Ayçiçeği Küspesinden Karbon Moleküler Elek Eldesi ve Gaz Adsorpsiyon Potansiyelinin Belirlenmesi

Uğur Moralı

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül 2017

Production of Carbon Molecular Sieve from Sunflower Meal and Evaluation of Gas Adsorption Potential

Uğur Moralı

DOCTORAL DISSERTATION

Chemical Engineering Department

September 2017

Ayçiçeği Küspesinden Karbon Moleküler Elek Eldesi ve Gaz Adsorpsiyon Potansiyelinin Belirlenmesi

Uğur Moralı

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Sevgi ŞENSÖZ

2015-904 kodlu Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında desteklenmiştir

Eylül 2017

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı DOKTORA öğrencisi Uğur Moralı'nın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "**Ayçiçeği Küspesinden Karbon Moleküler Elek Eldesi ve Gaz Adsorpsiyon Potansiyelinin Belirlenmesi**" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Sevgi ŞENSÖZ

İkinci Danışman : Prof. Dr. Hakan DEMİRAL

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Sevgi ŞENSÖZ

Üye : Prof. Dr. Özgül GERÇEL

Üye : Doç. Dr. Fatma TÜMSEK

Üye : Doç. Dr. İlker KIPÇAK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Yunus Emre ŞİMŞEK

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

Prof.Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Sevgi ŞENSÖZ danışmanlığında hazırlamış olduğum "**Ayçiçeği Küspesinden Karbon Moleküler Elek Eldesi ve Gaz Adsorpsiyon Potansiyelinin Belirlenmesi**" başlıklı tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 26/09/2017

Uğur Moralı

ÖZET

Bu çalışmada yağ sanayi atığı olan kabuklu ayçiçek çekirdeği ekstraksiyon küspesinden $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 ajanları ile kimyasal aktivasyon sonucu aktif karbon elde edilmiş ve optimum koşullarda üretilen en yüksek mikro gözenek hacmine sahip aktif karbonlardan kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi kullanılarak karbon moleküler elek (CMS) üretimi gerçekleştirilmiştir. Karbon moleküler elek üretimini etkileyen faktör seviyeleri, N_2 ve CO_2 adsorpsiyon izotermlerinden elde edilen sonuçlar kullanılarak Taguchi deney tasarım yöntemi ile optimize edilmiştir. Üretilen CMS'lerin 1 atm ve 0 °C'de CO_2 adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiş, en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ZCMS1 ve HCMS6 için sırasıyla 2,62 ve 1,73 mmol CO_2/g CMS olarak hesaplanmıştır. ZCMS1 ve HCMS6 için etkin gözenek boyut aralığı sırasıyla 0,38-0,65 nm ve 0,50-0,60 nm, adsorpsiyon kapasitesine en fazla katkıda bulunan gözenek boyutu ise sırasıyla 0,60 ve 0,56 nm olarak belirlenmiştir. CMS'lerin adsorpsiyon kapasiteleri üzerinde gözenek özelliklerinin yanı sıra yüzey fonksiyonel gruplarının da etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar kelimeler: biyokütle; deney tasarımı; aktif karbon; kimyasal buhar biriktirme; karbon moleküler elek; karakterizasyon; gaz adsorpsiyonu

SUMMARY

In this study, activated carbon was produced from the byproduct of the oil industry, sunflower seed extracted meal, through chemical activation using either $ZnCl_2$ and H_3PO_4 agents and carbon molecular sieve (CMS) production was carried out using chemical vapor deposition (CVD) from activated carbon with the highest micro pore volume produced under optimum conditions. Factor levels affecting the production of carbon molecular sieves (CMS) have been optimized by the Taguchi experiment design methodology using results from N_2 and CO_2 adsorption isotherms. The CO_2 adsorption capacity of the produced CMSs at 1 atm and 0 °C was determined and the highest adsorption capacities for ZCMS1 and HCMS6 were calculated as 2.62 and 1.73 mmol CO_2/g CMS, respectively. The effective pore size range for ZCMS1 and HCMS6 was determined to be 0.38-0.65 nm and 0.50-0.60 nm, respectively and the pore size which contributed most to the adsorption capacity was 0.60 and 0.56 nm, respectively. It has been found that the type of surface functional groups, are also effective on adsorption capacity of CMSs, as well as pore characteristics.

Keywords: biomass; experimental design; activated carbon; chemical vapor deposition; carbon molecular sieve; characterization; gas adsorption

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince sahip olduğu deneyimleriyle her zaman yanımda olan, destek, ilgi ve zamanını esirgemeyen çok kıymetli danışmanım Prof. Dr. Sevgi ŞENSÖZ'e; emek, bilgi ve tecrübeleriyle her zaman yanımda olan ikinci danışmanım Prof. Dr. Hakan DEMİRAL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım Prof. Dr. İlknur DEMİRAL'a, Doç. Dr. Fatma TÜMSEK'e, Prof. Dr. Özgül GERÇEL'e, Prof. Dr. Ahmet Sermet ANAGÜN'e, Doç. Dr. Ezgi AKTAR DEMİRTAŞ'a, Yrd. Doç. Dr. Salim EROL'a, Arş. Gör. Canan AYDIN ŞAMDAN'a; Arş. Gör. Dr. Hasan Serkan GÖKÇEN'e, Uzman Gökhan SOLMAZ'a; Arş. Gör. Dr. Gökçe Mehmet AY'a ve çalışmalarım sırasında her türlü ilgi ve yardımlarını gördüğüm Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Elemanlarına, 2015-904 kodlu BAP projesi için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na,

Yetişmemde en büyük emeği olan ve hayat deneyimleriyle katkıda bulunan aileme ve her zaman sevgisini hissettiğim hayat arkadaşım eşime teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET . . . . . **vi**

SUMMARY . . . . . **vii**

TEŞEKKÜR . . . . . **viii**

İçindekiler . . . . . **ix**

ŞEKİLLER DİZİNİ . . . . . **xii**

ÇİZELGELER DİZİNİ . . . . . **xiii**

1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**

2. AYÇİÇEK ÇEKİRDEĞİNE BAKIŞ **2**

2.1. Ayçiçeği Bitkisinin Tarihçesi 4

2.2. Ayçiçeği Bitkisinin Yetiştirilme Koşulları 4

2.3. Ayçiçek Çekirdeği Küspesi 6

3. AKTİF KARBON **8**

3.1. Aktif Karbon Ham Maddeleri 8

3.2. Aktif Karbon Üretimi 9

3.2.1. Fiziksel aktivasyon 9

3.2.2. Kimyasal aktivasyon 10

3.3. Aktif Karbonun Kullanım Alanları 11

4. KARBON MOLEKÜLER ELEK **12**

4.1. Karbon Moleküler Eleğin Tanımı 13

4.2. Karbon Moleküler Eleğin Tarihçesi 13

4.3. Karbon Moleküler Eleğin Özellikleri 13

4.4. Karbon Moleküler Eleğin Kullanım Alanları 14

4.5. Karbon Moleküler Elek Üretimi 15

4.6. Karbon Moleküler Elek ile Ayırma 19

4.7. Adsorpsiyon Mekanizması 20

5. KARBONDİOKSİT **21**

5.1. Küresel Isınma ve Sera Etkisi 21

5.2. Atmosferdeki Karbondioksit Derişimi . . . 22
5.3. Karbondioksit Kaynakları . . . 23
5.4. Karbondioksit Yakalanması, Ayrılması ve Depolanması . . . 25
5.5. Karbondioksit Yakalama ve Ayırma Teknolojileri . . . 26
5.6. Rejenerasyon Süreçleri . . . 29
5.7. Gaz Ayırmada Kullanılan Adsorbanlar . . . 30

6. DENEY TASARIMI . . . 33
6.1. Taguchi Yöntemi . . . 34
6.2. Taguchi Yönteminin Avantajları . . . 35
6.3. Taguchi Yönteminin Basamakları . . . 36
6.3.1. Amaç fonksiyonunun belirlenmesi . . . 36
6.3.2. Faktörlerin ve seviyelerinin sınıflandırılması . . . 36
6.3.3. Ortogonal dizilişin belirlenmesi . . . 36
6.3.4. Deneylerin gerçekleştirilmesi ve verilerin toplanması . . . 37
6.3.5. Verilerin analizi ve optimum seviyelerin belirlenmesi . . . 37
6.4. Cevap Verilerinin Analizi . . . 38
6.5. Varyans Analizi . . . 38

7. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI . . . 40

8. MATERYAL VE YÖNTEM . . . 46
8.1. Kullanılan Ham Maddenin Özellikleri . . . 46
8.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi . . . 46
8.1.2. Kaba analizler . . . 46
8.2. Kullanılan Kimyasallar . . . 47
8.3. Kullanılan Cihazlar . . . 48
8.4. Aktif Karbon Üretimi . . . 48
8.5. Karbon Moleküler Elek Üretimi . . . 48
8.6. Karakterizasyon Deneyleri . . . 49

9. BULGULAR VE TARTIŞMA . . . 50
9.1. Kullanılan Ham Maddenin Özellikleri . . . 50
9.2. Aktif Karbon Verimleri . . . 51
9.3. Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon İzotermleri . . . 52
9.4. $ZnCl_2$ ile Elde Edilen Aktif Karbonların Gözenek Özelliklerinin Karakterizasyonu . . . 54
9.4.1. Aktivasyon sıcaklığının etkisi . . . 54
9.4.2. Emdirme oranının etkisi . . . 56

9.5. H_3PO_4 ile Elde Edilen Aktif Karbonların Gözenek Özelliklerinin Karakterizasyonu . . . 57
9.5.1. Aktivasyon sıcaklığının etkisi . . . 57
9.5.2. Emdirme oranının etkisi . . . 59
9.6. Çinko Klorür ve Fosforik Asit ile Elde Edilen Aktif Karbonların Gözenek Özelliklerinin Kıyaslanması . . . 60
9.7. Karbon Moleküler Elek Üretimi için Aktif Karbon Üretiminin Optimizasyonu 61
9.7.1. Optimum parametrelerin belirlenmesi . . . 61
9.8. Ham Maddenin ve Aktif Karbonların Elementel Analizi . . . 64
9.9. Ham maddenin ve Aktif Karbonların Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopi Analizi . . . 66
9.10. Ham maddenin ve Aktif Karbonların Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) Analizi . . . 67
9.11. Ham maddenin ve Aktif Karbonların X-Işını Kırınım (XRD) Analizi . . . 68
9.12. Karbon Moleküler Eleklerin Karakterizasyonu . . . 69
9.12.1. CMS'ler için N_2 ve CO_2 adsorpsiyon izotermleri . . . 70
9.12.2. A-Z-3-600 ile elde edilen ZCMS'lerin yüzey özellikleri . . . 72
9.12.3. A-H-2-600 ile elde edilen HCMS'lerin yüzey özellikleri . . . 74
9.13. CMS Üretiminin Optimizasyonu . . . 76
9.14. CMS'lerin CO_2 Adsorpsiyon Kapasiteleri . . . 78
9.14.1. CO_2 adsorpsiyon kapasitesi için etkin gözenek boyut aralığı . . . 81
9.15. CMS'lerin Elementel Bileşimleri . . . 83
9.16. CMS'lerin FTIR Analizi . . . 84
9.17. CMS'lerin SEM Analizi . . . 86

10. SONUÇ VE ÖNERİLER . . . 89

KAYNAKLAR DİZİNİ . . . 92

ÖZGEÇMİŞ . . .

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil		Sayfa
4.1	CVD mekanizması	18
4.2	CVD yöntemi ile CMS hazırlanması: (a) aktif karbon, (b) kinetik kontrollü, (c) difüzyon kontrollü ve (d) gözenek ağzı kapalı	19
9.1	$ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonların gözenek özellikleri	53
9.2	H_3PO_4 ile elde edilen aktif karbonların gözenek özellikleri	54
9.3	AÇEK, A-Z-3-600 ve A-H-2-600'ün FTIR spektrumları	66
9.4	AÇEK, A-Z-3-600 ve A-H-2-600'ün SEM görüntüleri	68
9.5	AÇEK, A-Z-3-600 ve A-H-2-600'ün XRD spektrumları	69
9.6	CMS'lerin N_2 adsorpsiyonu ile elde edilen gözenek özellikleri	71
9.7	CMS'lerin CO_2 adsorpsiyonu ile elde edilen gözenek özellikleri	72
9.8	A-Z-3-600 ve ZCMS1'in gözenek boyut dağılımı	73
9.9	A-H-2-600 ve HCMS8'in gözenek boyut dağılımı	76
9.10	CMS'ler için gözenek hacmi ile adsorpsiyon kapasitesinin doğrusal ilişkisi	82
9.11	AC ve CMS'lerin FTIR spektrumları	85
9.12	ZCMS1 ve HCMS6'nın FTIR spektrumları	86
9.13	AC ve CMS'lerin SEM görüntüleri	87
9.14	HCMS6 ve HCMS8'in SEM görüntüleri	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge		Sayfa
2.1	Çeşitli yemlerde bulunan ayçiçeği çekirdeği ekstraksiyon küspelerinin maksimum oranları	7
5.1	Çeşitli adsorbanların karbondioksit yakalanması için önemli özelliklerinin kıyaslanması	32
7.1	Çeşitli CMS'lerin CO_2 adsorpsiyon kapasiteleri	42
9.1	Ham maddeye ait analiz sonuçları	50
9.2	Aktif karbon verimleri	51
9.3	$ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonların gözenek özellikleri	55
9.4	H_3PO_4 ile elde edilen aktif karbonların gözenek özellikleri	57
9.5	Taguchi deney tasarımı faktör ve seviyeleri	61
9.6	Aktif karbon üretimi-L9 ortogonal dizilişi	62
9.7	Sinyal gürültü oranı için cevap analizi (en büyük en iyi)	63
9.8	$ZnCl_2$ ve H_3PO_4 aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların ANOVA sonuçları	64
9.9	Aktif karbonların elementel bileşimleri	65
9.10	CMS üretimi-L9 ortogonal dizilişi	70
9.11	ZCMS'lerin yüzey özellikleri	73
9.12	HCMS'lerin yüzey özellikleri	74
9.13	ZCMS'lerin sinyal gürültü oranı için cevap verileri analizi (en büyük en iyi)	77
9.14	HCMS'lerin sinyal gürültü oranı için cevap verileri analizi (en büyük en iyi)	77
9.15	ZCMS ve HCMS için ANOVA sonuçları	78
9.16	CMS'lerin CO_2 adsorpsiyon kapasiteleri	79
9.17	CMS'lerin elementel bileşimleri	83

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte sınırlı olan enerji kaynaklarının kullanımı ve bu kaynaklara olan ihtiyacın giderek artması ülkeler arasında savaşlara neden olmakta ve yeni enerji kaynakları arayışı her geçen gün daha da artmaktadır. Enerji üretiminin gerçekleştiği ve kullanıldığı süreçler sonucunda dünya atmosferini oluşturan gazların bileşimi değişmekte, sera gazlarının miktarı artmakta, ekolojik denge bozulmakta, küresel ısınma ve iklim değişikliği gibi çevresel etkiler tüm canlı yaşamını olumsuz etkilemektedir. Bu değişim atmosferdeki gazların bileşimini değiştiren emisyonların azaltılmasını zorunlu kılmakta ve insanların temiz enerji kaynaklarına yönelmesine neden olmaktadır.

Sera gazı emisyonlarının azaltılmasında çeşitli teknolojiler araştırılmakta ve geliştirilmektedir. Bunlar arasında adsorpsiyon yöntemi günümüzde çeşitli gazların tutulması ve ayrılmasında kullanılan en önemli yöntemlerden biridir. Bu yöntemde kullanılan adsorbanlar çok çeşitli olup kullanılacakları alana göre farklı özelliklere sahiptir. Gaz adsorpsiyon süreçlerinde en etkin kullanılan ve son derece ekonomik özellikleri ile tercih edilen adsorbanlar arasında ilk sırayı aktif karbonların özel bir türü olan karbon moleküler elekler almaktadır. Bu özel gözenekli karbonların elde edilmesi için literatürde çeşitli yöntemler mevcut olup kontrol altına alınması gereken ve ürün özellikleri üzerinde etkili olan çok sayıda faktör bulunmaktadır.

Bu çalışmanın amacı ayçiçeği ekstraksiyon küspesinden karbon moleküler elek eldesi ve gaz adsorpsiyon potansiyelinin belirlenmesidir. Bu kapsamda Lütfü Yüksel Yağ ve Yumurta Sanayi, Eskişehir fabrikasından temin edilen kabuklu ayçiçek çekirdeği ekstraksiyon küspesi ham madde olarak seçilmiştir. Oldukça ekonomik olan bu biyokütle kaynağından $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kullanılarak kimyasal aktivasyon yoluyla aktif karbon üretilmiştir. Deneyler sonucunda optimum koşullarda elde edilen gözenekli karbonlardan kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle ve karbon kaynağı olarak metan gazının kullanılması ile karbon moleküler elek üretimi gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon ve karbon moleküler elek üretimine ait süreç parametreleri Taguchi deney tasarım yöntemi ile optimize edilmiş ve optimum koşullarda elde edilen numuneler çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. Ayrıca küresel ısınmada en büyük paya sahip olan CO_2 gazının tutulması için karbon moleküler eleklerin adsorpsiyon kapasiteleri ve adsorpsiyon kapasitelerini etkileyen parametreler belirlenmiştir.

2. AYÇİÇEK ÇEKİRDEĞİNE BAKIŞ

Dünyada kullanılan yağlı tohumlu bitkiler olarak soya fasulyesi, ayçiçeği, kolza, yer fıstığı, mısır, susam, palmiye tohumu, aspir, hindistan cevizi ve hintyağı bitkileri sayılabilir. Bu bitkilerden bitkisel yağ üretimi için yetiştirilenlerin başlıcaları ise soya fasulyesi, ayçiçeği, kolza, fıstık, pamuk, palmiye ve copradır. Bu bitkilerin 2015 yılı 522,07 milyon tonluk üretim miktarları göz önüne alındığında en fazla yetiştirilme miktarına sahip olan bitki % 59,99 ile soya fasulyesidir. Bu sırayı % 13,45 ile kolza ve % 7,74'lük (40,41 milyon ton) payla ayçiçeği çekirdeği takip etmektedir. Bu üretim miktarları içerisinde fıstık, pamuk çekirdeği, palmiye çekirdeği ve copra bitkileri de sırasıyla % 7,72, % 7,04, % 3,04 ve % 1,02'lik paylara sahiptir. 2016 yılı 551,23 milyon ton olan dünya yağlı tohum bitkileri üretim verileri incelendiğinde soya fasulyesi için üretim miktarının % 60,97'lik bir paya sahip olduğu, bunu % 12,30 ile kolza bitkisinin takip ettiği görülmektedir. Ayçiçeği çekirdeğinin 2016 yılı dünya üretimindeki payı ise % 7,94 (43,77 milyon ton) iken, bu değer fıstık için % 7,59'dur. Pamuk çekirdeği, palmiye çekirdeği ve copra için ise bu değer sırasıyla % 7,09, % 3,12 ve % 0,99'dur. Dünya ayçiçeği çekirdeği üretim miktarları karşılaştırıldığında bu değerin 2016 yılında 2015 yılına göre bir miktar arttığı görülmektedir.

2016 yılında en çok yağlı tohum üretimi gerçekleştiren ülkeler arasında Amerika Birleşik Devletleri (ABD), Brezilya, Arjantin, Çin ve Hindistan gelmektedir. 2016 yılı yağlı tohum ithalatında ilk beş sırayı Çin, Avrupa Birliği, Meksika, Japonya ve 2,95 milyon ton ile Türkiye alırken ihracat verilerine bakıldığında ise Brezilya, ABD, Kanada, Arjantin ve Paraguay ilk beş sırayı oluşturmaktadır. 2016 yılı dünya bitkisel yağ üretim verileri göz önüne alındığında palmiye, soya fasulyesi ve kolza yağları ilk üç sırayı paylaşırken ayçiçek çekirdeği yağı 16,74 milyon tonluk üretim miktarı ile dördüncü sırada yer almaktadır. Dünyada 2016 yılında en fazla bitkisel yağ üretimi 39,98 milyon ton ile Endonezya'da gerçekleştirilirken 185,72 milyon ton toplam bitkisel yağ üretiminin 26,6 milyon tonu Çin, 22,49 milyon tonu Malezya, 17,6 milyon tonu Avrupa Birliği ve 11,54 milyon tonu ABD'de üretilmiştir. Türkiye 2016 yılında 1,63 milyon ton bitkisel yağ ithal etmiş olup dünya bitkisel yağ ithalatı listesinde dokuzuncu sırada yer almaktadır. En fazla bitkisel yağ ihraç eden ülkeler ise Endonezya, Malezya, Arjantin, Ukrayna ve Kanada olarak sıralanmaktadır.

2016 yılı dünya küspe üretim verileri incelendiğinde soya fasulyesi % 71,24 ile birinci sırada ve kolza % 11,92 ile ikinci sırada yer almaktadır. Ayçiçeği çekirdeğinin ise soya fasulyesi, kolza, fıstık, palmiye çekirdeği, pamuk çekirdeği ve kopra arasında 17,81

milyon tonluk (% 5,6) üretim ile küspe üretiminde üçüncü sırayı aldığı görülmektedir. 2016 yılı dünyada küspe üretiminde Çin, ABD, Arjantin, Brezilya ve Avrupa Birliği ilk beş sırada yer almaktadır. Küspe ithalatında ise ilk beş sırayı Avrupa Birliği, Vietnam, Endonezya, ABD ve Tayland oluşturmaktadır. Dünya küspe ihracat verilerine baktığımızda ise ilk sırayı Arjantin alırken Brezilya, ABD, Ukrayna ve Endonezya ilk beş ülkeyi oluşturmaktadır. Ayçiçeği çekirdeği üretimine ait son üç yılın (2014-2016 arası) verileri incelendiğinde ilk üç sırayı Ukrayna, Rusya ve Arjantin'in aldığı görülmektedir. Türkiye ise 2016 yılındaki 1,2 milyon tonluk ayçiçek çekirdeği üretimi ile dünya üretiminde % 2,74'lük bir paya sahiptir. Ayçiçek çekirdeği yağı üretiminde de Ukrayna, Rusya ve Arjantin ilk üç sırada yer alırken Türkiye'deki ayçiçek çekirdeği yağı üretim miktarı 645000 ton ile dünyadaki üretimin % 3,85'ini oluşturmaktadır. 2016 yılı ayçiçek çekirdeği küspesi üretim verilerine göre 5,39 milyon tonluk üretimle Ukrayna ilk sırada yer alırken Rusya ve Arjantin sırasıyla iki ve üçüncü sırada yer almıştır. Türkiye ise 750000 tonluk ayçiçek çekirdeği küspesi üretimi ile dünya üretiminde % 4,21'lik paya sahip olmuştur.

Türkiye 2014 yılında 470000 ton, 2015 yılında 396000 ton ayçiçeği çekirdeği ithal ederken bu değer 2016 yılında 350000 tona kadar gerilemiştir. Bu değer dünya ayçiçeği çekirdeği ithalatının % 26,18'idir. Ayçiçek çekirdeği yağı ithalat miktarlarına bakıldığında ise 2014 yılında 814000 ton, 2015 yılında 686000 ton ve 2016 yılında 890000 ton yağ ithal edilmiştir. Bunun yanında 2015 yılında 801000 ton küspe ithalatı gerçekleştirilirken 2016 yılında 880000 ton küspe ithal edilmiştir.2016 yılı ayçiçeği çekirdeği dünya ihracat verilerine göre Ukrayna, Rusya ve Arjantin ilk üç sırada yer alan ülkelerdir. Türkiye ise 20000 ton ayçiçeği çekirdeği ihracatı ile dünya ihracatında % 1,23'lük bir paya sahiptir. Türkiye'de 2014 yılında 632000 ton ayçiçeği çekirdeği yağı ihraç edilirken 2015 ve 2016 yıllarında sırasıyla 583000 ton ve 550000 ton ayçiçek çekirdeği yağı ihraç edilmiştir. Son üç yıl verilerine göre ayçiçeği yağı ihracatının giderek azaldığı görülmektedir. Türkiye 2014 yılında 7000 ton küspe ihraç ederken bu değer 2015 yılında 4000 ton olarak kaydedilmiştir. 2016 yılında ise küspe ihracatı bulunmamaktadır.

2015 yılı Türkiye yağlı tohumlar pazar verilerine göre tüm yağlı tohumların (soya, yer fıstığı, ayçiçeği, susam, aspir, kolza, pamuk tohumu, keten tohumu, kenevir tohumu ve haşhaş tohumu) pazarlanan değeri 3,8 milyar TL'dir. Bu değerin yaklaşık 2,7 milyar TL'si ayçiçeğine ait olup bunun 2,1 milyar TL'si yağlık ayçiçeğine ait iken çerezlik ayçiçeğinin payı 608 milyon TL'dir. Türkiye'de 2015 yılında toplam yağlı tohum ekili alanı 8,6 milyon hektardır. Ayçiçeğinin ekili olduğu alanlar ise 6,8 milyon hektarlık yüz ölçümü ile yağlı tohumlar arasında birinci sırada yer almaktadır. Ayçiçeğinin ekili olduğu alanlar toplam yağlı tohumların ekili alanlarının % 79,13'ünü oluşturmaktadır. Ayçiçeği ekili alanlarının 5,6 milyon hektarı yağlık ayçiçeğine aitken 1,1 milyon hektarlık kısmı ise çerezlik ayçiçeğine aittir. 2015 yılı yağlı tohum ekili alanlarından elde edilen üretim toplam 3,4

milyon tondur. Bu üretimin 1,6 milyon tonunu ayçiçeği oluşturmaktadır. Ayçiçeği üretimindeki yağlık ayçiçeği ve çerezlik ayçiçeğinin payı ise sırasıyla 1,5 milyon ton ve 1,8 milyon tondur. Bu verilere göre toplam üretimdeki ayçiçeği üretiminin payı % 48,83'tür. Dekar başına düşen ayçiçeği üretimi 245 kg iken yağlık ayçiçeği verimi dekar başına 264 ton ve çerezlik ayçiçeği verimi 155 ton/dekar'dır (USDA, 2017). Ülkemizdeki yağlık ayçiçek üretimi incelendiğinde üretimdeki en büyük payın Marmara Bölgesine (Trakya) (% 47,2) ait olduğu görülmektedir. Marmara Bölgesini, % 29,2 ile Orta Anadolu Bölgesi, % 12 ile Karadeniz, % 8,7 ile Akdeniz ve % 2,8 ile Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri takip etmektedir. İl bazında ise yağlık ayçiçeği üretimi % 17,8 ile Tekirdağ'da gerçekleştirilirken ikinci ve üçüncü sırayı % 14,9 ile Edirne ve % 11,4 ile Kırklareli almaktadır. Bu illeri sırasıyla Adana (% 6,6), Çorum (% 3,9), Tokat (% 3,4), Aksaray (% 2,9), Amasya (% 2,3) ve Eskişehir (% 2,1) illeri takip etmektedir (KGM, 2016).

2.1 Ayçiçeği Bitkisinin Tarihçesi

Binlerce yıl öncesinde dünyanın çeşitli bölgelerinde insanlar değişik şekillerde yemek pişirmek için bitkisel yağ elde etmeye ve bu yağları işlemeye başlamışlardır. İlk uygarlıklar güneş, ateş ya da fırın gibi ısı kaynaklarını kullanarak yağ bitkilerini ısıtmış ve bu bitkilerin yağını kendiliğinden çıkarmasını sağlamışlardır. Daha sonraları Çinliler ve Japonlar soya bitkisinden yağ elde ederken güney Avrupalılar zeytinyağı elde etmeye başlamışlardır. Meksika ve Kuzey Amerika'da ise ayçiçeği çekirdekleri kızartılıp dövülerek elde edilen pasta suda kaynatılarak yağı çıkartılmış ve çıkarılan yağ sudan ayrılarak ayçiçek yağı elde edilmiştir (David L. vd., 2001). Ayçiçeği bitkisinin kökeni Kuzey Amerika'ya dayanmakta olup yerli Amerikalılar tarafından 10. yüzyılda yetiştirilmeye başlandığı düşünülmektedir. Ayçiçeği bitkisi İspanyol kâşifler tarafından 1510 yılında Avrupa'ya getirilmiştir. Ayçiçeğinin Avrupa'dan Rusya Federasyonu'na gelmesiyle birlikte bir beslenme bitkisi oluşu ise 1800'lü yıllarda gerçekleşmiştir. Rus çiftçiler ayçiçeği bitkisinin yetiştirilmesine önemli ölçüde katkı sağlayarak dünyanın en önemli ayçiçeği üreticileri konumuna gelmişlerdir.

2.2 Ayçiçeği Bitkisinin Yetiştirilme Koşulları

Önemli bir yağ kaynağı olarak yetiştirilen ayçiçeği bitkisinin yetişme koşulları ve bu yetiştirme sürecini etkileyen başlıca üretim parametreleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Ayçiçeği bitkisi Afrika'dan Avrupa'ya, Arjantin'den Kanada'ya dünyanın pek çok ılıman bölgesinden orta yarı kurak iklim bölgesine kadar hemen her yerde yetiştirilebilmektedir,

- Don olayı bitki büyümesinin her aşamasında ayçiçeğine zarar vermekte olup en iyi yetiştirildiği sıcaklık aralığı 20-25 °C arasıdır. 25 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise bitki veriminde ve çekirdeklerin yağ içeriğinde düşüş görülmektedir,
- Ayçiçeği bitkisi kuraklığa dayanıklı olup ana büyüme ve çiçeklenme aşamalarında kuraklığa maruz kaldığında bitki veriminde ve yağ içeriğinde azalma gerçekleşmektedir. Ayçiçek bitkisi yılda 300 mm'lik yağış aldığında ortalama bir verim elde edilirken yıllık 500-750 mm'lik bir yağış verimi optimum seviyelere ulaştırabilmektedir,
- Ayçiçeği çok çeşitli topraklara uyum sağlayabilmesinin yanı sıra en iyi buğday ve mısır yetiştirilen topraklarda yetiştirilmektedir,
- Fotosentez için optimum yaprak alanının sağlanması için 1 m^2'de 5-8 ayçiçek tohumunun ekili olması gerekmektedir. Çekirdek ağırlığı ve bir kafadaki çekirdek sayısı verim için göz önüne alınan önemli parametrelerdendir,
- Ayçiçeği bitkisinin büyümesi için azot diğer besinlere göre önemli bir yere sahiptir. Ayçiçeği derin kökleri sayesinde buğday, mısır ve diğer bitkilerin toprak katmanlarındaki ulaşamadığı azota ulaşabilme yeteneğine sahiptir. Ayçiçeğinden 3 ton/hektar'lık bir verim alabilmek için hektar başına toprağa maksimum 150 kg azot verilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Fazla gübreleme ise ayçiçeğinin çürümesine neden olabilmektedir. Bu nedenle toprak-gübre dengesinin sağlanması gerekmektedir. Fosfor, potasyum, bor, magnezyum ve molibdenyum iyi bir verim elde etmek için toprakta bulunması gereken diğer besinlerdendir,
- Ortalama bir ayçiçeği yağının ortalama yağ asidi bileşiminin % 55-75'i linoleik asit ve % 15-25'i ise oleik asit iken protein içeriği % 15-20 kadardır,
- Batı Balkan ülkeleri, doğu Avrupa ve eski Sovyet Rusya ülkelerinde ayçiçeği ekimi Mart ve Nisan aylarında yapılmaktadır,
- Ayçiçeği diğer ticari yağ bitkileri arasında en kısa büyüme süresine sahip bitkilerden biridir. Erken olgunlaşan türlerinde hasat 90 ila 120'nci günler arasında olurken geç olgunlaşan çeşitlerinde ise 120 ila 160'ıncı günler arasında gerçekleşmektedir. Hasadın gecikmesi serbest yağ asidi içeriğinin artmasıyla birlikte yağ kalitesinde istenmeyen değişikliklerin oluşmasına neden olmaktadır. Ayçiçeği kafalarının renginin siyah ya da kahverengi olması çekirdeklerin hasat için hazır olduğu anlamına gelmektedir. Hasada hazır olan ayçiçeği çekirdeklerinin nem içeriği % 10-15 civarındadır,
- İklimsel ve tarımsal koşullara bağlı olarak hektar başına 600 ila 3000 kg ürün elde edilirken sulama işlemi yüksek verim elde edilebilmesi için önemli bir faktördür (FAO, 2010).

2.3 Ayçiçek Çekirdeği Küspesi

Yemeklik ayçiçeği yağı geleneksel olarak iki ana adım ile elde edilmektedir: çekirdeklerin ezilmesi (mekanik sıkıştırma sonrası çözücü ekstraksiyonu) ve ham yağın rafinasyonu. Yağ ekstraksiyon işleminin yan ürünü olan küspe hayvan yemlerinde protein kaynağı olarak kullanılmaktadır (OECD, 2007). Yağ, çekirdeklerin ezilmesi veya ekstraksiyon ile yağının çıkartılması sonucunda başlıca hayvan yemi olarak kullanılan ve yağ sanayi yan ürünü olan küspe meydana gelmektedir (Lomascolo vd., 2012). Yenilebilir yağ üretimi sonucu elde edilen küspeler % 15 ila % 50 arasındaki protein içerikleriyle yüksek besin değerine sahiptir. Küspelerin içeriği yağın elde edildiği yönteme, çekirdeğin çeşidine ve yetişme koşullarına göre değişmektedir. Küspeler yüksek protein içerikleri sayesinde geviş getiren hayvanlar ve balıklar için yem olarak kullanılabilmektedir. Hintyağı otu küspesi, karanja küspesi ve neem küspesi gibi yenilemeyen yağ küspeleri azot, fosfor ve potasyum içeriklerinden dolayı organik azotlu gübre olarak kullanılmaktadır. Bu küspelerin bazılarının bitkinin azot alınımını artırdığı ve toprağın nitrifikasyonunu geciktirdiği ortaya konmuştur. Ayrıca bu küspeler bitkileri toprak solucanı, böcek ve parazitlere karşı koruyarak enfeksiyonlara karşı bir direnç oluşturmaktadır (Ramachandran vd., 2007).

Ayçiçeğinin yağı alınırken kabuklu olarak ya da kabuk çıkarıldıktan sonra preslenmekte olup 1980'lerde ayçiçeği küspesinin lifli yapısı çekirdeklerin kabuklarından ayrılması ile azaltılmıştır. Çekirdeklerin kabuklarından ayrılması işlemi ile elde edilen küspenin protein ve enerji içeriği artmakta ve ham yağdaki vaks miktarı da azalmaktadır (OECD, 2007). Son yıllarda kabuk çıkarma maliyetini düşürmek amacıyla kabuklu olarak presleme yapılmaktadır. Günümüzde ayçiçeği yağ endüstrisi üç çeşit ayçiçek çekirdeği küspesi meydana getirmektedir: *kabuklu küspe* (% 28 protein ve % 25-28 lif), *kısmen kabuklu küspe* (% 35-37 protein ve % 18 lif) ve *kabuksuz küspe* (% 40-42 protein ve % 12-14 lif). Buna göre küspenin bileşimi kabuklu ya da kabuksuz oluşuna göre değişim göstermektedir. Kaliteli bir ayçiçeği küspesinin sindirilme derecesi oldukça yüksektir. Kabukları kısmen çıkarılmış küspenin sindirim oranı % 70 kadardır. Ham proteininin sindirim oranı (% 85-90) ise oldukça yüksektir. Kabuklu ayçiçeği küspesinde besin maddelerinin ortalama sindirilme derecesi ise % 40 düzeyine kadar inebilmektedir (Kreps vd., 2014).

Ayçiçeği küspesi diğer yağlı tohum küspeleri ile kıyaslandığında şu iki durum öne çıkmaktadır: Soya küspesi ile kıyaslandığında sülfür içeren amino asitler (metiyonin ve sistin) bakımından daha zengindirler ve beslenme karşıtı bir etken içermemektedirler. Bununla birlikte bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Kolza ve soya küspelerine göre daha yüksek selüloz içeriğine (düşük enerji değeri) sahipken, soyaya göre daha düşük miktarda lizin içermektedirler. Ayrıca protein bazlı ürünlerde renk değişimi ile birlikte parazit

oluşumuna neden olan klorojenik asit içermektedirler. Ayrıca ayçiçeği çekirdeği küspesi nikotinik asit (B3 vitamini), tiyamin (B1 vitamini), pantotenik asit (B5 vitamini), riboflavin (B2 vitamini) ve biyotin (B7 vitamini) gibi suda çözünebilen kompleks B vitaminlerini içermesinin yanı sıra değerli bir kalsiyum ve fosfor kaynağıdır (Kreps vd., 2014). Ayçiçeği küspesinin besin değeri çekirdeğin yağ içeriğine, çekirdekten kabuğun ayrılma derecesine, yağ ekstraksiyon verimine ve proses sıcaklığına bağlıdır. Ayçiçeği küspesindeki lif miktarı sindirimi olumsuz yönde etkilemekte ve geviş getirmeyen hayvanların besinlerinde kullanıldığında dezavantaj teşkil etmektedir. Ayçiçeği küspesi tavşan ve geviş getiren hayvanların yemlerinde sırasıyla % 10-12 ve % 10-20 oranında bulunabilmektedir. Ayrıca kabukları uzaklaştırılmış ayçiçeği küspeleri % 40'a varan yüksek protein içerikleri ve dengeli amino asit bileşimi ile etlik tavuklar için yem katkısı olarak kullanılabilmektedir (Kreps vd., 2014). Ayçiçeği küspesinin protein içeriğinin yüksek ancak lizin içeriğinin yetersiz oluşu onu yem olarak geviş getiren hayvanlar için geviş getirmeyenlerinkine göre daha uygun kılmaktadır. Çeşitli yemlerde bulunan ayçiçeği çekirdeği ekstraksiyon küspesinin maksimum oranları Çizelge 2.1'de verilmiştir (OECD, 2007).

Çizelge 2.1: Çeşitli yemlerde bulunan ayçiçeği çekirdeği ekstraksiyon küspelerinin maksimum oranları

Yem çeşidi	Katkı derecesi, %
Süt İneği	30
Buzağı	15
Sığır ve Boğa	40-50
Koyun ve Keçi	Sınır yok
Tavşan	30
Olgun Domuz	5-10
Kanatlı Hayvan	5-10

3. AKTİF KARBON

Aktif karbon (AC) geniş yüzey alanı, gelişmiş gözenekli yapısı ve zengin yüzey fonksiyonel grupları ile karbonlu malzemelerin kullanıldığı pek çok uygulama için ısıl, elektriksel, mekanik, çevresel ve adsorplayıcı özellikler içeren ve çoğunlukla grafit tabakalarından oluşan karbonlu malzemelerdir (Olorundare vd., 2012; J. Xu vd., 2014; Ferrera-Lorenzo vd., 2014). Aktif karbonlar genellikle geliştirilebilir iç gözenek yapısı, yüksek yüzey alanı, adsorpsiyon kapasitesi ve ısıl kararlılık ile düşük asit/baz reaktivitesi ve çevre üzerindeki nötr etkileriyle çoğunlukla adsorban olarak kullanılmaktadır (Njoku, Foo, vd., 2014; Ozdemir vd., 2014; Laksaci vd., 2017; Roy vd., 2017).

