g)	% W
<b>Zn700 1:1</b>	0.130	11.48
<b>Zn700 2:1</b>	0.147	12.78
<b>Zn700 3:1</b>	0.225	18.36
<b>Zn700 4:1</b>	0.244	19.59
<b>Zn700 5:1</b>	0.207	17.16
<b>Zn700 6:1</b>	0.185	15.61

Zn800 (1:1-6:1) numunelerinin 273 K'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izoterm grafikleri Şekil 6.29'da verilmiştir. Şekil 6.29'daki (Zn800 1:1-6:1) numunelerinin CO<sub>2</sub> adsorpsiyonların hepsi birbirlerine yakın izotermeler verdiği ve dengeye ulaşamadıkları görülmektedir. Zn600 aktif

karbonlarına göre Zn700 ve Zn800 aktif karbonlarının oldukça yüksek CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermelerine sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 6.29 Zn800 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermeleri.

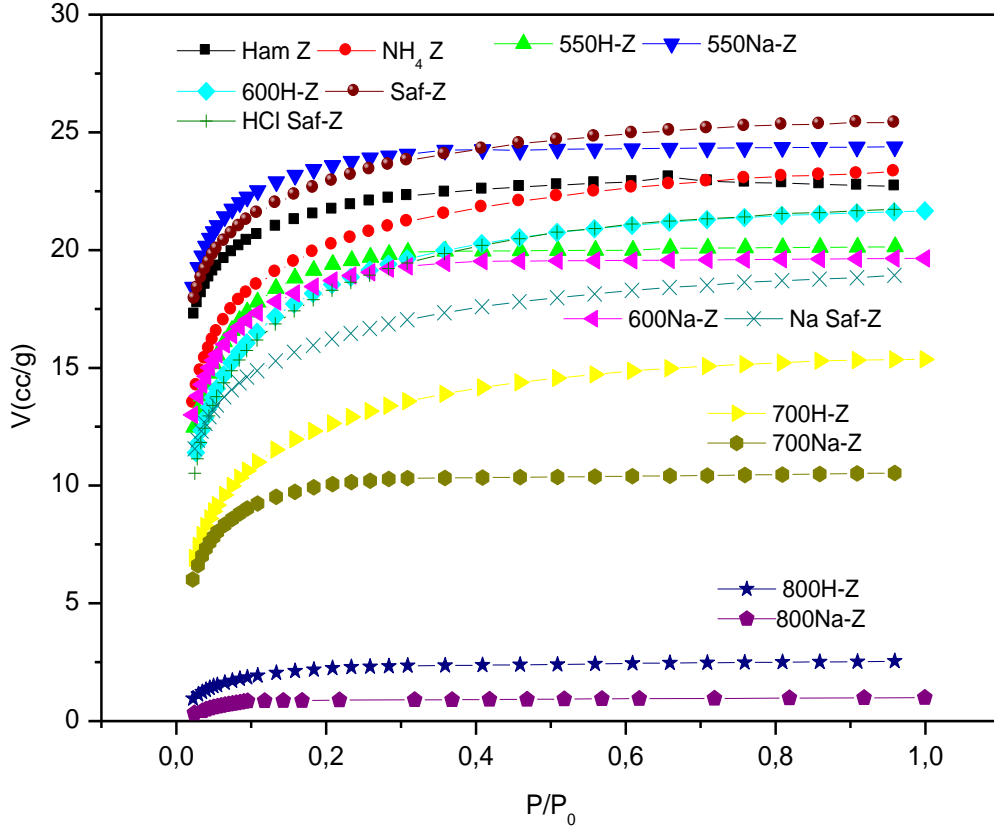
Şekil 6.29'daki adsorpsiyon izotermelerinden yararlanılarak hesaplanılan CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi Çizelge 6.29'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Zn800 1:1-6:1 numunelerinin adsorpsiyon kapasitelerinin yüzdeleri birbirlerine çok yakın ve % 14.5-17.5 arasında değişmektedir. Genel olarak ZnCl<sub>2</sub> ile üretilen aktif karbonların CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitelerinin KOH ve NaOH ile üretilen aktif karbonlara göre daha düşük olduğu görülmüştür.

Çizelge 6.29 Zn800 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P<sub>0</sub> = 0.99).

NUMUNELER	W (g)	% W
Zn800 1:1	0.201	16.72
Zn800 2:1	0.204	16.93
Zn800 3:1	0.212	17.49
Zn800 4:1	0.201	16.74
Zn800 5:1	0.176	14.95
Zn800 6:1	0.180	15.27

### 6.2.2 Modifiye Zeolitlerin 273 K'de CO<sub>2</sub> Adsorpsiyon Sonuçları

Kütahya bölgesinden alınan doğal zeolite (Z) bölüm 5.2.2'de anlatılan deneysel yöntemler uygulanarak üretilen 12 çeşit modifiye ve ham zeolitin 273 K'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi Şekil 6.30'da verilmiştir. Şekil 6.30'daki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi hepsinin dengeye ulaştığı görülmektedir. Şekil 6.30'da en yüksek CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi ısı işlem yapılarak elde edilen modifiye zeolitlerden 550Na-Z'de; saflaştırma işlemi yapılarak üretilenlerde ise Saf-Z'de görülmüştür. Isıl işlem uygulanarak üretilen zeolit numunelerinde özellikle 600°C'den sonra sıcaklık arttıkça CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunun düştüğü görülmektedir. Bu modifiye zeolitlerin 77 K'de N<sub>2</sub> adsorpsiyonunda da genellikle benzer davranış görülmüştür. Saflaştırma işlemiyle modifiye zeolitlerde ise N<sub>2</sub> adsorpsiyonu düşük olmasına rağmen CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunun yüksek olduğu görülmüştür. Bütün üretilen modifiye zeolitler içerisinde en yüksek adsorpsiyon izotermi Saf-Z numunesinde görülmüştür.



Şekil 6.30 Ham ve modifiye zeolitlerin 273 K'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon grafiği.

Şekil 6.30'daki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermelerinden yararlanılarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi Çizelge 6.30'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre, ısıtılarak elde edilen 550Na-Z ve saflaştırma yöntemi ile elde edilen Saf-Z numunelerinin en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdelere sahip olduğu belirlenmiştir. 550Na-Z için CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi sırasıyla, 0.048 g ve % 4.57; saf-Z için ise sırasıyla, 0.050 g ve % 4.75 olarak bulunmuştur.

Ham ve modifikasyon işlemi yapılmış zeolitlerin CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitelerinin, aktif karbonlara göre oldukça düşük olduğu görülmüştür.



Çizelge 6.30 Ham ve modifiye zeolitlerinin 273 K'deki CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdeleri.

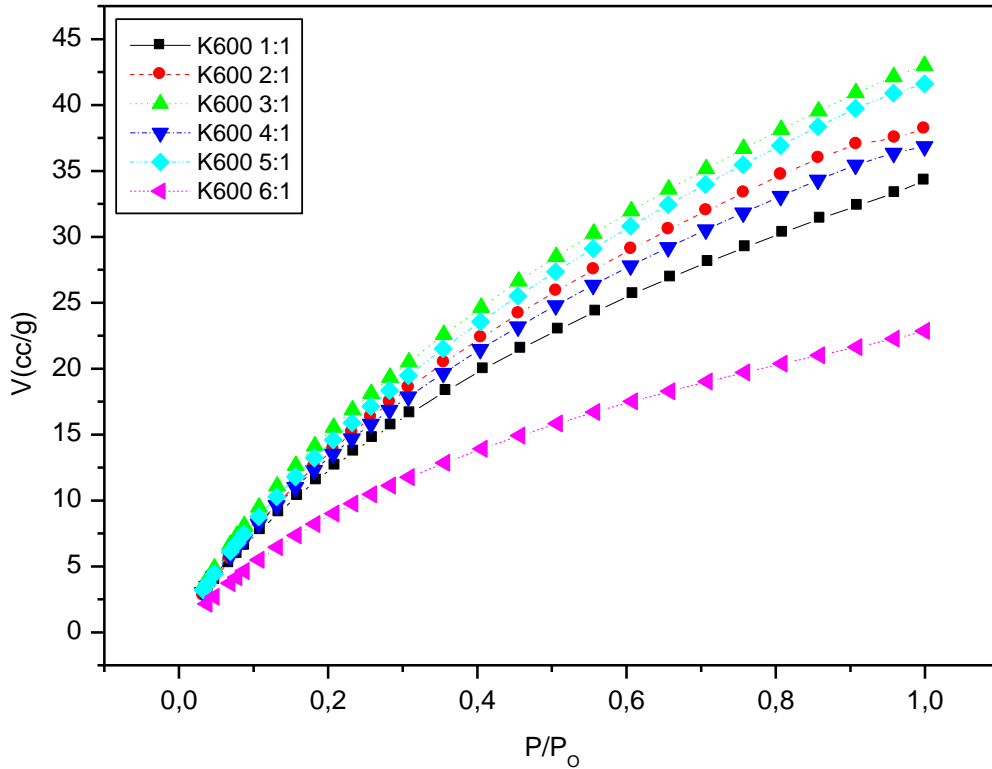
<b>NUMUNELER</b>	<b>W (g)</b>	<b>% W</b>
<b>Ham Z</b>	0.045	4.27
<b>NH<sub>4</sub> Z</b>	0.046	4.38
<b>550H-Z</b>	0.040	3.81
<b>550Na-Z</b>	0.048	4.57
<b>600H-Z</b>	0.043	4.08
<b>600Na-Z</b>	0.039	3.72
<b>700H-Z</b>	0.030	2.93
<b>700Na-Z</b>	0.021	2.03
<b>800H-Z</b>	0.005	0.50
<b>800Na-Z</b>	0.002	0.20
<b>Saf-Z</b>	0.050	4.75
<b>HCl Saf-Z</b>	0.043	4.10
<b>Na Saf-Z</b>	0.037	3.59

### 6.3 AKTİF KARBONLARIN VE MODİFİYE ZEOLİTLERİN CH<sub>4</sub> ADSORPSİYONU

Bu bölümde impregnasyon metodu ile elde edilen aktif karbonların ve modifiye edilen doğal zeolitlerin 273 K'deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon davranışları incelenmiştir. Bu amaçla N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> adsorpsiyon verilerinin değerlendirilmesinde olduğu gibi bağıl basınca (P/P<sub>0</sub>) karşı hacim (V) değişimleri çizilerek, P/P<sub>0</sub>'ın yaklaşık 0.99 değerindeki hacminden adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdeleri (%) hesaplanmıştır.

### 6.3.1 Aktif Karbonların 273 K’de CH<sub>4</sub> Adsorpsiyon Sonuçları

Kilimli kömürünün 800°C’de karbonizasyonu sonucu elde edilen karbonize kömürün, KOH ile farklı oranlarda (KOH:Kömür; 1:1-6:1) impregnasyonu ve 600°C’de N<sub>2</sub> gazı altında (150 ml/dak) aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların 273 K’de CH<sub>4</sub> adsorpsiyon davranışları belirlenmiştir. Bağıl basınca karşı ( $P/P_0$ ’ın 0.02-1 arasında) hacimlerin (V) grafiğe aktarılmasıyla çizilen CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi Şekil 6.31’de gösterilmiştir.



Şekil 6.31 K600 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K’deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi.