3.1 Aktif Karbon Ham Maddeleri

Aktif karbon teorik olarak elementel karbonca zengin her türlü maddeden üretilebilmektedir (İ. Demiral vd., 2016; S. Gao vd., 2017; G. Singh vd., 2017; Zubrik vd., 2017). Günümüzde aktif karbon ticari olarak yenilenebilir olmayan kömür, asfalt ve petrol kokundan üretilmektedir (B. Liu vd., 2016; Redondo vd., 2015; Nayak vd., 2017). Dünya aktif karbon ihtiyacı yaklaşık olarak yıllık 1 milyon 100 bin ton iken bu değer gelecek 3 yıl içinde % 10'dan daha fazla bir artış gösterecektir. Aktif karbonun adsorpsiyon yönteminde ve diğer büyük ölçekli uygulamalardaki kullanımı yüksek üretim maliyeti nedeniyle kısıtlanmakta olup işletme maliyeti ise uygulama alanına göre değişim göstermektedir (Saka, 2012; Njoku, Islam, vd., 2015; Şahin vd., 2015). Ekonomik açıdan bu durumu değerlendirdiğimizde aktif karbon ham maddeleri doğada kaynağı bol bulunan ve yenilenebilen ya da endüstriyel bir sürecin atığı veya yan ürünü olup ekonomik değeri çok az olan veya bulunmayan maddeler olmalıdır (Ahmad vd., 2013). Bu bakımdan kömür gibi karbon temelli geleneksel ham maddelere ek olarak yenilenebilen biyokütle kaynakları aktif karbon üretiminde kullanılabilecek ham madde olma potansiyeline sahiptirler (Lim vd., 2015). Ekonomik değerlendirmelerin yanı sıra aktif karbon üretiminde kullanılacak ham maddelerin yüksek karbon ve düşük kül içeriğine sahip olması istenmektedir (Al Bahri vd., 2012). Aktif karbon günümüzde ucuz ve bol bulunan çok çeşitli endüstriyel, tarımsal ve evsel atıklardan elde edilebilmektedir (Khanday vd., 2017; Marrakchi vd., 2017). Bunlar arasında pamuk sapları, tütün kökleri, hurma kökleri, hurma çekirdekleri, kakao kabukları (Zhu vd., 2016), zeytin çekirdeği, kayısı atığı (Alslaibi vd., 2013), portakal kabuğu, mango çekirdeği (Senthilkumar vd., 2013), bambu (Reis vd., 2016), çay atığı, kahve telvesi, pirinç kepeği (Benadjemia vd., 2011), vişne çekirdeği, asma filizi, hindistan cevizi kabuğu, mısır sapı, palmiye kabuğu, meşe palamudu, ceviz kabuğu, kamış otu ve nilüfer sapı gibi çok

çeşitli biyokütle kaynakları bulunmaktadır. Özetle aktif karbon üretiminde kullanılacak olan ham maddenin ekonomik değerinin olmaması veya oldukça az olması, bol bulunması ve yenilenebilir olması istenen temel özelliklerindendir (J. Xu vd., 2014; Zubrik vd., 2017).

3.2 Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretiminde iki temel yöntem kullanılmaktadır: fiziksel ve kimyasal aktivasyon (Y. X. Wang vd., 2015; Q.-S. Liu vd., 2010; Isoda vd., 2014). Fiziksel aktivasyon ham maddenin ısıl işleme tabi tutularak istim, karbondioksit, hava veya bu gazların karışımından oluşan aktivasyon ajanlarıyla reaksiyonunu içerirken, kimyasal aktivasyonda H_3PO_4, $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, K_2CO_3, H_2O_2, HNO_3, H_2SO_4, Na_2CO_3 ve KOH gibi kimyasal ajanlar kullanılmaktadır (Lim vd., 2015; Q.-S. Liu vd., 2010; Ferrera-Lorenzo vd., 2014; Şahin vd., 2015; Lim vd., 2015). Kimyasal aktivasyonda fiziksel akativasyona kıyasla katran oluşumunu engelleyen, gözenekli karbon verimini arttıran ve aktivasyon sıcaklığını ve aktivasyon süresini azaltan, ham maddenin bozunmasını ve dehidrasyonunu sağlayan aktif kimyasal ajanlar kullanılmakta ve daha kısa zamanda yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon elde edilebilmektedir (Y. X. Wang vd., 2015; J. Xu vd., 2014). Bu nedenlerle kimyasal aktivasyonun fiziksel aktivasyona göre avantajlarını yüksek aktif karbon verimi, düşük aktivasyon sıcaklığı, kısa aktivasyon süresi, düşük enerji maliyeti ve gelişmiş gözenek yapısı olarak sıralayabiliriz (Al Bahri vd., 2012; Angın vd., 2013). Aktivasyon sıcaklığının düşük ve aktivasyon süresinin kısa olması aktif karbonun üretim maliyetini etkilerken elde edilen gelişmiş gözenek yapısı yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi elde edilmesini sağlamaktadır (Danish vd., 2014). Diğer yandan kimyasal aktivasyon sürecinin korozif etkiye sahip olması, aktivasyon sonrası bir yıkama basamağı içermesi ve kimyasal ajanın bir maliyetinin olması dezavantaj olarak görülebilir (Alslaibi vd., 2013; İ. Demiral vd., 2016). Ancak literatürde yıkama suyunun tekrar kullanımıyla da aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiş ve bu çalışmalarda dikkate değer sonuçların elde edildiği görülmüştür (Loredo-Cancino vd., 2013).

3.2.1 Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon genellikle iki basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamakta ham maddenin 400-700 °C arasındaki sıcaklıklarda karbonizasyonu gerçekleşirken ikinci basamakta hava, karbondioksit veya istim gibi oksitleyici ajanlarla 700-1100 °C'lerde kısmi gazlaştırma meydana gelmektedir (Q.-S. Liu vd., 2010; Olorundare vd., 2012). Yüksek sıcaklıklarda ve iki basamakta gerçekleşen aktivasyon sonucu yüksek enerji tüketimi ve düşük aktif karbon verimi elde edilmekte olup bu durum aktif karbon üretimi için bir dezavantaj olarak görülmektedir (Loredo-Cancino vd., 2013). Birinci basamakta gerçekleşen karbonlu malzemenin pirolizi ile yapıdaki hidrojen ve oksijen içeriklerinin

çoğu yapıdan ayrılmaktadır. İkinci basamakta ise oksidasyon ajanları ile katı char numunesinin yapısında bulunan karbon atomları arasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda karbon atomlarının da yapıdan ayrılması düşük karbon verimine neden olmaktadır. Bu işlemler sonrasında gözenekli bir yapı elde edilmekte ve aktif karbon üretimi tamamlanmaktadır (Nahil ve Williams, 2012).

3.2.2 Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyonda ham maddeye H_3PO_4, $ZnCl_2$, $MgCl_3$, $CaCl_3$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, K_2CO_3, H_2O_2, HNO_3, H_2SO_4, Na_2CO_3, KOH ve NaOH gibi kimyasal ajanlar emdirilmekte ve ardından emdirilmiş numune 350-800 °C aralığındaki aktivasyon sıcaklıklarında inert bir atmosferde aktivasyon işlemine tabi tutulmaktadır (Al Bahri vd., 2012; Nahil ve Williams, 2012; D. P. Vargas vd., 2013; Geçgel vd., 2015). Emdirme işleminde her ne kadar tek bir kimyasal ajan kullanılıyor olsa da son yıllarda H_2O-CO_2, kompozit H_3PO_4 ve birleşik alkali aktivasyonu gibi kimyasal ajanların ikili olarak kullanıldığı işlemlerle de aktif karbon üretimi gerçekleştirilmektedir (B. Liu vd., 2016). Kimyasal aktivasyonda emdirilmiş numunenin karbonizasyon ve aktivasyonu tek basamakta gerçekleşmektedir (Boudrahem, Soualah, vd., 2011). Emdirme işleminde kullanılan kimyasal ajanlar aktivasyon sırasında ham maddenin bozunma ve dehidrasyonunu sağlayarak gözenekli bir yapının oluşmasını sağlamaktadır. Kimyasal ajan emdirme işlemiyle birlikte numunenin derinliklerine nüfuz etmekte, aktivasyon sırasında yapıda bulunan büyük moleküllerle girdiği tepkimeler sonucunda daha küçük molekülleri oluşturmaktadır. Bu küçük moleküllerin yapıdan ayrılması ile numune içerisinde gözenek ve boşlukların oluşması sağlanmaktadır. Aktivasyon ajanları aynı zamanda aktivasyon sırasında ısıl işlemden dolayı meydana gelen katran oluşumunu sınırlandırmakta ve böylece karbon verimini de artırmaktadır (Kacan, 2016; Danish vd., 2014; Nayak vd., 2017).

Kimyasal aktivasyonda elde edilen aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri seçilen ham maddeye, kimyasal ajana, aktivasyon yöntemine ve sürecine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Y. Gao, Q. Yue, vd., 2013; Islam vd., 2017). Kimyasal aktivasyon sürecini etkileyen bir çok faktör olmasına rağmen elde edilen aktif karbonun yapısal özelliklerini etkileyen parametreler içerisinde aktivasyon sıcaklığı ve emdirme oranı öne çıkmaktadır (Baccar vd., 2009). Aktivasyon süresi diğer bir parametre olup literatürde yapılan çalışmalar sonucunda aktivasyon süresindeki değişimin aktif karbonun özelliklerini etkilemediği görülmüştür (J. Yang ve Qiu, 2011).

3.3 Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Gözenekli malzemelerin kullanımını içeren yeni teknolojilerin gelişmesiyle birlikte birçok uygulamada aktif karbon yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Zhu vd., 2016). Aktif karbonlar yüksek adsorpsiyon kapasitesi, gelişmiş mekanik özellikler, yüksek derecede gelişmiş iç gözenek yapısı, yüksek yüzey alanı, yüzey reaktivitesi, maliyet ve erişilebilirlikleri ile endüstriyel adsorbanlar olarak kabul edilmektedir (Ahmad vd., 2013; Qin vd., 2014; Lim vd., 2015; Chu vd., 2014; Y. X. Wang vd., 2015; Sych vd., 2012).

Aktif karbon yukarıda sayılan bu özellikleri sayesinde gazların ayrılması, havanın saflaştırılması, renk ve koku giderimi, kimyasalların ayrılması, suların saflaştırılması, çözücü geri kazanımı, içme sularından organik kirliliklerin ayrılması, süper kapasitör elektrodu, metal endüstrisine karbon katkısı ve gazların depolanması gibi pek çok alanda kullanılmaktadır (Sych vd., 2012; Danish vd., 2014; Qin vd., 2014; J. Xu vd., 2014; Şencan vd., 2015; Ma ve Ouyang, 2013; Díez vd., 2015; Saucier vd., 2015; Macías-García vd., 2017; Selvaraju ve Bakar, 2017; Zabiegaj vd., 2017). Bunun yanında aktif karbon yaygın olarak proses suyundan düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerin, boyaların, virüslerin, bakterilerin, ağır metallerin, fenol ve türevlerinin, alifatik ve aromatik hidrokarbonların, deterjanların, böcek ilaçlarının ayrılmasında ve atık suların iyileştirilmesinde kullanılmasının yanı sıra SO_2, SO_3, H_2S, CS_2, NH_3, NOx ve diğer zehirli bileşenlerin adsorpsiyonu ile endüstriyel atık gazların saflaştırılmasında da kullanılmaktadır (Wiśniewska vd., 2017; Majchrzak ve Nowak, 2017).

Aktif karbonlar asit, baz ve redoks reaktanlarına karşı inert olmaları, reaksiyon koşullarında kararlı olmaları, uygun mekanik özellikleri ve düşük maliyetleri ile doğrudan katalizör olarak veya katalizör destek malzemesi olarak da kullanılabilmektedir. H_2O_2 ile benzenin kısmi oksidasyonu ve nemli havanın oksidasyonunda doğrudan katalizör olarak kullanımları da mevcuttur (S. Li vd., 2011). Ayrıca HI bozunma tepkimesinde kullanılan Pt katalizörlerin yerine katalizör olarak kullanımları da söz konusudur (L. Wang vd., 2013).

4. KARBON MOLEKÜLER ELEK

Gaz adsorpsiyonu literatürde pek çok araştırmanın konusunu oluşturmuş ve bu konuda çok sayıda yöntem geliştirilmiştir. Günümüzde gaz adsorpsiyonu için geniş ölçekte uygulanan teknolojilerde çok sayıda kimyasal kullanılmakta olup bu durum çevresel ve ekonomik açıdan pek çok soruna neden olmaktadır. Ayrıca bu teknolojilerin yüksek enerji tüketiyor olması mühendislik açısından bakıldığında istenmeyen bir durumdur. Tüm bu nedenlerden dolayı alternatif gaz adsorpsiyon süreçleri araştırılmakta ve geliştirilmektedir. Bu alanda gelişme ve ilerlemelerin olması karşılaşılan zorlukların bir göstergesi olup maliyet ve etkinlik açısından uygun bir teknoloji ve malzemenin bulunması büyük önem taşımaktadır (Sevilla ve Fuertes, 2012; J.-R. Li vd., 2011).

Günümüzde çevreci bir yaklaşımla gaz adsorpsiyonunda adsorban olarak zeolitler, moleküler ornagik ağ yapılar, gözenekli karbonlar ve organik-inorganik hibrit malzemeler gibi yüksek gözenekli katıların kullanılması gelişmiş ve etkin bir seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunlar arasında gözenekli karbonlar yüksek yüzey alanı, mekanik dayanıklığı, düşük maliyeti ve hidrofobik özellikleri ile öne çıkmaktadır (Arami-Niya, Wan Daud, vd., 2012). Ancak bu karbonlar oldukça düşük gaz adsorpsiyon kapasitesine (1 bar ve 0 °C'de 1 mmol/g'dan az) sahip olduklarından geliştirilmelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Gaz adsorpsiyonu için istenilen özelliklere sahip gözenekli karbonların elde edilmesi oldukça zor olup bu amaç için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Wei vd., 2012). Bunlardan biri aktif karbonun gaz molekülleri ile etkileşimini arttırmak amacıyla karbon yüzeyinin pH'sının değiştirilmesidir. Örneğin aktif karbonun yüzey modifikasyonu ile (amin modifikasyonu veya amonyak iyileştirilmesi) CO_2 yakalama kapasitesinin artırılması sıkça kullanılmakta olup elde edilen karbonun kararlılığı oldukça azdır. Bu yöntemde kullanılan reaktanların korozif etkisi de göz ardı edilmemesi gereken faktörlerdendir. Son yıllarda araştırmacılar yüzey modifikasyonu yerine aktif karbon üretimi için azot içeriği yüksek akrilonitril, melamin ve siyanimid gibi ham maddeler kullanarak bazik yüzeyler oluşturulması üzerinde çalışmışlardır. Ancak bu malzemelerin yığın yapıları daha az gözenekli yapıların oluşmasına neden olmuştur. Gözenek oluşumu için kullanılabilecek diğer bir seçenek ise şablon gözenek yöntemidir. Ancak bu yöntem uygulamada oldukça karmaşık ve zaman alıcıdır (G. P. Hao vd., 2010). Gözenekli karbonların gaz adsorpsiyon özelliklerinin iyileştirilmesi için kullanılabilecek diğer bir yöntem de karbon gözeneklerinin gaz molekülünü adsorplayacak şekilde yeniden boyutlandırılmasıdır. Bu yöntem sonucunda elde edilen ve gözenekli karbonların özel bir türü olan karbon moleküler elekler (CMS) gaz

adsorpsiyonu için oldukça dikkat çekici ve önemli özelliklere sahiptir (Sevilla ve Fuertes, 2012).

4.1 Karbon Moleküler Eleğin Tanımı

Karbon moleküler elek, CMS, moleküler türlerin şekil ve boyut farkından yararlanılarak ayrılmasını sağlayan dar mikro gözenek boyutlarına (etkin gözenek çapı yaklaşık olarak 0,4-0,9 nm'dir) sahip amorf yapıdaki karbonlu malzemelerin özel bir türüdür (Yu vd., 2012; Rodríguez-Blanco vd., 2010; Krkljus vd., 2013; Giasafaki, Charalambopoulou, Tampaxis, Dimos, vd., 2016; A. R. Mohamed vd., 2010). CMS düzenli mikro gözenek yapısına, düzenli gözenek boyutuna, birbirine bağlı gözenek ağına, ayarlanabilen yüzey özelliklerine, ısıl ve mekanik kararlılığa sahiptir (Banisheykholeslami vd., 2015; H. N. Yang vd., 2013).

4.2 Karbon Moleküler Eleğin Tarihçesi

Moleküler eleğin 1948 yılında keşfinden bu yana CMS üretimi için çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir. İlk ticari moleküler elek 1970'lerde havanın ayrılmasında kullanılmıştır (Junqiang Liu, Han, vd., 2015). 1973 yılında ise Bergbau Forshung firması basınç sıyırmalı adsorpsiyon (PSA) süreci için CMS üretimini gerçekleştirmiştir. 20. yüzyılın son çeyreğinden önce yaşanan bu gelişmeler moleküler elek konusunda bilim insanlarını daha çok araştırmaya yöneltmiş, CMS üretimi konusunda özellikle Japonya'da çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir. 1967-1993 yılları arasında moleküler elek ile ilgili yapılan çalışmalar (yaklaşık 300 adet) incelendiğinde bu çalışmaların çoğunun Japon araştırmacılar tarafından yapıldığı da görülmektedir (Kyotani, 2000). Karbon moleküler elek üretimi konusunda günümüze kadar çok sayıda araştırma yapılmasına rağmen bu alandaki çalışmalar artarak devam etmekte ve bilim insanları moleküler eleklerin geliştirilmesine katkı sunmaktadır.

4.3 Karbon Moleküler Eleğin Özellikleri

Karbon moleküler eleklerin özellikleri kullanılan ham maddeye, sentez yöntemi ve koşullarına bağlıdır. Farklı koşullarda hazırlanan CMS'ler tamamen mikro gözenekli bir yapıya sahip olabilmektedir. Bununla birlikte dar mikro gözeneklerin yanı sıra daha geniş mikro gözenek yapıları da içerebilmekte veya çok az miktarda mezo gözenek yapıları da içerebilmektedir (Wahby, Silvestre-Albero, vd., 2012). Genellikle aktif karbonlardan daha düşük yüzey alanına sahip olmakla birlikte daha dar gözenek boyut dağılımına sahiptirler (W. M. A. Wan Daud vd., 2007). CMS'ler moleküler boyutta homojen gözenek boyutu,

düzenli gözenek yapısı, birbirine bağlı gözenek ağ şebekesi, grafitik duvarlar, ayarlanabilir yüzey özellikleri, düşük rejenerasyon enerjisi, yüksek ısıl ve mekanik dayanıklılık gibi özelliklere sahip olabilmektedir (Wickramaratne ve M. Jaroniec, 2013; Giesy ve LeVan, 2013; H. N. Yang vd., 2013; Bello vd., 2002; Laredo vd., 2013; Arriagada vd., 2005; Yu vd., 2012). Ayrıca CMS'ler ucuz ve bol bulunan ham maddelerden üretilebilmekte ve üretim süreçleri diğer adsorbanlarınkine göre maliyet açısından daha avantajlı olabilmektedir (Junqiang Liu, Han, vd., 2015; Song vd., 2014).

4.4 Karbon Moleküler Eleğin Kullanım Alanları

Gözenekli yapıdaki CMS'ler uygun gözenek boyut dağılımı, kimyasal kararlılık ve yüksek basınç dayanımı gibi özelliklerinden dolayı adsorpsiyon süreçlerinde kullanılmaktadır (Cho, D. Lee, vd., 2015). CMS'ler aktif karbonlara göre daha dar gözeneklere sahip olduklarından özel gözenek boyutlarına gereksinim duyulan gaz ayırma süreçlerinde yaygın bir kullanım alanına sahiptir (Junqiang Liu, Y. Liu, vd., 2015; Banisheykholeslami vd., 2015; Yu vd., 2012). CMS'ler molekülleri gözenek yapıları boyunca sahip oldukları farklı difüzyon hızları sayesinde ayırabilmektedir. CMS kullanımıyla oksijen ve argon gazlarının ayrılması buna örnek olarak verilebilir. Argonun kütle transfer hızı oksijen gazının kütle transfer hızından yaklaşık 60 kat daha azdır ve CMS'ler oksijen ve argon gazlarının ayrılmasında kullanılabilecek en uygun adsorbanlar arasında yer almaktadır (Mitchell vd., 2014). Oksijen ve argon gazları pek çok zeolit için benzer denge karakteristikleri göstermektedir. Bu da zeolitlerin kullanıldığı PSA prosesleri ile oksijen ve argon gazlarının ayrılmalarını zorlaştırmaktadır. PSA prosesi açısından CMS'leri değerlendirdiğimizde farklı moleküllerin kinetik adsorpsiyon kapasiteleri belli bir CMS için farklı olduğundan bu malzemeler PSA prosesi için oldukça uygundurlar (W. M. A. Wan Daud vd., 2007). Böylece PSA prosesi ile oksijenin saflaştırıldığı durum için argonun oksijenden ayrılması işleminde argonun havada oksijenle birlikte bulunduğu düşünülürse CMS'lerin önemi daha kolay anlaşılabilmektedir (Giesy ve LeVan, 2013).

Propilen-propan ikili gaz karışımının ayrılması en çok enerji harcanan gaz ayırma süreçlerindendir. Propilenin propandan ayrılma süreci genellikle distilasyon ile gerçekleştirilmektedir. Ancak bu ikilinin kaynama noktalarının (-47,6 °C propilen, -42,2 °C propan) birbirine çok yakın olması ve bu ikili karışım için bağıl uçuculuğun 1,1 olması distilasyon yatırım maliyetini ve süreçteki enerji kullanımını arttırmaktadır (Junqiang Liu, Y. Liu, vd., 2015; Mohammadi vd., 2011). Ekonomik açıdan daha etkin bir ayırma ise CMS kullanımı ile mümkün olabilmektedir. Biyogaz ve doğal gaz gibi pek çok gaz akımından yakıt kalitesinde bir CH_4 gazı elde edilebilmesi için azotu CH_4 gazından ayırabilen bir adsorban kullanılması ile azot gazının uzaklaştırılması veya CH_4 gazının

saflaştırılması işlemi gerçekleştirilmelidir. Saflaştırma sürecinin gerçekleştirilebilmesi için gaz akımındaki N_2 gazı derişiminin % 3'ten az olacak şekilde azaltılması gerekmektedir. Engelhard Molecular Gate TM (BASF) firması tarafından hazırlanan adsorbanlar azot gazını CH_4 gazından ayırabilmekte ancak titanosilikat yapısındaki bu adsorbanların yapıları nemli ortamda değişmektedir. Bunun yerine hem azot gazını metan gazından ayırabilecek hem de nemden etkilenmeyecek özelliklere sahip CMS'ler uygun bir alternatif olarak bu amaç için kullanılmaktadır (Junqiang Liu, Han, vd., 2015). Benzen birikmesi ile elde edilen CMS'ler endüstriyel olarak O_2/N_2 karışımından ultra saflıkta azot gazı elde edilmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Bai vd., 2013). Adsorplanan gazların denge karakteristiklerine rağmen molekül boyutlarındaki küçük farklılıklar çok farklı adsorpsiyon hızlarına neden olmakta ve bu malzemelerin moleküler elek etkisi oluşturmasını sağlamaktadır. CMS'lerin moleküler elek özellikleri havadaki azot ve oksijen gazlarının ayrılması sürecinde kullanımları ile kanıtlanmıştır. Oksijenin molekül boyutu 3,46 Å iken azot gazınınki 3,64 Å'dur ve bu fark CMS tarafından oksijenin azot gazından 30 kat daha hızlı adsorplanmasını sağlamaktadır (W. Hao vd., 2013; Giesy ve LeVan, 2013). CMS'ler Ni katalizörünün yüksek kararlılık ve aktivite gösterdiği CH_4'ün CO_2 reformingi için iyi bir destek malzemesi olarak da kullanılmaktadır (Song vd., 2014). T5A, Takeda (Japonya) firmasının ticari bir ürünü olup ürün kodu: SHIRASAGI XZM-4/6'dır. T5A PSA gaz ayırma proseslerinde kullanılan hindistan cevizi kabuğundan elde edilen özel bir CMS olup havadan N_2, CH_4/CO_2 karışımından CH_4, gaz karışımlarından C_2H_4 ayrılmasında kullanılmaktadır (Giasafaki, Charalambopoulou, Tampaxis, Stubos, vd., 2014).

CMS'lerin diğer uygulama alanları doğal gazın sıkıştırılması, CH_4/CO_2 karışımından CO_2 ayrılması, ikili gaz karışımlarının ayrılması/saflaştırılması, doğrusal ve dallanmış hidrokarbonların ayrılması, gaz/hava akımlarından CO_2 ayrılması, hava akımından oksijen ve azotun ayrılması, CH_4'ten hidrojen üretimi, hidrojenin depolanması, amonyaktan CO_2 ve CH_4 gazlarının ayrılması, pentandan CS_2 ayrılması, atık gazdan SOx ayrılması, gaz karışımlarından benzen, siklo hekzan ve toluen ayrılması olarak sayılabilir (Bai vd., 2013; W. M. A. Wan Daud vd., 2007; Mohammadi vd., 2011).

4.5 Karbon Moleküler Elek Üretimi

CMS eldesinde büyük molekül yapısına sahip bileşikler, karbon fiber, reçine, kömür, selülozik maddeler ve char gibi pek çok farklı yapıda malzeme kullanılabilmektedir. Bunlardan büyük moleküllü bileşikler ve karbon fiberin karbonizasyonu sonucu elde edilen CMS'ler dar gözenek boyut dağılımına sahiptir. Ancak bu malzemelerden elde edilen CMS'lerin maliyetleri yüksek olup üretim süreçleri oldukça pahalıdır (J. Alcañiz-Monge vd., 2012; Cho, Yu, vd., 2012). Bununla birlikte kömür ve poliviniliden klorür,

poliakrilonitril ve fenol formaldehit gibi polimerler dışında, lignoselülozik maddeler gibi düşük mineral içeriğine sahip her türlü karbon içeren biyokütle materyali de CMS hazırlanmasında kullanılabilmektedir (Mohammadi vd., 2011). Bu durum CMS kullanılan süreçlerin maliyetini düşürmekte ve biyokütleyi CMS üretimi açısından cazip bir ham madde haynağı haline getirmektedir (Banisheykholeslami vd., 2015). CMS'ler yukarıda belirtilen doğal ve sentetik ham maddelerin pirolizi, karbonizasyonu, kontrollü aktivasyonu ve/veya sonrasında termoset bir polimer emdirilmesi ile veya gözenekli bir karbona *kimyasal buhar biriktirme* (CVD) yöntemi uygulanarak gözenek modifikasyonu sağlanmasıyla elde edilebilmektedir (Krkljus vd., 2013; Cho, Yu, vd., 2012; Noked vd., 2009).

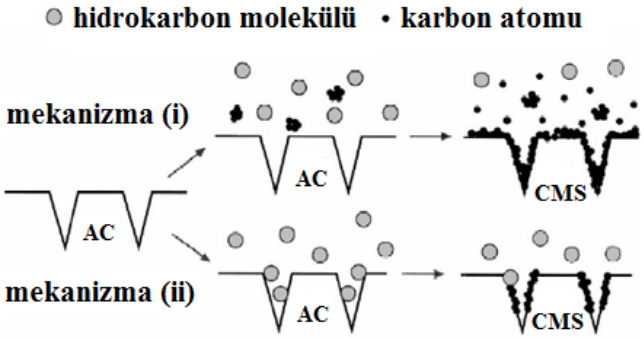
Aktivasyon ve gözenek modifikasyonu adımları elde edilecek CMS'ye mikro gözenekli bir yapı kazandırılması açısından oldukça önemlidir. Aktivasyon ve karbonizasyon işlemi gözenek oluşumunu sağlarken gözenek modifikasyon basamağı da gözenek girişinin boyutunu kontrol ederek moleküler elek özelliği kazandırılmasını sağlamaktadır (Seo vd., 2016). Gözenek modifikasyonu için kontrollü ısıl iyileştirme ve CVD olmak üzere iki yöntem bulunmaktadır (Banisheykholeslami vd., 2015). Kontrollü ısıl iyileştirmede gözenekli bir karbon yapısı kullanılarak istim, O_2, CO_2 veya bunların karışımından meydana gelen aktivasyon ajanlarının etkisiyle endotermik tepkimeler gerçekleştirilmekte ve yapıdan karbon atomlarının ayrılması ile CMS elde edilebilmektedir (Arami-Niya, Wan Mohd Ashri Wan Daud, vd., 2010). Endotermik olan bu tepkimeler için 800 °C'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekmekte olup ısıl aktivasyon sürecinde istim veya CO_2 ajanları karbon atomları ile CO, CO_2 veya H_2 oluşturmak üzere tepkimeye girmektedir. Burn-off olarak isimlendirilen bu sürecin sonunda CMS elde edilebilmektedir (A. R. Mohamed vd., 2010). Diğer yandan ticari CMS adsorbanların gözenek boyutu CVD yöntemi ile yüksek sıcaklıklarda gözenek ağzında pirolitik karbonun kontrollü bir şekilde birikmesi sağlanarak kontrol edilmekte olup CMS'lere yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve seçicilik özelliği kazandırılmaktadır (Junqiang Liu, Han, vd., 2015; Villar-Rodil vd., 2005). CMS'lerin etkinliği bu iki terim tarafından belirlenmektedir. Seçicilik, CMS'nin gözenek boyut dağılımı ile ilgili olup bir gaz karışımında bulunan moleküllerden bir tanesinin CMS tarafından adsorplanma eğilimidir (Wahby, Silvestre-Albero, vd., 2012). CMS'lerin seçiciliği adsorplanan moleküllerin farklı adsorpsiyon kinetiklerine sahip olmasını sağlayan şekil ve boyutlarındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Adsorpsiyon kapasiteleri ise yüksek mikro gözenek hacmi ile ilgilidir. Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip moleküler elek eldesi özel bir gözenek yapısı gerektirdiğinden bu tip CMS'lerin hazırlanması oldukça zordur (J. Alcañiz-Monge vd., 2012). Adsoprsiyon kapasitesi CMS'ye aktif karbon üretimi sırasında kazandırılırken seçicilik ise üretim aşamasının bir sonraki basamağı olan kimyasal buhar biriktirme (CVD)

adımında gözenek girişinin ayarlanması ile sağlanmaktadır (A. R. Mohamed vd., 2010; Meneses-Ruiz vd., 2014; Juan Alcañiz-Monge vd., 2011).

Son yıllarda CVD yöntemi yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve mikro gözenek hacmine sahip CMS eldesi için uygun bir yöntem olarak öne çıkmakta ve dikkat çekmektedir. CVD yönteminde aktif karbonun gözenek boyutundaki değişimi sağlayacak karbon kaynağı olarak çeşitli hidrokarbonlar kullanılmaktadır. Kullanılan hidrokarbon kraking işlemine tabi tutulmakta ve aktif karbonun gözenek boyutunu küçültmek için gözenek ağzında birikmektedir (Wahby, Silvestre-Albero, vd., 2012). Gözenek ağzında pirolitik karbon birikmesi ile aktif karbonun sahip olduğu gözenek boyutu, adsorplanacak molekülün boyutlarıyla eşleşecek şekilde küçültülmektedir. Pirolitik karbon ya da pirokarbon, uçucu hidrokarbonların ısıl bozunmasından elde edilmektedir (A. R. Mohamed vd., 2010). Ticari CMS'lerin gözenek boyutu da CVD yöntemi ile farklı moleküllerin birikmesi sağlanarak kontrol edilmektedir (Junqiang Liu, Y. Liu, vd., 2015; Junqiang Liu, Han, vd., 2015). Metan, benzen, toluen, etan, etilen, propan, metil pentan ve hekzan karbon kaynağı olarak kullanılan bazı hidrokarbonlardandır (Adinata vd., 2007). Birikme sıcaklığına kadar ısıtılan hidrokarbonların pirolizi sonucu gerçekleşen homojen gaz faz reaksiyonları ile birkaç karbon atomundan oluşan küçük hidrokarbonlardan polisiklik aromatik hidrokarbonlara kadar birçok molekül ve radikal meydana gelmekte olup katı karbon, gaz fazda bulunan ve katı yüzeyinde birikme potansiyeline sahip molekül ve radikallerin heterojen tepkimeleri (yüzey tepkimeleri) sonucunda oluşmaktadır. Hidrokarbon pirolizinin gerçekleştiği bu kompleks tepkimelerin kimyasal mekanizması henüz aydınlatılabilmiş değildir (Hu vd., 2016). Pirolitik karbon birikmesi ile gözenek ağzında meydana gelen daralma sonucunda aktif karbona moleküler elek özelliği kazandırılmış olur (Bikshapathi vd., 2011). Karbon birikmesi için en çok kullanılan hidrokarbon benzendir. Benzen molekülü CVD yöntemi ile yarık şeklindeki aktif karbon gözeneğinin açıklığında birikerek gözenek boyutunu benzen molekülünün boyutuna (3,7 Å) kadar küçültmekte ve aktif karbondan moleküler elek elde edilmesini sağlamaktadır (Junqiang Liu, Y. Liu, vd., 2015). Benzenin kraking işlemi boyunca ara ürün oluşturmaması karbon birikmesi işlemini kontrol edilebilir kılmaktadır. Bununla beraber benzenin yüksek maliyeti ve zehirli bir kimyasal oluşu dezavantaj teşkil etmektedir (Adinata vd., 2007). CVD yönteminde kullanılan diğer bir ajan da zehirli olmayan, bol bulunan ve düşük fiyatlı bir hidrokarbon olarak öne çıkan metan gazıdır. Ancak metan gazı birikme süreci boyunca etan, etilen ve asetilen gibi hidrokarbon ara ürünler oluşturmaktadır. Bu ara ürünlerden etanın ömrü çok kısa olup etilene ve ardından da asetilene dönüşmektedir. Etilen ve asetilenin her ikisi de doğrudan karbon üretebilme özelliğine sahiptir. Metan kullanımı ile CVD yönteminin dikkatli bir şekilde uygulanmasıyla kontrollü bir birikme sağlanabilmekte ve CMS üretimi gerçekleştirilebilmektedir (T. Zhang vd., 2005).

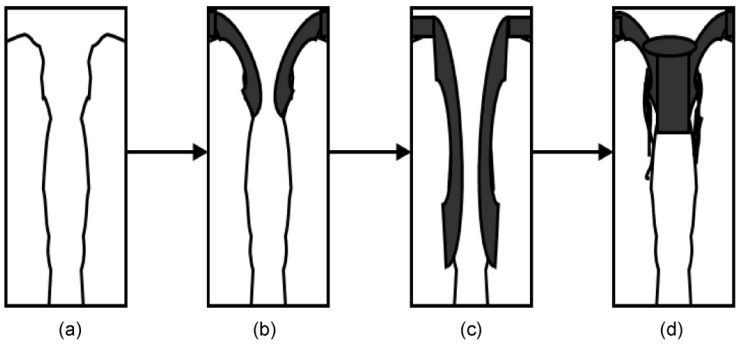
CVD yöntemi CMS elde edilmesinde kullanılan özel bir yöntem olup moleküler elek üretim sürecini etkileyen faktörler elde edilen CMS'nin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemektedir (Bello vd., 2002). CVD prosesinde birikme sıcaklığı, birikmenin gerçekleştiği atmosfer ve birikme süresi kontrol edilmesi zor ve önemli olan parametrelerdir (David vd., 2004; Wahby, Silvestre-Albero, vd., 2012). CVD yöntemi CMS üretimi için uygun bir yöntem olmasına rağmen gözenek ağzının kapanması ve adsorpsiyon kapasitesinin azalması gibi sorunların ortaya çıkmaması için birikme sıcaklığı, birikme süresi, kimyasal buhar bileşimi ve buhar akış hızı gibi sürece ait koşullar iyi bir şekilde tanımlanmalıdır. Bu koşullar doğru bir şekilde optimize edilmezse fazla karbon birikmesi gözeneklerin kapanarak elde edilen moleküler eleklerin adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olmaktadır (A. R. Mohamed vd., 2010; Bikshapathi vd., 2011).

CVD süreci iki mekanizmaya göre gerçekleşebilmektedir. Birinci mekanizmada karbon kaynağı olarak kullanılan hidrokarbon gaz fazda karbon atomlarını oluşturmakta ve oluşan karbon atomları aktif karbonun gözeneklerinde birikerek gözeneklerin daralmasını sağlamaktadır. İkinci mekanizmada ise hidrokarbon önce aktif karbon gözeneklerinde birikmekte ve sonrasında karbon atomlarına bozunarak gözeneklerin daralmasını sağlamaktadır. Hidrokarbon bozunmasının yavaş ilerlemesi birikmenin gözenek içerisinde gerçekleşmesine neden olmaktadır. Hidrokarbonun hızlı bozunması ise karbon birikmesinin gözenek dışında meydana gelmesine yol açmaktadır (Casa-Lillo vd., 2002). İki mekanizmanın karbon yapısında izlediği yol Şekil 4.1'de gösterilmiştir (Horikawa vd., 2002).



Şekil 4.1: CVD mekanizması

CVD mekanizmasının ne şekilde gerçekleşeceği proses koşullarının ayarlanması ile sağlanmaktadır (Freitas ve Figueiredo, 2001). CVD yöntemi ile geliştirilen farklı gözenek yapıları Şekil 4.2'de gösterilmektedir.



Şekil 4.2: CVD yöntemi ile CMS hazırlanması: (a) aktif karbon, (b) kinetik kontrollü, (c) difüzyon kontrollü ve (d) gözenek ağzı kapalı

Ayırma işlemi buhar birikmesinin derecesine bağlı olarak difüzyon veya hız kontrollü olarak gerçekleşebilmektedir. Aktif karbonun gözenek yapısı Şekil 4.2a'da gösterilmekte olup Şekil 4.2b'de ise kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile aktif karbonun gözenek ağzında meydana gelen kontrollü birikme işlemi gösterilmiştir. Kraking işleminin titizlikle kontrol edilmediği durumlarda ise Şekil 4.2c'deki gibi gözenek içerisinde de birikme gerçekleşmektedir (David vd., 2004). Sürecin kontrol edilemediği durumlarda ise karbon gözenek ağzında birikerek dar gözeneklerin girişini tıkamakta ve kapanmasına yol açmaktadır. Bu durum Şekil 4.2d'de gösterilmekte olup elde edilen CMS'nin adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olmaktadır (W. M. A. Wan Daud vd., 2007; Bikshapathi vd., 2011).