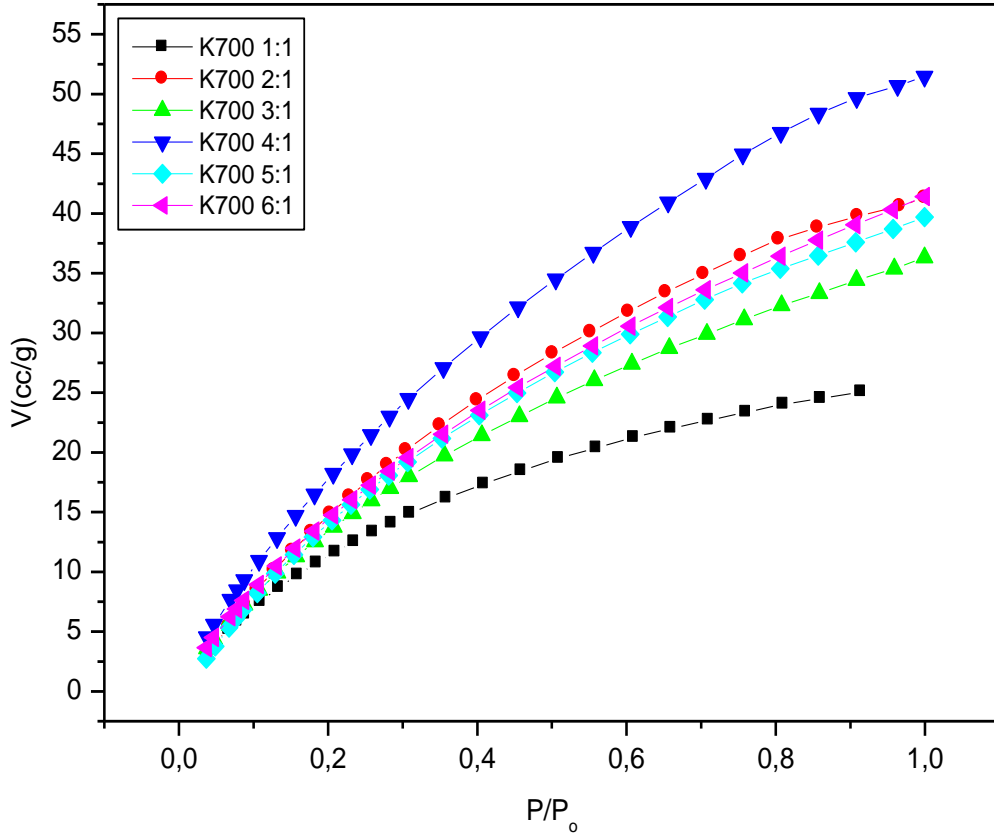
Şekil 6.31’deki K600 (1:1-6:1) CH<sub>4</sub> adsorpsiyonu CO<sub>2</sub> adsorpsiyonuyla uyumlu değildir. K600 6:1 numunesinin CH<sub>4</sub> adsorpsiyonun en düşük olmasına rağmen, CO<sub>2</sub>’de en yüksek adsorpsiyona sahiptir. Bunun sebebi olarak gözenek yapısının etkili olduğu düşünülmektedir. K600 6:1 numunesinde 3.5 Å’den daha küçük gözenekler bulunduğu ve CH<sub>4</sub> gazının molekül çapının 3.8 Å olmasından dolayı bu gözeneklere giremediği için adsorpsiyonun düşük olduğu düşünülmektedir. K600 (1:1-6:1) numunelerinde genellikle CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi N<sub>2</sub> adsorpsiyonuyla uyumlu olduğu görülmektedir. Şekil 6.31’deki CH<sub>4</sub> izotermi K600 6:1 hariç birbirlerine yakın izotermi vermişlerdir. Şekil 6.31’deki izotermi üzerinden hesaplanan CH<sub>4</sub> kapasitesi ve yüzdesi Çizelge 6.31’de verilmiştir. Çizelge 6.31’deki

sonuçlara göre en yüksek CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi K600 3:1 numunesindedir ve sonuçları sırasıyla, 0.031 g ve % 2.99'dır. Diğer aktif karbonların CH<sub>4</sub> kapasiteleri de K600 6:1 hariç, birbirlerine yakın ve yüzde olarak 2.40-2.90 arasında değişmektedir. K600 (1:1-6:1) numunelerinin dengeye ulaşmadığı görülmektedir. Buna göre, yüksek basınç sistemlerinde adsorpsiyon kapasitelerinin daha yüksek olabileceği düşünülmektedir (Castelló et al. 2002).

Çizelge 6.31 K600 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P<sub>0</sub> = 0.99).

NUMUNELER	W (g)	% W
<b>K600 1:1</b>	0.025	2.40
<b>K600 2:1</b>	0.027	2.66
<b>K600 3:1</b>	0.031	2.99
<b>K600 4:1</b>	0.026	2.57
<b>K600 5:1</b>	0.030	2.89
<b>K600 6:1</b>	0.016	1.61

KOH'in farklı oranlarında (1:1-6:1) karbonize kömürle karıştırıldıktan sonra 700°C'de N<sub>2</sub> ortamında aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların 273 K'de CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi Şekil 6.32'de verilmiştir. K700 4:1 numunesinin en yüksek CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermine sahip olduğu görülmektedir. K700 aktif karbonları, K600 ile karşılaştırıldığında izotermilerin adsorpsiyon hacimlerinin çok artmadığı görülmektedir. Ancak K700 4:1 numunesinin, K600'daki tüm aktif karbonlardan daha yüksek adsorpsiyon hacmine sahip olduğu görülmüştür. K700 1:1 numunesinin dengeye ulaşmaya yakın olduğu, diğer aktif karbonların ise dengeye ulaşmadığı Şekil 6.31'de görülmektedir.



Şekil 6.32 K700 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi.

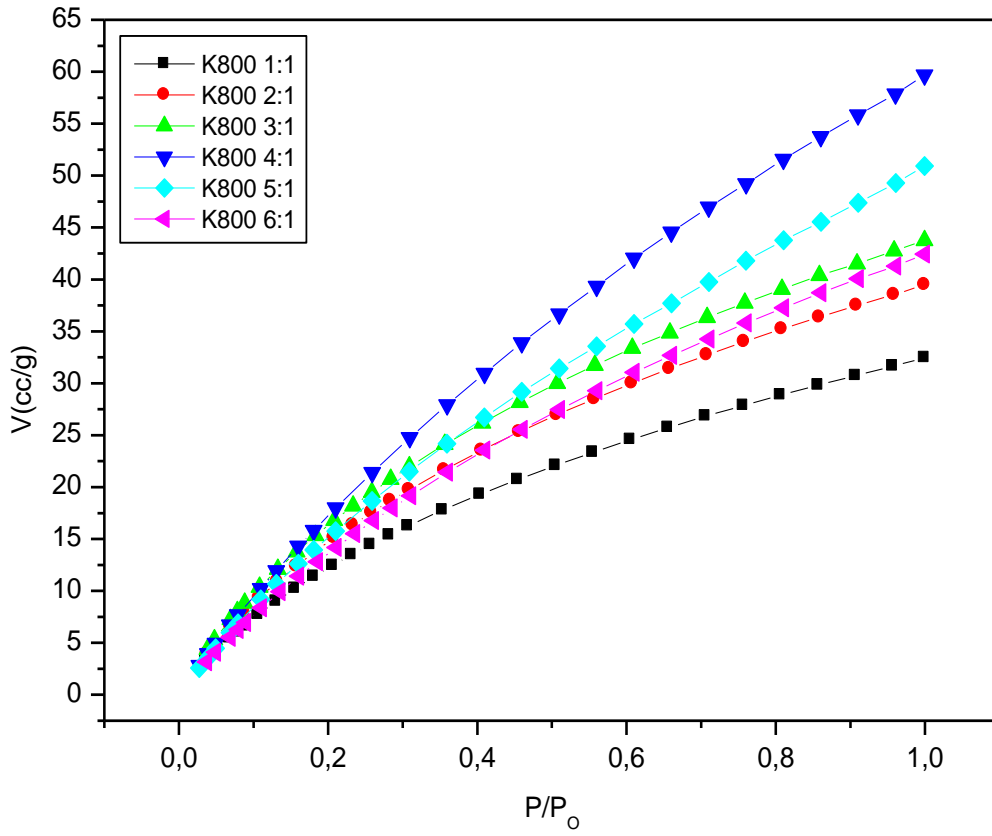
Şekil 6.32'deki  $P/P_0$ 'ın 0,99'daki adsorpsiyon hacminden yararlanılarak hesaplanan CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdeleri Çizelge 6.32'de verilmiştir. En yüksek adsorpsiyon hacmi ve kapasitesi K700 4:1 numunesinde bulunmuştur. Bu numunenin CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesinin sonuçları sırasıyla, 0,037 g ve % 3,55'dir. K700 (1:1-6:1) numunelerinin CH<sub>4</sub> ile CO<sub>2</sub> adsorpsiyonlarının K700 1:1 hariç birbirleriyle uyumlu sonuçlar verdiği görülmüştür. K700 aktif karbonlarının da, CH<sub>4</sub> adsorpsiyonunun N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>'ye göre çok düşük olduğu görülmüştür.

Çizelge 6.32 K700 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P<sub>0</sub> = 0.99).

NUMUNELER	W (g)	% W
<b>K700 1:1</b>	0.018	1.76
<b>K700 2:1</b>	0.030	2.87
<b>K700 3:1</b>	0.026	2.54
<b>K700 4:1</b>	0.037	3.55
<b>K700 5:1</b>	0.028	2.76
<b>K700 6:1</b>	0.030	2.88

Şekil 6.33'de K800 (1:1-6:1) numunelerinin 273 K'deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Genel olarak 800°C'de KOH ile üretilen aktif karbonların CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> grafikleri uyumlu çıkmıştır. Şekil 6.33'e bakıldığında en yüksek adsorpsiyon hacmine sahip numune K800 4:1 olarak görülmektedir. KOH ile üretilen aktif karbonlarda sıcaklık 600°C'den 800°C'ye çıktıkça CH<sub>4</sub> adsorpsiyonunun da arttığı görülmektedir. Bu özellik CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> adsorpsiyonunda da görülmüştür. KOH ile üretilen aktif karbonlar yüksek oranda mikro gözenek hacmine ve boyutuna sahip olduğundan dolayı, CH<sub>4</sub> gazının adsorpsiyonunun düşük olduğu düşünülmektedir.

K800 (1:1-6:1) numunelerinin Şekil 6.33'den yararlanılarak hesaplanan CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi çizelge 6.33'de verilmiştir. En yüksek CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesine sahip aktif karbon K800 4:1 numunesidir ve sonuçları sırasıyla, 0.043 g ve % 4.10 olarak bulunmuştur. KOH ile üretilen aktif karbonlar içinde en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip numune K800 4:1 olarak belirlenmiştir.

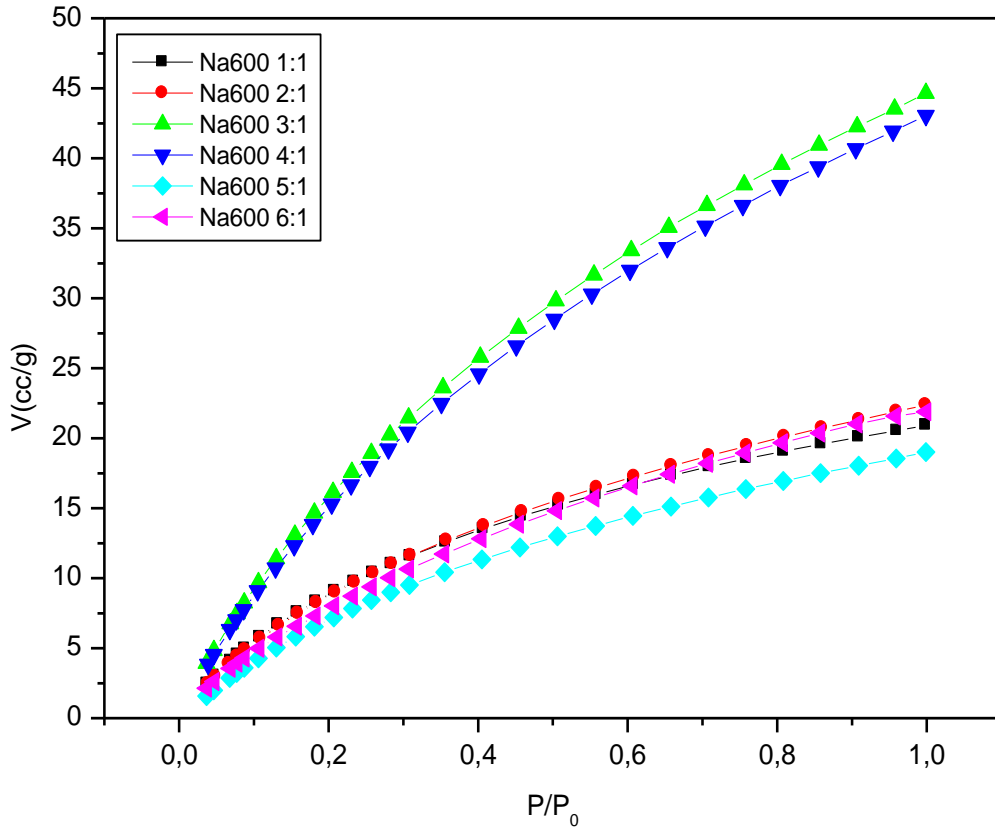


Şekil 6.33 K800 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermeleri.

Çizelge 6.33 K800 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P<sub>0</sub> = 0.99).

NUMUNELER	W (g)	% W
<b>K800 1:1</b>	0.023	2.27
<b>K800 2:1</b>	0.028	2.75
<b>K800 3:1</b>	0.031	3.04
<b>K800 4:1</b>	0.043	4.10
<b>K800 5:1</b>	0.036	3.52
<b>K800 6:1</b>	0.030	2.95

600°C’de N<sub>2</sub> ortamında NaOH’in farklı oranları ile karbonize edilen Kilimli kömüründen üretilen Na600 (1:1-6:1) numunelerinin 273 K’deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi Şekil 6.34’de verilmiştir. Şekil 6.34’deki CH<sub>4</sub> izotermi, N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> ile uyumlu adsorpsiyon izoterm sonuçları vermiştir. Fakat CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub>’ye göre daha düşük adsorpsiyon hacimlerine sahiptirler. Na600 3:1 ve 4:1 numunelerinin belirtilen basınç aralığında birbirlerine yakın ve diğerlerine göre daha yüksek adsorpsiyon hacimlerine sahip olduğu görülmüştür. Na600 1:1-6:1 numunelerinin P/P<sub>0</sub>’ın 1.0 olduğu basınç değerine kadar dengeye ulaşmadıkları, fakat dengeye ulaşmaya yakın oldukları görülmektedir.