4.6 Karbon Moleküler Elek ile Ayırma

Adsorban ve adsorplanan arasındaki etkileşimlerin belirlenmesi moleküler eleklerin molekül yapılarının iyi bir şekilde belirlenmesine bağlıdır. Adsorplanan molekülün kinetik çapı bu etkileşimin anlaşılabilmesi için önemli bir parametredir. Küresel moleküller için kritik boyutlar Lennard-Jones potansiyeline göre belirlenmiş olan $r_{min}=2^{1/6}\sigma_{LJ}$ formülü ile verilir. Burada σ_{LJ} değeri kinetik çap olarak veya Lennard-Jones potansiyel sabiti olarak tanımlanır. Bu değer CMS'nin moleküler elek etkisinin belirlenmesinde ve gözeneklerin adsorplayacağı moleküle erişimini belirlemek için kullanılır (Laredo vd., 2013). Bununla birlikte bazı araştırmacılar içerisinde asentrik faktörün de olduğu adsorpsiyon hızını

etkileyen çeşitli faktörleri belirlemek için çok sayıda çalışmalar yapmışlardır. Asentrik faktör moleküllerin geometrilerine ve polaritelerine göre karmaşıklıklarını ölçmekte kullanılan bir parametre olup bu çalışmalar sonucunda adsorpsiyon hız sabitinin genellikle bu faktör ile orantılı olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Nabais vd., 2006).

4.7 Adsorpsiyon Mekanizması

Karbon moleküler elekler, kendi gözenek çapından daha küçük çaplara sahip moleküllerin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. Adsorplanan olarak tanımlanan bu özel moleküller CMS'nin mikro gözenek yapısı içerisine penetre eder ve adsorpsiyon dengesi kurulana dek mikro gözenekleri doldurmaya devam eder. Bu durumda süreç kinetiği adsorpsiyon dengesi ve difüzyon tarafından kontrol edilir (A. R. Mohamed vd., 2010). Adsorpsiyon ile ayırmada, gaz karışımındaki bileşenlerin şekil veya boyutlarına göre ayrılmasını içeren moleküler elek etkisi, adsorban ile adsorplanan arasındaki etkileşimlere bağlı olan termodinamik denge etkisi ve gaz karışımındaki bileşenlerin farklı difüzyon hızlarına bağlı olan kinetik etki gibi çeşitli mekanizmalar etkili olmaktadır (Ben-Mansour vd., 2016). Denge adsorpsiyon çalışmaları adsorbanların gaz adsorplama kapasitelerinin belirlenmesinde kullanılırken kinetik analiz, çalışma kapasiteslerinin ve gaz adsorpsiyonunun tamamlandığı sürenin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Adsorpsiyon hızı genellikle bir veya birkaç farklı mekanizma ile gerçekleşebilen kütle transferi ile sınırlandırılmaktadır. Bu mekanizmalar mikro gözenek difüzyonu, makro gözenek difüzyonu (ordinary difüzyon, Knudsen difüzyonu veya Poiseuille akış), yüzey bariyeri boyunca taşınma ve dış kütle transferinden oluşmaktadır (Giesy ve LeVan, 2013). Gaz moleküllerinin fiziksel adsorpsiyon mekanizması moleküllerin düşük sıcaklık yüksek basınçta adsorplandığı ve yüksek sıcaklık düşük basınçta desorplandığı Henry yasasına dayanmaktadır (Creamer ve B. Gao, 2016). Farklı adsorbanlar üzerinde gaz adsorpsiyonunu kontrol eden hız sınırlayıcı basamağın belirlenmesi için beş ana kütle transfer mekanizması bulunmaktadır. Bunlar gaz moleküllerinin dış difüzyonu (yığın gaz fazından adsorbanın yüzeyindeki film tabakasına moleküler difüzyon), film difüzyonu (film tabakasından adsorbanın yüzeyine difüzyon), adsorban gözeneklerinin içerisine gerçekleşen gözenek difüzyonu (interpartikül difüzyon), adsorban parçacıklarının yüzeyine hareket (intrapartikül difüzyon) ve yüzeye tutunmadır (Kudahi vd., 2017).

5. KARBONDİOKSİT

Ekonomik büyümenin artmasıyla birlikte yakıt kullanımındaki artış küresel yakıt rezervlerinin azalmasına, petrol krizinin ortaya çıkmasına ve yakıt fiyatlarının artmasına neden olmasının yanında çevre kirliliğini de önemli ölçüde arttırmıştır. Bununla birlikte dünyanın birçok yerinde petrol ve yakıt kaynaklarını kontrol etmek amacıyla günümüzde de devam etmekte olan savaşlar meydana gelmiştir. Bahsi geçen bu problemlere çözüm bulmak amacıyla pek çok bilim insanı yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları gibi temiz, bol, alternatif enerji kaynakları arayışına yönelmiş ve enerjiyi etkin kullanan sistemler üzerinde araştırmalar yapmışlardır (Cho, D. Lee, vd., 2015; Kumar vd., 2017).

Bu konuda gelişme ve ilerlemeler olmasına rağmen istenilen seviye henüz sağlanabilmiş değildir. Dünya enerji ihtiyacının yaklaşık % 85'i fosil yakıtlar tarafından karşılanmakla birlikte 2040 yılında küresel enerji ihtiyacının 2010 yılına göre % 30 artacağı öngörülmektedir (Donald Carruthers vd., 2012; McEwen vd., 2013). Bununla birlikte enerji ihtiyacını karşılayan fosil yakıt kullanan güç tesisleri toplam CO_2 emisyonunun % 40'ını oluşturmaktadır (Z. Zhang, W. Zhang, vd., 2010). Fosil yakıtların yanması ile küresel olarak yılda yaklaşık 21,3 milyar ton CO_2 üretilmekte olup 2030 yılında küresel CO_2 emisyonlarının 2010 yılına göre % 40 artacağı beklenmektedir (Presser vd., 2011). Böylesine devasa miktarda üretilen CO_2 gazı hava kirliliğine neden olmasının yanı sıra küresel ısınmanın nedenlerinden biri olarak da gösterilmektedir (Z. Zhang, M. Xu, vd., 2010; Dantas vd., 2011; Wei vd., 2012; G. P. Hao vd., 2010).

5.1 Küresel Isınma ve Sera Etkisi

Küresel ısınma, dünya üzerindeki yaşamdan sorumlu gazlar olan sera gazlarının etkisi ile dünya yüzeyinin ve atmosfer sıcaklığının normalden fazla artması olarak tanımlanmaktadır (Ben-Mansour vd., 2016). 18. yüzyılda çevre bilimciler dünyanın ılık olmasını sağlayan ve ekolojik dengeyi koruyan bu doğal süreci sera etkisi olarak tanımlamışlardır. Son otuz yılda sera etkisinin küresel ısınma ve iklim değişikliğine neden olması bu terimin negatif anlamda kullanılmasına yol açmıştır (Kaliyavaradhan ve Ling, 2017).

Sera etkisine neden olan gazların atmosferdeki derişimleri farklı olup küresel ısınmanın % 60'ından sorumlu oldukları tahmin edilmektedir (Yu vd., 2012). Sera gazları su buharı, karbondioksit, metan, azot oksit, kloro floro karbonlar (CFCs), ozon, kükürt

hekza florid ve azot tri florid gibi gazlardan oluşmaktadır. Bunlar içerisindeki en büyük paya ise % 76 ile karbondioksit gazı sahiptir. Karbondioksidin atmosferdeki ortalama ömrü binlerce yıl olup yaklaşık % 80'i insan kaynaklı faaliyetler sonucunda meydana gelmektedir (Kaliyavaradhan ve Ling, 2017; Mendes vd., 2017). Fosil yakıtların kullanımı sonucu oluşan CO_2 ise sera gazlarının % 60'ını oluşturmaktadır (Rodríguez ve García, 2017). CO_2 küresel ısınma ve iklim değişikliğine en çok katkıda bulunan sera gazı olarak kabul edilmesine rağmen metan gazı CO_2'ye göre küresel ısınma konusunda daha etkindir (N. Álvarez-Gutiérrez vd., 2016).

5.2 Atmosferdeki Karbondioksit Derişimi

CO_2 biyokütlenin ve fosil yakıtların yanması ile ve bazı endüstriyel süreçlerin bir yan ürünü olarak meydana gelen ve doğada kendiliğinden var olan bir gazdır. Doğal CO_2 çevriminde her yıl yaklaşık olarak 203 Gton (Gt) CO_2 yeniden kullanılabilmekte ve doğal CO_2 döngüsünde kullanılan CO_2'nin % 3,4'üne karşılık gelen 7 Gt insan kaynaklı CO_2 doğaya salınmaktadır. İnsan kaynaklı CO_2 miktarı çok düşük gibi görünse de doğal karbon çevrimi fazladan meydana gelmiş bu CO_2'yi kullanamamakta ve CO_2'nin atmosferde birikmesine neden olmaktadır (Abdelaziz vd., 2017).

1750 yılındaki endüstriyel çağın başlangıcında atmosferdeki CO_2 konsantrasyonunun 280 ppm seviyelerinde olduğu belirlenmiş olup bu seviye her geçen yıl artış göstermiştir (Wickramaratne ve M. Jaroniec, 2013; J.-R. Li vd., 2011). 2004 yılında küresel yıllık CO_2 emisyonu yaklaşık 38 Gt olarak belirlenmiş olup bunun % 80'ini fosil yakıtların yanması sonucu açığa çıkan CO_2 gazı oluşturmuştur (S. Y. Lee ve Park, 2013). Hükümetlerarası İklim Değişikliği Panelinin (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) dördüncü değerlendirme raporunda atmosferdeki CO_2 seviyesinin 2005 yılında 379 ppm'e yükseldiği ve fosil yakıtların yanmasından kaynaklanan CO_2 emisyon değerinin yaklaşık 30 Gt olduğu belirtilmiştir (Dantas vd., 2011; Casas vd., 2012). 2011 yılındaki Avrupa Birliği raporlarına göre ise 1990-2008 yılları arasındaki fosil yakıt kullanımından kaynaklanan CO_2 emisyonu % 24 oranında bir artış göstermiş bu artış sonrasında fosil yakıtların toplam CO_2 emisyonundaki payı % 42 olmuştur (Kumar vd., 2017). 2013 yılı atmosferdeki CO_2 derişimi ise 390 ppm olarak ölçülmüş ve fosil yakıtların yanmasından kaynaklanan CO_2 emisyonu miktarının 36 Gt olduğu belirlenerek bu değerin 2030 yılında 43 Gt'ye ulaşacağı ortaya konmuştur (Dutta vd., 2017). Atmosferdeki CO_2 derişimi endüstri öncesi zamana (280 ppm) göre % 40'dan fazla bir artış göstermiş ve son olarak Şubat 2017'de 406,42 ppm olarak ölçülmüştür. 2017 yılında atmosferdeki CO_2 derişiminin yılda 2,2 ppm'lik (% 1,2) eşi görülmemiş bir yükselişle arttığı belirlenmiş ve bu hızdaki bir artışla 2050 yılında atmosferdeki CO_2 derişiminin 450 ppm'e ulaşabileceği ve dünya

sıcaklığının 2 ila 3 °C daha artabileceği ön görülmüştür. 2100 yılında ise atmosferdeki CO_2 derişiminin 540-570 ppm seviyelerine ulaşabileceği tahmin edilmektedir. Bu durumun ortalama küresel sıcaklığın artmasına neden olarak kutup bölgelerindeki buzun erimesine, deniz seviyesinin yükselmesine, yağış miktar ve dağılımının değişmesine, daha fazla kuraklığa ve daha az tarımsal verimliliğe, havadaki kirliliklerin artmasına, bağıl nemin değişmesine ve flora ile faunaların yok olmasına neden olabileceği düşünülmektedir (Kaliyavaradhan ve Ling, 2017).

Enerjinin modern dünyanın vazgeçilmez unsurlarından biri olması, günümüzde enerji ihtiyacının büyük bir bölümünün fosil yakıtlardan karşılanıyor olması ve bunun sonucunda atmosferdeki CO_2 seviyesinin limit değerleri aşması ile ortaya çıkan iklim değişikliğinin olumsuz sonuçları ve bu sorunların çözüm bekliyor oluşu CO_2 emisyonlarının küresel bir sorun haline gelmesine neden olmuş ve CO_2 emisyonlarının azaltılmasını zorunlu kılmıştır (Dutta vd., 2017; Creamer ve B. Gao, 2016). Bu amaçla Avrupa Birliği ülkeleri ile diğer 37 endüstriyel ülke, emisyonlarını 2008-2012 yılları arasında ortalama % 5,2 azaltmak için Kyoto protokolü adını verdikleri anlaşmayı ortaya koymuşlardır. 8 Aralık 2012 tarihinde yeniden bir araya gelen dünya ülkeleri 2013-2020 yılları arasında sera gazları emisyonunu 1990'daki seviyelerin en az % 18 aşağısına çekmek için görüş birliğini ikinci Kyoto protokolü ile sağlamaya çalışmışlardır. Ne var ki Kopenhag ölçütleri 2100 yılına kadar dünya sıcaklığının küresel sıcaklık artışı ile birlikte endüstriyel dönem öncesindeki sıcaklıktan 2 °C daha fazla olacağını ortaya koymaktadır. Uluslararası Enerji Ajansı (International Energy Agency, IEA) verilerine göre bu durumun engellenebilmesi için gelişmiş karbon yakalama ve depolama teknolojilerine ihtiyaç duyulmasının yanında CO_2 emisyonlarının 2030 yılındaki planlanan seviyesinden 17 Gt ve 2050 yılındaki projeksiyonundan en az 39 Gt (toplam CO_2 emisyonu miktarının % 19'u) daha az gerçekleşmesi gerekmektedir (Abdelaziz vd., 2017).

5.3 Karbondioksit Kaynakları

Karbondioksit emisyonlarının çoğu kömür, doğal gaz ve petrol gibi fosil yakıt kullanan güç tesisleri, gaz işleme endüstrileri (hidrojen, doğal gaz, biyogaz, şist gazı üretimi), kömür yakma tesisleri, rafineriler, kimya ve petrokimya endüstrileri, çimento ile demir ve çelik endüstrileri gibi tesislerle yakından ilgilidir. Ayrıca taşıma kaynaklı emisyonlar ve ormanların yok edilmesi de atmosferdeki CO_2 derişiminin artmasına katkı sunmaktadır (Wickramaratne ve M. Jaroniec, 2013). Bununla beraber karbon seviyesindeki artış sadece insan kaynaklı olmamakla birlikte okyanuslardaki CO_2 çözünürlüğünün değişmesi gibi doğal süreçlerden de kaynaklanabilmektedir (S. Y. Lee ve Park, 2013; Casas vd., 2012).

CO_2 emisyonuna çeşitli kaynaklar farklı şekillerde katkı sunmakta olup güç üretimi bunun % 42'sini, taşıma % 23'ünü, üretim ve yapı sektörü % 20'sini ve diğer faktörler (yerleşim yerleri gibi) de % 15'ini oluşturmaktadır (Dutta vd., 2017). CO_2 emisyonuna neden olan kaynaklar enerji üretimi açısından incelendiğinde elektrik enerjisi üretimi % 26'lık bir paya sahiptir (Ben-Mansour vd., 2016). Elektrik üretimi için fosil yakıt kullanımı gelişmiş ülkelerde sürekli artarken bu artış daha az gelişmiş ülkelerde ise üstel olarak gerçekleşmektedir (Yu vd., 2012). Petrol rafinerisi ve hidrotermal güç santralleri gibi enerji sektöründe fosil yakıtların kullanıldığı süreçler de her yıl yaklaşık 13 Gt karbondioksit emisyonuna neden olmaktadır (Sahoo vd., 2017). Fosil yakıt kullanan güç tesisleri 2004 yılındaki 38 Gt insan kaynaklı toplam CO_2 emisyonunun % 77'sini oluştururken bu değer günümüze kadar artmaya devam etmiştir. 2030 yılında sadece güç üretilen tesislerin CO_2 emisyonunda % 50 artışa neden olacağı tahmin edilmektedir. Enerji üretim tesisleri ile çelik ve çimento sektörleri küresel CO_2 emisyonuna neden olan ana endüstrilerdir. Güç tesisleri ile çelik ve çimento sektöründen salınan CO_2 toplam insan kaynaklı CO_2 emisyonlarının % 90'ını oluştururken çimento endüstrisi tek başına küresel CO_2 emisyonunun % 7'sini oluşturmaktadır (Shen vd., 2010).

CO_2 kaynakları ön yanma kaynakları olarak biyogaz, doğal gaz ve sentez gazı; yanma sonrası kaynağı olarak da baca gazı olmak üzere dört sınıfa ayrılabilir.

Biyogaz kısa bir sürede biyokütlenin anaerobik bozunması ile üretilen yenilenebilir yanan bir gaz karışımıdır ve büyük ölçüde metan ve CO_2'den oluşmaktadır. Biyogazın enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi için metan gazının % 98 saflık derecesine sahip olması gerekmekte ve su varlığında boru ve aygıtlardaki aşınmanın önlenebilmesi için CO_2 gazından ayrılması gerekmektedir. Metanın iyileştirilmesinde CO_2 ayrılma süreci ekonomik açıdan önem taşımakta olup bu konuda çok sayıdaki araştırma devam etmektedir (Cho, D. Lee, vd., 2015; Yi vd., 2013; Seo vd., 2016).

Diğer bir enerji kaynağı olan doğal gaz fosil yakıtlara göre daha az CO_2 emisyonuna sahip olup gelecekte de tercih edilebilecek enerji kaynakları arasında yer almaktadır. Bunun yanında 2020 yılında doğal gaz ihtiyacının kömür ihtiyacını aşabileceği tahmin edilmektedir. Doğal gazın % 80-95'ini CH_4 gazı oluştururken CO_2, azot ve gazın kaynağına bağlı olarak ağır hidrokarbonlar da içerebilmektedir (Bae ve Snurr, 2011).

Sentez gazı ise başlıca hidrojen, CO ve CO_2'den oluşmaktadır. Sentez gazı elektrik üretiminde, hidrojen üretiminde ve Fischer-Tropsch süreci gibi kimyasal proseslerde ham madde kaynağı olarak kullanılabilmektedir (Mendes vd., 2017).

5.4 Karbondioksit Yakalanması, Ayrılması ve Depolanması

İnsan kaynaklı CO_2'nin küresel ısınma üzerindeki etkileri, bu konuda çok sayıda çalışma yapılmasını sağlamaktadır (McEwen vd., 2013). Bu sorunun yanı sıra gelecekte dünya ekonomisinde önemli bir yere sahip olması beklenen CO_2'nin yakalanması, ayrılması ve depolanması gibi araştırmalar artarak devam etmektedir. Ayrıca CO_2'nin yanında diğer sera gazları emisyonunun da kontrol altına alınması için gerçekleştirilen çalışmalar yoğun ilgi çekmektedir (S. Y. Lee ve Park, 2013). Araştırmalar ile birlikte atmosfere salınan sera gazı etkilerinin azaltılması için fosil yakıt kullanımının azaltılması, kömür yakma tesislerinin yanma etkinliğinin arttırılması, CO_2 yakalanması ve depolanması, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ile fosil yakıt kullanımının son bulması, nükleer enerjinin kullanılması ve enerji verimliliğinin artırılması gibi çeşitli CO_2 azaltma stratejileri geliştirilmiştir (Bai vd., 2013; Ben-Mansour vd., 2016). CO_2 emisyonlarının sınırlandırılması için elektrikli taşıtların kullanılması da önerilen yöntemler arasında olmasına rağmen son raporlar Avrupa'da (özellikle Fransa ve Almanya) elektriğin % 60'ının nükleer enerjiden ve diğer kısmının ise halen kömür veya sıvı yakıt kullanan enerji tesislerinden karşılandığını göstermektedir. Bu da fosil yakıt kullanımından kaynaklanan CO_2 emisyonlarının kontrol altına alınması önünde büyük bir engeldir (Donald Carruthers vd., 2012).

Atmoferdeki CO_2 seviyesinin artması karbondioksit yakalama ve ayırma teknolojilerinin gelişmesine neden olmuştur (Song vd., 2014; Shafeeyan vd., 2011). CO_2 yakalama ve ayırma terimi CO_2'nin endüstriyel proseslerden seçimli ayrılması, saf CO_2'nin sıkıştırılarak süper kritik akışkana dönüştürülmesi, bir taşıyıcıya enjeksiyonu ve kalıcı olarak yeraltına veya su altına depolanması basamaklarını içermektedir (Alabadi vd., 2015). Karbon yakalanması işlemi fosil yakıtların kullanımı sonucu meydana gelen CO_2 emisyonlarının atmosferdeki değerlerinin azaltılması ile iklim değişikliğinin önlenmesi açısından da önem taşımaktadır (Ben-Mansour vd., 2016). IPCC'ye göre uygun bir CO_2 yakalama ve depolama teknolojisi ile modern bir güç tesisinin CO_2 emisyonu % 20 oranında azaltılabilmektedir (J.-R. Li vd., 2011). Karbon yakalanması ve depolanması atmosfere salınan CO_2 miktarının azaltılmasına katkı sunacak ve küçük ölçekte geliştirilecek CO_2 yakalama teknolojileri ile uzay gemisi, denizaltı gibi araçlardaki havalandırma sistemleri geliştirilebilecektir. CO_2'nin gaz karışımlarından ayrılması sadece çevresel açıdan değil ekonomik açıdan yakıt sektörü için de önem taşımaktadır. Ancak günümüzde büyük güç tesislerinden salınan baca gazından CO_2'nin yakalanması için kullanılan teknolojiler yatırım ve işletme maliyetleri açısından yeterli seviyelerde değildir (G. P. Hao vd., 2010; W. Hao vd., 2013). Bununla birlikte karbon yakalama ve depolama

teknolojisinin kullanılmadığı bir durumda CO_2 stabilizasyon maliyetinin % 70 oranında artabileceği de göz önünde bulundurulmalıdır (Plaza vd., 2010). Bunun için hiç şüphesiz CO_2 emisyonlarının azaltılması için küresel anlamda gerekli olan modern teknolojiler geliştirilmelidir. İklim değişikliği 1970'lerin başında dünya gündeminde değilken CO_2 geri döngüsü ve değerli ürünler elde etmek amacıyla karbondioksidin kullanımı önerilmiştir. CO_2'nin kullanımı, yakalanan karbondioksidin çeşitli kimyasalların üretimi için bir ham madde kaynağı olabilmesini veya yakıt gibi satılabilir bir hidrokarbon kaynağı üretimi için bir karbon kaynağı olarak kullanılabilmesini ifade etmektedir (Dutta vd., 2017). IPCC de CO_2'nin karbonatlar, üre ve metanol gibi yakıtlara dönüştürülerek yeniden kullanılabileceğini belirtmiştir (Ludwinowicz ve Mietek Jaroniec, 2015). Sıvı yakıt ve gazların geri kazanımında gaz akımlarından elde edilen CO_2'nin kullanımı da diğer bir alternatif yoldur (Presser vd., 2011).

5.5 Karbondioksit Yakalama ve Ayırma Teknolojileri

Avrupa Birliği Ticari Emisyon Sistemi (EU ETS) ile yakıt kalitesi komisyonu tarafından ortaya konulan sınırlamalar pek çok sektörde CO_2 salınımlarının kontrol altına alınmasını zorunlu hale getirmiştir. Bu bakımdan yüksek CO_2 emisyonunun çeşitli ayırma teknolojileri ile çevresel etkilerinin azaltılması ve bu gazın farklı süreçlerde yeniden kullanılması büyük önem taşımaktadır (Sawant vd., 2017; Sahoo vd., 2017). Bu amaç için geliştirilen karbon yakalama teknolojileri CO_2 yakalanması, sıkıştırılması, taşınması ve depolanması olmak üzere dört adımdan oluşmakta olup karbon yakalama adımı tüm karbon yakalama ve ayırma prosesine ait maliyetin yaklaşık % 70'ini oluşturduğundan en önemli basamak olarak kabul edilmektedir (S. Y. Lee ve Park, 2013). Ayrıca Enerji Bölümü ve Ulusal Enerji Teknoloji Laboratuvarı raporlarında bir gaz karışımından CO_2'nin % 90'ının yakalanabilmesi için elektrik maliyetinde en fazla % 35'e kadar bir artışa izin verilmektedir (Ben-Mansour vd., 2016). Tüm bu nedenlerden dolayı pek çok endüstride CO_2'nin ayrılması için absorpsiyon, membran ayırma, kriyojenik distilasyon ve adsorpsiyon gibi ileri yöntemler geliştirilmiştir (Seo vd., 2016; Donald Carruthers vd., 2012; Yu vd., 2012; Lozano-Castello vd., 2005).

Absorpsiyon ile ayırmada CO_2 dimetil eter veya propilen glikol (Selexol prosesi), glikol karbonat, metanol (Rectisol prosesi), N-metilpirolidon (Purisol prosesi), morfolin (Morphysorb prosesi) ve propilen karbonat (Fluor prosesi) gibi çözücülerde çözülmektedir. Bu proseslerin tümü organik çözücülerin kullanıldığı fiziksel absorpsiyon örnekleridir. Kimyasal absorpsiyonda ise alkonolaminler (monoetanolamin, dietanolamin ve metil dietanolamin), amino asitler, amonyak, iyonik sıvılar ve piperazin karışımı gibi asit-baz nötralizasyonu için gerekli olan alkali çözücüler kullanılmaktadır (J.-R. Li vd., 2011; Bae

ve Snurr, 2011). En çok kullanılan ticari CO_2 yakalama teknolojileri amin bazlı ıslak absorpsiyon proseslerini içermektedir. Absorpsiyon yöntemi enerji üretilen alanlarda yanma sonrası açığa çıkan baca gazından CO_2 gazının yakalanmasında kullanılmakta olup bu yöntemin kullanımı üretilen enerjinin % 30'unu tüketmektedir (Rodríguez ve García, 2017). Absorpsiyon yöntemi en olgun ve etkin teknolojiler arasında olmasına rağmen rejenerasyon için yüksek enerji ihtiyacının enerji tesislerinin ürettiği enerjiden karşılanıyor olması en büyük dezavantajıdır (McEwen vd., 2013).

Membran ayırma, membran malzemesi ile gazlar arasındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimlerin farkına dayanmakta olup membran malzemesi CO_2 geçişine izin verirken diğer bileşenlerin geçişini engelleyerek ayrıma işlemini gerçekleştirmektedir. Membranlar inorganik membranlar (gözenekli membranlar, zeolit, karbon, alümina veya yoğun membranlar, paladyum ve sıvı immobilize membranlar), polimerik membranlar (poliasetilenler, polikarbonatlar, poliamidler, amino grupları, polimetakrilatlar) ve karma matrisli membranlar olmak üzere üçe ayrılır. Membranlar yanma öncesi yakalamada CO_2/H_2 ayrılması için ve yanma sonrası CO_2/N_2 ayrılması için büyük bir potansiyele sahiptir. Çok çeşitli ve farklı membran malzemesi ve sürecinden sadece bazıları endüstriyel ölçekte CO_2 ayrılması için uygulama potansiyeline sahiptir. Büyük ölçekte CO_2'nin yakalanması için membran performansı ve maliyeti büyük ölçüde membran malzemesine bağlıdır. Yüksek basınçlarda çok miktarda CO_2 içeren karışımlardan CO_2'nin ayrılması için çok kullanışlı bir yöntem olmasına rağmen düşük CO_2 derişimlerinde uygun bir yöntem olarak değerlendirilememektedir. Düşük CO_2 derişimlerinde membran ayırmanın kullanılabilmesi için besleme gazının sıkıştırılması gerekmekte olup bu durum ek enerjiye ihtiyaç duyulmasına yol açmaktadır. Bununla birlikte inorganik seramik membranlar ve organik polimerik membranlar yanma sonrası baca gazından CO_2 ayrılmasında kullanılmakta olup günümüzde tek kademe seramik ve inorganik membranlar kullanılarak yüksek derecede CO_2 ayrımını düşük maliyetle gerçekleştirmek oldukça zordur. Bu nedenle membran ayırma teknolojisi için yeni malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır (J.-R. Li vd., 2011; Bae ve Snurr, 2011).

Kriyojenik distilasyonda CO_2 düşük sıcaklık ve yüksek basınç kullanılarak ayrılmaktadır. Bu yöntemde bileşenlerin farklı kaynama noktalarından ve karışımın buhar-sıvı dengesinden yararlanılarak ayırma gerçekleşmektedir (Mendes vd., 2017). Bununla birlikte kriyojenik distilasyonun yüksek enerji gereksiniminden dolayı CO_2 ayrılmasında kullanımı pratik değildir (Presser vd., 2011; Wahby, Silvestre-Albero, vd., 2012). Bu yöntem gaz akımının yüksek derişimde CO_2 içermesi durumunda daha etkili olmaktadır. Geniş ölçekte havadan saf oksijen elde edilmesinde kullanılan en yaygın yöntem olmasına rağmen yüksek donanım maliyeti gerektirmektedir. Bu maliyet büyük

endüstriyel uygulamalar için kabul edilebilir olsa da küçük ölçekteki süreçler için farklı teknolojilere gereksinim vardır (Mitchell vd., 2014; J.-R. Li vd., 2011).

Adsorpsiyon katı bir yüzeyde katının etrafını çevreleyen sıvı veya gaz fazında bulunan bir bileşenin derişiminin artması sürecidir (Y. Chen vd., 2011). Başka bir deyişle iyonların, atomların veya moleküllerin bir sıvı, gaz veya çözünmüş bir katıdan bir yüzeye tutunmasıdır. Tutunan atom, iyon veya moleküller malzeme yüzeyinde bir tabaka oluşturur ve adsorplanan olarak adlandırılmaktadır. Tutunulan yüzey ise adsorban olarak tanımlanmaktadır (Ben-Mansour vd., 2016).

Çeşitli adsorpsiyon işlemlerinde karbon kullanılması çok eski zamanlara kadar uzanmaktadır. Aktif karbonun adsorpsiyonda kullanımına ilişkin bilgiler ilk olarak M.Ö. 1550'li yılların başlarına ait eski Mısır papirüslerinde karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca tarih kitaplarında tıbbi amaçlar için de kullanıldığı Hipokrat tarafından belirtilmiştir. İlk bilimsel çalışma olarak adsorpsiyon, 1773 yılında C. W. Scheele tarafından gazların adsorpsiyonu ile gözlemlenmiştir. Bunu Lowitz tarafından 1785 yılında odun kömürü kullanılarak renk ve koku üreten bileşiklerin tersinir olarak ayrılmasını içeren çalışmalar takip etmiştir (Y. Chen vd., 2011).

Katı bir adsorban tarafından gerçekleştirilen CO_2 adsorpsiyonu adsorban yüzeyi ile CO_2 molekülü arasında zayıf bağların oluşmasına ve çeşitli adsorpsiyon mekanizmalarına dayanmaktadır (Creamer ve B. Gao, 2016). CO_2 ayrılması/yakalanması kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştirilebilmektedir. Adsorpsiyon işleminin kimyasal veya fiziksel adsorpsiyon olup olmadığı adsorban çeşidinden ve operasyon koşullarından anlaşılabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon gaz molekülleri ile malzeme yüzeyi arasında van der Waals etkileşimlerini içerirken, kimyasal adsorpsiyon kovalent bağlar içermektedir (Ben-Mansour vd., 2016). Kimyasal adsorpsiyon kullanılmak istendiğinde genellikle kalsiyum oksit, metal oksitler, lityum zirkonyum oksitler, lityum tuzları ve hidrotalsitler kullanılmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon için ise genellikle gözenekli karbonlar, metal organik ağ yapılar ve zeolitler kullanılmaktadır (Mendes vd., 2017).

Gaz karışımlarından CO_2'nin ayrılması için alternatif bir teknoloji olan adsorpsiyon yönteminde genellikle katı adsorban malzemeler kullanılmaktadır. Gaz moleküllerinin adsorpsiyon kinetiği molekülün boyut, şekil ve elektriksel özelliklerine bağlı olup adsorpsiyon teknolojisinin kolaylığı, düşük işletme gereksinimleri, kolay kontrolü ve yüksek etkinlik derecesi CO_2 ayrılmasında adsorpsiyon yönteminin öne çıkmasını sağlamaktadır (Yu vd., 2012). CO_2 ayrılmasının endüstriyel olarak uygulanabilmesi için adsorbanların CO_2'yi tersinir olarak adsorplaması ve desorplaması, kolay rejenerasyon

koşulları, uzun süreli kullanım sonucunda yapısal dayanıklılık ve az miktardaki safsızlıklara karşı direnç gibi özelliklere sahip olmaları gerekmektedir (McEwen vd., 2013).

5.6 Rejenerasyon Süreçleri

Gaz adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra adsorban yüzeyinden adsorplanan maddelerin ayrılması basamağı olan desorpsiyon prosesine adsorban rejenerasyonu denir. Rejenerasyon prosesi moleküllerin adsorban yüzeyinden desorpsiyonu, gözenek içerisindeki moleküllerin adsorban yüzeyine difüzyonu ve adsorban yüzeyindeki moleküllerin gaz karışımına difüzyonu olmak üzere üç basamaktan oluşmaktadır (Majchrzak ve Nowak, 2017).

Rejenerasyon prensibine göre sınıflandırılmış farklı adsorpsiyon temelli teknolojiler basınç sıyırmalı adsorpsiyon (PSA), vakum sıyırmalı adsorpsiyon (VSA), sıcaklık sıyırmalı adsorpsiyon (TSA) ve elektrik sıyırmalı adsorpsiyon (ESA) olarak sıralanabilir. Son zamanlarda mikro dalga ile birlikte gerçekleştirilen vakum sıyırmalı adsorpsiyon (MVSA) çalışmaları da söz konusu olup bu yöntemde desorpsiyon basamağının performansını geliştirmek için hibrit bir sistem kullanılmaktadır.

Basınç sıyırmalı adsorpsiyon (PSA) prosesi özellikle havanın saflaştırılması, CO_2'nin yakalanması, hidrojen ayrılması ve saflaştırılması gibi pek çok gaz saflaştırma işleminde önemli bir yere sahiptir. PSA prosesinin biyo gaz ve depolama gazı gibi karışımların ayrılmasında yüksek enerji etkinliği, düşük yatırım ve işletme maliyeti ve kolay kontrol edilebilir olması nedeniyle kullanımı oldukça yaygındır (Noelia Álvarez-Gutiérrez vd., 2017; N. Álvarez-Gutiérrez vd., 2016). PSA prosesinde CO_2 yüksek basınçta adsorplanmakta ve basıncın düşürülmesi ile adsorban rejenerasyonu gerçekleştirilmekte olup PSA ve VSA süreçleri paralel kanallarda birlikte uygulanmaktadır (bir kanalda adsorpsiyon gerçekleşirken diğer kanalda desorpsiyon adımı gerçekleşmektedir) (Creamer ve B. Gao, 2016). Devasa miktarlarda CO_2 ve N_2 bulunan baca gazlarının açığa çıktığı enerji sistemleri düşünüldüğünde böyle bir gaz karışımının yüksek basınçta sıkıştırılması oldukça güçtür (W. Hao vd., 2013).

Sıcaklık sıyırmalı adsorpsiyon (TSA) prosesinde CO_2 düşük sıcaklıkta adsorplanmakta ve sıcaklığın arttırılması ile CO_2 bakımından zengin adsorban rejenere edilmektedir (W. Hao vd., 2013). Rejenerasyon işleminin tamamlanması için ısıtma/soğutma basamaklarının uzun zaman alması bu prosesin çoğunlukla seyreltik akımların ayrılmasında kullanılmasına yol açmakta olup adsorban ısıtılması kolon boyunca sıcak gaz (genellikle su buharı) geçirilmesi ile sağlanmaktadır. TSA prosesinin ana

uygulama alanları uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve gaz kurutma işlemleridir. TSA ile baca gazlarından CO_2 yakalanması başka bir uygulama alanı olarak önerilmiş olsa da ayrılması gereken kirlilik sayısı arttıkça besleme hızının azalmasına ihtiyaç duyulması, rejenerasyon adımının daha etkin olmasının gerekliliği veya çok sayıda kolon kullanılmasına ihtiyaç duyulması yöntemin dezavantajlarındandır (Ribeiro vd., 2011). TSA prosesinde adsorban daha etkin bir şekilde temizlenirken daha yavaş ısıtma ve soğutma adımları dezavantaj olarak görülmektedir. Bundan dolayı güçlü bir şekilde adsorplanmış az miktardaki safsızlıkların rejenerasyonu TSA ile ayırma süreçlerinin kullanımını sınırlandırmaktadır (Bae ve Snurr, 2011).

Rejenerasyon adımının 1 atm'den düşük basınçlarda gerçekleştiği süreçler vakum sıyırmalı adsorpsiyon (VSA) prosesi olarak tanımlanmaktadır. VSA prosesinde CO_2 ortam basıncında adsorplanmakta ve adsorban basınç düşürülmesi ile rejenere edilmektedir. PSA prosesinde çok miktardaki beslemenin sıkıştırılma maliyetinin yüksek olmasından dolayı bunun yerine VSA prosesi tercih edilmektedir. Ayrıca CO_2 ayrılmasında VSA prosesinin kullanılması geleneksel MEA bazlı absorpsiyon kullanımına göre maliyet açısından daha avantajlıdır (Creamer ve B. Gao, 2016; W. Hao vd., 2013; Bae ve Snurr, 2011).

Elektrik sıyırmalı adsorpsiyon (ESA) yönteminde CO_2 adsorpsiyonundan sonra yatağı ısıtmak için adsorbana elektrik akımı uygulanmakta olup bu işlem elektriklendirme adımı olarak adlandırılmaktadır. Bu adım sonrasında yataktan inert bir gaz geçirilerek CO_2 bakımından zengin bir karışım elde edilmekte ve rejenerasyon işlemi tamamlanmaktadır. Bu süreçte işlem sırasında ısıtma gerçekleştiği için ısıtma için gerekli olan süre büyük miktarda azaltılmakta ve ısıtma öncesinde de CO_2 adsorplanmasına olanak tanınmaktadır. TSA prosesi ile karşılaştırıldığında bu durum bir avantaj olarak öne çıkmaktadır. Prosesin gerçekleşmesinde güç tesisinde üretilen elektriğin kullanılması ise dezavantajlarındandır (Ribeiro vd., 2011; Mendes vd., 2017; Creamer ve B. Gao, 2016; J.-R. Li vd., 2011).

Tüm bu teknolojilerin yanında CO_2 ayrılması için biyolojik yöntemler de bulunmaktadır. Fotobiyoreaktörlerde CO_2'nin algler ile ayrılması son zamanlarda ilgi çekici olmakla birlikte CO_2 uzaklaştırılması için ışık enerjisi yerine inorganik kimyasalları kullanan kemo ototrofik mikro organizmaların kullanımı da yer almaktadır (J.-R. Li vd., 2011).