Şekil 6.34 Na600 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K’deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi.

Şekil 6.34’deki CH<sub>4</sub> izoterminden yararlanılarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi Çizelge 6.34’de verilmiştir. Çizelge 6.34’deki sonuçlara göre en yüksek CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi Na600 3:1 numunesidir ve sonuçları sırasıyla, 0.032 g ve % 3.10 olarak bulunmuştur. Aynı numunenin N<sub>2</sub> izoterminden hesaplanan BET, Langmuir yüzey alanları ve adsorpsiyon hacimleri de en yüksek değerdedir. CO<sub>2</sub> adsorpsiyonu ise Na600 4:1’den sonra ikinci en yüksek değere sahiptir. Na600 (1:1-6:1) numuneleri aynı sıcaklıktaki K600 (1:1-6:1) numuneleri ile karşılaştırıldığında daha düşük CH<sub>4</sub> adsorpsiyon değerleri verdiği görülmüştür.

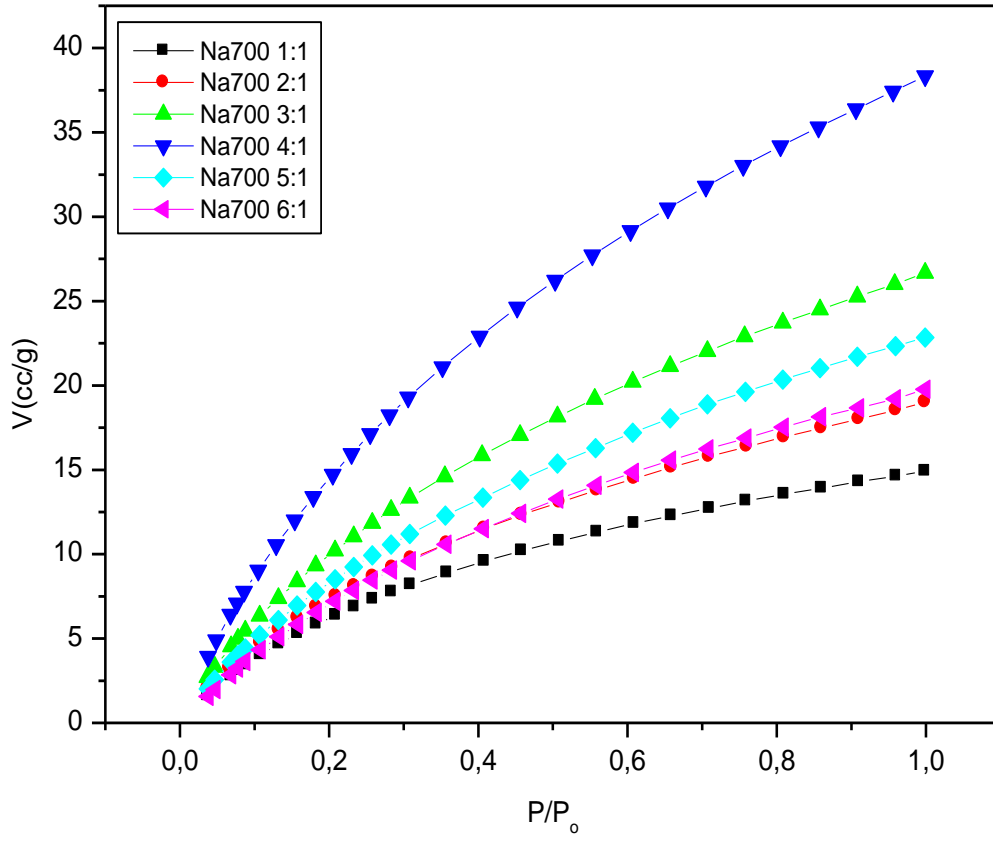
Çizelge 6.34 Na600 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P<sub>0</sub> = 0.99).

NUMUNELER	W (g)	% W
Na600 1:1	0.015	1.48
Na600 2:1	0.016	1.58
Na600 3:1	0.032	3.10
Na600 4:1	0.031	2.99
Na600 5:1	0.014	1,34
Na600 6:1	0,016	1,54

700°C'de NaOH ile üretilen aktif karbonların 273 K'deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi Şekil 6.35'de verilmiştir. Şekil 6.35'e bakıldığında Na700 4:1 numunesi en yüksek CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermine sahiptir. Na700 4:1 numunesinin CO<sub>2</sub> izotermi de en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Genel olarak CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> izotermi birbirleriyle uyumludur. Na700 aktif karbonları Na600 ile karşılaştırıldığında, CH<sub>4</sub> adsorpsiyonunun azaldığı görülmüştür. Na700 1:1 numunesi dışındaki aktif karbonların dengeye ulaşmadığı görülmektedir.

Na700 (1:1-6:1) numunelerinin Şekil 6.35'den yararlanılarak hesaplanan adsorplanan CH<sub>4</sub> kapasitesi ve yüzdesi Çizelge 6.35'de verilmiştir. Çizelge 6.35'deki sonuçlara göre CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesi, Na700 1:1'den 4:1'e kadar olan numunelerde % 1.06'dan 2.67'ye kadar artmış, daha sonra Na700 5:1 ile birlikte düşüşe geçerek Na700 6:1'de % 1.40 değerine gerilemiştir. Na700, K700 aktif karbonlarıyla karşılaştırıldığında düşük adsorpsiyon kapasitelerine sahip olduğu görülmüştür.



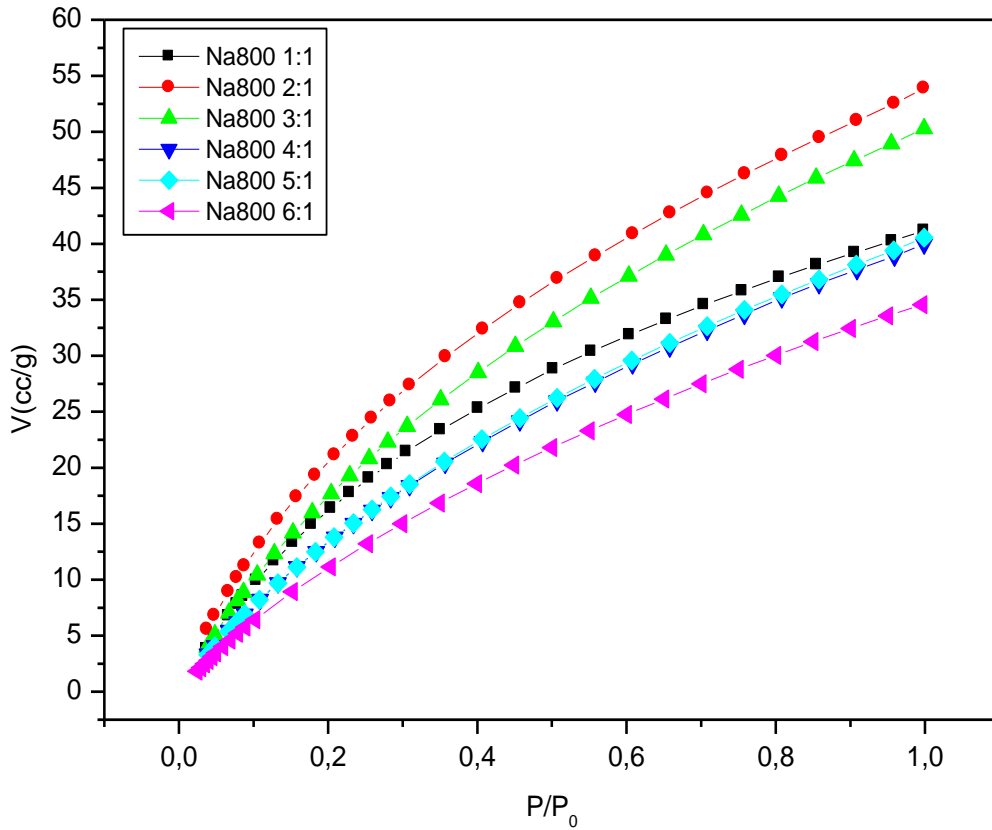


Şekil 6.35 Na700 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi.

Çizelge 6.35 Na700 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P<sub>0</sub> = 0.99).

NUMUNELER	W (g)	% W
<b>Na700 1:1</b>	0.011	1.06
<b>Na700 2:1</b>	0.014	1.35
<b>Na700 3:1</b>	0.019	1.88
<b>Na700 4:1</b>	0.028	2.67
<b>Na700 5:1</b>	0.016	1.61
<b>Na700 6:1</b>	0.014	1.40

NaOH'in karbonize kömür ile farklı oranlarında (1:1-6:1) impregnasyon işlemi yapılarak hazırlanan karışımların 800°C'de N<sub>2</sub> ile aktive edilmesiyle elde edilen aktif karbonlar üzerine 273 K'de CH<sub>4</sub> adsorpsiyonu Şekil 6.36'da verilmiştir. Şekil 6.36'ya göre en yüksek CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi Na800 2:1 numunesinde görülmüştür. Na800 2:1 numunesinin Şekil 6.11'deki N<sub>2</sub> izotermine bakıldığında, numunenin adsorpsiyon hacimlerinin düşük olmasına rağmen, diğer numuneler gibi dengeye ulaşmadığı görülmektedir. Bu sonuca göre Na800 2:1 numunesinde CH<sub>4</sub>'ün girebileceği büyüklükte gözenek hacimlerinin bulunduğu ve CH<sub>4</sub> adsorpsiyonunun bu yüzden fazla olduğu düşünülmektedir. Çizelge 6.12'deki ortalama gözenek boyutunun da 33.28 Å çıkması bu sonucu ispatlamaktadır. Na800 (1:1-6:1) numunelerinin Na600 ve Na700 aktif karbonlarıyla karşılaştırıldığında daha yüksek adsorpsiyon izotermine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 6.36 Na800 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi.

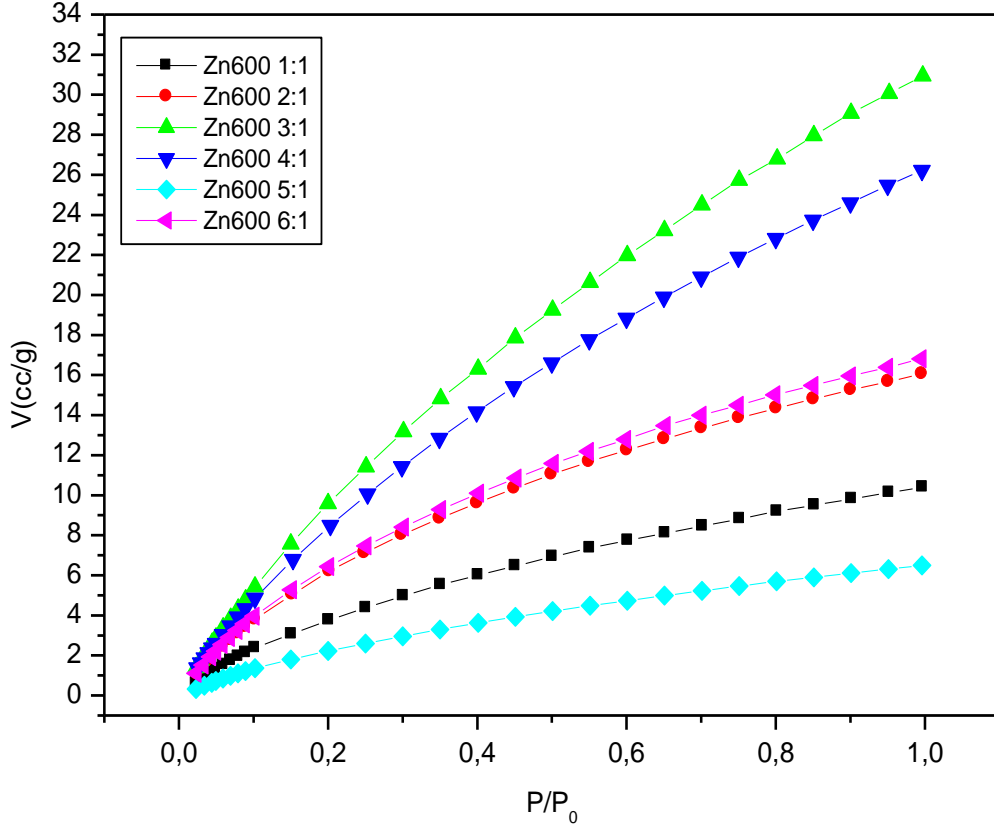
Şekil 6.36'dan yararlanılarak hesaplanan CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi Çizelge 6.36'da verilmiştir. Na800 aktif karbonların da en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi Na800 2:1 numunesinde bulunmuştur ve sonuçları sırayla, 0.039 g ve % 3.72'dir. NaOH ile üretilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 800°C'de üretilen aktif karbonda bulunmuştur. NaOH ile üretilen aktif karbonlarda N<sub>2</sub> adsorpsiyonundan yararlanılarak hesaplanan gözenek

boyutlarına bakıldığında, sıcaklık artışıyla gözenek boyutunun genişlediği görülmektedir. Bu da CH<sub>4</sub> adsorpsiyonunu artırmaktadır. Sonuç olarak CH<sub>4</sub> adsorpsiyonunun aktif karbonların gözenek hacim ve boyutunun genişlemesiyle arttığı söylenebilir. Yüzey alanının ise doğrudan bir etkisi olmadığı düşünülmektedir. NaOH ile üretilen aktif karbonların CH<sub>4</sub> adsorpsiyonu, KOH ile üretilenler ile karşılaştırıldığında fazla bir fark olmadığı, ancak biraz daha düşük olduğu görülmüştür.