5.7 Gaz Ayırmada Kullanılan Adsorbanlar

Gaz ayırma işlemleri için adsorpsiyon yöntemi hala en pratik, ekonomik ve yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Büyük bir güç tesisinden çıkan baca gazını ayırabilecek bir

adsorban, sıcaklık ve basınç değerlerinin ayarlanması ile oldukça hızlı bir şekilde CO_2'yi adsorplayıp desorplayabilmelidir. CO_2 basıncının 0,5-15 kPa aralığında değiştiği bir rejimde adsorban, yüksek CO_2 adsorpsiyon kapasitesine ve yüksek N_2-CO_2 seçiciliğine sahip olmalıdır. Ayrıca endüstriyel süreçlerde kullanılacak adsorbanın düşük maliyet ile gaz ayırma işlemlerinde kullanılabilmesi de oldukça önemlidir. Aynı zamanda adsorban malzemesi mekanik dayanıklılığa sahip olmalı, baca gazındaki sudan ve diğer safsızlıklardan etkilenmemeli, yüksek adsorpsiyon hızına sahip olmalı, rejenerasyon için düşük enerjiye ihtiyaç duymalı ve rejenerasyon sonrasında tekrar tekrar kullanılabilir olmalıdır. Adsorbanın yüksek yüzey alanı, uygun gözenek boyutu ve gözenek hacminin yanında kolay bir üretim yöntemine sahip olması, bol elde edilebilir ve sürdürülebilir olması da istenilen özelliklerindendir (Sawant vd., 2017; W. Hao vd., 2013; Majchrzak ve Nowak, 2017).

Genel olarak zeolitler, moleküler organik ağ yapılar, aktif karbonlar ve karbon moleküler elekler moleküler elek özelliklerinden dolayı CO_2 adsorpsiyonu için geleneksel ayırma proseslerine alternatif oluşturmaktadır (J. Chen vd., 2016; Banisheykholeslami vd., 2015).

Zeolitler silindirik şekilli gözenek ve oyuklar içeren oldukça gelişmiş kristal yapılı aluminyum silikatların özel bir türüdür (Arriagada vd., 2005). Gözenek boyutları, yapıları ve kimyasal bileşimleri adsorpsiyon kapasitelerini etkilemekte olup silikon yapılarında aluminyum bulundurmaları sayesinde CO_2'yi adsorplayabilmektedirler. Aluminyumun varlığı gözenek boşluklarında değiştirilebilen katyonlara sahip olmalarını sağlamakta ve alkali katyonların varlığıyla CO_2 gibi asidik gazları adsorplayabilme yeteneğine sahip olmaktadırlar. Alumiyumun zeolit içerisindeki oranı CO_2 ayırma özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamakta olup bu oranın olabildiğince düşük olması istenmektedir (Majchrzak ve Nowak, 2017).

Zeolitler birkaç dakika içerisinde adsorpsiyon kapasitesinin dengeye ulaştığı adsorbanlardandır. Ayrıca zeolitler 0,1-1 bar basınç aralığında ve 0-100 °C sıcaklık aralığında oldukça yüksek CO_2 adsorpsiyon kapasitesine (4-216 mg CO_2/g adsorban) sahiptir (Majchrzak ve Nowak, 2017). Zeolitlerin adsorpsiyon kapasitesi yüksek olmasına rağmen göreceli olarak yüksek maliyetleri, asidik-bazik koşullarda ve yüksek sıcaklıklarda düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olmaları dezavantajlarındandır (Horikawa vd., 2002). Standart bir adsorban olan Zeolit X CO_2 için 0 °C'de ve 10 kPa basınçta 4 mmol/g adsorpsiyon kapasitesine sahiptir (W. Hao vd., 2013). Zeolit 13X ise yüksek CO_2 seçiciliğine sahip adsorbanlardandır. Rejenerasyon için yüksek sıcaklıklara ve uzun sürelere ihtiyaç duyulması ve çok defa kullanımdan sonra kararlılığını yitirmesi Zeolit 13X için dezavantajdır. Zeolitlerin rejenerasyonu zor değildir, ancak CO_2'nin aktif karbon için

izosterik adsorpsiyon ısısı Zeolit 13X için gerekli olan ısının yaklaşık yarısı kadardır (20 kJ/mol) (Plaza vd., 2010; G. P. Hao vd., 2010).

Moleküler organik ağ yapılar (MOF) oda koşullarında CO_2 için yaklaşık olarak 8,5 mmol/g adsorpsiyon kapasitesine sahiptir, ancak ticari aktif karbonlara göre maliyetleri oldukça yüksektir (Wickramaratne ve M. Jaroniec, 2013). Maliyetlerinin düşürülmesi yanında düşük rejenerasyon enerjisinin sağlanması da gerçekleştirilmesi gereken adımlardan biridir.

Aktif karbon ve karbon moleküler elekler hakkında ayrıntılı bilgiler sırasıyla üçüncü ve dördüncü bölümlerde verilmiştir. Zeolit, MOF ve aktif karbonlar için CO_2 yakalanmasında önemli olabilecek özellikler Çizelge 5.1'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Donald Carruthers vd., 2012).

Çizelge 5.1: Çeşitli adsorbanların karbondioksit yakalanması için önemli özelliklerinin kıyaslanması

İstenen özellik	Zeolitler	MOF'lar	Aktif karbonlar
Tersinir CO_2 adsorpsiyon kapasitesi	+ +	+ +	+ +
Oda sıcaklığı ve basıncında kapasite	+ +	- -	+ +
Adsorpsiyon seçiciliği>N_2	+ +	+	+ +
Adsorpsiyon seçiciliği>H_2O	- -	-	+ +
Hidrotermal kararlılık	- -	- -	+ +
Düşük adsorpsiyon ısısı<30 kJ/mol	- - -	- -	+ +
Kolay rejenerasyon	- - -	- -	+ +
Kararlılık (pek çok çevrimle)	+ +	? ?	+ +
Yüksek yıpranma dayanımı	+ + +	? ?	- - -
Yüksek yoğunluk	+ + +	+	- - -
Yüksek dayanıklılık	+ + +	- -	- - -
Hızlı CO_2 adsorpsiyon kinetiği	+ + +	? ?	+ +
Düşük maliyet	+ +	- - -	+ + +

6. DENEY TASARIMI

Son yıllarda araştırmacılar bir sürecin sonucunu veya sonuçlarını etkileyen süreç parametrelerinin değerlerinin süreç üzerindeki etkilerini inceleyen farklı çalışmalar ortaya koymaktadır. Bir sürecin çıktısı iki veya daha fazla bağımsız değişken tarafından belirleniyorsa her bir bağımsız değişkenin çıktı üzerindeki etkisinin incelenmesi optimizasyon yöntemini gerektirmektedir (Hamim ve R. P. Singh, 2017; Vo vd., 2015). Geleneksel yöntem ile bir süreci etkileyen faktörlerin etkilerini incelemek için faktörlerden birinin seviyesi değiştirilmekte ve diğer faktörlerin seviyesi sabit tutulmaktadır. Ancak bu tarz bir yöntem tüm süreci analiz edebilmek için gerekli olan deney sayısını oldukça artırmaktadır. Bu bağlamda çok fazla değişkenin olduğu incelemelerde tek boyutlu bir araştırma gerçekleştirilmesi çok zahmetli ve zaman alıcı bir durum olduğundan son yıllarda çoğu araştırmacı deneysel sonuçların optimizasyonu için deney tasarım yöntemlerini kullanmaktadır (Loredo-Cancino vd., 2013; Pontes vd., 2016). Çok sayıda faktörün etkili olduğu süreçlerde oldukça fazla deney sayısının bir çözümü olan deney tasarımı, bir süreci etkileyen birçok bağımsız faktörün etkilerinin analizine izin veren deneysel inceleme ve araştırmalar için uygulanan istatiksel bir yaklaşımdır (Reddy vd., 2012). Bir üretim sürecinde kontrol faktörlerinin denetlenebilmesi için her bir faktörün bireysel etkilerinin belirlenmesi oldukça önemlidir (Khanna ve Davim, 2015). Deney tasarımının uygulanması için bir deney matrisi oluşturulmakta ve bu deney matrisi her bir deney için farklı seviyelerde olan faktörlerden oluşmaktadır (A. M. A. Mohamed vd., 2014). Genel olarak deney tasarımının amacı kontrol edilebilen değişkenler ile gözlemlenen cevaplar arasında kullanılabilir bir ilişki ortaya koymaktır (Ahmed ve Theydan, 2014). Bununla beraber deney sayılarının azaltılması ve üretim maliyetinin düşürülmesi açısından farklı süreçler incelendiğinde deney tasarımı ile optimizasyon etkili bir yol olarak karşımıza çıkmaktadır (Chung vd., 2015).

İstatiksel olarak deney tasarımında ilk adım, deneyler boyunca yakından incelenecek olan yanıt değişkeninin veya performans karakteristiğinin belirlenmesi, ikinci basamak ise bu yanıt değişkenini etkileyecek olan faktör veya değişkenlerin belirlenmesidir. Bir sonraki adım bu seçilen faktörlerin seviyelerinin belirlenmesi için deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesi, son adım da süreci etkileyebilecek gürültü faktörlerinin veya kontrol edilemeyen faktörlerin belirlenmesidir. D-optimum, Plackett-Burmann tasarımı, birleşik cevap yüzey yöntemi, genetik algoritma, gri teori, sinir ağı merkez bileşen tasarımı, Box-Benkhen tasarımı ve Taguchi tasarımı pek çok sürecin optimizasyonunda kullanılmış tasarım yöntemleridir (KC vd., 2016; Ranganathan vd., 2016).

6.1 Taguchi Yöntemi

Günümüzde birçok endüstriyel süreç Dr. Genichi Taguchi tarafından geliştirilen tasarım tekniğini kullanmaktadır. Bu yöntem 1950 ve 1960'lı yıllarda "robust" bir tasarımın temelleri üzerinde geliştirilmeye başlanmıştır. *Robust tasarım*, yüksek kalitedeki ürünlerin hızlı ve düşük maliyetli üretilebilmesi için araştırma ve geliştirme faaliyetleri boyunca üretilebilirliği geliştiren bir mühendislik metodolojisidir. Bu yöntem pek çok alanda çok çeşitli problemlere uygulanabilmektedir (Ranganathan vd., 2016; Sasmito vd., 2017).

Taguchi yöntemi özel uygulama prensipleri olan deney tasarım yöntemlerinden biridir. Bu yöntem Japonya'da kalite kontrolü iyileştirmek için geliştirilmiştir. Daha sonraları ise deneysel çalışmalarda ve mühendislik tasarımında matematiksel ve istatistiksel bir yöntem olarak kullanılmıştır (Qasim vd., 2015). Taguchi yönteminin deneysel çalışmalardaki amacı tasarım parametrelerinin optimum seviyelerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen çalışmalara sistematik bir yaklaşım getirmektir (Kotcioglu vd., 2013). Ayrıca bu deney tasarım yöntemi bir süreçteki ürün kalitesi veya miktarını etkileyen parametrelerin etkilerinin anlaşılması için gerekli olan deney sayısının azaltılmasına da yardımcı olmaktadır. Bu yöntem ile sonuç üzerinde etkili olan ve olmayan faktörler belirlenebilir. Bunun yanında istenilen sonuçların elde edilebilmesi için gerekli optimum koşulların belirlenmesinde de kullanılmaktadır (DarabiMahboub vd., 2012).

Taguchi yöntemi çok geniş uygulama alanına sahip olduğundan endüstride de yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Taguchi yöntemi uygun bir şekilde kullanıldığında kalite mühendisliği için oldukça etkili bir tasarım yöntemidir. Bu yöntem istatistiksel kavram ve araçları kullanmaktadır. Taguchi yöntemi iki temel görüşe dayanmaktadır:

1. Kalite kayıpları hedeften sapma olarak tanımlanmalı,
2. Yüksek seviyede kalitenin ekonomik olarak elde edilebilmesi için ürün kalitesinin tasarımı gerçekleştirilmeli.

Robust bir sistem elde edebilmek için parametreler sistem hassasiyetinin minimum varyansla gerçekleşebileceği şekilde seçilmelidir. Bu açıdan bakıldığında Taguchi yöntemi iyi bir kalite kontrol sağlamak için mühendislik deneylerini optimize edebilmekte, araştırmacıların faktörlerin olası kombinasyonlarını belirlemesine olanak sağlamakta ve böylece en iyi koşulların ortaya konmasına yardımcı olmaktadır. Taguchi yaklaşımı deneylerin gerçekleştirilmesi için kurallar geliştirmekte ve faktör etkilerinin test edilmesi için gerekli olan faktör kombinasyonu sayısını en aza indirerek deney tasarımını basitleştirmekte ve standart bir hale getirmektedir (Kotcioglu vd., 2013; Chung vd., 2015).

6.2 Taguchi Yönteminin Avantajları

Bu yöntemin avantajları arasında deney sayısının azaltılarak deneyler için harcanan eforun azaltılması, maliyetin azalmasının yanında deney süresinden tasarruf edilmesi ve sonuç veya sonuçlar üzerinde etkili olan faktörlerin hızlı ve etkili bir şekilde belirlenmesi sayılabilir (A. M. A. Mohamed vd., 2014).

Geleneksel istatistiksel deney tasarımı, karakteristik özelliklerin ölçülen değerlerine dayanarak optimum koşulları belirlerken Taguchi deney tasarım yöntemi karakteristik özelliklerin değişkenliğine dayanarak optimizasyonu gerçekleştirmektedir (A. M. M. Vargas vd., 2010).

Günümüzde çeşitli deney tasarım yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemlerden biri olan cevap yüzey yöntemi denemelerin sayısını azaltmakta ve değişkenler arasındaki etkileşimleri tahmin edebilmekteyken, Taguchi yöntemi ortogonal dizilişle hedeflenen değere yakın ortalama performans karakteristik değerini geleneksel sınırlamalar olmadan ürün veya sürecin kalitesini artıracak şekilde tahmin edebilmektedir (Ranganathan vd., 2016; Loredo-Cancino vd., 2013). Ayrıca Taguchi yöntemi; cevap yüzey yöntemi, özel tasarım ve merkezi kompozit tasarım gibi deney tasarım yöntemlerine göre deneysel faktörler ve seviyelerine bağlı olarak daha az sayıda deney sayısı ile tasarımı gerçekleştirebilmektedir (Astner vd., 2015; Durán-Jiménez vd., 2014).

Taguchi yöntemi hedeflenen değere yakın ortalama performans değerlerini kullanarak tasarım için etkili çözümler sağlayan basit ve kolay bir yöntemdir. Bu yöntem ile deneysel sonuçlar üzerinde faktörlerin etki dereceleri belirlenip bu faktörler kontrol altına alınabilir ve süreç optimizasyonu sağlanabilir (Chung vd., 2015). Başka bir deyişle Taguchi optimizasyonu ile tüm kontrol faktörlerine göre dengelenmiş ve minimum sayıda deney içeren ortogonal diziliş ile ürün kalitesini artırmak ve böylece minimum sayıda kaynak kullanımı ile üretim maliyetini minimum seviyeye indirmek mümkündür (Kundu vd., 2015). Ayrıca kontrol edilemeyen parametrelerin belirlenmesi ve bu faktörlerin etkilerinin süreç cevabı üzerindeki etkisinin ortadan kaldırılması yüksek maliyet gerektirdiğinden kontrol edilemeyen bu faktörlerin etkilerini ortadan kaldırabilecek veya azaltabilecek kontrol edilebilen faktörlerin araştırılması tasarımda oldukça önemlidir. Bu kapsamda Taguchi yöntemi ile kontrol edilebilen faktörlerin ayrıntılı olarak incelenmesi mümkündür (Kotcioglu vd., 2013; Kacan, 2016).

Bu yöntemin bir diğer avantajı da laboratuvar çalışmalarından elde edilen optimum çalışma koşullarının gerçek uygulamalarda büyük ölçeklerde de uygulanabilmesidir (Duchosal vd., 2015).

6.3 Taguchi Yönteminin Basamakları

Taguchi yöntemi deneylerin gerçekleştirilmesi için ortogonal dizilişleri kullanmaktadır. Optimum koşullar her bir değişkenin ana etkilerinin belirlenmesiyle tanımlanmaktadır. Ana etkiler her bir değişkenin etkisinin genel yönelimini belirlemektedir. Her bir değişkenin bir süreç için bireysel olarak etkilerinin ortaya konması o sürecin kontrol altına alınabilmesinde oldukça önemlidir. Taguchi yöntemi kullanılarak gerçekleştirilecek bir tasarımın basamakları şu şekilde verilebilir:

1. Amaç fonksiyonunun belirlenmesi,
2. Faktörlerin ve seviyelerinin sınıflandırılması,
3. Uygun bir ortogonal dizilişin belirlenmesi,
4. Deneylerin gerçekleştirilmesi ve verilerin toplanması,
5. Verilerin analizi ve optimum seviyelerin belirlenmesi (DarabiMahboub vd., 2012; Khanna ve Davim, 2015).

6.3.1 Amaç fonksiyonunun belirlenmesi

Taguchi deney tasarım yöntemi amaç fonksiyonu olarak en büyük en iyi, nominal en iyi ve en küçük en iyi logaritma fonksiyonlarını kullanmaktadır (Rashidi vd., 2013). Burada optimize edilmek istenen cevaba göre en uygun amaç fonksiyonu seçilir.

6.3.2 Faktörlerin ve seviyelerinin sınıflandırılması

Bu basamak deney tasarım sürecinde oldukça önemli olup faktörlerin ve seviyelerinin belirlenmesi için ayrıntılı bir literatür araştırması yapmak gerekebilir (Reddy vd., 2012). Faktörler ve seviyeleri belirlendikten sonra Taguchi yöntemi ile sürece ait tüm bağımsız faktörlerin seviyeleri incelenmekte ve istatistiksel bir yaklaşımla bazı faktörler elenerek gerçekleştirilmesi gereken deney sayısı minimize edilmektedir. Böylece bir sürecin çıktısını etkileyen en önemli faktörler az sayıda deney ile belirlenebilmektedir (Jingru Liu vd., 2013).

6.3.3 Ortogonal dizilişin belirlenmesi

Taguchi metodu kontrol edilen parametrelerden oluşan ortogonal dizilişle cevap değişkenlerinin hassasiyetini test etmeye dayalı bir yöntemdir. Ortogonal diziliş en az sayıda deney yapılmasına olanak tanımaktadır. Uygun bir ortogonal diziliş belirlemek

deneylerin başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için kritik bir öneme sahiptir. Bu diziliş, sürecin toplam serbestlik derecesine bağlı olarak belirlenmektedir. Ortogonal dizilişin serbestlik derecesi incelenecek faktörlerin serbestlik derecelerine eşit ya da büyük olmalıdır (Khanna ve Davim, 2015; Kundu vd., 2015; Kotcioglu vd., 2013).

6.3.4 Deneylerin gerçekleştirilmesi ve verilerin toplanması

Deneyler seçilen ortogonal dizilişe uygun olarak gerçekleştirilir ve deneysel sonuçlar optimize edilecek cevabı sağlayacak koşulların belirlenmesi için toplanır.

6.3.5 Verilerin analizi ve optimum seviyelerin belirlenmesi

Veri analizi ve optimizasyon için bir amaç fonksiyonu olan logaritma fonksiyonu kullanılmaktadır. Optimize edilmek istenilen çıktının logaritma fonksiyonu, sinyal gürültü (SN) oranı olarak tanımlanmaktadır. SN oranı süreç değişkenliğinin bir ölçüsüdür ve kontrol faktörlerinin tanımlanmasında ve süreç değişkenliğini minimize edecek faktör seviyelerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Javorsky vd., 2014). Taguchi yöntemi SN oranı ile istenen değerden sapmaları kullanarak kalite karakteristiklerini ölçmektedir. SN oranı minimum sapmayla elde edilebilecek hedeflenen değere ulaşmak ve bu değere en yakın ortalama değerin bulunması için faktörlerin olması istenen seviyelerinin belirlenmesine yardım etmektedir. SN oranının büyük olması ürün kalitesinin arttığını göstermektedir. Böylece en uygun tasarım, maksimum SN oranına sahip kontrol faktörlerinin en iyi seviyeleri seçilerek sağlanmaktadır. SN oranında “sinyal” terimi, çıktı için istenilen değeri gösterirken; “gürültü” terimi ise çıktı için istenmeyen değeri temsil etmektedir (Reddy vd., 2012; Kotcioglu vd., 2013; Kundu vd., 2015). Gürültü, sürece etki ettirilmesi çok pahalı olan veya kontrol edilmesi zor olan faktör olarak da tanımlanabilir. Ayrıca gürültü, ürünün kalitesi veya performansında gerçekleştirilecek olan iyileştirmeye negatif etkide bulunan potansiyel bir faktör olarak da tanımlanabilmektedir (Astner vd., 2015). Deneyler sonrasında sinyal gürültü oranının hesaplanması için hedeflenen değerin durumunun belirlenmesi gerekmektedir. Bu kapsamda üç önemli kategori şöyle verilebilir.

- En küçük en iyi (en düşük değere ulaşılması hedeflenmektedir),
- En büyük en iyi (en yüksek değere ulaşılması hedeflenmektedir),
- Nominal en iyi (nominal değere ulaşılması hedeflenmektedir) (Javorsky vd., 2014) .

SN oranının kullanılan bu en genel üç formu aşağıdaki gibi de ifade edilebilir (Kundu vd., 2015):

- En küçük en iyi, SN = -log [ölçülen değerlerin kareleri toplamının ortalaması]
- En büyük en iyi, SN = -10 log [ölçülen değerlerin çarpmaya göre tersinin kareleri toplamının ortalaması]
- Nominal en iyi, SN = -10 log [ortalamanın karesinin varyansa oranı]

Sinyal gürültü oranını tanımlamak için geliştirilmiş olan bu yöntemlerden en küçük en iyi durumu çıktının minimize edilmek istendiği durumlarda kullanılmaktadır. En büyük en iyi durumu ise süreç güvenilirliğinden ödün vermeksizin cevabın maksimize edilmek istendiği durumlarda kullanılmaktadır (Ranganathan vd., 2016). Bir başka deyişle en büyük en iyi SN oranı, çıktı için en iyi performans değerini karakterize etmektedir. Nominal değer en iyi SN oranı ise seçilen değerin süreç için ne yüksek ne de düşük değerde olması istendiğinde kullanılmaktadır (Rashidi vd., 2013).

6.4 Cevap Verilerinin Analizi

Cevap verilerinin analizi ortalama sinyal gürültü oranı, delta, sıra ve optimum seviye terimlerinden oluşmaktadır. Delta bir faktörün tüm seviyelerinin en yüksek ve en düşük ortalama sinyal gürültü oranları arasındaki farktır. En yüksek delta değerine sahip faktör süreç için en etkili ve en önemli faktördür. Sıra, her bir faktörün delta değerlerinin artan düzende sıralanması sonucu elde edilen sıralama değeridir (Qasim vd., 2015). Bu değer faktörlerin göreceli büyüklüklerinin karşılaştırılmasına dayanan Delta istatistiği kullanılarak elde edilmektedir. Delta istatistiği her bir faktörün en büyük ve en küçük ortalamasının farkı alınarak elde edilmektedir. Delta değerlerine dayanılarak elde edilen sıralamada 1 sıra numarası en büyük delta değerini, 2 sıra numarası ikinci en büyük delta değerine sahip faktörü ifade etmektedir (Khanna ve Davim, 2015). Sıra numarası aynı zamanda o faktörün çıktı üzerindeki etki derecesini göstermektedir.

6.5 Varyans Analizi

Varyans analizi (ANOVA) deneysel verileri yorumlamak ve bu verilerden gereken kararları elde etmek için kullanılan istatiksel bir yöntem olup belirlenmiş bir güven aralığı içerisinde her bir faktörün deney sonucuna olan katkısının elde edilen deneysel sonuçlara istatiksel analizler uygulanarak tahmin edilmesine olanak sağlar. ANOVA çıktı cevabını etkileyen her bir faktörün etkilerinin yüzde olarak katkılarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. ANOVA ile her bir faktördeki değişimin cevap fonksiyonu üzerinde nasıl bir değişime neden olduğunu belirlemek ana hedeftir (Jingru Liu vd., 2013). Başka bir deyişle elde edilen SN verilerinin önem derecesini belirlemek için ANOVA

kullanılmaktadır (Kundu vd., 2015). Yapılan bir analiz için oluşturulan ANOVA çizelgesi hangi faktörün kontrol edilip hangi faktörün kontrol edilmeyebileceğinin belirlenmesinde de kullanılmaktadır. ANOVA çizelgesi her bir tasarım parametresi için serbestlik derecesi, ardışık kareler toplamı, düzeltilmiş kareler toplamı, düzeltilmiş kareler ortalaması, F istatistiği ve P değerini içermektedir. Her bir parametrenin yüzde katkısı, o parametrenin kareler toplamının toplam kareler toplamına oranı sonucunda bulunmaktadır. ANOVA tablosunda yer alan bilgiler sadece belirlenen faktörlerin belirlenen seviyeleri için geçerlidir. Bu nedenle de süreç için belirlenen faktör ve seviyelerinin seçimi oldukça önemlidir (Reddy vd., 2012).

Serbestlik derecesinin değeri faktör seviye sayısının bir eksiğidir. Örneğin aktivasyon sıcaklığı faktörü için üç seviye belirlenmişse bu parametreye ait serbestlik derecesi ikidir. Kareler toplamı faktör seviyelerinin SN oranlarının karelerinin toplamı ile düzeltme faktörünün farkıdır. Düzeltme faktörü SN toplamının karesinin toplam deney sayısına bölünmesi sonucu elde edilen değer olup düzeltilmiş kareler ortalaması ise faktör seviyelerinin SN oranlarının ortalamasıdır (Pandey vd., 2017; KC vd., 2016; Abbasi vd., 2015; Varala vd., 2016).

ANOVA sonuçları arasında yer alan F oranı, deneysel sonuçlar üzerinde her bir faktörün etkisini belirlemek için kullanılabilmektedir. Her bir faktörün etki derecelerine göre sıralanmasında güvenilir bir yoldur. F oranı değerinin bir faktör için büyük olması o faktörün sonuçlar üzerinde etkili olduğunun bir göstergesidir (Y. Gao, Q.-Y. Yue, vd., 2015). F oranının 1'den küçük olması etkinin önemsiz olduğunu, 2 civarında olması etkinin orta derecede etkili olduğunu ve 4'ten büyük olması kontrol faktörünün güçlü ve önemli bir etkiye sahip olduğu göstermektedir (Kundu vd., 2015).

Bir diğer ANOVA sonucu olan P değeri veya olasılık değeri de her bir faktörün önem seviyesinin belirlenmesinde kullanılabilmektedir. Düşük P değeri o faktörün deney çıktıları üzerinde yüksek olasılık değeriyle birlikte etkisinin olduğunu göstermektedir. Düşük P değeri o faktörün çıktı üzerinde bir etkiye sahip olup olmadığının ve etkiye sahipse ne kadar etkiye sahip olduğunun da bir göstergesidir (Qasim vd., 2015; Kacan, 2016).

7. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu bölümde literatürde kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile aktif karbondan karbon moleküler elek üretiminin incelendiği çalışmalara örnekler verilmesinin yanında çeşitli karbon moleküler elek ve aktif karbonlara ait CO_2 adsorpsiyon potansiyelleri de verilmiştir.

Horikawa ve arkadaşları, fenol formaldehit reçine atıklarını 300 ml/dk'lık N_2 akış hızı ile sağlanan inert ortamda 10 °C/dk ısıtma hızı ile 800 °C'ye kadar ısıtmış ve bu sıcaklıkta 30 dk boyunca bekleterek fenol formaldehit charı (PFC) elde etmişlerdir. PFC'ler 300 ml/dk'lık N_2 akış hızı altında belirli bir miktar hidrokarbon (benzen ve toluen) ile CVD işlemine tabi tutulmuşlardır. PFC 50 °C/dk'lık ısıtma hızı ile 800 °C'ye kadar ısıtılmış ve piroliz sıcaklığının 800 °C'ye ulaşması ile birlikte 2 ile 60 dk arasındaki sürelerde N_2 akışına ek hidrokarbon beslemesi yapılarak CMS üretimi gerçekleştirilmiştir. CVD koşullarının (birikme süresi 2-60 dk, hidrokarbon derişimi % 6-15) CMS'lerin gözenek özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. CMS'lerin mikro gözenek hacimleri CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon izotermlerinden elde edilerek adsorpladıkları gaz miktarları hesaplanmış ve optimum CVD koşulları (2 dk birikme süresi ve %6 benzen derişimi) belirlenmiştir (Horikawa vd., 2002).

David ve arkadaşları, CVD yoluyla kömür ve ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonlardan karbon kaynağı olarak benzen kullanılması ile CMS üretimini araştırmışlardır. Farklı birikme sıcaklığı (650, 700 ve 800 °C), birikme süresi (10-50 dk), N_2 akış hızı (1,38-8,33 ml/s) ve sürüklenen benzen miktarı (0,00012-0,00052 g benzen/ml N_2) koşullarında CMS üretmişlerdir. CMS'lerin 25 °C'deki O_2 adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanarak en yüksek O_2 adsorpsiyon potansiyeline sahip CMS'nin üretildiği optimum koşullar (800 °C, 30 dk, 5,55 ml N_2/s ve 0,00035 g benzen/ml N_2) belirlenmiştir. Ayrıca optimum koşulda elde edilen CMS'nin Ar-O_2 gaz karışımı için kinetik ayırma özelliklerine sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır (David vd., 2004).

Adinata ve arkadaşları, palmiye kabuğundan K_2CO_3 aktivasyonu ile 800 °C'de elde edilen aktif karbondan benzen kullanarak CVD yöntemi ile CMS üretimi gerçekleştirmişlerdir. Yaklaşık 10 g aktif karbondan 600, 700, 800, 900 ve 1000 °C birikme sıcaklıkları, 5, 10, 20, 40 ve 60 dk birikme süreleri ve 3, 6, 10 ve 15 ml/dk benzen akış hızlarında elde edilen CMS'lerin N_2 adsorpsiyon izotermleri ticari CMS ile karşılaştırılmıştır. Ticari CMS'ye en yakın özelliklerin görüldüğü CMS'nin 800 °C birikme

sıcaklığı, 20 dk birikme süresi ve 6 ml/dk benzen akış hızında elde edildiği ve bu CMS'nin en yüksek yüzey alanına (1065 m^2/g) sahip olduğu belirlenmiştir (Adinata vd., 2007).

Daud ve arkadaşları, yine palmiye kabuğundan fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbonlardan en yüksek mikro gözenek hacmine sahip aktif karbonu CVD yöntemine tabi tutmuşlardır. Karbon kaynağı olarak benzenin kullanıldığı yöntemde birikme sıcaklığı (800 °C) ve ortamdaki benzen derişimi (N_2 içerisinde hacimce % 30 benzen) sabit tutularak birikme süresinin (15, 30, 45 ve 60 dk) CMS'lerin N_2-O_2 ve CO_2-CH_4 gaz çiftleri için seçicilikleri üzerindeki etkisi belirlenmiştir. N_2 adsorpsiyon verileri kullanılarak CMS'lerin mikro gözenek hacimleri hesaplanmış ve en yüksek seçicilik değerinin en yüksek mikro gözenek hacmine sahip CMS'ye ait olduğu ortaya konmuştur. Seçicilik değerleri her bir gaza ait adsorpsiyon miktarlarının oranı hesaplanarak elde edilmiştir (W. M. A. Wan Daud vd., 2007).

Palmiye kabukları ile yapılan bir başka çalışmada Mohammadi ve arkadaşları, fizikokimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonu 500 ml/dk'lık N_2 akışı altında 800 °C'ye kadar ısıtmışlardır. Sıcaklığın 800 °C'ye ulaşmasıyla birlite azot gazına ek olarak reaktöre beslenen 100, 200 ve 300 ml/dk'lık akış hızlarındaki CH_4 gazının bozunması sonucu oluşan karbon atomlarının aktif karbon gözeneklerinde 30 dk boyunca birikmesi sağlanmıştır. En yüksek mikro gözenek hacmine sahip CMS 200 ml/dk'lık CH_4 akış hızının sağlandığı ortamda elde edilmiş olup birikme süresinin etkisini belirlemek amacıyla bu koşulda farklı birikme süreleri (45 ve 60 dk) denenmiştir. 45 dk'lık birikme süresi sonucunda elde edilen CMS'nin 30 dk'lık birikme süresinde elde edilen CMS'ye göre daha düşük mikro gözenek hacmine ve daha dar gözenek boyut dağılımına sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. 60 dk'lık birikme süresi sonunda elde edilen CMS'nin ise mikro gözenekler içermekle birlikte daha çok mezo gözeneklerden oluştuğu belirlenmiştir (Mohammadi vd., 2011).

Banisheykholeslami ve arkadaşları, mısır püsküllünden $ZnCl_2$ aktivasyonu ile farklı koşullarda aktif karbon elde etmiş ve en yüksek mikro gözenek hacmine sahip aktif karbon belirlenerek CVD yöntemi ile CMS üretiminde kullanılmak üzere seçilmiştir. 10 g aktif karbon 20 °C/dk ısıtma hızı ile 800 °C birikme sıcaklığına kadar 200 ml/dk'lık akış hızındaki N_2 gazı atmosferinde ısıtılmış, birikme sıcaklığına ulaşıldığında N_2 gazına ek olarak çeşitli akış hızlarındaki (100, 200 ve 300 ml/dk) CH_4 gazı ile üç farklı birikme atmosferi oluşturulmuş ve reaktör iki saatlik birikme süresinin sonunda N_2 ortamında oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. CVD yöntemi ile elde edilen CMS'nin aktif karbona göre daha dar gözenek boyut dağılımına ve daha düşük yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir (Banisheykholeslami vd., 2015).

Zhang ve arkadaşları, sorgum bitkisinden H_3PO_4 aktivasyonu ile elde edilen aktif karbondan CVD yöntemi ile CMS üretimi gerçekleştirmişlerdir. Kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbon 100 ml/dk N_2 akışı altında 800 °C'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta bir saat boyunca bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda azot akışına 5 ml/dk'lık akış hızına sahip CH_4 gazı eklenerek bir saat boyunca kimyasal buhar biriktirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından reaktör 827 ml/dk'lık N_2 gazı akışı altında oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Elde edilen CMS'nin aktif karbona göre daha düşük yüzey alanına ve daha düşük mikro gözenek hacmine sahip olduğu belirlenmiş olup daha geniş bir gözenek dağılımı elde edilmiştir (T. Zhang vd., 2005).

Literatürde farklı koşullarda üretilen çeşitli CMS'lerin CO_2 adsorpsiyon potansiyelleri Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1: Çeşitli CMS'lerin CO_2 adsorpsiyon kapasiteleri

Malzeme	T	P	mmol CO_2/g adsorban
CMS FB610	0 °C	1 atm	2,5
CMS-3K 162	30 °C	2 bar	2,55
CMS-3K 162	50 °C	2 bar	1,9
C-1012	0 °C	1 bar	5,27
C-1018	0 °C	1 bar	3,57
C-1021	0 °C	1 bar	3,73
C-G60	0 °C	1 bar	5,09
C-SIII	0 °C	1 bar	5,05
VR-5-M	0 °C	1 bar	8,6

Alman Carbo Tech firmasının üretmiş olduğu ticari bir ürün olan CMS FB610'un 0,4 nm'den küçük gözeneklerinin sahip olduğu hacim 0,0034 cm^3/g olup 1 nm'den küçük gözeneklerinin sahip olduğu hacim yaklaşık olarak 0,1 cm^3/g'dır. CMS FB610'un 0,4 nm'ye eşit ve büyük gözeneklerinin sahip olduğu yüzey alanı ise 433,23 cm^2/g'dır. Ticari CMS FB610'un 1 atm basınç ve 0 °C sıcaklık koşullarındaki CO_2 adsorpsiyon miktarı ise 2,5 mmol/g olarak hesaplanmıştır (Cho, Yu, vd., 2012).

Japon Takeda firması tarafından üretilmiş CMS-3K tip 162 ticari moleküler eleğinin 30 °C ve 2 bar basınçta belirlenen CO_2 adsorpsiyon kapasitesi 2,55 mmol/g olup 50 °C sıcaklıkta ve aynı basınçta 1,9 mmol/g'dır (Majchrzak ve Nowak, 2017).

Supelco firması isimleri C-1021, C-1018, C-1012, CS-III ve C-G60 olan beş adet ticari CMS üretmiş olup Wahby ve arkadaşları bu CMS'lerin yüzey özelliklerini -196 °C ve 0 °C'de gerçekleştirdikleri N_2 ve CO_2 adsorpsiyon izotermleri ile belirlemişlerdir. C-1021, C-1018, C-1012, C-G60 ve CS-III için 0 °C ve 1 bar'daki CO_2 adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 3,73; 3,57; 5,27; 5,05 ve 5,09 mmol/g'dır (Wahby, Silvestre-Albero, vd., 2012). CMS'lerin CO_2 adsorpsiyon kapasiteleri ile yüzey özelliklerini karşılaştırarak incelediklerinde adsorpsiyon kapasitesinin sadece dar mikro gözenek hacmi ile orantılı olduğunu belirlemişlerdir. Bu nedenle CMS'lerin dar mikro gözenek hacminin belirlenmesi CO_2 adsorpsiyonu açısından büyük önem taşımaktadır.

Wahby ve arkadaşları petrol ziftinden KOH kullanarak kimyasal aktivasyon ile CMS (VR-5-M) elde etmiş ve bu CMS'nin yüzey özelliklerini -196 °C ve 0 °C'de gerçekleştirdikleri N_2 ve CO_2 adsorpsiyon izotermleri ile belirlemişlerdir. VR-5-M'nin dar mikro gözenek hacmi, mikro gözenek hacmi ve toplam gözenek hacmini sırasıyla 1,42; 1,03 ve 1,12 cm^3/g, 1 bar ve 0 °C'deki CO_2 adsorpsiyon kapasitesini de 8,6 mmol/g olarak hesaplamışlardır. VR-5-M'nin adsorpsiyon kapasitesinin ticari Zeolit 13X ve Zeolit 5A'nın adsorpsiyon kapasitesinden çok daha büyük olduğu da belirlenmiştir (sırasıyla 5,23 mmol/g ve 4,1 mmol/g) (Wahby, Ramos-Fernandez, vd., 2010). Bu çalışma ile dar mikro gözenek hacminin, mikro ve toplam gözenek hacminden daha büyük olmasının CO_2 adsorpsiyonu üzerinde etkili olduğu anlaşılmıştır.

Chen ve arkadaşları hindistan cevizi kabuğundan CMS ve modifiye CMS elde etmişler ve bunların 1 bar ve 0 °C'deki CO_2 adsorpsiyon kapasitelerini belirlemişlerdir. Hindistan cevizi kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen CMS-K'nin adsorpsiyon kapasitesinin 2 mmol/g, üre modifikasyonu sonucu elde edilen CMS-N'nin kapasitesinin 1,9 mmol/g, CMS-N'nin 3:1 oranında KOH ile emdirilmesiyle ve sırasıyla 650 ve 700 °C'de elde edilen CMS-650 ve CMS-700'ün kapasiteleri ise 7 mmol/g olarak hesaplanmıştır (J. Chen vd., 2016). Üre modifikasyonunun adsorpsiyon kapasitesi üzerinde negatif bir etkisinin olduğu belirlenmiş olup KOH aktivasyonu ile farklı gözenek özelliklerine sahip CMS'lerin aynı adsorpsiyon kapasitesine sahip olmaları da adsorpsiyon kapasitesi üzerinde sadece gözenek özelliklerinin etkili olmadığını göstermiştir.

Rodríguez ve García iki ticari CMS olan Supra50 ve Super50'nin 1 bar ve 0 °C'de CO_2 adsorpsiyon izotermlerini ve izoterm verilerinden yararlanarak gözenek boyut dağılımlarını elde etmişlerdir. Her iki CMS'nin CO_2 adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 3,8 ve 3,9 mmol/g olarak hesaplanmış olup gözenek boyut dağılımı verilerinden 0,4-0,65 nm arasındaki boyuta sahip gözeneklerin daha fazla hacime sahip olduğu belirlenmiştir (Rodríguez ve García, 2017). Bu da bize CO_2 adsorpsiyonundan belirli bir boyuta sahip gözeneklerin sorumlu olabileceğini düşündürmüştür.

Jafari ve arkadaşları divinilbenzen (DVB) monomeri, 1-vinilimidazol (VI) ve vinil-1,2,4-triazol (VT) komonomerleri ve 2,20-azobis(2-metilpropiyonitril) (AIBN) başlatıcısı ile polidivinilbenzen (PDVB), PDVB-VI0,7 ve PDVB-VT07 olmak üzere üç farklı adsorban elde etmişler, bu adsorbanların 0 °C ve atmosferik basınçta CO_2 adsorpsiyon kapasitelerini hesaplamışlardır (sırasıyla 1,23; 2,35 ve 2,65 mmol/g). Komonomer eklenmesi ile elde edilen farklı iki polimerin adsorpsiyon kapasitesinin PDVB'ye göre artmış olduğu CO_2 adsorpsiyon izoterm verileri kullanılarak belirlenmiştir (Jafari vd., 2017). Bu çalışmanın incelenmesi ile gaz adsorpsiyonunda kullanılabilecek adsorbanların çok çeşitli ham maddelerden elde edilebileceği ortaya konmuştur.

Serafin ve arkadaşları farklı biyokütle kaynaklarından (nar kabuğu (PP), havuç kabuğu (CP) ve eğrelti otu (FL)) CMS elde etmiş, 1 bar ve 0 °C'deki CO_2 adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 6,03, 5,64 ve 4,52 mmol/g olarak hesaplamışlardır. PP'nin toplam gözenek hacmi, yüzey alanı ve mikro gözenek hacminin CP ve FL'den düşük olmasına rağmen en yüksek CO_2 adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirlenmiştir. PP'nin diğer iki CMS'den daha büyük dar mikro gözenek hacmine sahip olduğunu ve gözenek özellikleri açısından aralarındaki bu farkın adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkili bir parametre olduğu da ortaya konmuştur. Ayrıca bu çalışmada aynı sıcaklık ve basınç koşullarında N_2 gazı için de adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiş olup CO_2-N_2 karışımı için CMS'lere ait seçicilik faktörü PP, CP ve FL için sırasıyla 15,1, 8,1 ve 5,6 olarak hesaplanmıştır (Serafin vd., 2017). Bu çalışmadan dar mikro gözenek hacmi ile mikro gözenek hacmi arasındaki farkın pozitif olmasının homojen bir mikro gözenek yapısını işaret ettiği ve seçicilik için hesaplanması gereken bir parametre olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Choma ve arkadaşları Kevlar® karbonizasyonu ve ardından gerçekleştirdikleri CO_2 aktivasyonu ile gözenekli karbonlar elde etmişler, 0 °C ve 800 mmHg'daki CO_2 adsorpsiyon kapasitelerini belirlemişlerdir. Aynı zamanda Kevlar®'dan KOH aktivasyonu ile de aktif karbon elde ederek her iki farklı aktivasyonla elde edilen gözenekli karbonların CO_2 adsorpsiyon kapasitelerini kıyaslamışlardır. CO_2 aktivasyonu ile elde edilen gözenekli karbonun KOH ile elde edilen karbondan daha yüksek CO_2 adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirlemişlerdir. KOH aktivasyonu ile elde edilen karbonun yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve mikro gözenek hacminin diğer karbondan daha büyük, 1 nm'den küçük boyutlara sahip gözenek hacminin ise daha küçük olduğunu hesaplamışlardır. Her iki karbon için benzen adsorpsiyon kapasiteleri de hesaplanmış ve KOH ile elde edilen numunenin kapasitesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Choma vd., 2016). Bu çalışmadan farklı aktivasyon koşullarında aynı ham maddeden elde edilen gözenekli karbonların aynı gaz molekülü için farklı adsorpsiyon kapasitesine sahip olabileceği, CO_2 adsorpsiyon kapasitesi için 1 nm'den küçük boyutlardaki gözenek hacminin önemli olduğu

sonucuna ulaşılmasının yanı sıra farklı gaz moleküllerinin (CO_2 ve C_6H_6) adsorpsiyonunun aynı gözenekli malzeme için farklı özelliklere bağlı olduğu anlaşılmıştır.

Deng ve arkadaşları çam fıstığı kabuklarından kimyasal aktivasyon ile gözenekli karbonlar elde etmişler, 1 bar basınçta 0 ve 25 °C'de CO_2 adsorpsiyon kapasitelerini hesaplamışlardır (sırasıyla 7,7 ve 5,0 mmol CO_2/g). Adsorpsiyon sıcaklığının 0 °C'den 25 °C'ye artmasıyla CO_2 adsorpsiyonundan sorumlu gözenek boyut aralığının 0,33-0,82 nm'den 0,33-0,52 nm'ye değiştiğini ortaya koymuşlardır (Deng vd., 2014). Farklı adsorpsiyon koşullarında gaz adsorpsiyonu için farklı gözenek boyutlarının etkin olduğu ve etkin boyut aralığının geniş ölçekli süreçlerde seçicilik için önemli olduğu sonucuna varılmıştır.

Wei ve arkadaşları bambudan KOH aktivasyonu ile aktif karbon elde ederek 0 °C ve 1 bar basınçtaki CO_2 adsorpsiyon kapasitesini 7 mmol/g olarak hesaplamışlardır. 0,33-0,82 nm boyut aralığındaki gözenek hacminin CO_2 adsorpsiyon kapasitesine en fazla katkıyı sunan gözenek boyut aralığı, 0,55 nm boyutundaki gözeneklerin ise en çok katkıyı sağlayan gözenek boyutu olduğunu belirlemişlerdir (Wei vd., 2012). Buradan CO_2 adsorpsiyon kapasitesinden belirli bir gözenek boyut aralığının yanında belirli bir gözenek boyutunun da sorumlu olabileceği anlaşılmıştır.

Vargas ve arkadaşları fosforik asit ve çinko klorür aktivasyonu ile gözenekli karbonlar elde etmişler, en yüksek CO_2 adsorpsiyon kapasitesine en büyük dar mikro gözenek hacmine sahip aktif karbonlar ile ulaşılabileceğini belirlemişlerdir. Fosforik asit ve çinko klorür ile elde edilen aktif karbonların CO_2 adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 4,16 ve 3,14 mmol/g olarak hesaplamışlardır (D. P. Vargas vd., 2013).

Blanco ve arkadaşları hindistan cevizi kabuğundan çinko klorür aktivasyonuyla aktif karbon elde etmiş ve buna daha gözenekli bir yapıya kavuşması için 800 °C'de 3 ve 5 saat boyunca karbonizasyon işlemi uygulayarak iki adet gözenekli karbon (sırasıyla C-3 ve C-5) üretmişlerdir. En yüksek CO_2 adsorpsiyon kapasitesine (4,4 mmol/g) C-5 numunesi ile ulaşılmış olup bu gözenekli karbonun dar mikro gözenek hacminin mikro gözenek hacminden büyük olduğu belirlenmiştir (Blanco vd., 2010). Buradan dar mikro gözenek hacminin CO_2 adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkili olduğu anlaşılmıştır.

8. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde ham maddeye uygulanan işlemler, aktif karbon ve karbon moleküler elek üretiminde kullanılan kimyasallar ve cihazlar ile sentez süreçlerine ait bilgiler paylaşılmıştır.

8.1 Kullanılan Ham Maddenin Özellikleri

Yağ endüstrisinde ham madde kaynağı olarak kullanılan ayçiçek (*Helianthus annus* L.) çekirdeklerinin kabuklu ekstraksiyon küspesi Lütfü Yüksel Yağ ve Yumurta Sanayi, Seyitgazi/Eskişehir firmasından temin edilmiştir.

8.1.1 Boyut küçültme ve elek analizi

Ham madde Retsch SK-100 marka değirmende öğütülerek ISO 3310-1 elek setinde parçacık boyutu 1,8-1,0; 1,00-0,85; 0,85-0,60; 0,600-0,425 ve 0,425-0,224 mm olacak şekilde Retsch marka VIBRO model eleme makinası kullanılarak elenmiştir. Elek analizi sonucunda en fazla numune miktarının elde edildiği 0,85-0,60 mm parçacık boyut aralığındaki ham madde kimyasal aktivasyon işleminde kullanılmak üzere seçilmiş ve ayırma işlemine tabi tutulan tüm numuneler kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir.

8.1.2 Kaba analizler

Ayçiçek çekirdeği ekstraksiyon küspesine uygulanan kaba analizlerin yapılışı sırasıyla nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon tayinleri için verilmiştir.

Nem tayini için hazırlanan örnek sabit tartıma getirilmiş saat camına alınır. Sıcaklığı 100±2 °C sıcaklığa getirilmiş etüvde, 3 saat arayla tartım alınır. Bu işleme ağırlık kaybı, kütle miktarına bağlı olarak seçilen denge hassasiyetinin iki katına eşit veya daha az olana kadar devam edilir (ASTM D 4442–92).

$$\text{Nem (\%)} = \left[\frac{\text{A} - B}{\text{A}}\right] \times 100 \tag{8.1}$$

Burada: A: Kurutma işleminden önce örneğin kütlesi (g), B: Kurutma işleminden sonra örneğin kütlesi (g)

Kül miktarı tayini için parçacık boyutu 0,425 mm'den küçük olacak şekilde öğütülen örnekten yaklaşık 2 g tartılır ve daha önce 600 °C sıcaklığa getirilen fırında 0,1 mg hassasiyetle sabit tartıma getirilmiş olan krozeye koyulur. Kroze ile birlikte tartımı alınan örnek 100±5 °C sıcaklıktaki etüve koyulur. 1 saat sonra krozenin kapağı kapatılarak desikatöre alınır ve tartılır. İki işlem arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar işlem tekrarlanır. Bu kuru örnek daha sonra içindeki karbon uzaklaşıncaya kadar kroze kapağı açık olacak şekilde fırında yakılır. Yakma işleminde fırın sıcaklığı 580-600 °C arasında olmalı ve örneğin alev almasını önlemek için ısıtma işlemi yavaş yapılmalıdır. Kroze, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğutulur, 30 dakika aralıklarla iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar işlem tekrarlanır. Kül miktarı kütlece yüzde olarak aşağıdaki formülden hesaplanır (ASTM D 1102 – 84).

$$\text{Kül (\%)} = \left(\frac{\text{A}}{\text{B}}\right) \times 100 \tag{8.2}$$

A: Kül kütlesi (g), B: Fırındaki kuru örneğin kütlesi (g)

Uçucu madde miktarı tayini için sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş her bir örnekten ayrı ayrı 0,1 mg duyarlıkta yaklaşık 1 g tartılır. Kroze, kapağı ile örtülerek 950±20 °C'deki fırına koyulur. Bu işlem sırasında örneğin yanmamasına dikkat edilir. Kroze fırında tam olarak 7 dakika bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki formülden hesaplanır (ASTM E 897-82).

$$\text{Uçucu Madde Miktarı (\%)} = \left[\frac{\text{A} - B}{\text{A}}\right] \times 100 - \text{C} \tag{8.3}$$

A: Örneğin kütlesi (g), B: Örneğin ısıtmadan sonraki kütlesi (g), C: Örneğin nemi (%)

Sabit karbon için kütlece yüzde değeri; uçucu madde, sabit karbon, kül ve nem miktarlarının kütlece yüzdeleri toplamı 100 kabul edilerek kütle denkliğinden hesaplanır.

8.2 Kullanılan Kimyasallar

Ham maddenin kimyasal aktivasyonunda Merck firmasından temin edilen % 85'lik ortofosforik asit (H_3PO_4) ve Sigma-Aldrich firmasından temin edilen çinko klorür ($ZnCl_2$) kullanılmıştır. % 37,5'lik hidroklorik asit (HCl) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Yüksek saflıkta N_2, CO_2 ve CH_4 gazları Linde Gaz'dan temin edilmiştir.

8.3 Kullanılan Cihazlar

Aktif karbon üretiminde emdirme sürecindeki ısıtma ve karıştırma işlemleri için DAIHAN marka SMH-6 Model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, emdirilmiş numunenin aktivasyon işlemi ve aktif karbondan karbon moleküler elek üretimi için Carbolite marka TZF 12/75/700 tüp fırın, gözenek karakterizasyonu öncesinde gaz giderme işlemi için Quantchrome Flovac Degasser cihazı, yüzey ve gözenek özelliklerinin belirlenmesi için Quantchrome Autosorp 1C adsorpsiyon/desorpsiyon sistemi kullanılmıştır. Elementel analizler LECO marka CHNS 628 model elementel analiz (CHN-S) cihazında, FTIR analizleri Perkin Elmer marka Model 100 cihazında, SEM görüntüleri JEOL marka JSM-5600LV model taramalı elektron mikroskobunda ve XRD analizleri Pananalytical marka Empyrean model cihazda gerçekleştirilmiştir.

8.4 Aktif Karbon Üretimi

Ham maddenin kimyasal aktivasyonunda H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ kullanılmıştır. Ham maddeye uygulanan emdirme işleminde kimyasal ajan/ham madde oranı kütlece 2:1, 3:1 ve 4:1 olarak belirlenmiştir. 20 g ham madde örneği tartılarak belirtilen emdirme oranlarında toplam çözelti hacmi 200 ml olacak şekilde asit ile 70 °C'de 6 saat boyunca ısıtıcılı karıştırıcı üzerinde geri soğutucu altında emdirme işlemine tabi tutulmuştur. Emdirilmiş numune çözeltiden 24 saat boyunca süzülerek ayrılmış ardından cam fırın kabına alınarak 70 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulmuş numune ağzı kapalı cam kaba alınarak muhafaza edilmiştir.

Karbonizasyon işlemi için kimyasal aktivasyon işlemi tamamlanmış numuneden 10 g tartılarak reaktöre alınmıştır. Emdirilmiş numune 10 °C/dk sabit ısıtma hızı ile laboratuvar sıcaklığından karbonizasyon sıcaklığına (400, 500 ve 600 °C) kadar dikey tüp fırında ısıtılarak bu sıcaklıkta bir saat boyunca bekletilmiş ve soğumaya bırakılmıştır. Karbonizasyon işlemi süresince inert bir ortam sağlamak amacıyla reaktörden 500 ml/dk'lık akış hızına sahip azot (N_2) gazı geçirilmiştir. Karbonizasyon sonrası soğutulmuş numune reaktör içerisinden alınarak tartılmıştır. $ZnCl_2$ aktivasyonuna ait numuneler HCl (0,5 M 200 ml) ile yıkanmıştır. Bu aşamadan sonra numuneler distile su ile pH değeri 6-7 olana dek yıkanmış ve hava ortamında 110 °C'de etüvde kurutulmuşlardır. Kurutma işleminden sonra tartılan numune karakterizasyon işlemleri için kapalı cam kaplarda saklanmıştır.

8.5 Karbon Moleküler Elek Üretimi

Karbon moleküler elek üretimi için 1 g aktif karbon tartılarak tüp fırına alınmıştır. Aktif karbon numunesi 10 °C/dk sabit ısıtma hızı ile laboratuvar sıcaklığından

karbonizasyon sıcaklığına (800, 850 ve 900 °C) kadar dikey tüp fırında 200 ml/dk'lık akış hızına sahip azot gazı altında ısıtılmıştır. Karbonizasyon sıcaklığına ulaşıldığında azot gazına ek olarak metan gazı da belirli akış hızında (100, 200 ve 300 ml/dk) karbon buharı birikimini sağlayacak atmosferi oluşturmak amacıyla belirlenen süre (15, 30 ve 45 dk) boyunca geçirilmiş ve ardından azot atmosferi altında (200 ml/dk) soğumaya bırakılmıştır. Karbonizasyon sonrası soğutulmuş numune reaktör içerisinden alınarak tartılmış ve karakterizasyon işlemleri için kapalı cam kaplarda saklanmıştır.

8.6 Karakterizasyon Deneyleri

Aktif karbon üretimine ait tüm deneyler Taguchi deney tasarım yöntemi ile elde edilen L9 ortogonal dizilişe göre gerçekleştirilmiş olup elde edilen aktif karbonların gözenek özelliklerinin belirlenmesi amacıyla 77 K'de N_2 adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonların BET yüzey alanları, mikro gözenek hacimleri ve gözenek boyut dağılımları sırasıyla BET, Dubinin–Radushkevich (DR) eşitlikleri ve Density Functional Theory (DFT) ile hesaplanmıştır. Optimum BET yüzey alanına sahip aktif karbonlar Taguchi deney tasarım yöntemi ile elde edilen cevap verileri ve varyans analizi sonuçları ile belirlenmiştir. Karakterizasyon amacıyla optimum koşullarda elde edilen aktif karbonların elementel, FTIR, SEM ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

Karbon moleküler elek üretimi için gerçekleştirilen deneyler aktif karbon üretiminde olduğu gibi Taguchi deney tasarım yöntemi ile elde edilen L9 ortogonal dizilişe göre gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karbon moleküler eleklerin 77 K ve 273 K'de N_2 ve CO_2 adsorpsiyon izotermleri elde edilmiştir. Karbon moleküler eleklerin BET yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi N_2 adsorpsiyon izoterm verilerine sırasıyla BET ve DR eşitliklerinin uygulanması ile hesaplanmış olup, dar mikro gözenek hacimleri ise CO_2 adsorpsiyon izoterm verilerine DR eşitliğinin uygulanması ile elde edilmiştir. Gözenek boyut dağılımları ise N_2 ve CO_2 adsorpsiyon izoterm verilerine DFT yönteminin uygulanması ile elde edilmiştir. Optimum dar mikro gözenek hacmine sahip karbon moleküler elekler Taguchi deney tasarım yöntemi ile elde edilen cevap verileri ve varyans analizi ile belirlenmiştir. Karbon moleküler eleklerin 1 atm ve 273 K'deki CO_2 adsorpsiyon kapasiteleri CO_2 adsorpsiyon izotermlerinden elde edilmiştir. Elde edilen tüm karbon moleküler eleklerin elementel analizleri gerçekleştirilmiş olup, en fazla CO_2 adsorpsiyon kapasitesine sahip karbon moleküler eleklerin de FTIR ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

9. BULGULAR VE TARTIŞMA

9.1 Kullanılan Ham Maddenin Özellikleri

Aktif karbon üretimi için kullanılacak olan ham maddenin seçiminde pek çok faktör bulunmaktadır. Düşük nem ve kül içeriği ile yüksek karbon içeriği ham maddenin sahip olması istenilen özelliklerinden bazılarıdır (Loredo-Cancino vd., 2013). Ayçiçek çekirdeği ekstraksiyon küspesine (AÇEK) ait analiz sonuçları Çizelge 9.1'de verilmiştir. Ayçiçek çekirdeği ekstraksiyon küspesinin nem içeriği üzüm çekirdeği (Al Bahri vd., 2012), zeytin küspesi (H. Demiral, İ. Demiral, vd., 2011), Camelliaoleifera kabuğu (Kang vd., 2011), jackfruit kabuğu (Prahas vd., 2008) ve manyok kabuğu (Sudaryanto vd., 2006) gibi literatürde aktif karbon üretiminde kullanılan pek çok ham maddeye göre daha düşük bir değere sahiptir (sırasıyla % 6,5, % 6,8, % 7,5, % 10 ve % 11,4). Ayçiçek çekirdeği ekstraksiyon küspesinin kül içeriği de literatür verilerindeki kül içeriğinden (euphorbia rigida (Kılıç vd., 2012), sabır otu (Nieto-Delgado vd., 2011), üzüm sapı (Ozdemir vd., 2014) ve enteromorphaprolifra (Y. Gao, Q.-Y. Yue, vd., 2015)) daha düşük bir değere sahiptir (sırasıyla % 6,4, % 6,5, % 8,7 ve % 19,84).

Çizelge 9.1: Ham maddeye ait analiz sonuçları

Analiz	Yöntem	Ayçiçeği çekirdeği ekstraksiyon küspesi (kütlece %)
Nem	ASTM D 4442-92	4,90
Kül	ASTM D 1102-84 R01	4,84
Uçucu Madde	ASTM E 897-8	63,96
Sabit Karbon	Hesaplama*	26,30
Karbon, C	D5373/Mth A	46,15
Hidrojen, H	D5373/Mth A	6,08
Oksijen, O	Hesaplama**	43,54
Azot, N	D5373/Mth A	4,23

* Sabit Karbon = 100 - (Nem + Kül + Uçucu madde), ** O = 100 - (C + H + N)

AÇEK numunesinin karbon (C) içeriği üzüm sapı (Ozdemir vd., 2014), şeker pancarı küspesi (H. Demiral ve Gündüzoğlu, 2010), paulownia odunu (Yorgun vd., 2009), mısır sapı (Zubrik vd., 2017) ve pirinç kabuğu (B. Liu vd., 2016) gibi selülozik içeriğe sahip aktif karbon üretiminde kullanımı araştırılmış ham maddelere göre daha yüksektir

(sırasıyla %41,58, % 42,67, % 44,73, % 42,70 ve % 37,65). AÇEK numunesinin düşük nem ve kül içeriği ile yüksek karbon içeriği onun aktif karbon üretimi için uygun olduğunu göstermektedir (H. Demiral, İ. Demiral, vd., 2011; Ferrera-Lorenzo vd., 2014; Islam vd., 2017).

9.2 Aktif Karbon Verimleri

Kimyasal aktivasyon işlemlerinde $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 ile gerçekleştirilmiş deneyler sonucu elde edilen aktif karbon verimleri Çizelge 9.2'de verilmiştir. Tüm aktif karbonlar A-H-X-Y veya A-Z-X-Y şeklinde kodlanmış olup A harfi aktif karbonu, H fosforik asidi, Z çinko klorürü, X emdirme oranını ve Y aktivasyon sıcaklığını belirtmektedir.

Çizelge 9.2: Aktif karbon verimleri

Emdirme oranı	Numune kodu	Verim (kütlece %)
2:1	A-H-2-400	24,8
	A-H-2-500	23,9
	A-H-2-600	22,8
3:1	A-H-3-400	18,4
	A-H-3-500	17,3
	A-H-3-600	16,5
4:1	A-H-4-400	13,9
	A-H-4-500	12,7
	A-H-4-600	11,9
2:1	A-Z-2-400	27,6
	A-Z-2-500	24,3
	A-Z-2-600	21,9
3:1	A-Z-3-400	13,9
	A-Z-3-500	13,7
	A-Z-3-600	12,6
4:1	A-Z-4-400	11,2
	A-Z-4-500	10,2
	A-Z-4-600	9,1

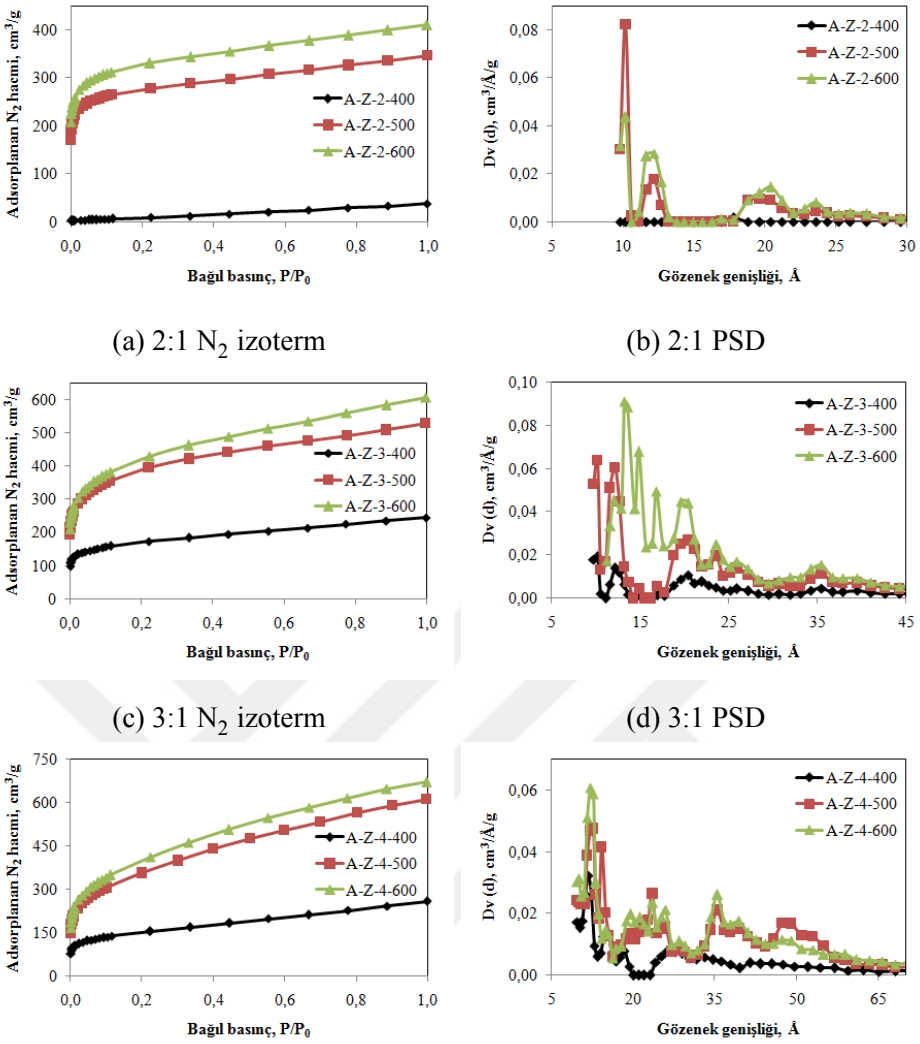
Sıcaklığı etkisi incelendiğinde, aktivasyon sıcaklığındaki artış ile birlikte aktif karbon veriminde bir düşüş olduğu görülmüştür. Aktif karbon verimindeki bu düşüşün nedeni olarak aktivasyon sıcaklığındaki artışın AÇEK ile kimyasal ajan arasında meydana

gelen tepkimelerin sayısını ve hızını arttırmış olabilmesi gösterilebilir. Bu artış sonrasında daha fazla uçucu bileşen meydana gelmiş ve böylece daha fazla kütle kaybı yaşanarak sıcaklık artışıyla daha düşük aktif karbon verimi elde edilmiştir (H. Demiral ve Gündüzoğlu, 2010; Saka, 2012; Danish vd., 2014). Emdirme oranındaki artış da aktif karbon veriminde düşüşe neden olmuştur. Emdirme oranının artmasıyla birlikte AÇEK ile kimyasal ajan arasındaki etkileşimin artışıyla uçucu bileşenlerin meydana geldiği tepkimeler artmıştır (Al Bahri vd., 2012; İ. Demiral vd., 2016). Bunun sonucunda yüksek emdirme oranlarında daha düşük aktif karbon verimi elde edilmiştir. Ancak literatürde diğer çalışmalar sonucunda emdirme oranının artmasıyla birlikte aktif karbon veriminde bazı artışlar da görülmüştür (Boudrahem, Aissani-Benissad, vd., 2009; Lim vd., 2015).

9.3 Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon İzotermleri

Aktif karbonların yüzey alanı, mikro gözenek hacmi, toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı gibi fiziksel özellikleri N_2 adsorpsiyon izotermlerinden elde edilmiştir (Ludwinowicz ve Mietek Jaroniec, 2015; Dizbay-Onat vd., 2017; G. Singh vd., 2017). Aktif karbonların elde edilen izotermlerinin benzer olması gözenek yapılarının benzer olduğunu gösterirken adsorplanan N_2 miktarlarının farklı olması ise bu gözenek yapılarının farklı miktarlarda olduğunun bir kanıtıdır (Sreńscek-Nazzal vd., 2013). Şekil 9.1 ve Şekil 9.2'de $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 ile elde edilen aktif karbonların gözenek özellikleri görülmektedir.

Adsorpsiyon izotermlerinin "International Union of Pure and Applied Chemistry" (IUPAC) sınıflandırmasına göre Tip I ve Tip IV sınıfında olduğu görülmektedir (G. Singh vd., 2017) . Tip I izotermi mikro gözenek yapısıyla ilgiliyken tip IV izotermi aktif karbonda mikro gözeneklerin yanı sıra mezo gözeneklerin de varlığını işaret etmektedir (S.-L. Liu vd., 2014). Düşük kısmi basınç değerlerindeki ($P/P_0<0,1$) yüksek N_2 adsorpsiyonu izotermlerin Tip I sınıfına girdiğini ve aktif karbonların mikro gözenek yapıları içerdiğini göstermektedir (Ferrera-Lorenzo vd., 2014; Pezoti vd., 2016). Daha yüksek kısmi basınç değerlerinde ($0,2<P/P_0<0,9$) adsorpsiyon izotermlerinin eğiminde bir artış olması yapıda mikro gözeneklerin yanı sıra mezo boyut aralığındaki gözeneklerin de varlığını kanıtlamaktadır (Rufford vd., 2010; Nayak vd., 2017). Bu artış aktif karbonun yapısında meydana gelen kapiler yoğunlaşma ve çok tabakalı adsorpsiyondan kaynaklanmaktadır (Ma ve Ouyang, 2013). Tip I ve tip IV birleşimi olarak elde edilmiş izotermler mikro ve mezo yapıdaki gözeneklerin birlikte geliştiğini göstermiştir (Zhu vd., 2016).



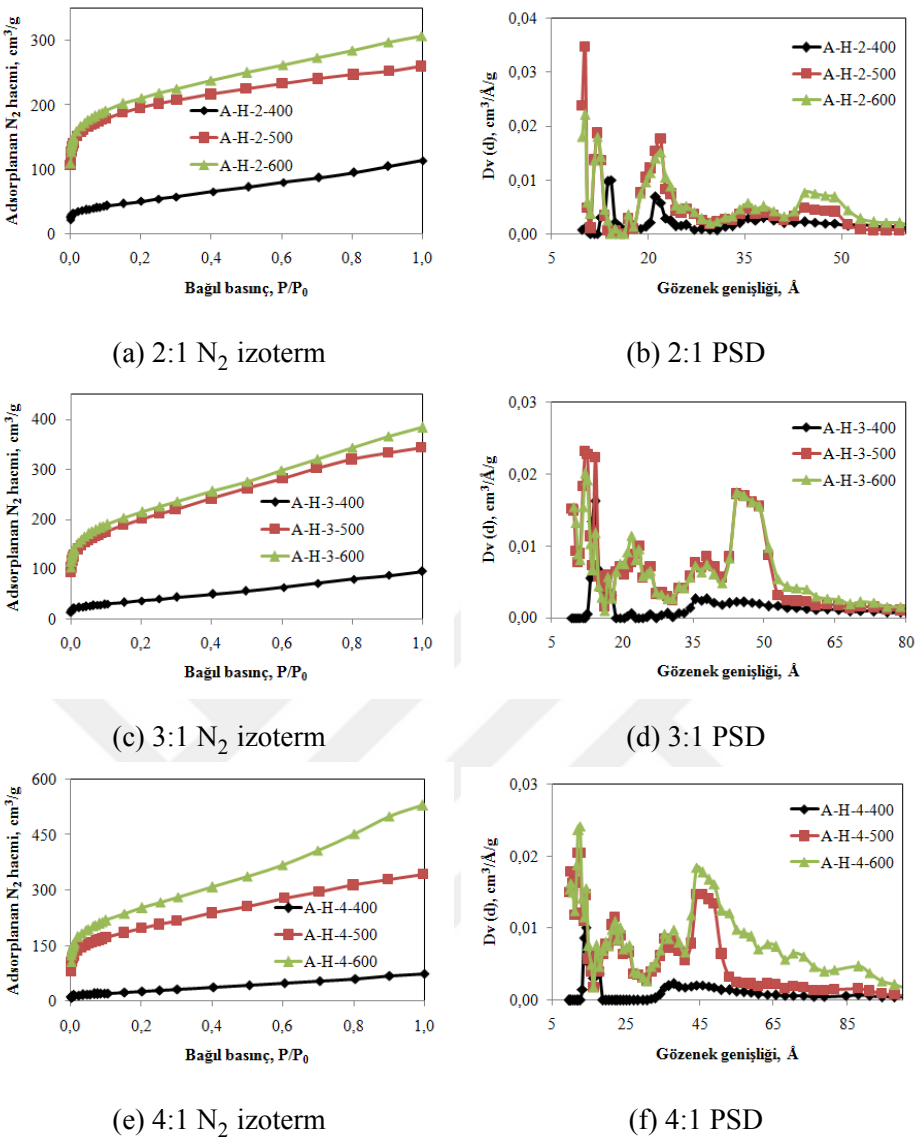
(a) 2:1 N_2 izoterm (b) 2:1 PSD

(c) 3:1 N_2 izoterm (d) 3:1 PSD

(e) 4:1 N_2 izoterm (f) 4:1 PSD

Şekil 9.1: $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonların gözenek özellikleri

Tip IV sınıfına giren ve histeresis görülen adsorpsiyon izotermleri de aktif karbonda mezo gözeneklerin bulunduğunun bir göstergesidir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin paralel olduğu ve H4 histeresis döngüsünün belirgin olduğu durum ise yarık şeklindeki gözeneklerin varlığını göstermektedir (Chu vd., 2014; Qin vd., 2014; Kundu vd., 2015; Njoku, Islam, vd., 2015). Histeresis döngüsünün daha geniş olması ise mezo gözenek hacminin de daha fazla olduğunun bir göstergesidir (S.-L. Liu vd., 2014).



(a) 2:1 N_2 izoterm (b) 2:1 PSD

(c) 3:1 N_2 izoterm (d) 3:1 PSD

(e) 4:1 N_2 izoterm (f) 4:1 PSD

Şekil 9.2: H_3PO_4 ile elde edilen aktif karbonların gözenek özellikleri

9.4 $ZnCl_2$ ile Elde Edilen Aktif Karbonların Gözenek Özelliklerinin Karakterizasyonu

$ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonların gözenek özellikleri Çizelge 9.3'de verilmiştir.

9.4.1 Aktivasyon sıcaklığının etkisi

Pratik uygulamalarda önemli olduğundan karbon verimi deneysel çalışma sonuçlarında dikkate alınması gereken bir parametredir (Q.-S. Liu vd., 2010). Genellikle literatür verilerinde sıcaklık artışı ile aktif karbon verimi azalmaktadır (Qu vd., 2015). Buradaki çalışmada da aktivasyon sıcaklığının 400 °C'den 600 °C'ye artmasıyla tüm

Çizelge 9.3: $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonların gözenek özellikleri

Numune kodu	S_{BET}	V_{mikro}	V_t	D_p	V_{mikro}/V_t
	m^2/g	cm^3/g	cm^3/g	Å	%
A-Z-2-400	28,13	0,0067	0,0585	83,15	0,21
A-Z-2-500	1042,89	0,4216	0,5370	20,60	78,51
A-Z-2-600	1241,81	0,4716	0,6359	20,48	74,16
A-Z-3-400	631,43	0,2347	0,3787	23,99	62,79
A-Z-3-500	1430,11	0,5146	0,8181	22,88	62,90
A-Z-3-600	1534,93	0,5450	0,9401	24,50	57,97
A-Z-4-400	548,04	0,2013	0,3987	29,10	50,49
A-Z-4-500	1146,00	0,3994	0,5107	17,82	78,21
A-Z-4-600	1418,93	0,4989	1,0420	29,36	47,88

emdirme oranlarında aktif karbon veriminde azalma gerçekleşmiştir. Bu azalmanın nedeni olarak aktivasyon sıcaklığındaki artış sonucu oluşan uçucu bileşenlerin yapıdan ayrılması gösterilebilir (İ. Demiral vd., 2016). $ZnCl_2$ aktivasyonunda literatürde aktivasyon sıcaklığındaki artış genellikle BET yüzey alanında ve mikro gözenek hacminde artışa neden olmaktadır. Sıcaklık artışıyla birlikte uçucu bileşenlerin oluşması gözenek gelişimini arttırmakta ve yeni oluşan gözenekler ile birlikte yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi artmaktadır (Dizbay-Onat vd., 2017; L. Z. Lee ve Zaini, 2016). 600 °C'deki aktivasyon sırasında gerçekleşen tepkimelerin hızı 400 °C ve 500 °C'dekine göre daha büyük olduğundan dolayı bu sıcaklıkta elde edilen aktif karbonlar için daha gelişmiş bir gözeneklilik söz konusudur (Nowicki vd., 2010). Bu durum da yüzey alanındaki değişimi açıklamaktadır. Çalışmalarımızda tüm emdirme oranları için aktivasyon sıcaklığının 400 °C'den 600 °C'ye artmasıyla birlikte BET yüzey alanında ve mikro gözenek hacminde artış görülmüştür. Toplam gözenek hacmi de aktivasyon sıcaklığındaki artışla birlikte artmıştır. Aktivasyon sıcaklığının 400 °C'den 500 °C'ye artmasıyla birlikte mikro gözenek hacminin toplam gözenek hacmi içerisindeki yüzdesi artarken sıcaklığın 500 °C'den 600 °C'ye artmasıyla birlikte bu yüzde azalmıştır. Buna dayanarak sıcaklığın 500 °C'den 600 °C'ye artmasıyla birlikte BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacmindeki artışın daha çok mezo boyut aralığındaki gözeneklerden kaynaklandığını söylemek mümkündür. Sıcaklık artışı mikro gözenekler arasındaki duvarların yıkılmasına neden olmakta ve bunun sonucunda gözenek boyut dağılımı (PSD) genişleyerek mezo gözenek yapıları oluşmaktadır (Sreńscek-Nazzal vd., 2013).

Ortalama gözenek boyutunda (D_p) 2:1 emdirme oranı için aktivasyon sıcaklığının 400 °C'den 500 °C'ye artmasıyla birlikte büyük, sıcaklığın 500 °C'den 600 °C'ye artması

ile de küçük bir düşüş görülmüştür. Aktivasyon sıcaklığındaki artış ile D_p'de görülen bu değişimin mikro gözenek hacmindeki değişimden kaynaklandığını söylemek mümkündür. 3:1 emdirme oranında aktivasyon sıcaklığının 400 °C'den 500 °C'ye artmasıyla birlikte D_p değerinde yine bir düşüş görülmüştür. Mikro gözenek hacmindeki artışın D_p'deki bu düşüşe neden olduğu söylenebilir. Sıcaklığın 500 °C'den 600 °C'ye artmasıyla birlikte D_p'de bir artış görülmüştür. Mikro gözenek hacminde sıcaklığın 500 °C'den 600 °C'ye artmasıyla birlikte bir artış görülmesine rağmen Dp'deki artış mezo gözenek hacmindeki artıştan kaynaklanmaktadır. Şekil 9.1'den görüleceği üzere elde edilen tüm aktif karbonların ağırlıkla mikro ve mezo gözenek yapılarından oluştuğu söylenebilir. Ancak çok az miktarda da makro boyutta gözeneklerin olduğu görülmektedir. Gözenek boyut dağılımları ile aktif karbonların mikro ve mezo gözenek hacimlerinin uyum içerisinde olduğu söylenebilir (Y. Gao, Q.-Y. Yue, vd., 2015).