Çizelge 6.36 Na800 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P<sub>0</sub> = 0.99).

NUMUNELER	W (g)	% W
<b>Na800 1:1</b>	0.030	2.87
<b>Na800 2:1</b>	0.039	3.72
<b>Na800 3:1</b>	0.036	3.48
<b>Na800 4:1</b>	0.029	2.78
<b>Na800 5:1</b>	0.029	2.82
<b>Na800 6:1</b>	0.025	2.42

ZnCl<sub>2</sub>'nin karbonize kömür ile farklı oranlarda impregnasyonu ve impregne edilen numunelerin 600°C'de N<sub>2</sub> ile aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbonların CH<sub>4</sub> adsorpsiyonu Şekil 6.37'de verilmiştir. En yüksek CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi Zn600 3:1 numunesinde elde edilmiştir. Zn600 3:1 ve 4:1 numuneleri dengeye ulaşmamıştır. Diğer numunelerin ise basıncın çok az yükseltilmesiyle dengeye ulaşacağı tahmin edilmektedir.



Şekil 6.37 Zn600 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi.

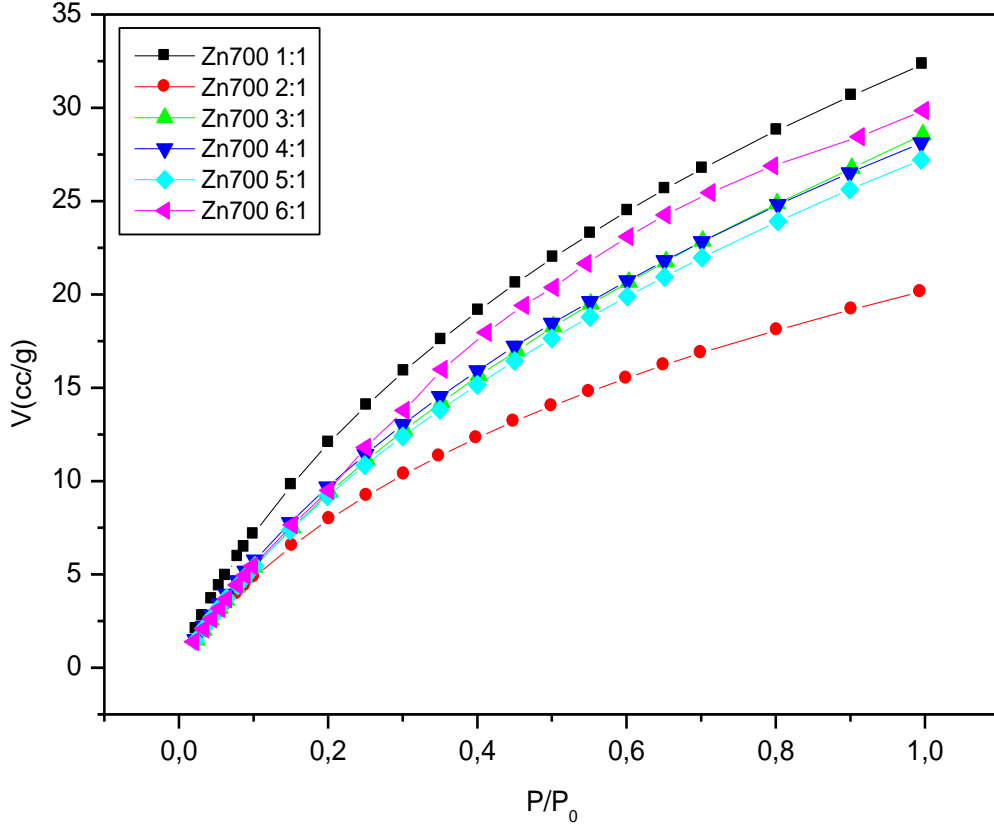
Zn600 aktif karbonlarının Şekil 6.37'deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi'nin P/P<sub>0</sub>'ün 0.99'daki hacim değerinden yararlanılarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesinin sonuçları Çizelge 6.37'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre en yüksek CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi Zn600 3:1 numunesinde bulunmuştur ve sonuçları sırasıyla, 0.022 g ve % 2.17'dir. Zn600 3:1 numunesi N<sub>2</sub> adsorpsiyonunda da en yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip, CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunda ise Zn600 4:1'den sonra en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Zn600 3:1 ve 4:1 numunelerinin CH<sub>4</sub> adsorpsiyonun diğerlerine göre daha yüksek çıkmasının sebebi, daha büyük gözenek hacmi ve boyutudur. Şekil 6.14'deki NLDFT gözenek dağılımında Zn600 3:1 ve 4:1 numunelerinin daha yüksek gözenek boyutta hacimlere sahip olduğu gösterilmektedir. Zn600 aktif karbonları, KOH ve NaOH ile üretilen aktif karbonlara göre daha düşük CH<sub>4</sub> adsorpsiyonuna sahiptir.

Çizelge 6.37 Zn600 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P<sub>0</sub> = 0.99).

NUMUNELER	W (g)	% W
<b>Zn600 1:1</b>	0.008	0.74
<b>Zn600 2:1</b>	0.012	1.14
<b>Zn600 3:1</b>	0.022	2.17
<b>Zn600 4:1</b>	0.019	1.84
<b>Zn600 5:1</b>	0.005	0.46
<b>Zn600 6:1</b>	0.012	1.19

Zn700 (1:1-6:1) numunelerinin 273 K'deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi Şekil 6.38'de verilmiştir. Bu grafikte en yüksek CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermine sahip numunesi Zn700 1:1'dir. Zn700 1:1 numunesinin CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi ise düşüktür. Zn700 1:1 numunesi hariç, diğer Zn700 aktif karbonlarının N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> izotermi genelde birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür.

Zn700 aktif karbonlarının Şekil 6.38'den yararlanılarak hesaplanan CH<sub>4</sub> kapasitesi ve yüzdesi Çizelge 6.38'de verilmiştir. Zn700 aktif karbonlarının Zn600'e göre CH<sub>4</sub> adsorpsiyonu biraz artmıştır. Çizelge 6.38'deki sonuçlara göre en yüksek CH<sub>4</sub> kapasitesi ve yüzdesi Zn700 1:1 numunesidir. Bu numunenin sonuçları ise sırasıyla, 0.023 g ve % 2.26'dır. Zn700 aktif karbonlarının CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesinin CO<sub>2</sub>'ye göre oldukça düşük olduğu görülmüştür.

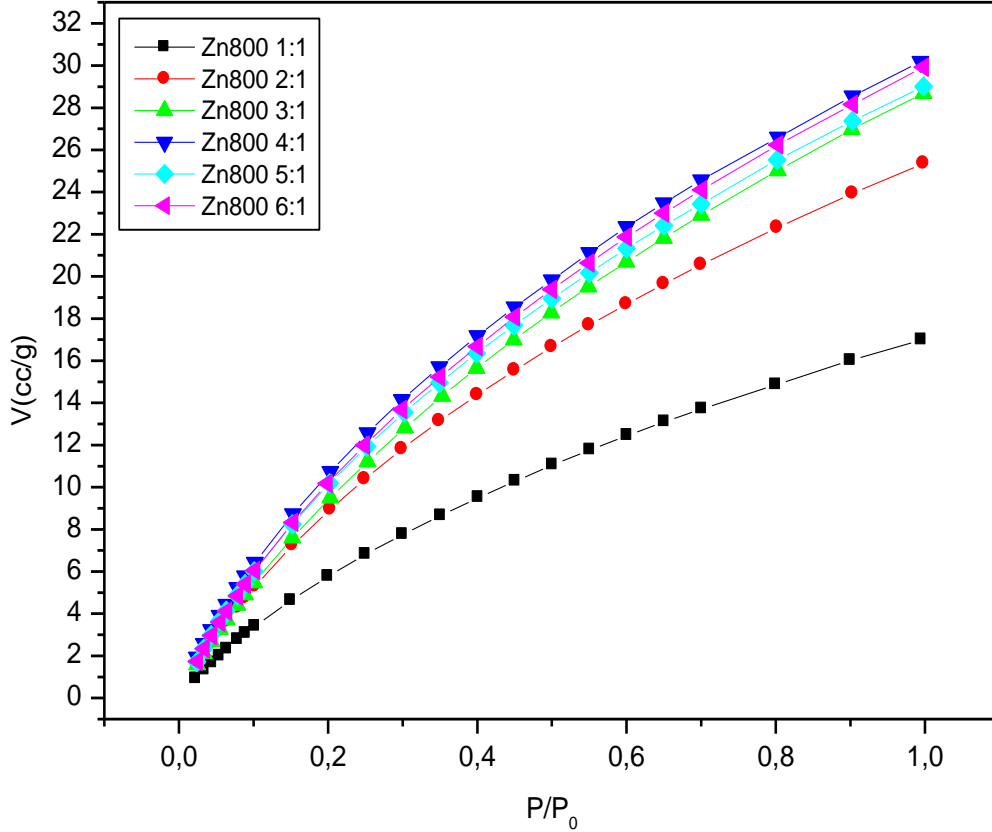


Şekil 6.38 Zn700 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermeleri.

Çizelge 6.38 Zn700 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P<sub>0</sub> = 0.99).

NUMUNELER	W (g)	% W
Zn700 1:1	0.023	2.26
Zn700 2:1	0.014	1.42
Zn700 3:1	0.021	2.01
Zn700 4:1	0.020	1.98
Zn700 5:1	0.020	1.91
Zn700 6:1	0.021	2.09

800°C’de ZnCl<sub>2</sub> ile üretilen aktif karbonların 273 K’deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi Şekil 6.39’da verilmiştir. Şekil 6.39’da Zn800 aktif karbonlarının CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi Zn800 1:1 numunesi hariç birbirine yakın izotermi verdikleri ve bütün numunelerin P/P<sub>0</sub>’ın 1.0 değerine kadar dengeye ulaşmadıkları görülmektedir.



Şekil 6.39 Zn800 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K’deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi.

Zn800 (1:1-6:1) numunelerinin Şekil 6.39’daki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermiinden yararlanılarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdeleri Çizelge 6.39’da verilmiştir. Sonuçlar birbirine yakın olsalar da, bunlar içinde en yüksek CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi Zn800 4:1 numunesidir. Bu numunenin CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi sırasıyla, 0.022 g ve % 2.12 olarak bulunmuştur. ZnCl<sub>2</sub> ile üretilen aktif karbonlarda sıcaklık 600°C’den 700°C’ye yükseldiğinde CH<sub>4</sub> adsorpsiyonunun az da olsa arttığı, 800°C’ye yükseldiğinde ise değişmediği görülmüştür. Fakat sıcaklık yükseldikçe aktif karbonların dengeye ulaşmasının geciktiği, bu nedenle daha yüksek basınç sistemlerinde çalışıldığında CH<sub>4</sub> adsorpsiyonunun daha fazla olabileceği düşünülmektedir. Sonuç olarak tüm aktif karbonlar karşılaştırıldığında ZnCl<sub>2</sub> ile üretilen aktif karbonların CH<sub>4</sub> adsorpsiyonunun, KOH ve NaOH göre daha düşük olduğu görülmüştür.