9.4.2 Emdirme oranının etkisi

Çinko klorür, selülozun yapısında elektrolitik bir olay olan şişmeye neden olmakta, şişme olayının sonucunda selüloz molekülleri arasındaki bağlar kırılmakta ve yapının iç ve ara kısımlarında boşluklar oluşmaktadır (Saka, 2012). Aynı zamanda $ZnCl_2$ aktivasyon sırasında oluşan gözeneklerin tıkanmasına neden olabilecek katran oluşumunu da engelleyici bir rol oynamaktadır. Yapıda meydana gelen boşluklar aktivasyon sırasında oluşan uçucu bileşenlerin ayrılmasını kolaylaştırarak gözenekliliğin artmasını sağlamakta ve yüzey alanının artmasına neden olmaktadır (Loredo-Cancino vd., 2013).

Tüm aktivasyon sıcaklıkları için emdirme oranının artması ile birlikte literatürle orantılı bir şekilde aktif karbon veriminde bir düşüş gözlenmiştir (Çizelge 9.2). $ZnCl_2$, aktivasyon işlemi boyunca dehidrasyon ajanı olarak rol almaktadır (Loredo-Cancino vd., 2013). Emdirme oranı arttıkça çinko klorür etkisiyle oluşan uçucu bileşenler artmakta ve bu da aktivasyon işlemi boyunca oluşan bu bileşenlerin yapıdan ayrılmasına neden olmaktadır (Laksaci vd., 2017). Düşük emdirme oranlarında çinko klorür CO_2, CO ve düşük karbonlu hidrokarbonların yapıdan ayrılmasını sağlarken daha yüksek emdirme oranlarında ek olarak H_2O ve H_2 moleküllerinin de ayrılmasını sağlamakta böylece emdirme oranındaki artış aktif karbon veriminin düşmesine neden olmaktadır (Kılıç vd., 2012).

Emdirme oranının artmasıyla birlikte kimyasal ajan ile selülozik yapının temas yüzeyi artmakta ve bunun sonucunda daha fazla çinko klorür selülozik yapı içerisine transfer olmaktadır. Tüm sıcaklıklarda emdirme oranının 2:1'den 3:1'e artmasıyla birlikte BET yüzey alanında artış görülürken oranın 3:1'den 4:1'e artması sonucu BET yüzey alanında düşüş görülmüştür. Aynı davranış mikro gözenek hacmi için de gözlemlenmiştir. Mezo gözenek hacminin ise emdirme oranı artışı ile birlikte arttığı görülmüştür (Çizelge

9.3). Buradan emdirme oranındaki artışın mikro gözenek oluşumunu arttırdığı ancak yüksek emdirme oranında mikro gözenek oluşumunun daha az olduğu ve mezo gözenek yapısının daha fazla olduğu ya da oluşan mikro gözeneklerin mezo gözenek yapısına dönüştüğü söylenebilir (İ. Demiral vd., 2016).

9.5 H_3PO_4 ile Elde Edilen Aktif Karbonların Gözenek Özelliklerinin Karakterizasyonu

H_3PO_4 ile elde edilen aktif karbonların gözenek özellikleri Çizelge 9.4'te verilmiştir.

Çizelge 9.4: H_3PO_4 ile elde edilen aktif karbonların gözenek özellikleri

Numune kodu	S_{BET}	V_{mikro}	V_t	D_p	V_{mikro}/V_t
	m^2/g	cm^3/g	cm^3/g	Å	%
A-H-2-400	180,04	0,068	0,176	39,13	38,36
A-H-2-500	727,14	0,274	0,404	22,20	67,81
A-H-2-600	777,37	0,300	0,478	24,57	62,83
A-H-3-400	125,47	0,046	0,148	47,15	30,80
A-H-3-500	720,67	0,254	0,534	29,61	47,61
A-H-3-600	775,18	0,283	0,596	30,74	47,56
A-H-4-400	93,54	0,033	0,117	49,93	28,55
A-H-4-500	709,76	0,279	0,532	29,98	52,35
A-H-4-600	904,40	0,337	0,822	36,37	40,96

9.5.1 Aktivasyon sıcaklığının etkisi

Aktivasyon sıcaklığındaki artış tüm emdirme oranları için elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanlarında bir artışa neden olmuştur. Aktivasyon sıcaklığındaki artış tepkime hızının artmasıyla birlikte daha yüksek dönüşüm sağlamakta ve yüzey alanının gelişmesine katkı sunmaktadır. Aynı artış davranışının mikro, mezo ve toplam gözenek hacimlerinde de geçerli olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada tüm emdirme oranları için aktivasyon sıcaklığının 400 °C'den 600 °C'ye artması ile aktif karbon veriminde bir azalma olduğu görülmüştür. Literatürde de belirtildiği üzere aktivasyon sıcaklığındaki artış ile birlikte meydana gelen ısıl bozunma ve fosfat içeren bileşikler ile uçucu moleküllerin yapıdan ayrılmasının aktif karbon verimini düşürdüğü söylenebilir (Danish vd., 2014; S.-L. Liu vd., 2014; Lim vd., 2015).

H_3PO_4 ile muamele edilmiş numunenin ısıtılması ile birlikte farklı sıcaklıklarda farklı polikondanse yapılar oluşmaktadır. Fosforik asit aktivasyon sıcaklığındaki artış ile birlikte 213 °C'de pirofosforik asit ($H_4P_2O_7$) formuna dönüşürken sıcaklığın 300 °C'ye artmasıyla birlikte metafosforik asit (HPO_3) formunu almıştır. Sıcaklıktaki artış ile birlikte emdirilmiş numunede bulunan H_3PO_4 türevleri bağ yarılma tepkimelerini arttırıcı bir katalizör olarak rol almış, siklizasyon ve kondenzasyon yolu ile çapraz bağlanmayı kolaylaştırıcı bir rol oynamış ve fosfat ve fosfat esterler gibi adsorbanın iç gözenek yapısını koruyan yapıları oluşturmuştur. Ayrıca sıcaklığın artması yapıda bir yumuşama gerçekleştirirken genişlemiş yapı içerisinde fosfat gruplarının kalması yüksek sıcaklıklarda yapının küçülmesini engellemiştir (Zhu vd., 2016; J. Xu vd., 2014; Y. X. Wang vd., 2015). 450 °C üzerindeki sıcaklıklarda ise H_3PO_4 ve $H_2PO_4^{1-}$ veya $H_2P_2O_7^{2-}$ gibi fosfor bileşikleri selüloz fosfor esterlerinden ayrılmış ve $H_2PO_4^{1-}$ veya $H_2P_2O_7^{2-}$ gibi yapıların karbon yapısından uzaklaşması sonucunda yeni kanallar ve gözenekler oluşmuş ve böylece yüksek sıcaklıklarda gözeneklilik artışı sağlanmıştır. H_3PO_4 yüksek sıcaklıklarda (580-585 °C) oksidasyon ajanı olarak davranan P_2O_5 yapısına dönüştüğünden karbon yapısı ile tepkimeye girerek yeni gözeneklerin oluşmasını sağlamakta ve var olan gözenekleri de genişletebilmektedir (Nahil ve Williams, 2012; Yuanyuan Sun vd., 2013; Lim vd., 2015). Yüksek sıcaklıklarda oluşan P_2O_5 ile karbon yapısının kısmi gazlaşması ve $H_2PO_4^{1-}$ veya $H_2P_2O_7^{2-}$ gibi yapıların uzaklaşması sıcaklık artışı ile birlikte BET yüzey alanındaki artışın nedeni olarak gösterilebilir (Nahil ve Williams, 2012; Chu vd., 2014). Ayrıca yüksek sıcaklıklarda daha fazla süre ısıl işleme maruz kalınması ile gözeneklilik sadece dış yüzeyde değil numunenin iç kısımlarında da gelişmektedir (Nowicki vd., 2010). Böylece yüksek sıcaklıklarda gözeneklilik artışına bağlı olarak BET yüzey alanının arttığını söylemek mümkündür. Aktivasyon sonrasında yıkama işlemi ile karbon yapısında kalan grupların ayrılması ile de gözenekli yapılar açığa çıkmakta ve yüksek BET yüzey alanına sahip aktif karbonlar elde edilmektedir (Chu vd., 2014; Y. X. Wang vd., 2015).

Mikro gözenek hacminin toplam gözenek hacmi içerisindeki yüzdesini incelediğimizde bu değerin tüm emdirme oranlarında aktivasyon sıcaklığının 400 °C'den 500 °C'ye artmasıyla birlikte arttığı görülmüş, sıcaklığın 600 °C'ye çıkmasıyla birlikte mikro gözenek hacminin yüzdesinde bir düşüş meydana gelmiştir (Çizelge 9.4). Sıcaklık artışı ile birlikte toplam gözenek hacmindeki artışın nedeni olarak oluşan mikro gözeneklerin mezo gözeneklere dönüşmesi ile gerçekleşen mezo gözenek hacmindeki artış gösterilebilir.

Şekil 9.2'deki gözenek boyut dağılımı grafikleri incelendiğinde sıcaklık artışı ile birlikte gözenek yapısının değiştiği görülmektedir. Fosforik asit aktivasyonu ile 400 °C'de elde edilen aktif karbonlar geniş bir gözenek boyut dağılımı gösterirken 500 °C ve 600 °C'deki aktif karbonlar daha dar bir gözenek boyut dağılımına sahiptir. Ayrıca 600 °C'de

elde edilen aktif karbonun 500 °C'deki aktif karbona göre daha fazla mezo boyut aralığında gözeneğe sahip olduğu söylenebilir. Literatürde de sıcaklık artışının gözenek boyutunun artmasına neden olduğu belirtilmiştir (Sethia ve Sayari, 2015).

Ortalama gözenek boyutunda (D_p) 2:1 emdirme oranı için aktivasyon sıcaklığının 400 °C'den 500 °C'ye artmasıyla birlikte bir düşüş görülürken sıcaklığın 500 °C'den 600 °C'ye artması ile D_p'de az da olsa bir artış görülmüştür. Benzer değişim 3:1 ve 4:1 emdirme oranlarında da görülmüştür. Tüm emdirme oranları için aktivasyon sıcaklığının 400 °C'den 500 °C'ye artmasıyla birlikte D_p'de görülen düşüşün nedeni mikro gözenek hacmindeki artıştır. Sıcaklığın 500 °C'den 600 °C'ye artması ile birlikte mikro gözenek hacminde artış meydana gelmiş olmasına rağmen D_p'de bir artış görülmesinin nedeni ise mezo gözenek hacmindeki artışın mikro gözenek hacmindeki artıştan daha büyük olmasıdır.

9.5.2 Emdirme oranının etkisi

Tüm sıcaklık değerleri için fosforik asit miktarı arttıkça aktif karbon veriminde azalma görülmüştür (Çizelge 9.2). Literatürde verildiği gibi emdirme oranının artmasıyla birlikte ayçiçek çekirdeği ekstraksiyon küspesi ile fosforik asit arasında meydana gelen tepkimeler de artmış ve bunun sonucunda karbon yapıdan daha fazla bileşen ayrılmıştır (Al Bahri vd., 2012; Nahil ve Williams, 2012).

400 °C ve 500 °C aktivasyon sıcaklıklarında emdirme oranındaki artış ile birlikte BET yüzey alanında bir düşüş görülmüştür. 400 °C ve 500 °C'de emdirme oranındaki artış ile birlikte ortalama gözenek boyutunda ise artış meydana gelmiştir (Çizelge 9.4). Fosforik asit miktarı arttıkça yapıda biriken fosforik asit ve polifosfatlar gözenek yapısının değişmesine katkı sunarak ortalama gözenek boyutunun artmasına neden olmuştur (S.-L. Liu vd., 2014; H. Demiral ve Güngör, 2016). Gözenek boyutundaki artışın BET yüzey alanına büyük bir katkı yapmadığı görülmüştür (Danish vd., 2014). 600 °C'de emdirme oranının 2:1'den 3:1'e artmasıyla birlikte BET yüzey alanında küçük bir düşüş görülürken emdirme oranının 4:1'e yükselmesiyle birlikte BET yüzey alanında önemli sayılabilecek bir artış meydana gelmiştir. BET yüzey alanındaki değişimin nedeninin mikro gözenek hacmindeki değişiklikten kaynaklandığı görülmektedir. Ayrıca bu sıcaklıkta emdirme oranındaki artış selülozik numune ile fosforik asit etkileşimini arttırmış bunun sonucunda yapısal zayıflama ve genişleme sonrasında mezo gözenek yapılarının oluşumunu arttırarak BET yüzey alanının artışına katkı sunmuştur (Y. X. Wang vd., 2015).

400 °C'de emdirme oranındaki artış mikro gözenek hacmi, mezo gözenek hacmi, toplam gözenek hacmi ve mikro gözenek yüzdesinde azalmaya neden olmuştur. 500 °C'de ise emdirme oranının 2:1'den 3:1'e artmasıyla birlikte mikro gözenek hacmi azalırken

oranın 4:1'e artması sonucu mikro gözenek hacminde artış gözlemlenmiştir. Mezo gözenek hacmi ise emdirme oranının 2:1'den 3:1'e artmasıyla birlikte artarken 4:1'e artış sonucunda bu değerde azalma görülmüştür. Toplam gözenek hacmi de emdirme oranının 2:1'den 3:1'e artmasıyla birlikte artarken oranın 4:1'e artışı sonucunda toplam gözenek hacmi azalmıştır. 600 °C'de elde edilen aktif karbonların mikro gözenek hacminde emdirme oranının 2:1'den 3:1'e artmasıyla birlikte bir azalma görülmüş, oranın 4:1'e artması sonucunda mikro gözenek hacminde bir artış meydana gelmiştir. Mezo gözenek hacminde ve toplam gözenek hacminde ise emdirme oranındaki artış ile birlikte bir artış görülmüştür. Mikro gözenek yüzdesinde emdirme oranının artması sonucu meydana gelen düşüş, toplam gözenek hacmindeki artışa mezo gözenek hacmindeki artışın neden olduğunu göstermiştir.

9.6 Çinko Klorür ve Fosforik Asit ile Elde Edilen Aktif Karbonların Gözenek Özelliklerinin Kıyaslanması

BET yüzey alanı, mikro gözenek hacmi ve toplam gözenek hacmi gibi gözenek ve yüzey özelliklerinin fosforik asit ve çinko klorür kimyasal ajanları kullanılarak elde edilen aktif karbonlar için farklılık göstermesi her iki kimyasalın gözenek gelişimi ve yapısını farklı yönde etkilediğini göstermektedir (Donald vd., 2011).

Elde edilen tüm aktif karbon örnekleri karşılaştırdığında sadece 2:1 emdirme oranı ve 400 °C aktivasyon sıcaklığında elde edilen aktif karbon için yüzey alanı, mikro gözenek hacmi ve toplam gözenek hacmi değerlerinin fosforik asit ile üretilen aktif karbonda daha yüksek olduğu, diğer tüm koşullarda çinko klorür ile elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacimlerinin fosforik asit ile üretilen aktif karbonlarınkinden daha büyük olduğu görülmüştür. Çinko klorür ile elde edilen aktif karbonların daha fazla mikro gözenek yapısı içerdiği görülürken fosforik asit ile elde edilen aktif karbonların mezo gözenek yapılarının daha fazla olduğu belirlenmiştir. Çinko klorür ile üretilen aktif karbonların BET yüzey alanlarının fosforik asit ile üretilen aktif karbonlardan daha büyük olmasının nedeni olarak gözenek boyutlarının farklı miktarlarda ve türlerde olması gösterilebilir. Ayrıca çinko klorürün aktivasyon mekanizması ile fosforik asidin aktivasyon mekanizmasının birbirinden farklı olması elde edilen aktif karbonların gözenek özelliklerinin de farklı olmasına yol açmıştır. Fosforik asit çinko klorüre göre daha güçlü bir dehidrasyon ajanı olması nedeniyle aktivasyon sırasında bağların ayrılmasında daha etkili bir rol oynayarak mezo gözenek yapısının daha fazla olmasına neden olmuştur. Çinko klorürün aktivasyon sonrasında karbon yapısından fosforik aside benzer yıkama koşullarında daha kolay ayrılması ve fosforik asit aktivasyonu ile karbon gözenekleri arasında küçük moleküllerin yanı sıra büyük moleküllerin de oluşarak yıkama ile yapıdan

tam olarak ayrılamamış olması da yüzey özelliklerinin farklılığını ortaya koymuştur (Lim vd., 2015).

Şekil 9.1 ve Şekil 9.2'deki aktif karbonların gözenek boyut dağılımına ait grafikler incelendiğinde $ZnCl_2$ aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbonların gözenek boyutlarının 2 nm'den küçük olan bölgelerde yoğunlaştığı görülürken mezo gözenek boyut bölgesinde zayıf pikler görülmüştür. Gözenek boyut dağılımları kıyaslandığında H_3PO_4 ile elde edilen aktif karbonların daha çok mezo gözenek boyutuna sahip gözenek bölgesinde yoğunlaştığı görülmüştür (Yong Sun ve Webley, 2010; Donald vd., 2011).

9.7 Karbon Moleküler Elek Üretimi için Aktif Karbon Üretiminin Optimizasyonu

Kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretimi L9 ortogonal dizilişe göre Taguchi deney tasarım yöntemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon üretimini etkileyen iki faktörün (aktivasyon sıcaklığı ve emdirme oranı) üç farklı seviyesi için gerçekleştirilen deneyler sonrasında cevap fonksiyonunun (BET yüzey alanı) optimizasyonu cevap verilerinin analizi ve ANOVA ile gerçekleştirilmiş olup bunun için Minitab 15 programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

9.7.1 Optimum parametrelerin belirlenmesi

Her bir parametrenin deney sonucunu nasıl etkileyeceğini belirlemek deney optimizasyonu açısından önem taşımaktadır. Aktivasyon sıcaklığı ve emdirme oranının fosforik asit ve çinko klorür aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla amaç fonksiyonu olarak "en büyük en iyi" kriteri seçilmiştir. Aktivasyon sıcaklığı ve emdirme oranının seviyeleri literatürde aktif karbon üretiminin incelendiği çalışmalar baz alınarak belirlenmiştir. Çizelge 9.5'te aktivasyon sıcaklığı ve emdirme oranına ait seviyeler verilmiştir.

Çizelge 9.5: Taguchi deney tasarımı faktör ve seviyeleri

Faktör	Aktivasyon Sıcaklığı, °C	Emdirme Oranı
Seviye 1	400	2
Seviye 2	500	3
Seviye 3	600	4

Belirlenen faktör ve seviyelerine uygun ortogonal diziliş Minitab15 programı kullanılarak elde edilmiştir. Çizelge 9.6'da L9 ortogonal dizilişi belirlenen faktör ve seviyelerine ait değerler verilerek gösterilmiştir.

Çizelge 9.6: Aktif karbon üretimi-L9 ortogonal dizilişi

Deney Numarası	Aktivasyon Sıcaklığı, °C	Emdirme Oranı
1	400	2
2	400	3
3	400	4
4	500	2
5	500	3
6	500	4
7	600	2
8	600	3
9	600	4

Aktif karbon üretimi için kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak L9 ortogonal dizilişe uygun bir şekilde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiş ve elde edilen deneysel sonuçlar Minitab15 programı kullanılarak analiz edimiştir. Yapılan bu analiz sonucunda cevap verileri ve ANOVA çizelgeleri elde edilmiştir. SN oranı sonuçlarının yer aldığı cevap verileri analizine ait veriler Çizelge 9.7'de gösterilmektedir.

Aktivasyon sıcaklığının sıra numarası her iki kimyasal ile elde edilen aktif karbonlar için 1 iken emdirme oranına ait sıra numarası 2'dir. Elde edilen cevap analizi sonuçlarına göre aktivasyon sıcaklığının aktif karbonların BET yüzey alanları üzerindeki etkisi emdirme oranının etkisinden daha fazladır. Aktivasyon sıcaklığının ve emdirme oranının BET yüzey alanını optimize edebileceği faktör seviyelerine ait SN değerleri Çizelge 9.7'de italik olarak yazılmıştır. SN değerlerine göre $ZnCl_2$ kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon için optimum faktör seviyeleri en yüksek SN değerine (62,88) sahip aktivasyon sıcaklığının üçüncü seviyesi (600 °C) ile en yüksek SN oranına (60,95) sahip emdirme oranının ikinci seviyesi (3:1) olarak belirlenmiştir. Faktör seviyeleri H_3PO_4 kullanılarak elde edilen aktif karbonlar için ise aktivasyon sıcaklığının üçüncü seviyesi (600 °C) ile emdirme oranının birinci seviyesi (2:1) olarak belirlenmiştir. H_3PO_4 ile aktif karbon üretiminde 600 °C aktivasyon sıcaklığı en yüksek SN oranına 58,24 ile ulaşırken emdirme oranı için en yüksek SN oranına 53,38 değeri ile ulaşılmıştır.

Çizelge 9.7: Sinyal gürültü oranı için cevap analizi (en büyük en iyi)

$ZnCl_2$	SN oranı	
Seviye	Aktivasyon sıcaklığı	Emdirme oranı
1	46,59	50,41
2	61,55	*60,95*
3	*62,88*	59,67
Delta	16,29	10,54
Sıra	1	2
H_3PO_4	Aktivasyon sıcaklığı	Emdirme oranı
1	42,17	*53,38*
2	57,14	52,30
3	*58,24*	51,86
Delta	16,08	1,53
Sıra	1	2

$ZnCl_2$ ve H_3PO_4 aktivasyonu ile aktif karbon üretimine ait ANOVA sonuçları Çizelge 9.8'de verilmiştir. $ZnCl_2$ aktivasyonu ile aktif karbon üretimine ait veriler incelendiğinde aktivasyon sıcaklığının ve emdirme oranının aktif karbonların BET yüzey alanları üzerinde analiz için belirlenen güven aralığı içerisinde önemli olduğu sonucuna varılmaktadır. Aktivasyon sıcaklığına ait P değerinin emdirme oranının P değerinden daha küçük değerde olması aktivasyon sıcaklığının BET yüzey alanı dikkate alındığında daha fazla öneme sahip olduğunu göstermektedir. Bu sonuç aktivasyon sıcaklığının F değerinin emdirme oranınınkinden daha yüksek olması ile de desteklenmektedir. Aktivasyon sıcaklığının daha yüksek F değerine sahip olması bu faktörün BET yüzey alanını daha fazla etkilediğini gösterirken emdirme oranının daha düşük F değeri bu faktörün etki derecesinin de daha düşük olduğunu göstermektedir (Qasim vd., 2015; Pontes vd., 2016).

H_3PO_4 aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı üzerinde aktivasyon sıcaklığının etkisi % 95 güven aralığı içerisinde incelendiğinde bu faktörün oldukça önemli olduğu sonucuna varılmaktadır. Emdirme oranının P değerinin (0,829) yüksek bir değerde olması bu faktörün istatistiksel olarak BET yüzey alanını etkileyen önemli bir faktör olmadığını göstermektedir. ANOVA sonrasında aktivasyon sıcaklığının ve emdirme oranının F değerleri sırasıyla 121,24 ve 0,2 olarak elde edilmiştir. Aktivasyon sıcaklığının daha yüksek F değerine sahip olması BET yüzey alanı üzerinde emdirme oranına göre daha fazla etkisinin olduğunu göstermektedir. Emdirme oranının çok düşük bir F değerine sahip olması BET yüzey alanı üzerindeki katkısının istatistiksel olarak çok az olduğunu göstermektedir.

Çizelge 9.8: $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların ANOVA sonuçları

Kaynak	df	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
$ZnCl_2$						
Aktivasyon sıcaklığı	2	1675107	1675107	837553	58,20	0,001
Emdirme oranı	2	280192	280192	140096	9,73	0,029
Hata	4	57564	57564	14391		
Toplam	8	2012863				
H_3PO_4						
Aktivasyon sıcaklığı	2	824108	824108	412054	121,24	0,000
Emdirme oranı	2	1333	1333	666	0,20	0,829
Hata	4	13594	13594	3399		
Toplam	8	839035				

Aktif karbon üretimine ait cevap analizi ve ANOVA verilerine göre karbon moleküler elek üretiminde kullanılabilecek aktif karbonların elde edilebileceği optimum koşullar $ZnCl_2$ ile 600 °C aktivasyon sıcaklığı ve 3:1 emdirme oranı, H_3PO_4 aktivasyonu ile 600 °C aktivasyon sıcaklığı ve 2:1 emdirme oranı olarak belirlenmiştir.

9.8 Ham Maddenin ve Aktif Karbonların Elementel Analizi

Aktif karbonların karbon, hidrojen, azot ve oksijen bileşimleri Çizelge 9.9'da verilmiştir. Elementel analiz sonuçları incelendiğinde kimyasal aktivasyon koşullarının aktif karbonların elementel bileşimini etkilediği görülmektedir. A-Z-2-600 haricindeki tüm aktif karbonların AÇEK'e (Çizelge 9.1) göre daha yüksek karbon, daha düşük hidrojen ve azot yüzdesine sahip olmaları H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ kimyasal ajanlarının etkisinden kaynaklanmaktadır. Bu kimyasal ajanlar AÇEK'in yapısından hidrojen ve azotu karbona göre daha fazla açığa çıkarmaktadır (Angin, 2014; Qin vd., 2014). $ZnCl_2$ aktivasyonu ile 3:1 emdirme oranında hazırlanan aktif karbonlar incelendiğinde sıcaklığın 400 °C'den 500 °C'ye artmasıyla birlikte karbon bileşimi kütlece % 61,92'den % 67,61'e artarken sıcaklığın 600 °C'ye artmasıyla birlikte karbon içeriği az bir düşüş ile % 66,04 olarak belirlenmiştir. H_3PO_4 aktivasyonu ile 2:1 emdirme oranı ile 400 °C'de elde edilen aktif karbonun karbon içeriği % 51,74 iken aktivasyon sıcaklığının 500 °C'ye artmasıyla birlikte % 54,02'ye artmıştır. 600 °C'de elde edilen aktif karbonun karbon içeriği ise % 49,58'e düşmüştür.

Karbon içeriğindeki bu değişimler aktivasyon sıcaklığındaki değişim ile birlikte kimyasal ajan ile AÇEK arasında gerçekleşen tepkimelerin de değişiklik gösterdiğinin kanıtıdır.

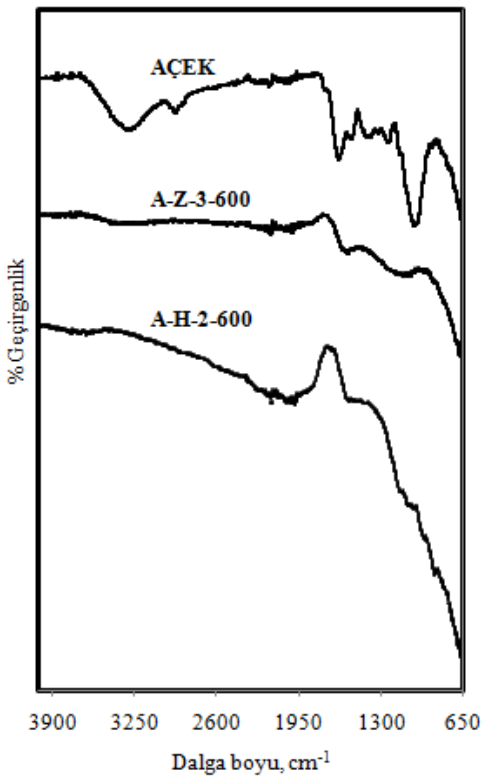
Çizelge 9.9: Aktif karbonların elementel bileşimleri

Numune kodu	Elementel bileşim, kütlece %			
	C	H	N	O
A-Z-2-600	69,81	3,72	5,06	21,41
A-Z-3-400	61,92	4,17	3,75	30,16
A-Z-3-500	67,61	3,67	4,16	24,55
A-Z-3-600	66,04	3,30	4,22	26,44
A-Z-4-600	76,39	2,73	3,23	17,66
A-H-2-400	51,74	3,90	2,80	41,56
A-H-2-500	54,02	3,83	2,16	39,98
A-H-2-600	49,58	3,11	1,98	45,33
A-H-3-600	43,98	3,34	1,60	51,08
A-H-4-600	51,76	3,40	1,90	42,94

Her iki çeşit aktif karbon için de 600 °C'de emdirme oranının 2:1'den 3:1'e artması ile birlikte aktif karbonların karbon içeriğinde bir düşüş görülmüştür. Bu düşüşün nedeni olarak emdirme oranındaki artışla birlikte AÇEK ile kimyasal ajan arasında gerçekleşen tepkimelerin karbonlu bileşenleri yapıdan ayırdığı gösterilebilir. Emdirme oranının 3:1'den 4:1'e artmasıyla birlikte $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 ile elde edilen aktif karbonların karbon içeriği sırasıyla % 66,04'ten % 76,39'a ve % 43,98'den % 51,76'ya artmıştır. Emdirme oranındaki bu değişim ile karbon içeriğindeki artışın nedeni karbon içeren bileşenlerden daha çok hidrojen, oksijen ve azot içeren bileşenlerin oluşumunu artıran tepkimelerin ilerlemesi ve bu bileşenlerin yapıdan ayrılması olabilir (Angin, 2014; Qin vd., 2014). Bunun yanında AÇEK ham maddesinin yüksek azot içeriğinden dolayı yüksek azot içeriğine sahip aktif karbonlar elde edilmiştir. Aktif karbonların literatürdeki diğer AC'lere göre sahip olduğu yüksek azot içeriği bu aktif karbonların asidik gazların adsorpsiyonunda kullanılabileceğine işaret etmektedir (Macías-García vd., 2017).

9.9 Ham maddenin ve Aktif Karbonların Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopi Analizi

Şekil 9.3'te AÇEK ve optimum koşullarda elde edilen A-H-2-600 ve A-Z-3-600 numunelerine ait FTIR spektrumları görülmektedir. AÇEK numunesine ait spektrumda 3000 ve 3700 cm^{-1}'de görülen bant O-H gerilim titreşimlerini göstermektedir. 2920 cm^{-1}'de görülen bant alifatik C-H gerilim titreşimlerini göstermektedir. 1650-1610 cm^{-1} arasında görülen pikler C = C gerilim titreşimlerine ait iken 1378-1450 cm^{-1}'de görülen pikler C-O gerilim titreşimlerine aittir. 1035 cm^{-1}'de görülen pik karboksilik asit, alkol, fenol ve esterlerde görülen C-O fonksiyonel grubuna aittir.



Şekil 9.3: AÇEK, A-Z-3-600 ve A-H-2-600'ün FTIR spektrumları

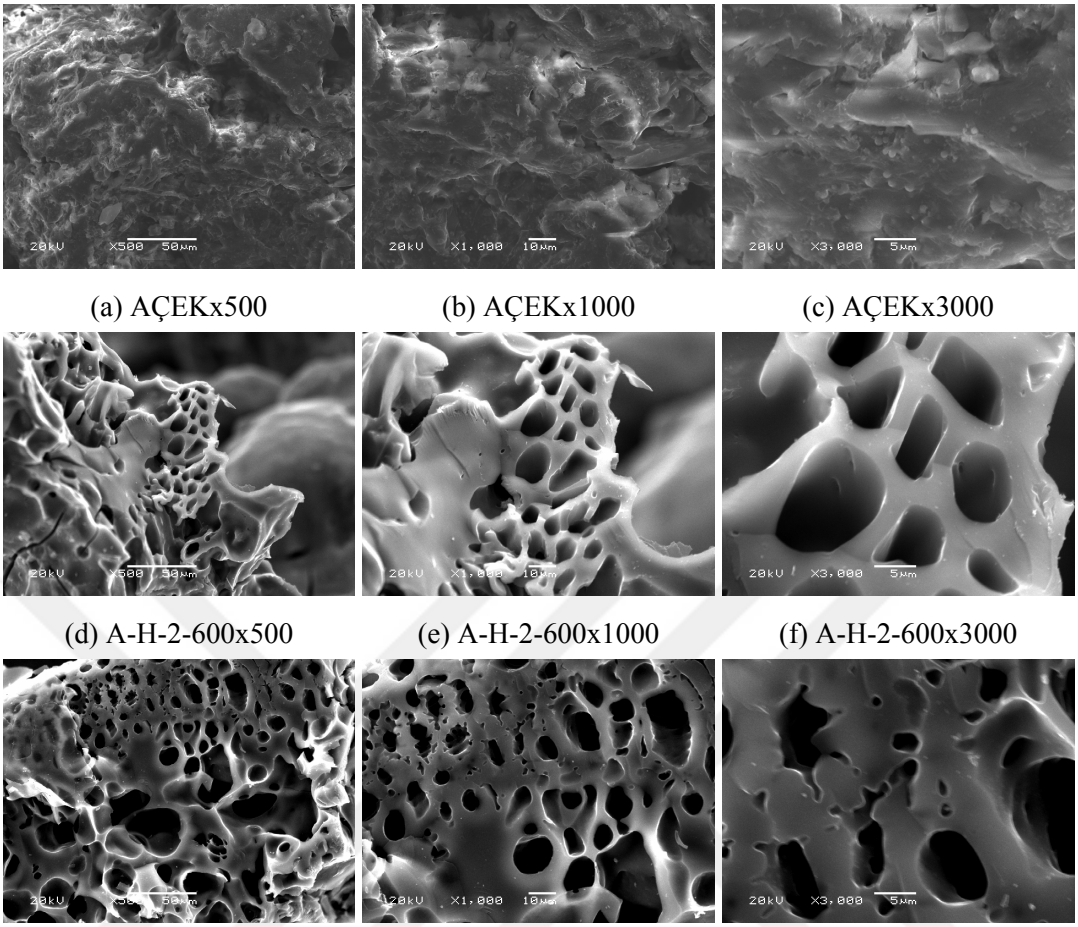
A-H-2-600 ve A-Z-3-600'e ait spektrumlar incelendiğinde aktivasyon sonrasında 2970 cm^{-1}'de ve 3700-3000 cm^{-1}'de görülen bazı fonksiyonel grupların aktif karbonların yapılarında bulunmadığı görülmektedir (Barroso-Bogeat vd., 2014). Bu durum kimyasal aktivasyon sonrasında H içeren bileşenlerin yapıdan ayrıldığını göstermektedir (Q.-S. Liu vd., 2010; Olorundare vd., 2012; Mahamad vd., 2015). A-H-2-600 numunesine ait spektrumda 2090 cm^{-1}'de görülen bant alkin gerilim titreşimini gösterirken 1636 cm^{-1} ve 1209 cm^{-1}'de görülen omuzlar sırasıyla C = C titreşimi ve C-OH titreşimlerine aittir

(Barroso-Bogeat vd., 2014; Pezoti vd., 2016). Şekil 9.3'te 1636 cm^{-1}'de görülen omzun şiddetinin A-Z-3-600 numunesinde daha az olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca FTIR spektrumları incelendiğinde A-Z-3-600 numunesinin A-H-2-600 numunesine göre daha az fonksiyonel grup içerdiğini söylemek de mümkündür. İki aktif karbona ait spektrumların birbirinden farklı olması H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ kimyasal ajanlarının farklı aktivasyon mekanizmalarına sahip olduğunu göstermektedir.

9.10 Ham maddenin ve Aktif Karbonların Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) Analizi

AÇEK, A-Z-3-600 ve A-H-2-600 numunelerinin SEM görüntüleri Şekil 9.4'te verilmiştir. SEM resimlerinden ayçiçeği çekirdeği ekstraksiyon küspesinin düz bir yüzeye sahip olduğunu ve gözenek içermediğini söyleyebiliriz. Aktif karbonların SEM görüntüleri incelendiğinde ise ayçiçek çekirdeği ekstraksiyon küspesine göre çok daha gözenekli bir yapının oluştuğu görülmektedir. SEM resimlerinden aktivasyonun ayçiçek çekirdeği ekstraksyion küspesinin yapısında meydana getirmiş olduğu değişimi açıkça görmek mümkündür. Emdirilmiş numunedeki kimyasal ajan etkisiyle çeşitli aktivasyon sıcaklıklarında yapıda meydana gelen değişim ve tepkimeler sonrasında açığa çıkan bileşenler gözenekli yapıların oluşmasını sağlamıştır. Ayrıca aktivasyon sırasında oluşan ve kimyasal ajan tarafından kapatılmış gözenekler H_2O veya H_2O ve HCl ile yıkama sonrasında kimyasallardan temizlenerek açığa çıkmış ve gözenekli bir yapı elde edilmiştir (J. Xu vd., 2014; H. Demiral ve Güngör, 2016; Dizbay-Onat vd., 2017).

SEM resimlerinde görüldüğü üzere kimyasal aktivasyon ile karbon yapılarda gözenek oluşumunun geliştirilmesi mümkündür (Loredo-Cancino vd., 2013). A-H-2-600 numunesinin SEM görüntüsü incelendiğinde aktivasyon sonrasında yüzeyde gözeneklerin yanı sıra yarıkların da oluştuğu görülmektedir. $ZnCl_2$ aktivasyonu ile elde edilen A-Z-3-600 numunesinin fosforik asit ile elde edilen A-H-2-600 numunesine göre daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Her iki kimyasal ile elde edilen aktif karbonların azot adsorpsiyon analizleri sonucunda elde edilen veriler SEM görüntüleri tarafından da desteklenmektedir. Ayrıca SEM görüntülerinden kontrollü bir aktivasyon ile yüksek BET yüzey alanına sahip ve gözenekli yapılardan oluşan aktif karbonlar elde etmenin mümkün olabileceği görülmüştür (G. Singh vd., 2017).