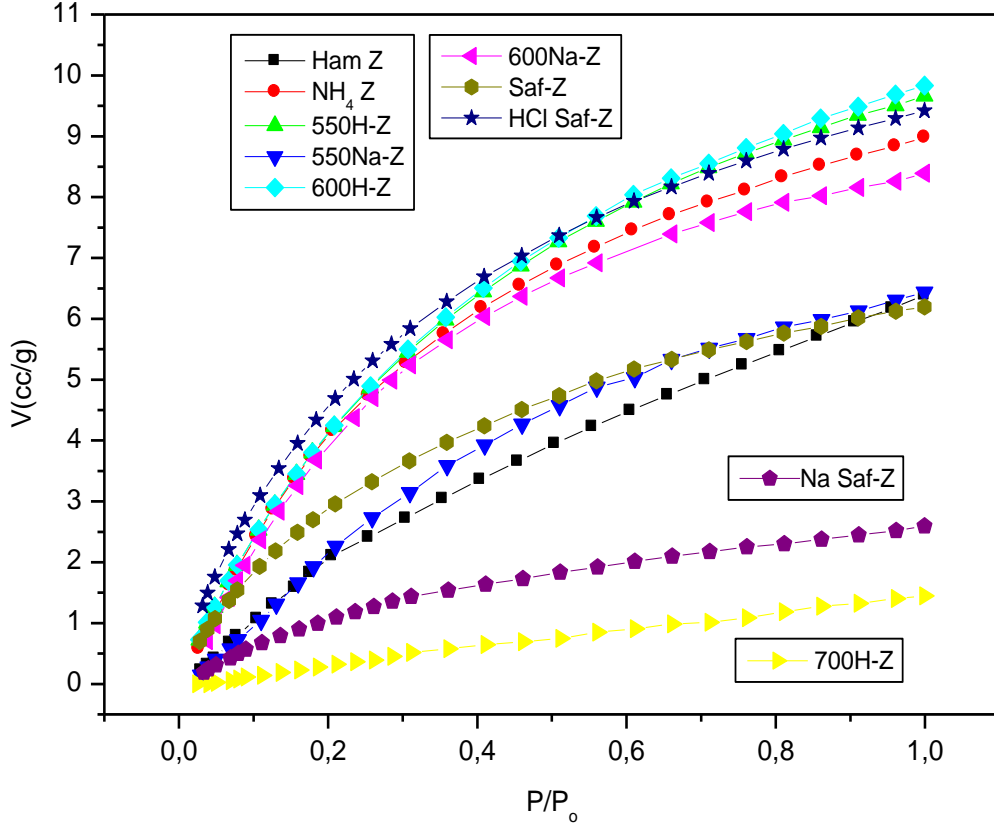
Çizelge 6.39 Zn800 (1:1-6:1) aktif karbonlarının 273 K'deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzdesi (P/P<sub>0</sub> = 0.99).

NUMUNELER	W (g)	% W
Zn800 1:1	0.012	1.20
Zn800 2:1	0.018	1.78
Zn800 3:1	0.021	2.01
Zn800 4:1	0.022	2.12
Zn800 5:1	0.021	2.04
Zn800 6:1	0.021	2.10

### 6.3.2 Modifiye Zeolitlerin 273 K'de CH<sub>4</sub> Adsorpsiyon Sonuçları

Kütahya bölgesinden alınan doğal zeolite (Z) bölüm 5.2.2'de anlatılan deneysel yöntemler uygulanarak üretilen 12 çeşit modifiye ve ham zeolitin 273 K'deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi Şekil 6.40'da verilmiştir. Şekil 6.40'daki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi CO<sub>2</sub> izotermi aksine dengeye ulaşmadığı görülmektedir. Bu izotermiye göre daha yüksek basınç sistemlerinde çalışılması durumunda CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunun artmayacağı, fakat CH<sub>4</sub> adsorpsiyonunun artabileceği düşünülmektedir. Isıl işlem yapılarak modifiye edilen zeolitlerde en yüksek CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi 550H-Z ve 600H-Z'lerde, saflaştırma işlemi yapılarak üretilenlerde ise HCl Saf-Z'de görülmüştür. Bu numunelerin N<sub>2</sub> yüzey alanları ve gözenek hacimlerinin de diğerlerine göre daha yüksek çıktığı görülmüştür. Ayrıca NLDFT metodu uygulanarak hesaplanan gözenek boyutlarının da diğerlerine göre çok daha düşük olduğu ve bunun da CH<sub>4</sub> adsorpsiyonu için daha uygun olduğu görülmüştür. Isıl işlem uygulanarak üretilen zeolit numunelerinde özellikle 600°C'den sonra sıcaklık arttıkça CH<sub>4</sub> adsorpsiyonunun çok düştüğü ve 700Na-Z, 800H-Z ve 800Na-Z'ler ise CH<sub>4</sub> adsorpsiyonunu yapmadıkları görülmüştür. Bu modifiye zeolitlerin 77 K'de N<sub>2</sub> adsorpsiyonu da genellikle düşük sonuçlar vermiştir. Saflaştırma işlemiyle modifiye zeolitlerde ise HCl Saf-Z hariç N<sub>2</sub> adsorpsiyonuna benzer düşük CH<sub>4</sub> adsorpsiyonu elde edilmiştir. Bütün üretilen modifiye zeolitler içerisinde en yüksek CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermi 600H-Z numunesinde elde edilmiştir.





Şekil 6.40 Ham ve modifiye zeolitlerin 273 K'deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon grafiği.

Şekil 6.40'daki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon izotermelerinden yararlanılarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi Çizelge 6.40'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre, ısıtma işlemi uygulanarak elde edilen 600H-Z ve saflaştırma yöntemi ile elde edilen HCl Saf-Z numunelerinin en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesine sahip olduğu bulunmuştur. 600H-Z için CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi sırasıyla, 0.007 g ve % 0.70; HCl Saf-Z için ise sırasıyla, 0.007 g ve % 0.67 olarak bulunmuştur.

Ham Z numunesinin 273 K'deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyonu modifikasyon işlemleriyle artış gözlenmiştir. Fakat bu artışın çok fazla olmadığı yapılan deneylerde görülmüştür. Aktif karbonlara göre de oldukça düşük adsorpsiyon sonuçları vermiştir.

Çizelge 6.40 Ham ve modifiye zeolitlerinin 273 K'deki CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdeleri.

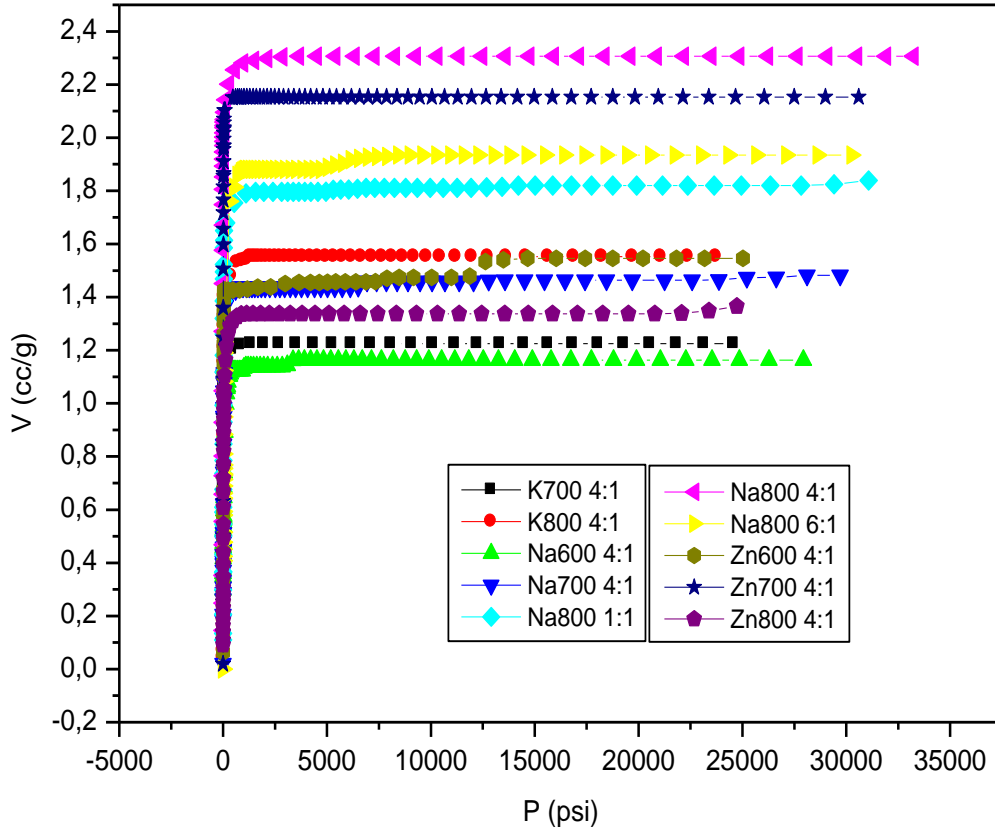
<b>NUMUNELER</b>	<b>W (g)</b>	<b>% W</b>
<b>Ham Z</b>	0.005	0.46
<b>NH<sub>4</sub> Z</b>	0.006	0.64
<b>550 H-Z</b>	0.007	0.69
<b>550 Na-Z</b>	0.005	0.46
<b>600 H-Z</b>	0.007	0.70
<b>600 Na-Z</b>	0.006	0.60
<b>700 H-Z</b>	0.001	0.10
<b>700Na-Z</b>	-	-
<b>800H-Z</b>	-	-
<b>800Na-Z</b>	-	-
<b>Saf-Z</b>	0.004	0.44
<b>HCl Saf-Z</b>	0.007	0.67
<b>Na Saf-Z</b>	0.002	0.19

## **6.4 AKTİF KARBONLARIN VE MODİFİYE ZEOLİTLERİN CİVA POROZİMETRESİ SONUÇLARI**

### **6.4.1 Aktif Karbonların Civa Porozimetresi Sonuçları**

KOH, NaOH ve ZnCl<sub>2</sub> ile üretilen bazı aktif karbonların civa porozimetresiyle 35000 psi basıncına kadar ölçülen hacimlerinin grafikleri Şekil 6.41'de verilmiştir. Civa porozimetresiyle yüksek basınçlarda 35 Å ve üzerinde gözenekler ölçülebilmektedir. Bu nedenle üretilen aktif karbonlar genellikle mikro ve mezo gözenekler içerdikleri için civa ile ölçülen hacim değerleri düşük çıkmıştır. Şekil 6.41'deki basınç-hacim grafiklerinde düşük

basınç değerlerinde hacmin artması aktif karbonun parçacıkları arasına ve yüzeydeki mezo gözeneklere civanın girmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.41 Aktif karbonların civa porozimetresiyle ölçülen basınç-hacim grafikleri.

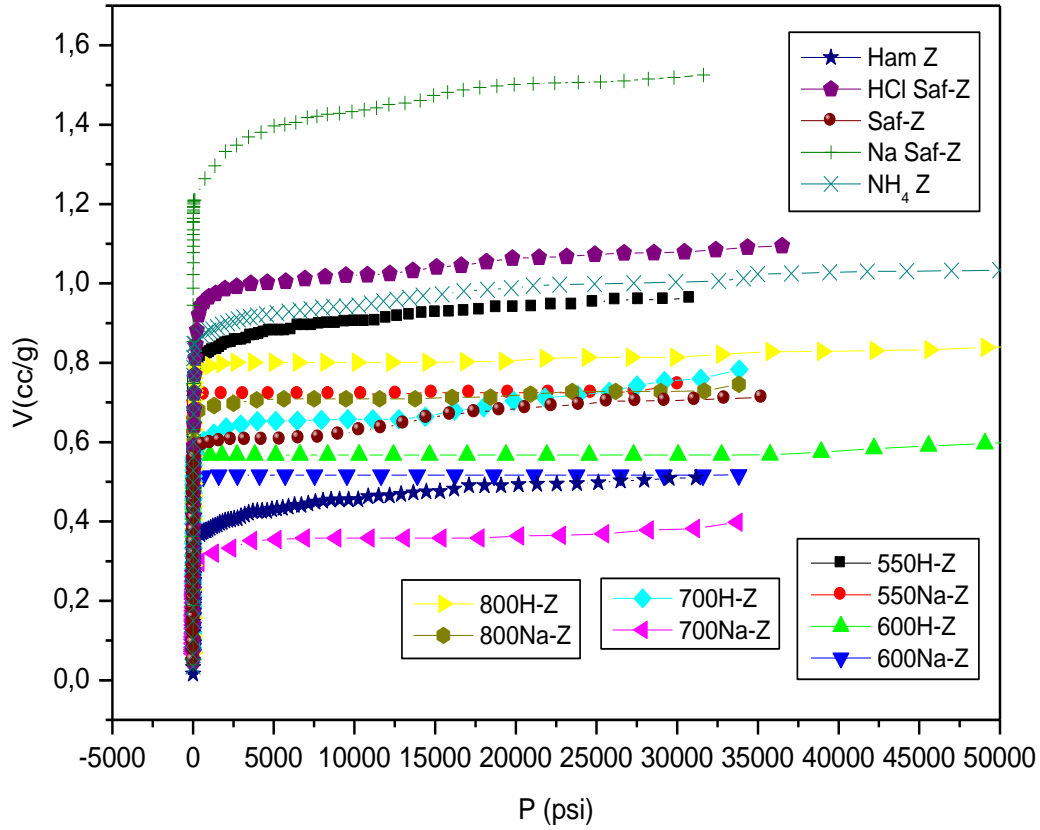
Şekil 6.41'deki basınç-hacim grafiğinden yararlanılarak hesaplanan düşük ve yüksek basınçlardaki gözeneklilik ve yüzey alanları Çizelge 6.41'de verilmiştir. Çizelge 6.41'deki sonuçlara göre aktif karbonlarda düşük ve yüksek basınçlardaki gözenekliliğinin nedeni parçacıklar arasındaki boşluklardan kaynaklanmaktadır. Parçacıkların içine ise civa giremediği için gözeneklilik bulunamamıştır. Düşük basınçta aktif karbonların civa ile hesaplanan yüzey alanları 0.3 ile 0.6 m<sup>2</sup>/g arasında değişmektedir. Yüksek basınçta ise yüzey alanı Zn600, 800 4:1 ve Na800 1:1 numunelerinde yüksek çıkmıştır. Diğer aktif karbonlarda ise düşük olarak bulunmuştur. En yüksek yüzey alanı Zn600 4:1 numunesinde ve 20.44 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır. Aktif karbonların yüzey alanlarının düşük çıkması yapısında makro gözeneklerin bulunmadığını göstermektedir. Bazı aktif karbonlarda yüzey alanlarının yüksek bulunmasının yüzeylerindeki çukurların içine civanın girebilmesinden kaynakladığı düşünülmektedir.

Çizelge 6.41 Bazı aktif karbonların civa porozimetresiyle ölçülen düşük-yüksek basınçlarındaki gözeneklilik ve yüzey alanları.

NUMUNELER	POROZİTE (%)		YÜZEY ALANLARI (m <sup>2</sup> /g)	
	Düşük Basınç (<50 psi)	Yüksek Basınç (50 psi <)	Düşük Basınç (<50 psi)	Yüksek Basınç (50 psi <)
<b>K600 4:1</b>	64.64	-	0.35	-
<b>K700 4:1</b>	61.34	4.94	0.43	0.50
<b>K800 4:1</b>	68.87	20.58	0.56	1.52
<b>Na600 4:1</b>	59.13	38.40	0.19	2.67
<b>Na700 4:1</b>	79.22	26.37	0.37	13.19
<b>Na800 1:1</b>	95.91	18.54	0.49	20.42
<b>Na800 4:1</b>	77.55	11.51	0.41	1.95
<b>Na800 6:1</b>	38.29	43.29	0.42	9.38
<b>Zn600 4:1</b>	85.78	12.87	0.40	20.44
<b>Zn700 4:1</b>	140.04	8.98	0.40	0.29
<b>Zn800 4:1</b>	64.39	33.60	0.33	18.43

#### 6.4.2 Ham ve Modifiye Zeolitlerin Civa Porozimetresi Sonuçları

Şekil 6.42’de ısıtma işlemleri ve saflaştırma yöntemleriyle modifikasyon yapılan zeolitlerin ve ham zeolitin civa porozimetresiyle hesaplanan basınç karşı hacim grafikleri verilmiştir. Şekil 6.42’deki grafiklere göre Ham Z numunesine göre modifikasyon işlemleri ile elde edilen numunelerin çoğuna civanın girdiği ve hacmin arttığı görülmüştür. Aktif karbonların zeolit numunelerine göre N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> adsorpsiyon hacimleri çok yüksek olmasına rağmen civa penetrasyonunun yaklaşık olarak aynı değerlerde çıktığı görülmüştür. Bunun nedeni zeolit numunelerinin aktif karbonlara göre oldukça fazla mezo ve makro gözenekler içerdiğinin düşünülmesidir.



Şekil 6.42 Ham ve modifiye zeolitlerin civa porozimetresiyle ölçülen basınç-hacim grafikleri.

Ham Z ve modifiye edilmiş zeolitlerin Şekil 6.42'den yararlanılarak hesaplanan düşük-yüksek basınçlarındaki gözeneklilik ve yüzey alanları Çizelge 6.42'de verilmiştir. Aktif karbonlardaki düşük ve yüksek basınçlarındaki gözeneklilik sadece parçacıklar arasındaki hacimlerden kaynaklanırken, zeolit numunelerinde numunenin hem parçacıklar arasındaki hem de parçacıkların içindeki hacimlerinden kaynaklanmaktadır. Zeolit numunelerinin gözenek boyutları aktif karbona göre daha büyük olduğundan, civanın girebildiği miktarın daha fazla olduğu görülmüştür. Bu yüzden modifiye zeolitlerin civa ile hesaplanan yüzey alanlarının aktif karbona göre oldukça fazladır. 600Na-Z hariç bütün zeolit numunelerinin yüzey alanları 23-60 m<sup>2</sup>/g arasında değişmektedir. Bu sonuçların, N<sub>2</sub> adsorpsiyonundan hesaplanan BET yüzey alanlarına yakın olduğu görülmüştür. Sonuç olarak aktif karbonlarda gözenekler çoğunlukla mikro boyutlarda iken, zeolit numunelerinde ise çoğunlukla mezo ve makro boyutlardadır.

Çizelge 6.42 Ham ve modifiye zeolitlerin civa porozimetresiyle ölçülen düşük-yüksek basınçlarındaki gözeneklilik ve yüzey alanları.

NUMUNELER	POROZİTE (%)		YÜZEY ALANLARI (m <sup>2</sup> /g)	
	Düşük Basınç (<50 psi)	Yüksek Basınç (50 psi <)	Düşük Basınç (<50 psi)	Yüksek Basınç (50 psi <)
<b>Ham Z</b>	54.60	29.78	0.08	24.49
<b>NH<sub>4</sub> Z</b>	72.29	29.22	0.26	48.33
<b>550 H-Z</b>	69.51	26.28	0.17	30.25
<b>550 Na-Z</b>	33.30	4.89	0.28	23.35
<b>600 H-Z</b>	33.92	10.27	0.11	39.49
<b>600 Na-Z</b>	73.38	5.01	0.23	4.18
<b>700 H-Z</b>	42.38	22.45	0.15	59.62
<b>700Na-Z</b>	20.74	15.50	0.10	38.49
<b>800H-Z</b>	41.96	10.91	0.18	29.66
<b>800Na-Z</b>	56.70	8.41	0.31	29.70
<b>Saf-Z</b>	50.93	23.15	0.18	33.43
<b>HCl Saf-Z</b>	44.49	45.98	0.16	39.32
<b>Na Saf-Z</b>	90.56	36.71	0.12	41.63



## BÖLÜM 7

### SONUÇLAR

Bu çalışmada temel amaç, kimyasal maddeler ve sıcaklık gibi parametrelerin değiştirilmesinin aktif karbonlar ve modifiye edilmiş zeolitlerin yapılarına etkileri ve bu yapılar üzerinde N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> gazlarının adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesidir. Bu çalışma için daha önceki çalışmalara dayanılarak elde edilen kömürler arasında en iyi yüzey özelliği gösteren Zonguldak yöresinin kilimli bölgesinden alınan kömür numunesi adsorbent olarak seçilmiştir. Bu bağlamda, kömür numunesinden aktif karbon üretiminde impregnasyon yöntemi ile KOH, NaOH ve ZnCl<sub>2</sub> gibi farklı kimyasal ajanlar ve N<sub>2</sub> gazı altında farklı sıcaklıklar (600, 700 ve 800°C) kullanılarak 54 çeşit aktif karbon üretilmiştir. Diğer adsorbent olarak seçilen doğal zeolit için ise, farklı sıcaklıklarda (550-800°C) çeşitli kimyasal işlemlerle (NH<sub>4</sub>Cl, NaCl ve HCl) 13 çeşit modifiye zeolit elde edilmiştir. Belirtilen yöntemlerle elde edilen aktif karbonlar ve zeolitler üzerine CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve N<sub>2</sub> adsorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır. Numunelerin 77 K'deki N<sub>2</sub> adsorpsiyonuna BET, Langmuir, DR, t-plot ve NLDFT modelleri uygulanarak yüzey alanı, gözenek boyutu ve hacim gibi yüzey özellikleri belirlenmiştir. Kömür ve doğal zeolitlere uygulanan kimyasal işlemlerin 273 K'de CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> adsorpsiyonuna etkileri ve kapasitelerinin nasıl değiştiği hesaplanarak, sonuçlar karşılaştırılmış ve en iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip numuneler belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalarda aktif karbonlar ve zeolitlerle ilgili elde edilen sonuçlar şu şekildedir.

1. KOH ile üretilen aktif karbonlarda en yüksek BET ve Langmuir yüzey alanı K800 4:1 numunesi için 2599 ve 3240 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, 1.12, 0.94, 1.04 ve 1.16 cc/g'dır. DR, NLDFT ve ortalama gözenek boyutları ise sırasıyla, 24.51, 16.88 ve 17.90 Å'dur.



2. NaOH ile üretilen aktif karbonlarda en yüksek BET ve Langmuir yüzey alanı Na800 5:1 numunesinde 1546 ve 1973 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, 0.66, 0.56, 0.65 ve 0.72 cc/g; DR, NLDFT ve ortalama gözenek boyutları ise sırasıyla, 21.78, 16.88 ve 18.61 Å'dur.
3. ZnCl<sub>2</sub> ile üretilen aktif karbonlarda en yüksek BET ve Langmuir yüzey alanı Zn700 5:1 numunesi için sırasıyla 1970 ve 2700 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, 0.82, 0.61, 1.12 ve 1.24 cc/g; DR, NLDFT ve ortalama gözenek boyutları ise 22.21, 14.10 ve 25.21 Å'dur.
4. Üretilen aktif karbonlarda en yüksek yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi KOH ile üretilen numunelerde elde edilmiştir. Toplam gözenek hacmine göre ise en yüksek değer ZnCl<sub>2</sub> ile üretilen aktif karbonlarda elde edilmiştir.
5. KOH ile üretilen aktif karbonlarda 273 K'de en yüksek CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesi K800 4:1 numunesinde elde edilmiştir. K800 4:1 numunesinin adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi sırasıyla, 0.400 g ve % 28.57 olarak bulunmuştur.
6. NaOH ile üretilen aktif karbonlarda 273 K'de en yüksek CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesi Na800 4:1 numunesinde elde edilmiştir. Na800 4:1 numunesinin adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi 0.363 g ve % 26.65 olarak bulunmuştur.
7. ZnCl<sub>2</sub> ile üretilen aktif karbonlarda 273 K'de en yüksek CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesi Zn700 4:1 numunesinde elde edilmiştir. Zn700 4:1 numunesinin adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi sırasıyla, 0.244 g ve % 19.59 olarak bulunmuştur.
8. KOH, NaOH ve ZnCl<sub>2</sub> ile üretilen aktif karbonlar karşılaştırıldığında 273 K'de en yüksek CO<sub>2</sub> adsorpsiyonu KOH ile üretilen aktif karbonda elde edilmiştir.
9. KOH ile üretilen aktif karbonlarda 273 K'de en yüksek CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesi K800 4:1 numunesinde elde edilmiştir. K800 4:1 numunesinin adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi 0.043 g ve % 4.10 olarak bulunmuştur.

10. NaOH ile üretilen aktif karbonlarda 273 K'de en yüksek CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesi Na800 3:1 numunesinde elde edilmiştir. Na800 3:1 numunesinin adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi sırasıyla, 0.036 g ve % 3.48 olarak bulunmuştur.
11. ZnCl<sub>2</sub> ile üretilen aktif karbonlarda 273 K'de en yüksek CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesi Zn700 1:1 numunesinde elde edilmiştir. Zn700 1:1 numunesinin adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi ise 0.023 g ve % 2.26 olarak bulunmuştur.
12. Bazı aktif karbonlarda yapılan civa porozimetre sonuçlarına göre, aktif karbonların mikro gözenek yapılarına sahip olmasından dolayı yüzey alanları 0.3 ile 0.6 m<sup>2</sup>/g arasında değiştiği görülmüştür.
13. Isıl ve kimyasal yöntem kullanılarak modifiye edilen zeolitlerde en yüksek BET ve Langmuir yüzey alanı 550H-Z numunesinde sırasıyla, 99 ve 132 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. 550H-Z numunesinin NLDFT metodundan ve P/P<sub>0</sub>'ın 0.99'daki hacminden hesaplanan gözenek hacimleri sırasıyla, 0.220 ve 0.253 cc/g; NLDFT ve ortalama gözenek boyutları ise 21.86 ve 102 Å olarak bulunmuştur. Isıl işlem uygulanarak üretilen zeolitlerde 700°C'den sonra yüzey alanları ve gözenek hacimlerinin düştüğü görülmüştür.
14. Saflaştırma işlemiyle modifiye edilen zeolitlerde en yüksek BET ve Langmuir yüzey alanı HCl Saf-Z numunesinde sırasıyla, 107 ve 147 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır. NLDFT metodundan ve P/P<sub>0</sub>'ın 0.99'daki hacminden hesaplanan en yüksek gözenek hacimleri ise Na Saf-Z numunesinde olup sırasıyla, 0.282 ve 0.343 cc/g'dır. Bu numunenin NLDFT ve ortalama gözenek boyutları ise 264 ve 241 Å olarak bulunmuştur.
15. Isıl ve kimyasal yöntem kullanılarak modifiye edilen zeolitlerde 273 K'de en yüksek CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesi 550Na-Z numunesinde elde edilmiştir. 550Na-Z numunesinin adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi sırasıyla, 0.048 g ve % 4.57 olarak bulunmuştur.