(a) AÇEKx500 (b) AÇEKx1000 (c) AÇEKx3000

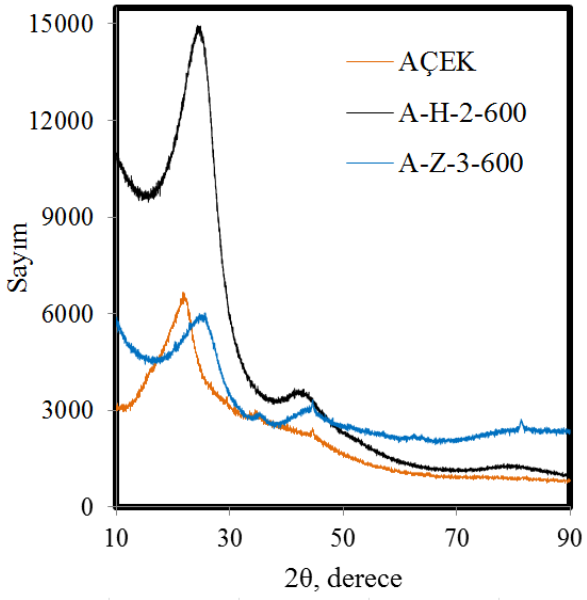
(d) A-H-2-600x500 (e) A-H-2-600x1000 (f) A-H-2-600x3000

(g) A-Z-3-600x500 (h) A-Z-3-600x1000 (i) A-Z-3-600x3000

Şekil 9.4: AÇEK, A-Z-3-600 ve A-H-2-600'ün SEM görüntüleri

9.11 Ham maddenin ve Aktif Karbonların X-Işını Kırınım (XRD) Analizi

Ham maddenin, A-H-2-600 ve A-Z-3-600 numunelerinin XRD kırınım desenleri Şekil 9.5'te görülmektedir. Buna göre Şekil 9.5 numunelerin kristal yapılarının kimyasal aktivasyon boyunca meydana gelen tepkimeler sonucunda değiştiğini göstermektedir (Qin vd., 2014). AÇEK'e ait XRD sonucunda 2θ = 22,5 ° civarında görülen pik 002 selüloz kristal düzleminin kırınımını göstermektedir. A-H-2-600 ve A-Z-3-600 numunelerinde ise iki adet asimetrik yayvan pik görülmektedir. Bunlardan 2θ = 26 °'de görülen (grafit düzlemlerin (002) yansıması) düşük yoğunluktaki yayvan pik aktif karbonların kısmen grafitik kristal yapıda olduğunu göstermektedir (Giasafaki, Charalambopoulou, Tampaxis, Dimos, vd., 2016). Bu birinci pik karbon ağında bulunan lignoselülozik yapının zarar gördüğünü belirtmekte ve düzensiz grafit (002) düzlemine ait yansıma mikro gözenek varlığına işaret etmektedir (Zubrik vd., 2017).



Şekil 9.5: AÇEK, A-Z-3-600 ve A-H-2-600'ün XRD spektrumları

AÇEK ve A-H-2-600 için 2θ = 43 ° civarındaki yayvan ve zayıf pik de belli bir derecedeki grafitleşmeyi gösteren grafit türü kafeslerin (100) ve (101) düzlemlerinin yansımalarına aittir. A-Z-3-600 için 2θ = 43 ° civarındaki zayıf pik ise karbon yapının iyi bir iletken olduğunu göstermektedir (K. Yang vd., 2015; J. Chen vd., 2016). Bu iki pikin yoğunluklarının fosforik asit ile elde edilen aktif karbonda artmış olması fosforik asit ile çinko klorürün farklı aktivasyon mekanizmalarına sahip olduğunu göstermekte ve fosforik asidin grafitleşmeyi arttırıcı etkiye sahip olduğunu belirtmektedir. Ayrıca Şekil 9.5'te örneklere ait XRD kırınım desenlerinde keskin piklerin olmaması karbon yapılarında safsızlıkların ve kimyasal ajanların olmadığının bir göstergesidir (Roy vd., 2017; G. Singh vd., 2017).

9.12 Karbon Moleküler Eleklerin Karakterizasyonu

Optimum koşullarda elde edilen aktif karbonlardan (A-Z-3-600 ve A-H-2-600) CVD yöntemi ile CMS üretimi için ilgili literatür verileri incelenerek birikme sıcaklığı (800, 850 ve 900 °C), metan akış hızı (100, 200 ve 300 ml/dk) ve birikme süresine (15, 30 ve 45 dk) ait seviyeler belirlenmiş ve Minitab15 programı ile Çizelge 9.10'da verilen L9 ortogonal diziliş elde edilmiştir. Ortogonal dizilişe göre gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen CMS'lerin N_2 ve CO_2 adsorpsiyon izotermleri oluşturulmuştur. Optimum koşullarda elde edilen CMS'ler için elementel, FTIR ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon izoterm verileri ve analiz sonuçları ışığında CMS'lerin moleküler elek özellikleri belirlenmiş olup CO_2 gazı için adsorpsiyon potansiyeli ortaya konmuştur.

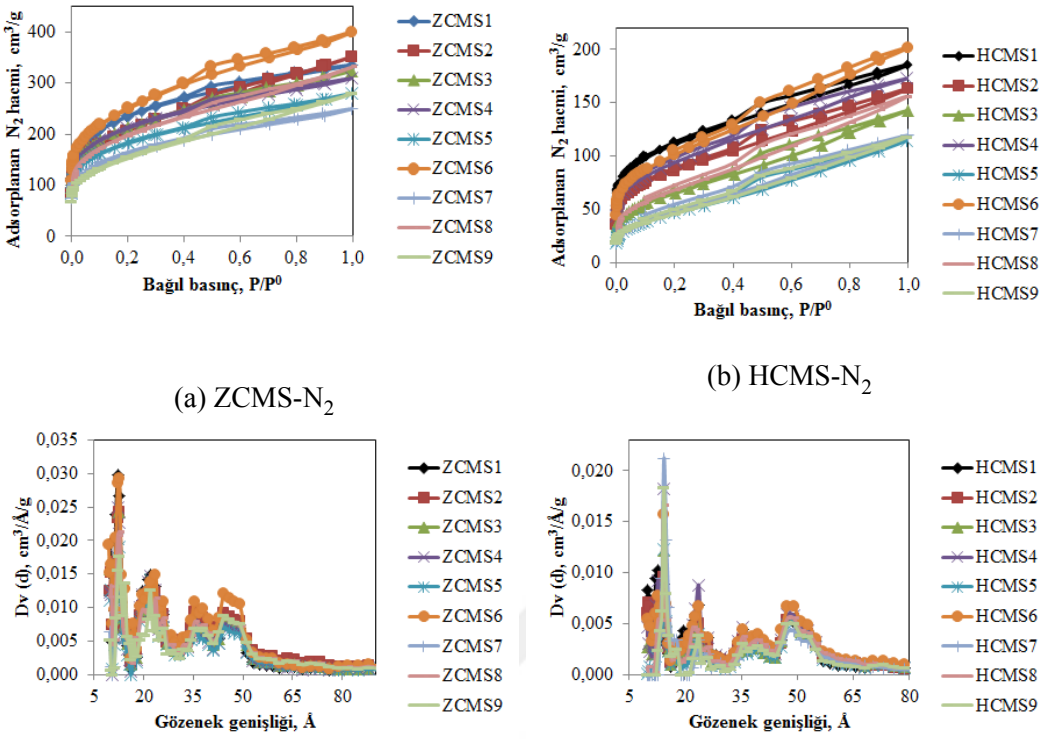
Çizelge 9.10: CMS üretimi-L9 ortogonal dizilişi

Deney numarası	Birikme sıcaklığı, °C	Metan akış hızı, ml/dk	Birikme süresi, dk
1	800	100	15
2	800	200	30
3	800	300	45
4	850	100	30
5	850	200	45
6	850	300	15
7	900	100	45
8	900	200	15
9	900	300	30

9.12.1 CMS'ler için N_2 ve CO_2 adsorpsiyon izotermleri

Gözenekli karbonların yüzey özelliklerinin belirlenmesinde N_2 ve CO_2 adsorpsiyonu yararlanılan yöntemlerdendir. CMS'lerin BET yüzey alanı, mikro gözenek ve toplam gözenek hacmi ile ortalama gözenek çapı gibi özellikleri N_2 adsorpsiyon verileri kullanılarak belirlenmiş olup dar mikro gözenek hacmi (<0,7 nm) CO_2 adsorpsiyon izotermlerinden elde edilmiştir. CMS'lere ait N_2 ve CO_2 adsorpsiyon izotermleri ile bu izotermlere ait gözenek boyut dağılımları Şekil 9.6 ve Şekil 9.7'de verilmiştir.

Adsorpsiyon izotermlerinin IUPAC sınıflandırmasına göre Tip I sınıfında olduğu belirlenmiştir. Bağıl basınç artışı ile N_2 ve CO_2 gazlarının adsorpsiyonunda meydana gelen artış adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiğini, CO_2 izotermlerinde bağıl basınç artışı ile adsorplanan CO_2 miktarında gerçekleşen artış ise CMS'lerin mikro gözenekli bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymuştur (Cho, D. Lee, vd., 2015; Cho, Yu, vd., 2012; Majchrzak ve Nowak, 2017; Arami-Niya, Wan Daud, vd., 2012).



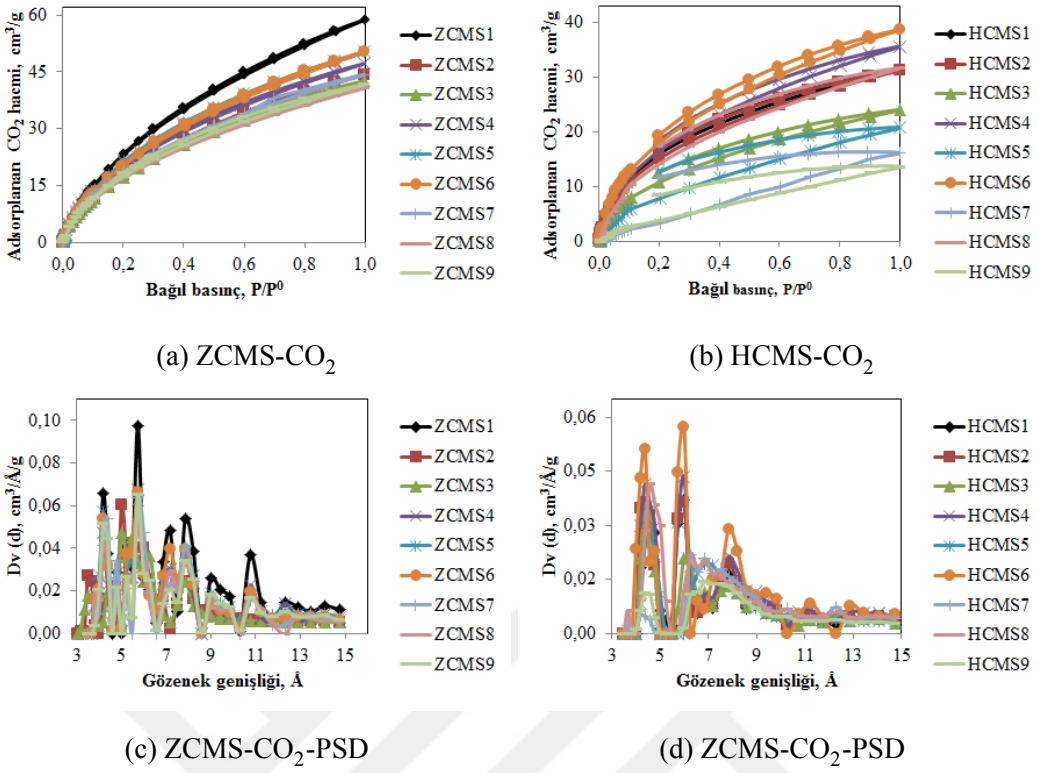
(a) ZCMS-N_2

(b) HCMS-N_2

(c) ZCMS-N_2-PSD

(d) ZCMS-N_2-PSD

Şekil 9.6: CMS'lerin N_2 adsorpsiyonu ile elde edilen gözenek özellikleri



(a) ZCMS-CO_2 (b) HCMS-CO_2

(c) ZCMS-CO_2-PSD (d) ZCMS-CO_2-PSD

Şekil 9.7: CMS'lerin CO_2 adsorpsiyonu ile elde edilen gözenek özellikleri

9.12.2 A-Z-3-600 ile elde edilen ZCMS'lerin yüzey özellikleri

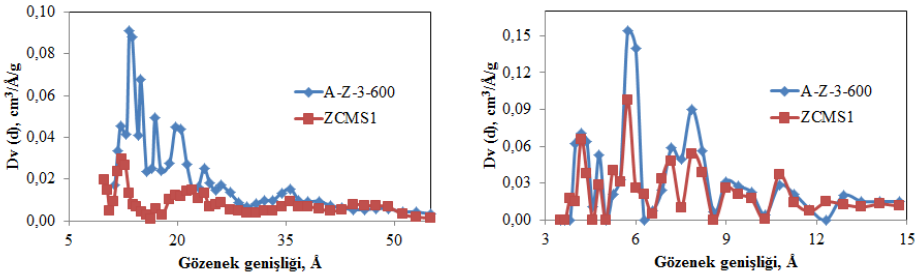
A-Z-3-600 ve A-Z-3-600'den elde edilen CMS'lerin (ZCMS) yüzey özellikleri Çizelge 9.11'de verilmiştir. ZCMS kısaltması CMS'nin A-Z-3-600'den elde edildiğini gösterirken kısaltmanın sonunda bulunan rakamlar Çizelge 9.10'da bulunan deney numaraları olup karbon moleküler eleğin üretildiği deney koşullarını işaret etmektedir. ZCMS'lerin BET yüzey alanı elde edildiği aktif karbonun yüzey alanından daha düşüktür. En yüksek BET yüzey alanı ZCMS6 için elde edilirken en düşük yüzey alanı ZCMS9 için elde edilmiştir. Literatürde CVD yöntemi ile elde edilen CMS'lerin BET yüzey alanlarının elde edildikleri aktif karbondan genellikle daha düşük yüzey alanlarına sahip oldukları verilmiştir (Banisheykholeslami vd., 2015). A-Z-3-600'ün mikro gözenek hacminin ($V_{mikro\text{-}N_2}$) ve dar mikro gözenek hacminin ($V_{mikro\text{-}CO_2}$) ise tüm ZCMS'lerinkinden daha yüksek olduğu Çizelge 9.11'de görülmektedir.

En yüksek mikro gözenek hacmine ($V_{mikro\text{-}N_2}$) ZCMS6 sahipken en düşük mikro gözenek hacmi ZCMS9 ile elde edilmiştir. En yüksek dar mikro gözenek hacmine ($V_{mikro\text{-}CO_2}$) ZCMS1 için 0,2484 cm^3/g değeri ile ulaşılmış olup en düşük dar mikro gözenek hacmi ise 0,1621 cm^3/g ile ZCMS8'e aittir. Toplam gözenek hacmini göz önüne aldığımızda A-Z-3-600'ün toplam gözenek hacminin ZCMS'lerinkinden daha büyük

Çizelge 9.11: ZCMS'lerin yüzey özellikleri

Numune kodu	S_{BET}	$V_{mikro-CO_2}$	$V_{mikro-N_2}$	V_t	D_p	$V_{mikro-CO_2}$-$V_{mikro-N_2}$
	m^2/g	cm^3/g	cm^3/g	cm^3/g	Å	cm^3/g
A-Z-3-600	1534,93	0,3888	0,5450	0,9401	24,50	-0,1562
ZCMS1	853,66	0,2484	0,3042	0,5204	24,38	-0,0558
ZCMS2	741,06	0,1940	0,2855	0,546	29,47	-0,0915
ZCMS3	766,97	0,1967	0,2879	0,5028	26,22	-0,0912
ZCMS4	770,48	0,1864	0,2860	0,4802	24,93	-0,0996
ZCMS5	662,04	0,2041	0,2467	0,4341	26,23	-0,0426
ZCMS6	897,17	0,2089	0,3265	0,6202	27,65	-0,1176
ZCMS7	580,98	0,1851	0,2101	0,3874	26,67	-0,0250
ZCMS8	712,07	0,1621	0,2759	0,5141	28,88	-0,1138
ZCMS9	548,06	0,1752	0,1961	0,4331	31,61	-0,0209

olduğu görülmektedir. ZCMS6 0,6202 cm^3/g ile en yüksek toplam gözenek hacmine sahipken en düşük toplam gözenek hacmi 0,3874 cm^3/g ile ZCMS7'ye aittir. Adsorpsiyon izotermlerinden A-Z-3-600'ün ortalama gözenek boyutunun ZCMS1 haricindeki CMS'lerden daha küçük olduğu hesaplanmıştır. A-Z-3-600 ve ZCMS1'e ait N_2 ve CO_2 adsorpsiyon izoterm verilerinden elde edilen gözenek boyut dağılımları Şekil 9.8'de verilmiştir.



(a) N_2-PSD (b) CO_2-PSD

Şekil 9.8: A-Z-3-600 ve ZCMS1'in gözenek boyut dağılımı

Dar mikro gözenek hacmi ile mikro gözenek hacmi arasındaki fark gözenekli karbonların homojen ve dar bir mikro gözenek yapısına sahip olup olmadığının bir göstergesidir. Dar mikro gözenek hacmi ile mikro gözenek hacmi arasındaki fark pozitif ise homojen ve dar bir mikro gözeneklilik söz konusuyken bu fark negatif ise heterojen ve

geniş mikro gözeneklerden oluşan bir yapıya işaret edilmektedir (J. Chen vd., 2016; Rodríguez ve García, 2017; D. P. Vargas vd., 2013; Juan Alcañiz-Monge vd., 2011; Sreńscek-Nazzal vd., 2013). Dar mikro gözenek hacmi ile mikro gözenek hacmi arasındaki en düşük fark ZCMS9 için elde edilirken en büyük fark ZCMS6'ya aittir. Buradan da ZCMS9'un diğer ZCMS'lere göre daha dar ve homojen bir mikro gözenek boyut dağılımına sahip olduğunu ve ZCMS6'nın ise daha geniş bir mikro gözenek boyut dağılımı gösterdiğini söylebiliriz.

9.12.3 A-H-2-600 ile elde edilen HCMS'lerin yüzey özellikleri

A-H-2-600 ve bundan elde edilen HCMS'lerin yüzey özellikleri Çizelge 9.12'de verilmiştir. HCMS kısaltması CMS'nin A-H-2-600'den elde edildiğini gösterirken kısaltmanın sonunda bulunan rakamlar Çizelge 9.10'da bulunan deney numaraları olup karbon moleküler eleğin üretildiği deney koşullarını işaret etmektedir. Burada da HCMS'lerin BET yüzey alanının elde edildiği aktif karbonun yüzey alanından daha düşük olduğu görülmektedir. En yüksek BET yüzey alanı HCMS1 için 405,15 cm^2/g olarak elde edilirken en düşük yüzey alanı HCMS9 için 165,02 cm^2/g'dır. Yukarıda belirtildiği gibi aktif karbonun yüzey alanının CMS'ninkinden daha büyük olması literatürde sıkça görülen bir durumdur (Banisheykholeslami vd., 2015).

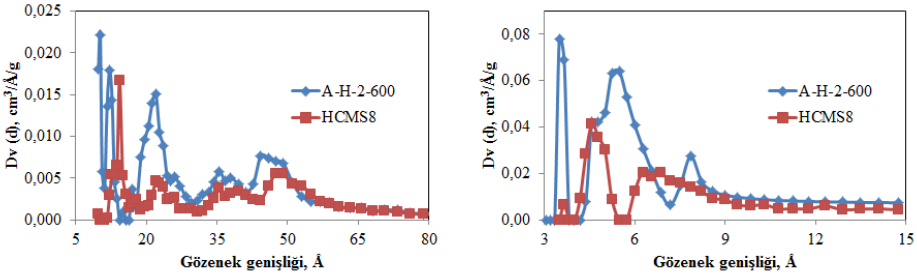
Çizelge 9.12: HCMS'lerin yüzey özellikleri

Numune kodu	S_{BET}	$V_{mikro\text{-}CO_2}$	$V_{mikro\text{-}N_2}$	V_t	D_p	$V_{mikro\text{-}CO_2}$-$V_{mikro\text{-}N_2}$
	m^2/g	cm^3/g	cm^3/g	cm^3/g	Å	cm^3/g
A-H-2-600	777,37	0,2385	0,3000	0,4775	24,57	-0,0615
HCMS1	405,15	0,1065	0,1489	0,2877	28,41	-0,0424
HCMS2	313,65	0,1113	0,1209	0,2531	32,66	-0,0096
HCMS3	235,42	0,1034	0,0862	0,2214	37,61	0,0172
HCMS4	341,08	0,1404	0,1173	0,2680	31,43	0,0231
HCMS5	165,79	0,0999	0,0575	0,1779	42,92	0,0425
HCMS6	366,83	0,1544	0,1345	0,3127	34,10	0,0199
HCMS7	170,52	0,1160	0,0559	0,1851	43,43	0,0602
HCMS8	247,02	0,1784	0,0830	0,2419	39,18	0,0954
HCMS9	165,02	0,0844	0,0562	0,1829	44,33	0,0282

Aktif karbon ile HCMS'lerin mikro gözenek hacimleri ($V_{mikro\text{-}N_2}$) karşılaştırıldığında A-H-2-600'ün mikro gözenek hacminin HCMS'lerinkinden daha büyük olduğu görülmüştür. En yüksek mikro gözenek hacmine HCMS1 için 0,1489 cm^3/g değeri ile

ulaşılırken en düşük mikro gözenek hacmi 0,0559 cm^3/g değeri ile ZCMS7'ye aittir. En düşük dar mikro gözenek hacmi ($V_{mikro\text{-}CO_2}$) 0,0844 cm^3/g ile HCMS9 için elde edilmiş olup en yüksek dar mikro gözenek hacmi 0,1784 cm^3/g ile ZCMS8'e aittir. A-H-2-600'e ait toplam gözenek hacminin tüm HCMS'lerin toplam gözenek hacminden daha büyük, ortalama gözenek çapının ise daha küçük olduğu belirlenmiştir. En yüksek toplam gözenek hacmine 0,3127 cm^3/g ile HCMS6'yla ulaşılırken en düşük toplam gözenek hacmine sahip HCMS 0,1779 cm^3/g değeri ile HCMS5'tir. CVD yönteminin aktif karbonun üretildiği sıcaklıklardan daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmiş olması var olan gözeneklerin bozulmasına veya birleşmesine neden olmuştur. Bununla birlikte HCMS'lerin toplam gözenek ve mikro gözenek hacmi ile BET yüzey alanı ve dar mikro gözenek hacmi A-H-2-600'e gore daha düşük değerlere sahiptir. CVD yönteminin yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesinin yanında karbon kaynağı olarak kullanılan metan gazının aktif karbonun var olan gözeneklerinde birikmesi ile gözeneklerin kapanması da bu durumun nedenlerindendir (Junqiang Liu, Han, vd., 2015).

Gözenekli karbonlar için N_2 adsorpsiyonu ile elde edilen mikro gözenek hacmi ($V_{mikro\text{-}N_2}$) ile CO_2 adsorpsiyonu ile elde edilen dar mikro gözenek hacmi, ($V_{mikro\text{-}CO_2}$) değerleri birbirine yakınsa dar ve homojen bir mikro gözeneklilik söz konusuyken bu değerler arasındaki farklılık geniş ve heterojen bir mikro gözenek dağılımına işaret etmektedir (Wahby, Silvestre-Albero, vd., 2012; Wahby, Ramos-Fernandez, vd., 2010; Rodríguez-Blanco vd., 2010; Lillo-Ródenas vd., 2010). Dar mikro gözenek hacminin mikro gözenek hacminden daha büyük olması elde edilen gözenekli karbonun CMS özelliğine sahip olduğunun bir göstergesidir (Lozano-Castello vd., 2005). A-H-2-600 için dar mikro gözenek hacmi ile mikro gözenek hacmi arasındaki fark -0,0615 olup HCMS1 ve HCMS2 için de bu değer negatiftir. Diğer HCMS'ler için bu fark pozitif değerde olup en yüksek pozitif farka HCMS8 ile ulaşılmıştır. Bu da HCMS8'in diğer HCMS'lere göre daha dar ve homojen bir mikro gözenek boyut dağılımına sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca toplam gözenek hacmi ile dar mikro gözenek hacmi arasındaki en düşük fark da HCMS8'e aittir. Bu durum HCMS8'in gözenek yapısının büyük bir kısmının dar mikro gözeneklerden oluştuğunu göstermektedir. A-H-2-600 ve HCMS8'in N_2 ve CO_2 adsorpsiyon izoterm verilerinden elde edilen gözenek boyut dağılımı Şekil 9.9'da verilmiş olup burada HCMS8'in dar mikro gözenek boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir.



(a) N_2-Gözenek boyut dağılımı (b) CO_2-Gözenek boyut dağılımı

Şekil 9.9: A-H-2-600 ve HCMS8'in gözenek boyut dağılımı

9.13 CMS Üretiminin Optimizasyonu

Karbon moleküler eleklerin mikro gözenek yapıları ham maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile elde edildiği kimyasal buhar biriktirme yöntemi parametrelerine bağlı olup optimum koşulların belirlenmesi büyük önem taşımaktadır (Junqiang Liu, Han, vd., 2015). Belirlenen optimum koşullarda çinko klorür ve fosforik asit ile elde edilen aktif karbonlardan (A-Z-3-600 ve A-H-2-600) CVD yöntemi ile CMS üretiminin optimizasyonu Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. CMS üretimini etkileyen faktörlerden birikme sıcaklığı, metan akış hızı ve birikme süresinin üç seviyesi dikkate alınarak L9 ortogonal dizilişe sahip bir deney planı oluşturulmuş ve bu dizilişe uygun olarak CMS üretimi gerçekleştirilmiştir. Cevap fonksiyonu olarak dar mikro gözenek hacmi ($V_{mikro\text{-}CO_2}$) seçilerek cevap verilerinin analizi ve ANOVA ile süreci etkileyen faktörlerin optimum seviyeleri belirlenmiştir.

L9 ortogonal dizilişe uygun olarak gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen ZCMS'lere ait cevap verilerinin analizi Çizelge 9.13'te gösterilmiş olup ZCMS'lerin dar mikro gözenek hacimlerini maksimize edecek optimum faktör seviyelerine ait SN oranları italik olarak yazılmıştır. SN oranlarına ve delta değerlerine göre ZCMS'lerin dar mikro gözenek hacmi üzerinde faktör etkilerinin önem sıralaması "birikme sıcaklığı>metan akış hızı>birikme süresi" şeklindedir. Cevap verileri ile ZCMS'lerin dar mikro gözenek hacimlerinin en büyük en iyi kriterine göre analizi sonucunda birikme sıcaklığının birinci seviyesi (800 °C), metan akış hızının birinci seviyesi (100 ml/dk) ve birikme süresinin birinci seviyesi (15 dk) optimum deney koşulları olarak belirlenmiş olup bu koşulda elde edilen ZCMS'nin en yüksek dar mikro gözenek hacmine sahip olduğu görülmüştür.

L9 ortogonal dizilişe göre 9 adet farklı deney koşulunda elde edilen HCMS'lere ait dar mikro gözenek hacimlerinin cevap verileri analizi ile elde edilen SN oranları da en büyük en

Çizelge 9.13: ZCMS'lerin sinyal gürültü oranı için cevap verileri analizi (en büyük en iyi)

	SN oranı		
Seviye	Birikme sıcaklığı	Metan akış hızı	Birikme süresi
1	*-13,49*	*-13,78*	*-13,83*
2	-14,00	-14,62	-14,65
3	-15,20	-14,28	-14,19
Delta	1,71	0,84	0,82
Sıra	1	2	3

iyi koşuluna göre değerlendirilmiştir. Cevap verilerinin analizi sonucunda birikme sıcaklığı, metan akış hızı ve birikme süresine ait her bir seviye için SN oranlarının hesaplanan değerleri Çizelge 9.14'te verilmiştir.

Çizelge 9.14: HCMS'lerin sinyal gürültü oranı için cevap verileri analizi (en büyük en iyi)

	SN oranı		
Seviye	Birikme sıcaklığı	Metan akış hızı	Birikme süresi
1	-19,41	-18,41	*-16,88*
2	*-17,76*	*-18,02*	-19,20
3	-18,39	-19,14	-19,48
Delta	1,65	1,12	2,59
Sıra	2	3	1

SN oranlarına göre HCMS'lerin dar mikro gözenek hacminin en büyük olmasını sağlayan faktör seviyeleri birikme sıcaklığının ikinci seviyesi, metan akış hızının ikinci seviyesi ve birikme süresinin birinci seviyesi olacak şekildedir. HCMS'lerin dar mikro gözenek hacmi üzerinde en büyük etkiye birikme süresi sahipken birikme sıcaklığı ikinci büyük etkiye sahip faktör olarak belirlenmiştir. SN oranlarından elde edilen delta değerlerine göre en düşük etkiye sahip faktör ise metan akış hızıdır. Cevap verileri analizine göre HCMS'lerin dar mikro gözenek hacminin optimum değerde olması için uygulanması gereken birikme sıcaklığı, metan akış hızı ve birikme süresi sırasıyla 850 °C, 200 ml/dk ve 15 dk'dır.

ZCMS ve HCMS için ANOVA sonuçları Çizelge 9.15'te verilmiştir. ZCMS'ye ait F değerlerini incelediğimizde en büyük F değerine 2,25 ile birikme sıcaklığı sahiptir. Metan akış hızı ve birikme süresine ait F değerleri ise sırasıyla 0,52 ve 0,50 olarak hesaplanmıştır.

Birikme sıcaklığının F değeri diğer iki faktörün F değerinden de daha büyüktür. Metan akış hızı ve birikme süresine ait P değerleri ise sırasıyla 0,658 ve 0,668 olarak hesaplanmış olup birikme sıcaklığının P değeri 0,308 olarak elde edilmiştir. ZCMS'ler için ANOVA ile elde edilen F ve P değerlerini birlikte değerlendirdiğimizde faktörlerin dar mikro gözenek hacmi üzerindeki etki derecelerinin ve optimum faktör seviyelerinin cevap verileri analizinden elde edilen sonuçlarla uyum içerisinde olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 9.15: ZCMS ve HCMS için ANOVA sonuçları

	Kaynak	df	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
ZCMS	Birikme sıcaklığı	2	4,606	4,606	2,3029	2,25	0,308
	Metan akış hızı	2	1,066	1,066	0,5331	0,52	0,658
	Birikme süresi	2	1,015	1,015	0,5077	0,50	0,668
	Hata	2	2,047	2,047	1,0235		
	Toplam	8	8,734				
	Kaynak	df	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
HCMS	Birikme sıcaklığı	2	4,157	4,157	2,0785	0,27	0,787
	Metan akış hızı	2	1,946	1,946	0,9729	0,13	0,887
	Birikme süresi	2	12,157	12,157	6,0784	0,79	0,558
	Hata	2	15,320	15,320	7,6598		
	Toplam	8	33,579				

HCMS'ye ait F değerlerini incelediğimizde en yüksek F değerine 0,79 ile birikme süresinin sahip olduğu belirlenmiş ve birikme sıcaklığı ile metan akış hızının F değerlerinin sırasıyla 0,27 ve 0,13 olduğu hesaplanmıştır. En yüksek P değeri ise metan akış hızı için 0,887 olarak hesaplanmış olup birikme sıcaklığı ve birikme süresinin P değerleri sırasıyla 0,787 ve 0,558 olarak belirlenmiştir. F ve P değerlerinin değerlendirilmesiyle cevab fonksiyonunu etkileyen en önemli faktörün birikme süresi olduğu sonucu ortaya konmuştur. HCMS'ler için birikme sıcaklığının cevap üzerinde ikinci büyük etkiye sahip faktör olduğu ve en düşük etkiye sahip parametrenin de metan akış hızı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Cevap verileri analizi ve ANOVA ile elde edilen sonuçlar aynı doğrultuda olup HCMS üretimi için uygulanması gereken optimum deney koşulları 850 °C birikme sıcaklığı, 200 ml/dk metan akış hızı ve 15 dk birikme süresidir.

9.14 CMS'lerin CO_2 Adsorpsiyon Kapasiteleri

Biyokütle kaynağından elde edilen CMS'lerin gaz adsorpsiyon potansiyelinin belirlenmesi için CO_2 adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. CMS'lerin adsorpsiyon kapasiteleri

1 atm ve 273 K'de elde edilen CO_2 adsorpsiyon izoterm verilerinden yararlanılarak hesaplanmış olup sonuçlar Çizelge 9.16'da verilmiştir. Burada adsorpsiyon kapasitesine ait sonuçlar her bir moleküler elek için adsorplanan CO_2 miktarından mol sayısının hesaplanması ve bu değer ile analizde kullanılan CMS'nin kütlesinin oranı (mmol CO_2/g CMS) olarak verilmiştir.

Çizelge 9.16: CMS'lerin CO_2 adsorpsiyon kapasiteleri

Numune kodu	Adsorpsiyon kapasitesi
	mmol CO_2/g adsorban
A-Z-3-600	4,03
ZCMS1	2,62
ZCMS2	1,98
ZCMS3	1,90
ZCMS4	2,10
ZCMS5	2,24
ZCMS6	2,24
ZCMS7	1,98
ZCMS8	1,82
ZCMS9	1,86
A-H-2-600	2,87
HCMS1	1,41
HCMS2	1,40
HCMS3	1,07
HCMS4	1,59
HCMS5	0,93
HCMS6	1,73
HCMS7	0,72
HCMS8	1,41
HCMS9	0,06

ZCMS'ler arasında en yüksek CO_2 adsorpsiyon kapasitesine 2,62 mmol CO_2/g CMS ile ZCMS1 numunesi sahiptir. ZCMS1'in yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması dar mikro gözenek hacminin diğer ZCMS'lerden büyük olmasına bağlanabilir. ZCMS'ler arasında ikinci en büyük CO_2 adsorpsiyon kapasitesine ZCMS6'nın sahip olduğu belirlenmiştir. ZCMS1 ve ZCMS6'nın CO_2 adsorpsiyon kapasitelerinin farklı olması dar mikro gözenek hacimlerinin farkına ve ZCMS1'in ortalama gözenek çapının daha küçük

olmasına bağlanmıştır. ZCMS'lerin CO_2 adsorpsiyon kapasitelerinin değerlendirilmesinde dikkat edilmesi gereken diğer bir husus da ZCMS6 ile ZCMS5'in adsorpsiyon kapasitelerinin aynı değerde olmasıdır. Bu durum dar mikro gözenek hacimlerinin birbirine çok yakın olmasına bağlanabilir. Bu iki ZCMS'nin adsorpsiyon kapasitelerinin ZCMS1'inkinden daha düşük olmasının nedeni ise dar mikro gözenek hacimlerinin daha küçük olmasına dayanmaktadır. ZCMS4 numunesi incelendiğinde dar mikro gözenek hacminin ZCMS5'inkinden daha düşük olması CO_2 adsorpsiyon kapasitesinin daha düşük olmasına neden olmuştur denilebilir. ZCMS4'ün adsorpsiyon kapasitesini ZCMS1'inkiyle karşılaştırdığımızda ise aradaki farkın dar mikro gözenek hacimlerindeki farktan kaynaklandığı görülmektedir. ZCMS2'nin ortalama gözenek boyutunun ZCMS4'ün ortalama gözenek boyutundan daha büyük olması daha düşük CO_2 adsorpsiyon kapasitesine neden olmuştur denilebilir. ZCMS7'nin adsorpsiyon kapasitesinin ZCMS4'ten daha düşük olması ZCMS7'nin ortalama gözenek çapının ZCMS4'ün ortalama gözenek çapından daha büyük olmasıdır. ZCMS7 ile ZCMS2'nin adsorpsiyon kapasitesi ise aynı olup bu durum ZCMS2'nin ZCMS7'ye göre daha büyük dar mikro gözenek hacmine ve ortalama gözenek boyutuna sahip olmasından kaynaklanmaktadır. ZCMS2 ve ZCMS7'nin adsorpsiyon kapasitelerinin ZCMS1'inkinden düşük olmasının nedeni ise daha büyük ortalama gözenek çapına ve daha küçük dar mikro gözenek hacmine sahip olmalarına bağlanabilir. ZCMS3'ün CO_2 adsorpsiyon kapasitesinin ZCMS2 ve ZCMS7'nin adsorpsiyon kapasitesinden daha düşük olması ZCMS3'ün BET yüzey alanı, dar mikro gözenek, mikro gözenek ve toplam gözenek hacminin ZCMS7'ninkilerden büyük, ZCMS3'ün ortalama gözenek boyutunun ZCMS7 ve ZCMS2'ninkinden daha küçük olmasıdır. ZCMS3 ile ZCMS1'in farklı adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmaları dar mikro gözenek hacmi ile ortalama gözenek boyutlarının farklı olmasına bağlanabilir. ZCMS9 ve ZCMS8'in adsorpsiyon kapasiteleri ile ZCMS3'ün kapasitesi arasındaki farkın çok az olmasından dolayı değerlendirmeye alınmamıştır.

HCMS'lerin CO_2 adsorpsiyon kapasitelerini incelediğimizde en yüksek adsorpsiyon kapasitesi HCMS6 ile 1,73 mmol CO_2/g CMS olarak elde edilmiştir. İkinci en büyük adsorpsiyon kapasitesine HCMS4 ile ulaşılmış olup adsorpsiyon kapasitesi 1,59 mmol CO_2/g CMS'dir. HCMS6 ile HCMS4'ün adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki farkın nedenini HCMS4'ün daha küçük olan ortalama gözenek çapına, dar mikro gözenek, mikro gözenek ve toplam gözenek hacmine sahip olmasıdır. HCMS8'in CO_2 adsorpsiyon kapasitesi HCMS4'ün adsorpsiyon kapasitesinden daha düşüktür. HCMS8'in dar mikro gözenek hacmi HCMS4 ve HCMS6'dan daha büyük olmasına rağmen mikro gözenek hacminin ve toplam gözenek hacminin daha küçük olması ile HCMS8'in daha büyük ortalama gözenek çapına sahip olması düşük adsorpsiyon kapasitesinin nedeni olarak görülmüştür. HCMS8, HCMS1 ve HCMS2'nin adsorpsiyon kapasiteleri birbirine eşit veya çok yakın olmasına rağmen gözenek özellikleri birbirinden farklıdır. HCMS8'in dar mikro

gözenek hacminin yüksek değerde olması ve HCMS1'in mikro gözenek hacminin daha büyük olması bu iki HCMS'nin CO_2 adsorpsiyon kapasitelerinin aynı olmasını sağlamıştır. HCMS2'nin adsorpsiyon kapasitesinin HCMS1 ve HCMS8'in adsorpsiyon kapasitesinden çok az bir miktar düşük olması ise HCMS2'nin HCMS8'e göre daha küçük dar mikro gözenek hacmine sahip olmasına rağmen daha küçük ortalama gözenek çapına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. HCMS2 ile HCMS1'in adsorpsiyon kapasitelerinin birbirine yakın olması ise dar mikro gözenek hacimlerinin birbirine yakın değerlerde olmasına bağlanabilir. HCMS3'ün dar mikro gözenek hacmi HCMS2'ninki ile yakın olmasına rağmen HCMS3'ün daha küçük mikro gözenek hacmi ve daha büyük ortalama gözenek boyutuna sahip olması HCMS2'ye göre daha düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasına neden olmuştur. HCMS5, HCMS7 ve HCMS9'un adsorpsiyon kapasitesinin HCMS3'ün adsorpsiyon kapasitesinden daha düşük değerde olması HCMS5'in daha büyük ortalama gözenek çapına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. HCMS3, HCMS5, HCMS7 ve HCMS9'un CO_2 adsorpsiyon kapasitesinin HCMS6'dan daha düşük olmasının nedeni ise daha düşük dar mikro gözenek, mikro gözenek ve toplam gözenek hacmine sahip olmalarının yanında daha büyük ortalama gözenek çapına sahip olmalarıdır.