16. Saflaştırma işlemiyle modifiye edilen zeolitlerde 273 K'de en yüksek CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesi Saf-Z numunesinde olup adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi sırasıyla, 0.050 g ve % 4.75 olarak bulunmuştur.
17. Isıl ve kimyasal yöntem kullanılarak modifiye edilen zeolitlerde 273 K'de en yüksek CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesi 550 ve 600H-Z numunelerinde elde edilmiştir. Bu numunelerin adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi birbiriyle aynı olup 0.007 g ve % 0.70 olarak bulunmuştur. Isıl işlemle modifiye edilen zeolitlerde 700H-Z numunesinden sonra CH<sub>4</sub> adsorpsiyonu gerçekleşmemiştir.
18. Saflaştırma işlemiyle modifiye edilen zeolitlerde 273 K'de en yüksek CH<sub>4</sub> adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi sırasıyla, 0.007 g ve % 0.67 ile HCl Saf-Z numunesinde bulunmuştur.
19. Modifiye zeolitlerin N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> adsorpsiyonununun KOH, NaOH ve ZnCl<sub>2</sub> ile üretilen aktif karbonlara göre oldukça düşük olduğu görülmüştür.

## KAYNAKLAR

- Ackley M W, Giese R F and Yang R T** (1992) Clinoptilolite: Untapped potential for kinetic gaz separations. *Zeolites*, 12:780-788.
- Agulló J A M, Moore B C, Amorós D C and Solano A L** (2004) Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. *Carbon*, 42:1367-1370.
- Ahmadpour A and Do D D** (1996) The Preparation of Active Carbons from Coal by Chemical and Physical Activation. *Carbon*, 34:471-479.
- Ahmadpour A and Do D D** (1997) The Preparation of Activated Carbon from Macadamia Nutshell by Chemical Activation. *Carbon*, 35:1723-1732.
- Allen S J, Ivanova E and Koumanova B** (2009) Adsorption of Sulfur Dioxide on Chemically Modified Natural Clinoptilolite Acid Modification. *Chemical Engineering Journal*, 152:389-395.
- Bansal R C, Donnet J B and Stoeckli F** (1988) *Active Carbon*. Newyork, 479 pp.
- Berkem A R, Baykut S ve Berkem M L** (1994) Fizikokimya, İkinci Cilt, İ.Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, ISBN 975-404-204-7, İstanbul.
- Blanco A A G, Alexandre de Oliveira J C, López R, Piraján J C M, Giraldo L, Zgrablich G and Sapag K** (2010) A Study of The Pore Size Distribution for Activated Carbon Monoliths and Their Relationship with The Storage of Methane and Hydrogen. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 357:74-83.
- Bobonich F M, Voloshina Y G, Knyazeva E E and Voloshinets V G** (1998) Sorption of Double-Charged Cations. Hard and Soft Acids-by Zeolites, *Russ. J. Appl. Chem.*, 71:62-65.
- Breck D W** (1974) *Zeolit Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Uses*. Wiley Interscience, New York, pp. 474-483.
- Bundy F P, Bassett W A, Weather M S, Hemley R J, Mao H U and Goncharov A F** (1996) The Pressure Temperature Phase and Transformation Diagram for Carbon. *Carbon*, 34:141-153.
- Busch A, Gensterblum Y and Krooss B M** (2003) Methane and CO<sub>2</sub> Sorption and Desorption Measurements on Dry Argonne Premium Coals: Pure Components and Mixtures. *International Journal of Coal Geology*, 55:205-224.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Castelló D L, Amorós D C and Solano A L** (2004) Usefulness of CO<sub>2</sub> Adsorption at 273 K for The Characterization of Porous Carbons. *Carbon*, 42:1233-1242.
- Castelló D L, Amorós D C, Solano A L and Quinn D F** (2002) Influence of Pore Size Distribution on Methane Storage at Relatively Low Pressure: Preparation of Activated Carbon with Optimum Pore Size. *Carbon*, 40:989-1002.
- 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.
- Charrière D, Pokryszka Z and Behra P** (2010) Effect of Pressure and Temperature on Diffusion of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> into Coal from The Lorraine Basin (France). *International Journal of Coal Geology*, 81:373-380.
- Chermisinoff P N and Ellerbusch F** (1978) *Carbon Adsorption Handbook*. Ann Arbor Science Publishers, New York, 1054 pp.
- Christidis G E, Moraetis D, Keheyan E, Akhalbedashvili L, Kekelidze N, R. Gevorkyan R, Yeritsyan H and Sargsyan H** (2003) Chemical and Thermal Modification of Natural HEU-Type Zeolitic Materials from Armenia, Georgia and Greece. *Applied Clay Science*, 24:79-91.
- Cinke M, Li J, Bauschlicher Jr. C W, Ricca A and Meyyappan M** (2003) CO<sub>2</sub> Adsorption in Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 376:761-766.
- Colin S C and Paul A C** (2003) The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. *Chem. Rev.*, 10:663-701.
- Condon J B** (2006) Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption Measurements and Theory. Roane State Community College Harriman, TN 37748-5011, USA.
- Cui X, Bustin R M and Diple G** (2004) Selective Transport of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub> in Coals: Insights From Modeling of Experimental Gas Adsorption Data. *Fuel*, 83:293-303.
- Curkovic L, Stefanovic S C and Filipan T** (1996) Metal Ion Exchange by Natural and Modified Zeolites. *Water Research*, 31:1379-1382.
- Çetinel G** (1993) Dünya’da ve Türkiye’de Zeolit. MTA Fizibilite Etüd Dairesi, Maden Ekonomisi Birimi, Ankara, 1-31 s.
- Dalai A K, Pradhan N C, Liu J, Majumdar A, and Tollefson E L** (2008) Activation of Canadian Coals in a Fixed-Bed Reactor: Effect of the Particle Size on Product Quality. *Energy & Fuels*, 22:2443-2449.
- Davini P** (2001) SO<sub>2</sub> Adsorption by Activated Carbons with Various Burnoffs Obtained from a Bituminous Coal. *Carbon*, 39:1387-1393.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Debra R R** (1990) Zeolite-Modified Electrodes and Electrode-Modified Zeolites. *Chem. Rev.*, 90:867-878.
- Dreisbach F, Staudt R and Keller J U** (1999) High Pressure Adsorption Data of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide and their Binary and Ternary Mixtures on Activated Carbon. *Adsorption*, 5:215-227.
- EIA** (2007) *International energy outlook 2007*, US DOE. <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html> ( Accessed Nov. 2007).
- Encinar J M, Beltran F J, Ramiro A and Gonzalez J F** (1998) Pyrolysis/Gasification of Agricultural Residues by Carbon Dioxide in The Presence of Different Additives: Influence of Variables. *Fuel Processing Technology*, 55:219-233.
- Erdogan B, Sakızcı M and Yorukogulları E** (2008) Characterization and Ethylene Adsorption of Natural and Modified Clinoptilolites. *Applied Surface Science*, 254:2450-2457.
- Filipe V S L, Carlos A G, Ana M R, Eduardo L G O, José M L and Alírio E R** (2009) Enhancing Capacity of Activated Carbons for Hydrogen Purification. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48:3978-3990.
- Fitzgerald J E, Pan Z, Sudibandriyo M, Robinson R L, Gasem K A M and Reeves S** (2005) Adsorption of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide and Their Mixtures on Wet Tiffany Coal. *Fuel*, 84:2351-2363.
- Gañan J, García C M G, González J F, Sabio E, García A M, Díez M A D** (2004) Preparation of Activated Carbons from Bituminous Coal Pitches. *Applied Surface Science*, 238:347-354.
- Girgis B S, Khalil L B and Tawfik T A M** (2002) Porosity Development in Carbons Derived from Olive Oil Mill Residue under Steam Pyrolysis. *Journal of Porous Materials*, 9:105-113.
- Girgis B S, Samya S, Yunis S S and Soliman A M** (2002) Characteristics of Activated Carbon from Peanut Hulls in Relation to Conditions of Preparation. *Materials Letters*, 57:164-172.
- Gómez J G, García A M, Díez M A D, García C G and Rey E S** (2006) Preparation and Characterization of Activated Carbons from Impregnation Pitch by ZnCl<sub>2</sub>. *Applied Surface Science*, 252:5976-5979.
- Gomez S V, Cuerda C E M, Fernandez G M C, Alexandre F M F and Macias G A** (2005) Preparation of Activated Carbons from Chestnut Wood by Phosphoric Acid-Chemical Activation. Study of Microporosity and Fractal Dimension. *Materials Letters*, 5:846-853.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- González J F, Encinar J M, García C M G, Sabio E, Ramiro A, Canito J L and Gañán J** (2006) Preparation of Activated Carbons from Used Tyres by Gasification with Steam and Carbon Dioxide. *Applied Surface Science*, 252:5999-6004.
- Gottardi G** (1978) *Minerology and Crystal Chemistry of Zeolites, Natural Zeolites*. Ed. L.B. Sand and F.A. Mumpton, Pergamon Press Ltd., 537 pp.
- Grayson M** (1978) *Encyclopedia of Chemical Technology*. Jhon Wiley&Sons, 4:561-569.
- Gregg S J and Sing K S W** (1982) *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, 303 s.
- Groszek A J** (1997) Heats of Adsorption and Desorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on Microporous Carbons. *Carbon*, 35:1399-1405.
- Guo B, Chang L and Xie K** (2006) Adsorption of Carbon Dioxide on Activated Carbon. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 15:223-229.
- Hanson A** (1995) Natural zeolites. *Industrial Minerals*, December, pp. 40-55.
- Hassler J** (1967) *Activated Carbon*. Chemical Publishing Co. Inc., Leonard Hill London, pp. 54-55.
- Hayashi J, Horikawa T, Muroyama K and Gomes V G** (2002) Activated Carbon from Chickpea Husk by Chemical Activation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: Preparation and Characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 55:63-68.
- Hayashi J, Muroyama K, Gomes V G, A and Watkinson A P** (2002) Fractal dimensions of activated carbons prepared from lignin by chemical activation. *Carbon*, 40:617-636.
- Hsu L Y and Teng H** (2000) Influence of Different Chemical Reagents on The Preparation of Activated Carbons from Bituminous Coal. *Fuel Processing Technology*, 64:155-166.
- Huang L, Zhang L, Shao Q, Lu L, Lu X, Jiang S and Shen W** (2007) Simulations of Binary Mixture Adsorption of Carbon Dioxide and Methane in Carbon Nanotubes: Temperature, Pressure, and Pore Size Effects. *J. Phys. Chem. C*, 111:1912-11920.
- Huesca R H, Díaz L and Armenta G A** (1999) Adsorption Equilibria and Kinetics of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> in Natural Zeolites. *Separation and Purification Technology*, 15:163-173.
- 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.
- Ismadji S, Sudaryanto Y, Hartono S B, Setiawan L E K and Ayucitra A** (2005) Activated Carbon from Char Obtained from Vacuum Pyrolysis of Teak Sawdust: Pore Development and Characterization. *Bioresource Technology*, 96:1364-1369.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

**IUPAC Recommendations** (1985) *Pure Applied Chemistry*. 57:603-619.

**IUPAC Recommendations** (1994) *Pure Applied Chemistry*. 66:1739-1758.

**Jagiello J and Thommes M** (2004) Comparison of DFT Characterization Methods Based on N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> Adsorption Applied to Carbons with Various Pore Size Distributions. *Carbon*, 42:1227-1232.

**Kestioğlu K** (1990) Fındık Kabuğundan Üretilen Aktif Karbonun Atık Su Arıtımına Uygulanması. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Dokuz Eylül Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir, 356 s.

**Khoo H H and Tan R B H** (2006) Life Cycle Investigation of CO<sub>2</sub> Recovery and Sequestration. *Environ. Sci. Technol.* 40:4016-4024.

**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 Hydrogen Energy*, 32:5005-5014.

**Korkuna O, Lebeda R, Ziğba J S, T. Vrublevs'ka T, Gun'ko V M and Ryczkowski J** (2006) Structural and Physicochemical Properties of Natural Zeolites: Clinoptilolite and Mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 87:243-254.

**Kouvelos E, Kesore K, Steriotis T, Grigoropoulou H, Bouloubasi D, Theophilou N, Tzintzos S and Kanelopoulos N** (2007) High Pressure N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Adsorption Measurements in Clinoptilolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 99:106-111.

**Köktürk U** (1995) Zeolit madenciliği ve çevre sağlığına etkileri. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 293-301 s.

**Krishna R, Baten J M V** (2007) Influence of Segregated Adsorption on Mixture Diffusion in DDR Zeolite. *Chemical Physics Letters*, 446:344-349.

**Kroschwitz J I** (1992) Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley&Sons, 4th Ed., 4:1015-1035.

**Kumbasar I** (1977) Silikat Mineralleri. İTÜ Yayını, No:1098, İstanbul, 170-177 s.

**Kurama H** (1994) Doğal Zeolit (Klinoptilolit) ile Atık Sulardan Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılması. Doktora Tezi (yayımlanmış), Osman Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 12 s.

**Laine J and Yunes S** (1992) Effect of The Preparation Method on The Pore Size Distribution of Activated Carbon from Coconut Shell. *Carbon*, 30:601-4.



## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Li J, Qiu J, Sun Y and Long Y** (2000) Studies on Natural STI Zeolite: Modification, Structure, Adsorption and Catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 37:365-378.
- Liang Z and Ni J** (2009) Improving The Ammonium Ion Uptake onto Natural Zeolite by Using an Integrated Modification Process. *Journal of Hazardous Materials*, 166:52-60.
- López M C B, Alonso A M and Tascón J M D** (2000) N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> Adsorption on Activated Carbon Fibres Prepared from Nomex Chars. *Carbon*, 38:1177-1182.
- Lussier M G, Shull J C and Miller D J** (1994) Activated Carbon from Cherry Stones. *Carbon*, 32:1493-1498.
- Mahnaz N A, Mohammad S and Alimorad R** (2008) Modeling and Preparation of Activated Carbon for Methane Storage II. Neural Network Modeling and Experimental Studies of The Activated Carbon Preparation. *Energy Conversion and Management*, 49:2478-2482.
- Marsh H** (1987) Adsorption Methods to Study Microporosity in Coals and Carbons-A Critique. *Carbon*, 32:49-58.
- Marsh H and Reinoso FR** (2006) *Activated Carbon*. Elsevier Science & Technology Boks, ISBN: 0080444636, 15 pp.
- Marsh H, Heintz K A and Reinoso R F** (1997) *Introduction to Carbon Technologies*. University of Alicante, Scretariaclo de Publicationes.
- Marsh H, Yan D S, O'Grady T M and Wennerberg A** (1984) Formation of Activated Carbon From Cokes Using Potassium Hydroxide. *Carbon*, 22:603-611.
- Martin C F, Plaza M G, Pis J J, Rubiera F, Pevida C and Centeno T A** (2010) On The Limits of CO<sub>2</sub> Capture Capacity of Carbons. *Separation and Purification Technology*, 74:225-229.
- Mastalerz M, Gluskoter H and Rupp J** (2004) Carbon Dioxide and Methane Sorption in High Volatile Bituminous Coals from Indiana, USA. *International Journal of Coal Geology*, 60:43-55.
- Mattson J S and Mark H B** (1971) *Activated Carbon*. Marcel Dekker, New York, pp. 19-20.
- McDouGall G J** (1991) The Physical Nature and Manufacture of Activated Carbon. *Journal of The South African Institute of Mining and Matellugary*, 91:109-120.
- Mihaila G , Barbu H C, Lutic D and Sava M I** (1997) Adsorption of Sulphur Dioxide on Clinoptilolite Volcanic Tuff Natural Zeolites-Sofia'95. Pensoft Publication, Sofia-Moskow, pp. 146-152.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Mukherjee S and Borthakur P C** (2003) Demineralization of Subbituminous High Sulphur Coal Using mMineral Acids. *Fuel Processing Technology*, 85:157-164.
- Munoz GMJ, Illan GMJ, Martin MJM, Linares SA and Salinas MDL** (1992) Activated Carbon from Spanish Coal: 1. Two-Stage CO<sub>2</sub> Activation. *Energy & Fuels*, 6:9-15.
- Newsam J M** (1992) *Solid State Chemistry: Compounds*. New York: Oxford University Press, pp. 234-280.
- Niya A A, Daud W M A W and Mjalli F S** (2011) Comparative Study of The Textural Characteristics of Oil Palm Shell Activated Carbon Produced by Chemical and Physical Activation for Methane Adsorption. *Chemical Engineering Research and Design*, 89:657-664.
- Noll K E, Gounaris V and Hou W** (1992) Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control. Lewis Publishers, Inc., 347 pp.
- Olivares M M, Fernandez G C, Macias G A and Gomez S V** (2006) Preparation of Activated Carbon from Cherry Stones by Activation with ZnCl<sub>2</sub>. *Applied Surface Science*, 252:5967-5971.
- Oliveira C R and Rubio J** (2007) New Basis for Adsorption of Ionic Pollutants onto Modified Zeolites. *Minerals Engineering*, 20:552-558.
- Patrick P J W** (1995) Porosity in Carbons. Edward Arnold, Great Britain, pp. 209-253.
- Pini R, Ottiger S, Burlini L, Storti G and Mazzotti M** (2010) Sorption of Carbon Dioxide, Methane and Nitrogen in Dry Coals at High Pressure and Moderate Temperature. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4:90-101.
- Pis J J, Mahamud M, Pajares J A, Parra J B and Bansal R C** (1998) Preparation of Active Carbons from Coal Part III: Activation of Char. *Fuel Processing Technology*, 57:149-161.
- Qian L and Yan Z F** (2001) Micropore Modification of Zeolites with Transition-Metal Oxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 180:311-316.
- Qingrong Qian Q, Machida M and Tatsumoto H** (2007) Preparation of Activated Carbons from Cattle-Manure Compost by Zinc Chloride Activation. *Bioresource Technology* 98:353-360.
- Quantachrome Instruments** (2002) Nova Manual.
- Quantachrome Instruments** (2005) Autosorb-1 Manual.
- Ravikovitch P I, Bogan B W and Neimark A V** (2005) Nitrogen and Carbon Dioxide Adsorption by Soils. *Environ. Sci. Technol.*, 39:4990-4995.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Ródenas M A L, Castelló D L, Amorós D C and Solano A L** (2001) Preparation of Activated Carbons from Spanish Anthracite II. Activation by NaOH. *Carbon*, 39:751-759.
- Rolando M A and Roque-Malherbe** (2007) *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*. Taylor & Francis Group 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL 33487-2742, 51 pp.
- Ruthven D M** (1984) Principles of Adsorption & Adsorption Processes. John Wiley & Sons, 433 s.
- Rutven D M** (1998) *Zeolites as selective adsorbents*. Chemical Engineering Prog., pp. 42-50.
- Sabir A** (2004) A Comparative Study of CO<sub>2</sub> Adsorption on Intact and Crushed Coal. The Degree of Master, Geoenvironmental Engineering, Department of Civil and Environmental Engineering, Alberta, 209 pp.
- Saghafi A, Faiz M and Roberts D** (2007) CO<sub>2</sub> Storage and Gas Diffusivity Properties of Coals from Sydney Basin, Australia. *International Journal of Coal Geology*, 70:240-254.
- San Cristóbal A G, Castelló R, Martín Luengo M A and Vizcayno C** (2010) Zeolites Prepared from Calcined and Mechanically Modified Kaolins A Comparative Study. *Applied Clay Science*, 49:239-246.
- Shen C, Grande C A, Li P, Yua J and Rodrigues A E** (2010) Adsorption Equilibria and Kinetics of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on Activated Carbon Beads. *Chemical Engineering Journal*, 160:398-407.
- Sheppard A R** (1975) Zeolites in Sedimentary Rocks. *Industrial Minerals and Rocks*, AIME Yayını, New York, pp. 1257-1262.
- Shinn J H** (1984) From Coal to Single-Stage and Two-Stage Products: A Reactive Model of Coal Structure. *Fuel*, 63:1187-1196.
- Sing K S W, Everett D H Haul, R.A.W, Moscou L, Pierotti RA, Rouquérol J and Siemieniowska T** (1985) Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 57:603-19.
- Smisek M and Cerny S** (1970) *Active Carbon Manufacture, Properties and Application*. Elsevier Publishing Company, New York, pp. 42-43.
- Solano A L, Martínez de Lecea C S, Amorós D C and Gullón I M** (2000) Porosity Development during CO<sub>2</sub> and Steam Activation in a Fluidized Bed Reactor. *Energy & Fuels*, 14:142-149.
- Stoeckli H F** (1990) Microporous Carbons and Their Characterization: The Present State of The Art. *Carbon*, 28:1-6.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Sumin L U, Youguang M A, Chunying Z H U, Shuhua S and Qing H E** (2009) The Effect of Hydrophobic Modification of Zeolites on CO<sub>2</sub> Absorption Enhancement. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 17:36-41.
- 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.
- Teng H and Yeh T S** (1998) Preparation of Activated Carbons from Bituminous Coals with Zinc Chloride Activation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37: 58-65.
- Teng H, Ho J A and Hsu Y F** (1997) Preparation of Activated Carbons from Bituminous Coals with CO<sub>2</sub> Activation-Influence of Coal Oxidation. *Carbon*, 35:275-283.
- Teng H, Yeh T S and Hsu L Y** (1998) Preparation of Activated Carbon from Bituminous Coal with Phosphoric Acid Activation. *Carbon*, 36:1387-1395.
- Toprak A** (2005) Kömür Üzerine Hidrojen Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak, 25 s.
- Uğurlu A ve Pınar A** (2004) Doğal Zeolitlerin Atıksu Arıtımında Kullanımı. *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 28:13-20.
- Valer M M M, Tang Z and Zhang Y** (2005) CO<sub>2</sub> Capture by Activated and Impregnated Anthracites. *Fuel Processing Technology*, 86:1487-1502.
- Vamvuka D, Troulinos S and Kastanaki E** (2006) The Effect of Mineral Matter on The Physical and Chemical Activation of Low Rank Coal and Biomass Materials. *Fuel*, 85:1763-71.
- Vishnyakov A, Ravikovitch P I and Neimark A V** (1999) Molecular Level Models for CO<sub>2</sub> Sorption in Nanopores. *Langmuir*, 15: 736-8742.
- Wang Y X, Liu B S and Zheng C** (2010) Preparation and Adsorption Properties of Corn-cob-Derived Activated Carbon with High Surface Area. *J. Chem. Eng. Data*, 55:4669-4676.
- Warmuzinski K** (2008) Harnessing Methane Emissions from Coal Mining. *Process Safety and Environment Protection*, 86:315-320.
- Wei L, Yuanping C, Dongmei W and Fenghua A** (2010) CO<sub>2</sub> Isothermal Adsorption Models of Coal in the Haishiwan Coalfield. *Mining Science and Technology*, 20:281-285.
- Xu X, Zhao X, Sun L and Liu X** (2008) Adsorption Separation of Carbon Dioxide, Methane, and Nitrogen on H $\beta$  and Na-Exchanged  $\beta$ -Zeolite. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 17:391-396.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Xu X, Zhao X, Sun L and Liu X** (2009) Adsorption Separation of Carbon Dioxide, Methane and Nitrogen on Monoethanol Amine Modified  $\beta$ -Zeolite. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 18:167-172.
- 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 S, Hu H and Chen G** (2002) Preparation of Carbon Adsorbents with High Surface Area and A Model for Calculating Surface Area. *Carbon*, 40:277-284.
- Yener J** (2004) Organik Kirletici Adsorpsiyonunun Dinamik İncelenmesi. Doktora Tezi, ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak, 191 s.
- Yeon S H, Knoke I, Gogotsi Y and Fischer J E** (2010) Enhanced Volumetric Hydrogen and Methane Storage Capacity of Monolithic Carbide-Derived Carbon. *Microporous and Mesoporous Materials*, 131:423-428.
- Yong Z, Mata V, Rodrigues A E** (2002) Adsorption of Carbon Dioxide at High Temperature-A Review. *Separation and Purification Technology*, 26:195-205.
- Yücel H ve Çulfaz A** (1984) Doğal ve yapay zeolitlerin kullanım alanları. ODTÜ Uygulamalı Araştırmalar Dergisi Eki, Cilt 3, Sayı 10, Ankara, s. 1-20.
- Zhang J, Singh R and Webley P A** (2008) Alkali and Alkaline-Earth Cation Exchanged Chabazite Zeolites for Adsorption Based CO<sub>2</sub> Capture. *Microporous and Mesoporous Materials*, 111:478-487.
- Zhao Z, Cui X, Ma J and Li R** (2007) Adsorption of Carbon Dioxide on Alkali-Modified Zeolite 13X Adsorbents. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1:355-359.

## ÖZGEÇMİŞ

Atakan TOPRAK 1980'de Kdz Ereğli'de doğdu; ilk öğrenim 4'e kadar aynı şehirde okuduktan sonra 5. ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamladı; Turhan Feyzioğlu Lisesi'nden mezun olduktan sonra 1998 yılında ZKÜ Devrek Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi; 2002'de "iyi" derece ile mezun oldu; aynı yıl başladığı ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimini 2005 yılında bitirdi; 2006 yılında ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora eğitimine hak kazandı; 2007 yılından beri BEÜ Devrek MYO'da Öğretim Görevlisi olarak çalışmaktadır.

### **ADRES BİLGİLERİ**

Adres: Bülent Ecevit Üniversitesi  
Devrek MYO Kimya Teknolojileri Bölümü  
Devrek/ ZONGULDAK

Tel: (372) 556 3573  
Faks: (372) 556 3574  
E-posta: atakantoprak2@hotmail.com