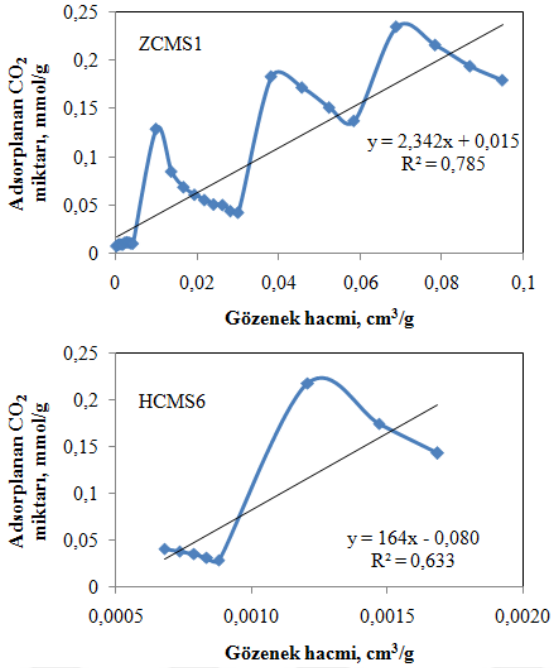
Tüm bu sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde CO_2 adsorpsiyon kapasitesinin gözenek özelliklerinin yanı sıra diğer başka faktörlere de bağlı olduğu sonucu çıkmaktadır.

9.14.1 CO_2 adsorpsiyon kapasitesi için etkin gözenek boyut aralığı

CMS'lerin gaz adsorpsiyon kapasitesi BET yüzey alanı, mikro gözenek hacmi ve dar mikro gözenek hacmi gibi gözenek özelliklerine ve yüzey kimyasına bağlı olmasının yanında belirli bir boyuttaki mikro gözenekler de büyük bir öneme sahiptir (Su vd., 2012; Bai vd., 2013). Bununla birlikte gaz adsorpsiyon süreçlerinde ortalama gözenek boyutunun diğer gözenek özellikleri arasında önemli bir yerinin olduğu da unutulmaması gereken bir noktadır (Song vd., 2014; Banisheykholeslami vd., 2015).

ZCMS ve HCMS'ler arasında en fazla CO_2 adsorpsiyon kapasitesine sahip gözenekli karbonlar ZCMS1 ve HCMS6 örnekleridir. Bu CMS'lere ait belirli bir gözenek boyutundaki gözenek hacmi ile adsorplanan CO_2 miktarı arasındaki ilişki Şekil 9.10'da gösterilmiştir. R^2 değerlerine göre ZCMS1 için 0,38-0,65 nm gözenek boyutuna sahip mikro gözeneklerin CO_2 adsorpsiyonundan sorumlu olduğu ve en fazla CO_2 adsorpsiyon kapasitesine 0,60 nm boyutundaki gözenekler ile ulaşıldığı belirlenmiştir (Wickramaratne ve M. Jaroniec, 2013; Sevilla ve Fuertes, 2012; C. Zhang vd., 2013). HCMS6 için gözenek hacmi ile adsorplanan CO_2 miktarı arasındaki doğrusal ilişkiyi veren grafiklerden elde edilen R^2 değerlerine göre 0,50-0,60 nm arasındaki gözenek boyutunun CO_2 adsorpsiyonundan sorumlu olduğu belirlenmiş olup 0,56 nm boyutundaki dar mikro

gözeneklerin adsorpsiyon kapasitesine en fazla katkı sunan gözenekler olduğu sonucuna ulaşılmıştır (W. Hao vd., 2013; S. Y. Lee ve Park, 2013; Wahby, Silvestre-Albero, vd., 2012).



Şekil 9.10: CMS'ler için gözenek hacmi ile adsorpsiyon kapasitesinin doğrusal ilişkisi

Literatürde gözenekli karbonlar ile 273 K ve 100 kPa basınçta (1 atm veya 1 bar) yapılan çalışmalarda CO_2 adsorpsiyon potansiyelinin 0,7 nm'den küçük boyuttaki gözeneklerin hacmi ile ilgili olduğu belirlenmiştir (Ludwinowicz ve Mietek Jaroniec, 2015; Deng vd., 2014; Presser vd., 2011). Dar mikro gözeneklerin CO_2 adsorpsiyon potansiyelinden sorumlu olması bu gözeneklerin adsorpsiyon potansiyellerinin fazla olmasından kaynaklanmaktadır (Wei vd., 2012; Sevilla ve Fuertes, 2012). Gaz moleküllerinin adsorpsiyon potansiyelleri çoğunlukla adsorplanan molekül ile adsorban arasındaki van der Waals kuvvetleri ile kontrol edilmektedir. Gaz adsorpsiyon potansiyeli adsorplanan gaz molekülünün boyutu ile CMS'nin gözenek boyutunun eşleştiği durumda bağlanma enerjisinde meydana gelen artıştan dolayı artmakta ve adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin artmasını sağlamaktadır (S. Y. Lee ve Park, 2013). Her ne kadar ZCMS1 ve HCMS6 için CO_2 adsorpsiyonundan sorumlu olan mikro gözeneklerin boyut aralıkları belirlenmiş ve en fazla adsorpsiyon kapasitesine sahip gözeneklerin boyutları hesaplanmış olsa da CO_2 adsorpsiyon kapasitesinin sadece gözenek özelliklerine bağlı olmadığı da ortaya konmuştur.

9.15 CMS'lerin Elementel Bileşimleri

ZCMS ve HCMS'lerin elementel analiz sonuçları Çizelge 9.17'de verilmiştir. ZCMS1'in % 69,50 C içeriği ile ZCMS'ler arasında en düşük karbon bileşimine ve % 1,94 H içeriği ile en yüksek hidrojen bileşimine sahip olduğu belirlenmiştir. En yüksek C içeriğine ve en düşük H içeriğine ZCMS9 ile ulaşılmıştır.

Çizelge 9.17: CMS'lerin elementel bileşimleri

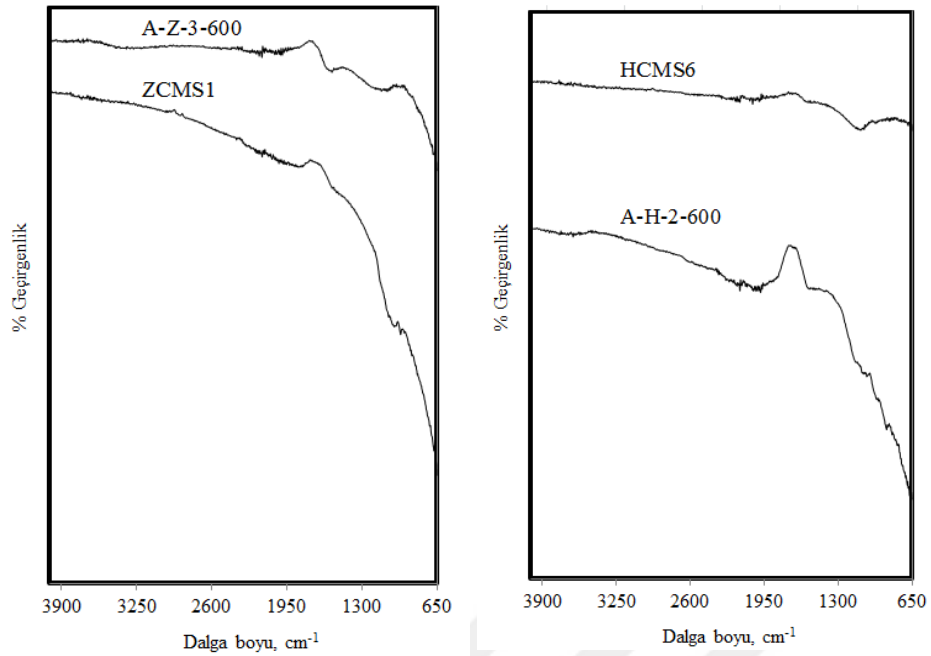
CMS kodu	Elementel bileşim kütlece yüzde			
	C	H	N	O
ZCMS1	69,50	1,94	2,63	25,93
ZCMS2	71,09	1,41	2,36	25,14
ZCMS3	75,01	1,13	2,25	21,61
ZCMS4	77,72	1,16	2,17	18,95
ZCMS5	74,36	0,97	1,95	22,72
ZCMS6	74,67	1,33	2,43	21,57
ZCMS7	78,13	0,92	1,86	19,09
ZCMS8	78,33	1,10	2,24	18,34
ZCMS9	74,89	0,44	1,88	22,78
HCMS1	64,10	1,81	2,60	31,50
HCMS2	60,34	1,42	1,98	36,26
HCMS3	58,52	0,97	1,55	38,96
HCMS4	62,04	1,10	1,67	35,19
HCMS5	62,91	0,78	1,50	34,81
HCMS6	54,10	1,26	1,52	43,11
HCMS7	71,13	0,62	1,63	26,61
HCMS8	54,86	0,84	1,45	42,85
HCMS9	64,41	0,52	1,48	33,59

ZCMS1 ve HCMS6'nın en yüksek CO_2 adsorpsiyon kapasitesine sahip gözenekli karbonlar olduğunu göz önünde bulundurursak ZCMS1'in en düşük C içeriğine ve en yüksek H, N ve O içeriğine sahip olması ve HCMS6'nın en düşük C içeriğine ve en yüksek O içeriğine sahip olması hetero atomlarca zengin bir yapıda olduğunu göstermektedir. N ve O gibi elektronca zengin atomların varlığı CO_2 ile güçlü dipol-kuadrupol etkileşimlerine neden olarak CO_2 adsorpsiyon kapasitesinin artmasına neden olmuştur. Bununla birlikte

hetero atomların CO_2 adsorpsiyonunda önemli bir yere sahip olduğunu gösteren bir kanıt bulunamamıştır (Alabadi vd., 2015; Song vd., 2014). Elementel analiz sonuçlarını incelediğimizde CMS'lerin elementel içerikleri ile adsorpsiyon kapasiteleri arasında anlamlı bir ilişkinin olmadığı ortaya konmuştur.

9.16 CMS'lerin FTIR Analizi

Genellikle saf gözenekli karbonlar CO_2 ile zayıf etkileşim gösterdiklerinden adsorpsiyon kapasiteleri çok da yüksek değildir (Song vd., 2014). Karbon malzemelerin CO_2 adsorpsiyon kapasiteleri bu malzemelerin dar mikro gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı gibi yüzey özelliklerine bağlı olduğu gibi yüzey fonksiyonel gruplarının varlığına ve çeşidine de bağlıdır (Rodríguez ve García, 2017). Bazı durumlarda karbon yüzeyine fonksiyonel grup eklenmesi ile özel bir molekül için bağlanma enerjisinin arttırılması sağlanarak adsorpsiyon kapasitesinin artırılması önemli bir tasarım strateji olabilmektedir (Kumar vd., 2017). Buradan karbon-azot komplekslerinin CO_2 adsorpsiyonunu arttırdığı bilinmekte olup karbon-oksijen kompleksleri ise karbon malzemelerin katalitik ve elektriksel özellikleri, kimyasal reaktiviteleri ve nemlenebilme gibi fizikokimyasal özelliklerini etkileyen en önemli fonksiyonel gruplardandır (Cho, D. Lee, vd., 2015). Ayrıca oksijen içeren fonksiyonel gruplar CO_2 adsorpsiyonu için istenmeyen bir durum gibi görünse de karbon yüzeyinde azot içeren fonksiyonel grupların yerleşimini kolaylaştırdıklarından karbonlu malzemeler öncelikle oksidasyona tabi tutulmaktadır. Okside olmuş karbonlar yüksek sıcaklıklarda amonyak ile iyileştirmeye tabi tutulduğunda amonyak bozunması sırasında meydana gelen NH_2, NH ve atomik hidrojen gibi serbest radikaller karbon yüzeyindeki oksitlere ve aktif merkezlere yönelerek azot içeren fonksiyonel grupların oluşmasını sağlamaktadır. Bazı araştırmacılar ise karbonun oksijen içeriğinin fazla olmasının azot içeren fonksiyonel grup oluşturulmasını arttırdığını göstermiştir (Shafeeyan vd., 2011). Ancak dar mikro gözeneklerden meydana gelen bir karbon yüzeyine fonksiyonel grup eklenmesi CO_2 moleküllerinin ulaşabileceği gözenek hacmini önemli ölçüde azaltabilmektedir. Bu nedenle fonksiyonel grup kazandırılması daha çok mezo gözenekli karbonlar için uygun bir yoldur (Kumar vd., 2017). Tüm bu nedenlerden dolayı hazırlanan CMS'lerin CO_2 adsorpsiyon potansiyeline etki eden faktörlerin belirlenmesinde FTIR analizi ayrıca bir öneme sahip olup Şekil 9.11'de optimum koşullardaki aktif karbonlar ile en yüksek CO_2 adsorpsiyon kapasitesine sahip karbon moleküler eleklere (A-Z-3-600 ve ZCMS1 ile A-H-2-600 ve HCMS6) ait FTIR spektrumları gösterilmiştir.



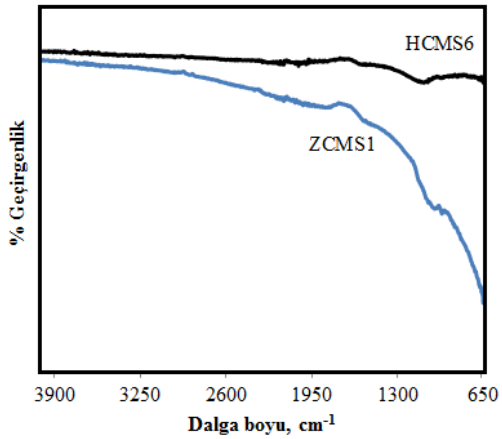
(a) (b)

Şekil 9.11: AC ve CMS'lerin FTIR spektrumları

A-Z-3-600'e ait spektrumda 1024 cm^{-1}'de görülen bant aromatik eter, 2H-chromene, 4H-chromene gruplarındaki =C-O-C grubuna, 1566 cm^{-1}'de görülen bant ise aromatik halkadaki C = C iskeletsel simetrik gerilimine, 2-pyrone grubundaki C = C gerilimine veya quinone monoxime'deki C = N gerilimine ait olabilir. 1657 cm^{-1}'de görülen omuz ise 4-pyrone, quinone, keton gruplarındaki C = O titreşimini göstermektedir. ZCMS1'in Şekil 9.11a'da verilen FTIR spektrumuna göre 816 ve 854 cm^{-1}'deki omuz p-disubstitue benzen halkasının C-H bükülmesini (düzlem dışı) ve 868 cm^{-1}'deki omuz üç veya daha fazla substitue benzen halkasına ait C-H bükülmesine (düzlem dışı) ait olabilir. 1209 cm^{-1}'deki omuz fenol gruplarının C-OH gerilimine ait olabilir. 1470 cm^{-1}'de görülen omuz ve 1636 cm^{-1}'deki omuz sırasıyla aromatik halkadaki C = C iskeletsel gerilimine ve 2-pyrone, 4-pyrone veya 2H-chromene, 4H-chromene gruplarına ait C = C titreşimi olabilir.

A-H-2-600'e ait Şekil 9.11b'de verilen FTIR spektrumunda 794 cm^{-1}'de görülen omuz C-H bükülmesine (düzlem dışı), 868 cm^{-1} ve 1470 cm^{-1}'de görülen omuzlar sırasıyla C-H bükülmesine (düzlem dışı) ve aromatik halkadaki C = C iskeletsel gerilimine, 2090 cm^{-1}'de görülen bant ise yapıdaki alkin gerilim titreşimlerine ait olabilir. HCMS6'ya ait spektrumda 1209 cm^{-1}'deki omuz fenol gruplarının veya yapılarının C-OH gerilimine, 1636 cm^{-1}'deki omuz ise 2-pyrone, 4-pyrone veya 2H-chromene, 4H-chromene gruplarına ait C = C titreşimine ait olabilir (Barroso-Bogeat vd., 2014).

ZCMS1 ile HCMS6'nın benzer fonksiyonel gruplar içermesinin yanında farklı fonksiyonel gruplar içerdiği Şekil 9.12'de görülmektedir. ZCMS1 ile HCMS6'nın benzer fonksiyonel gruplara ait spektrumların farklı şiddetlerde olması ve farklı yüzey fonksiyonel grupların varlığı CO_2 adsorpsiyon kapasitelerindeki farklılıkların nedeni olarak gösterilmesinin yanında ZCMS1'in HCMS6'ya göre daha fazla fonksiyonel gruba sahip olması literatürde verildiği gibi daha yüksek CO_2 adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasının bir nedeni olarak gösterilebilir.



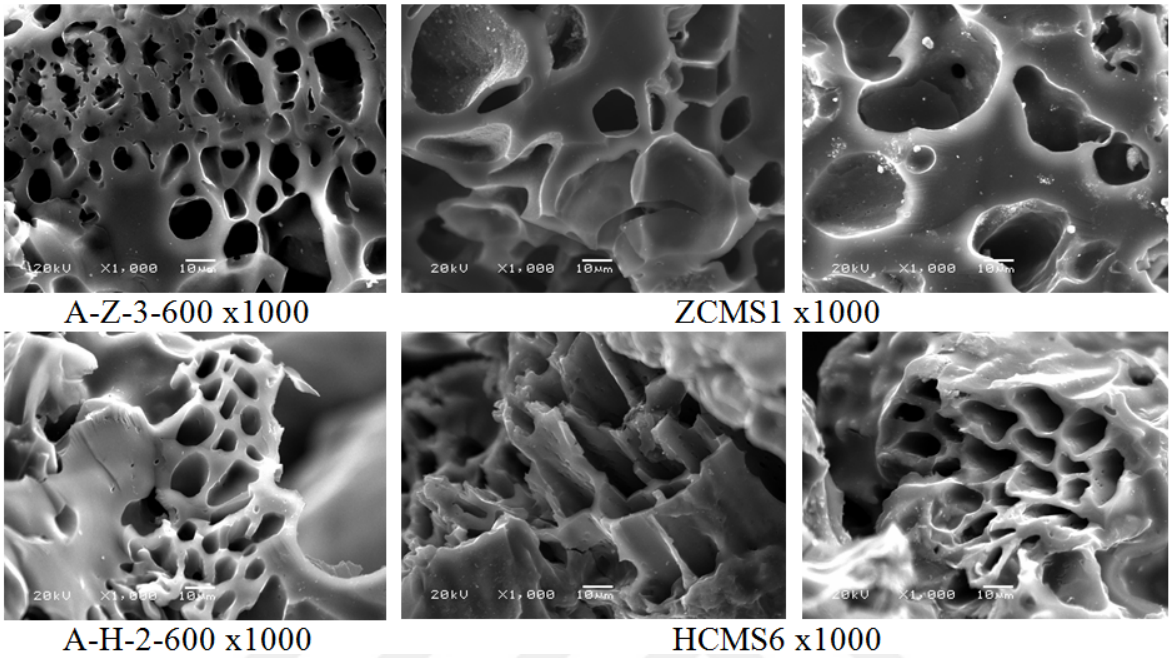
Şekil 9.12: ZCMS1 ve HCMS6'nın FTIR spektrumları

9.17 CMS'lerin SEM Analizi

Optimum koşullardaki aktif karbonlar ile en yüksek CO_2 adsorpsiyon kapasitesine sahip karbon moleküler eleklere (A-Z-3-600 ve ZCMS1 ile A-H-2-600 ve HCMS6) ait SEM görüntüleri Şekil 9.13'te verilmiştir. ZCMS1'in dar mikro gözenek hacmi, mikro gözenek hacmi ve toplam gözenek hacmi A-Z-3-600'den daha düşüktür. Şekil 9.13'teki A-Z-3-600 ile ZCMS1'in SEM görüntülerini karşılaştırdığımızda A-Z-3-600'ün daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

A-H-2-600 ile HCMS6'ya ait fotoğrafları karşılaştırdığımızda her iki karbonun da gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. HCMS6'nın dar mikro gözenek hacmi ile mikro gözenek hacmi arasındaki fark yaklaşık olarak 0,020 olup bu değer A-H-2-600 için yaklaşık olarak -0,062'dir (Çizelge 9.12). HCMS6'nın dar mikro gözenek hacmi ile mikro gözenek hacmi arasındaki farkın pozitif bir değere sahip olması gözeneklerinin yüzeyde daha homojen bir şekilde dağıldığının göstergesi olup bu durum Şekil 9.13'te görülmektedir. A-H-2-600 ve HCMS6'nın ortalama gözenek boyutu sırasıyla 2,457 nm ve

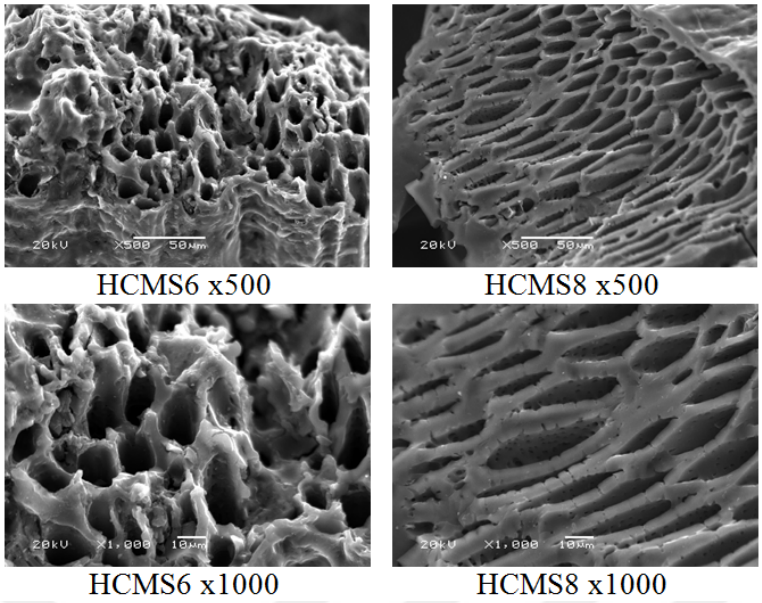
3,410 nm olarak hesaplanmış olup A-H-2-600'ün HCMS6'ya göre daha küçük gözenek boyutlarına sahip olduğu SEM analizi sonucu elde edilen görüntülerle de ortaya konmuştur.



Şekil 9.13: AC ve CMS'lerin SEM görüntüleri

Dar mikro gözenek hacmi ile mikro gözenek hacmi arasındaki farkları hesapladığımızda tüm ZCMS'ler negatif değerlere sahipken (Çizelge 9.11) HCMS'lerde farkın genellikle pozitif değerlerde olduğu görülmüş olup dar mikro gözenek hacmi ile mikro gözenek hacmi arasındaki en büyük fark 0,10 değeri ile HCMS8'e aittir (Çizelge 9.12). HCMS6'nın dar mikro gözenek hacmi ile mikro gözenek hacmi arasında yaklaşık 0,02'lik bir farka sahip olduğu hesaplanmıştı. HCMS8 ile HCMS6'nın SEM görüntüleri kıyaslandığında HCMS8'in daha homojen yapısı net olarak görülmektedir (Şekil 9.14).

Ayrıca HCMS8'in dar mikro gözenek hacmi toplam gözenek hacminin % 73,75'ini oluşturmaktayken HCMS6'nın dar mikro gözenek hacminin toplam gözenek hacmi içindeki değeri yaklaşık olarak % 49,38'dir. Bununla birlikte HCMS8'in dar mikro gözenek hacmi (0,1784 cm^3/g) HCMS6'nın dar mikro gözenek hacminden (0,1544 cm^3/g) daha büyüktür. HCMS6'nın ortalama gözenek çapı 3,410 nm iken bu değer HCMS8 için 3,918 nm'dir. HCMS6'nın daha küçük gözenek boyutlarına sahip olduğu Şekil 9.14'te de görülmektedir.



Şekil 9.14: HCMS6 ve HCMS8'in SEM görüntüleri

10. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada kabuklu ayçiçek çekirdeği ekstraksiyon küspesinden $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon elde edilmiş, Taguchi deney tasarım yöntemi ile aktivasyon sıcaklığı ve emdirme oranının aktif karbonların mikro gözenek hacmi üzerindeki etkisi ile optimum seviyeleri belirlenmiştir. Optimum koşullarda elde edilen aktif karbonlardan kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile karbon moleküler elek üretimi ve bu CMS'lerin dar mikro gözenek hacmini etkileyen CVD parametrelerinin yine Taguchi deney tasarım yöntemi ile optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tüm CMS'lerin 0 °C ve 1 atm basınçtaki CO_2 adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmış, en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip gözenek boyut aralığı ve gözenek boyutu belirlenmiştir.

Kabuklu ayçiçek çekirdeği ekstraksiyon küspesinden $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların aktivasyon sıcaklığı ve emdirme oranının mikro gözenek hacmi üzerindeki etkisi, L9 ortogonal dizilişe göre gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen aktif karbonların N_2 adsorpsiyon izoterm verileri kullanılarak belirlenmiştir. Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılarak $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 ile elde edilen aktif karbonlar için optimum aktivasyon sıcaklığı ve emdirme oranı sırasıyla 600 °C ve 3:1 (A-Z-3-600) ile 600 °C ve 2:1 (A-H-2-600) olarak elde edilmiştir.

Elde edilen aktif karbonlardan (A-Z-3-600 ve A-H-2-600) üretilen karbon moleküler eleklerin dar mikro gözenek hacmi üzerindeki birikme sıcaklığı, metan akış hızı ve birikme süresinin etkileri elde edilen CMS'lerin N_2 ve CO_2 adsorpsiyon izoterm verileri kullanılarak cevap verileri ve ANOVA analizleri ile ortaya konmuştur. Taguchi yöntemine göre "en büyük en iyi kriteri" dikkate alınarak belirlenen optimum faktör seviyeleri A-Z-3-600 ve A-H-2-600'den elde edilen CMS'ler için birikme sıcaklığı, metan akış hızı ve birikme süresi sırasıyla 800 °C, 100 ml/dk ve 15 dk ile 850 °C, 200 ml/dk ve 15 dk olarak belirlenmiştir.

A-Z-3-600 ve A-H-2-600'den CVD yöntemi ile elde edilen gözenekli karbonların moleküler elek özelliklerinin değerlendirilmesinde dar mikro gözenek hacmi ($V_{mikro\text{-}CO_2}$) ile mikro gözenek hacmi ($V_{mikro\text{-}N_2}$) arasındaki fark kriter olarak belirlenmiş, en büyük fark HCMS8 için 0,0954 olarak hesaplanmıştır.

Ayrıca gözenekli karbonların CO_2 gazı için adsorpsiyon potansiyelinin belirlenmesi 1 atm ve 0 °C'de gerçekleştirilen adsorpsiyon izoterm verilerinden yararlanılarak adsorplanan CO_2 miktarları hesaplanmış ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ZCMS1 ve

HCMS6 numuneleri için sırasıyla 2,62 ve 1,73 mmol CO_2/g CMS olarak elde edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinden sorumlu gözenek boyut aralığının belirlenmesi için belirli bir gözenek boyut aralığındaki gözenek hacmi ile bu gözeneklerin CO_2 adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki doğrusal ilişkinin derecesi hesaplanarak ZCMS1 ve HCMS6 için etkin gözenek boyut aralığı sırasıyla 0,38-0,65 nm ve 0,50-0,60 nm olarak belirlenmiştir. CO_2 adsorpsiyon kapasitesine en fazla katkıda bulunan gözenek boyutunun ZCMS1 ve HCMS6 için sırasıyla 0,60 ve 0,56 nm olduğu ortaya konmuştur.

Optimum koşullarda elde edilen aktif karbonlardan elde edilen CMS'lerin elementel analiz sonuçları göz önüne alınarak gözenekli karbonların elementel bileşimlerinin CO_2 adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri incelenmiş, ZCMS1 ile HCMS6'nın en düşük C ve en yüksek O içeriğine sahip olduğu ancak diğer tüm numunelerin birbirleriyle karşılaştırılmasıyla CMS'lerin elementel bileşimleri ile CO_2 adsorpsiyon kapasiteleri arasında anlamlı bir ilişkinin olmadığı belirlenmiştir.

Optimum koşullarda elde edilen aktif karbonlar (A-Z-3-600 ve A-H-2-600) ile en yüksek CO_2 adsorpsiyon kapasitesine sahip CMS'lerin (ZCMS1 ve HCMS6) fonksiyonel gruplarının incelenmesiyle ZCMS1 ile HCMS6'nın farklı fonksiyonel gruplar içermelerinin ve benzer fonksiyonel gruplarının da farklı şiddetlerde olmasının CO_2 adsorpsiyon kapasitelerinin birbirinden farklı olmasına yol açtığı ortaya konmuştur.

ZCMS1, HCMS6 ve HCMS8'in SEM görüntülerini karşılaştırdığımızda dar mikro gözenek hacmi ile mikro gözenek hacmi arasındaki pozitif farkın karbon yüzeyindeki gözeneklerin homojen dağılımı ile ilişkili olduğu ortaya konmuştur. Bununla birlikte HCMS8'in homojen bir yüzeye, en dar gözenek boyut dağılımına ve 1,41 mmolCO_2/g CMS'lik adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunun belirlenmesi ile HCMS6'nın HCMS8'den daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine, daha geniş bir gözenek boyut dağılımına, heterojen bir yüzeye sahip olduğu sonucuna ulaşılması CMS'lerin gaz adsorpsiyon potansiyelinin belirlenmesinde dar mikro gözenek hacmi, ortalama gözenek boyutu ve mikro gözenek hacmi gibi parametrelerin yanında yüzey fonksiyonel grupların sayısı, miktarı ve türü gibi başka faktörlerin de etkili olduğunu göstermiştir.

Bu çalışma ile oldukça ucuz sayılabilecek bir ham madde kaynağı olarak düşünülen kabuklu ayçiçek çekirdeği ekstraksiyon küspesinden daha ekonomik olarak Taguchi deney tasarımıyla birlikte CVD yöntemi kullanılarak CMS üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca CMS üretimini etkileyen birikme sıcaklığı, metan akış hızı ve birikme süresi gibi parametrelerin optimum seviyeleri belirlenmiştir. Elde edilen tüm CMS'lerin CO_2 adsorpsiyon potansiyelleri hesaplanarak adsorpsiyon kapasitesini etkileyen yüzey özellikleri belirlenmiştir.

Yapılan bu çalışmanın devamı olarak daha ileri imkanlar olması dahilinde CMS'ler için farklı gazların adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi, çeşitli gaz karışımlarının ayrılması için seçicilik faktörlerinin hesaplanması, zamana karşılık adsorpsiyon kapasitelerinin ölçülmesi ile adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi, adsorban rejenerasyonu sonrasında adsorpsiyon kapasitesindeki değişimin ölçülmesi, baca gazı koşullarında adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi gibi farklı çalışmalar yapılabilir. Ayrıca laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilen/gerçekleştirilecek olan deneylerin pilot ölçekte denenerek sonuçların kıyaslanması, endüstriyel süreçlerde çeşitli gazların ayrılması için kullanılabilecek adsorbanların üretilmesi gibi süreçlerin gerçekleştirilmesi de önerilebilir.

Yukarıda bahsedilen ve elde edilen verilerden ekonomik açıdan değerlendirilebilecek ham madde kaynaklarının CVD yöntemi ile karbon moleküler eleğe dönüştürülmesi gibi çeşitli teknolojilerle değerlendirilerek kullanıldığı, enerji kaynakları açısından daha barışçıl ve insancıl, sera etkisi ve küresel ısınma gibi sorunlara ortak pencereden bakılabilen ve tüm insanlığın ortak kaynakları olan hava, su ve toprak gibi değerli yaşam alanlarının günümüz ve geleceğimiz için korunduğu bir dünya için büyük bir önem taşıdığı bu çalışmadan çıkarabilecek en önemli ve anlamlı sonuçtur.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Abbasi, Milad, Sekhar Reddy, Ali Ghafari-Nazari ve Mohammad Fard (2015). "Multiobjective crashworthiness optimization of multi-cornered thin-walled sheet metal members". İn: *Thin-Walled Structures* 89, pp. 31–41.

Abdelaziz, Omar Y., Wafaa M. Hosny, Mamdouh A. Gadalla, Fatma H. Ashour, Ibrahim A. Ashour ve Christian P. Hulteberg (2017). "Novel process technologies for conversion of carbon dioxide from industrial flue gas streams into methanol". İn: *Journal of CO2 Utilization* 21, pp. 52–63.

Adinata, Donni, Wan Mohd Ashri Wan Daud ve Mohd Kheireddine Aroua (2007). "Production of carbon molecular sieves from palm shell based activated carbon by pore sizes modification with benzene for methane selective separation". İn: *Fuel Processing Technology* 88.6, pp. 599–605.

Ahmad, A. A., A. Idris ve B. H. Hameed (2013). "Organic dye adsorption on activated carbon derived from solid waste". İn: *Desalination and Water Treatment* 51.13-15, pp. 2554–2563.

Ahmed, Muthanna J. ve Samar K. Theydan (2014). "Optimization of microwave preparation conditions for activated carbon from Albizia lebbeck seed pods for methylene blue dye adsorption". İn: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 105, pp. 199–208.

Al Bahri, M., L. Calvo, M. A. Gilarranz ve J. J. Rodriguez (2012). "Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water". İn: *Chemical Engineering Journal* 203, pp. 348–356.

Alabadi, Akram, Shumaila Razzaque, Yuwan Yang, Shi Chen ve Bien Tan (2015). "Highly porous activated carbon materials from carbonized biomass with high CO2 capturing capacity". İn: *Chemical Engineering Journal* 281, pp. 606–612.

Alcañiz-Monge, J., J. P. Marco-Lozar ve D. Lozano-Castelló (2012). "Monolithic Carbon Molecular Sieves from activated bituminous coal impregnated with a slurry of coal tar pitch". İn: *Fuel Processing Technology* 95, pp. 67–72.

Alcañiz-Monge, Juan, Juan Pablo Marco-Lozar ve María Ángeles Lillo-Ródenas (2011). "CO2 separation by carbon molecular sieve monoliths prepared from nitrated coal tar pitch". İn: *Fuel Processing Technology* 92.5, pp. 915–919.

Alslaibi, Tamer M., Ismail Abustan, Mohd Azmier Ahmad ve Ahmad Abu Foul (2013). "A review: production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating". en. İn: *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 88.7, pp. 1183–1190.

Álvarez-Gutiérrez, N., M. V. Gil, F. Rubiera ve C. Pevida (2016). "Adsorption performance indicators for the CO2/CH4 separation: Application to biomass-based activated carbons". İn: *Fuel Processing Technology* 142, pp. 361–369.

Álvarez-Gutiérrez, Noelia, M. V. Gil, F. Rubiera ve C. Pevida (2017). "Kinetics of CO2 adsorption on cherry stone-based carbons in CO2/CH4 separations". İn: *Chemical Engineering Journal* 307, pp. 249–257.

Angın, Dilek, T. Ennil Köse ve Uğur Selengil (2013). "Production and characterization of activated carbon prepared from safflower seed cake biochar and its ability to absorb reactive dyestuff". İn: *Applied Surface Science* 280, pp. 705–710.

Angin, Dilek (2014). "Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride". İn: *Fuel* 115, pp. 804–811.

Arami-Niya, Arash, Wan Mohd Ashri Wan Daud ve Farouq S. Mjalli (2010). “Using granular activated carbon prepared from oil palm shell by ZnCl2 and physical activation for methane adsorption”. İn: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 89.2, pp. 197–203.

Arami-Niya, Arash, Wan Mohd Ashri Wan Daud, Farouq S. Mjalli, Faisal Abnisa ve Mohammad Saleh Shafeeyan (2012). “Production of microporous palm shell based activated carbon for methane adsorption: Modeling and optimization using response surface methodology”. İn: *Chemical Engineering Research and Design* 90.6, pp. 776–784.

Arriagada, Renán, Germán Bello, Rafael García, Francisco Rodríguez-Reinoso ve Antonio Sepúlveda-Escribano (2005). “Carbon molecular sieves from hardwood carbon pellets. The influence of carbonization temperature in gas separation properties”. İn: *Microporous and Mesoporous Materials* 81.1-3, pp. 161–167.

Astner, Anton F., Timothy M. Young ve Joseph J. Bozell (2015). “Lignin yield maximization of mixed biorefinery feedstocks by organosolv fractionation using Taguchi Robust Product Design”. İn: *Biomass and Bioenergy* 73, pp. 209–216.

Baccar, R., J. Bouzid, M. Feki ve A. Montiel (2009). “Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions”. İn: *Journal of Hazardous Materials* 162.2–3, pp. 1522–1529.

Bae, Y. S. ve R. Q. Snurr (2011). “Development and evaluation of porous materials for carbon dioxide separation and capture”. İn: *Angew Chem Int Ed Engl* 50.49, pp. 11586–96.

Bai, Byong Chol, Seho Cho, Hye-Ryeon Yu, Kwang Bok Yi, Ki-Dong Kim ve Young-Seak Lee (2013). “Effects of aminated carbon molecular sieves on breakthrough curve behavior in CO2/CH4 separation”. İn: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19.3, pp. 776–783.

Banisheykholeslami, Fatemeh, Ali Asghar Ghoreyshi, Maedeh Mohammadi ve Kasra Pirzadeh (2015). "Synthesis of a Carbon Molecular Sieve from Broom Corn Stalk via Carbon Deposition of Methane for the Selective Separation of a CO2/CH4Mixture". İn: *CLEAN - Soil, Air, Water* 43.7, pp. 1084–1092.

Barroso-Bogeat, Adrián, María Alexandre-Franco, Carmen Fernández-González ve Vicente Gómez-Serrano (2014). "FT-IR Analysis of Pyrone and Chromene Structures in Activated Carbon". İn: *Energy & Fuels* 28.6, pp. 4096–4103.

Bello, G, R García, R Arriagada, A Sepúlveda-Escribano ve F Rodríguez-Reinoso (2002). "Carbon molecular sieves from Eucalyptus globulus charcoal". İn: *Microporous and Mesoporous Materials* 56.2, pp. 139–145.

Benadjemia, M., L. Millière, L. Reinert, N. Benderdouche ve L. Duclaux (2011). "Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves". İn: *Fuel Processing Technology* 92.6, pp. 1203–1212.

Ben-Mansour, R., M. A. Habib, O. E. Bamidele, M. Basha, N. A. A. Qasem, A. Peedikakkal, T. Laoui ve M. Ali (2016). "Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations – A review". İn: *Applied Energy* 161, pp. 225–255.

Bikshapathi, Mekala, Ashish Sharma, Ashutosh Sharma ve Nishith Verma (2011). "Preparation of carbon molecular sieves from carbon micro and nanofibers for sequestration of CO2". İn: *Chemical Engineering Research and Design* 89.9, pp. 1737–1746.

Blanco, A. A. García, J. C. Alexandre de Oliveira, R. López, J. C. Moreno-Piraján, L. Giraldo, G. Zgrablich ve K. Sapag (2010). "A study of the pore size distribution for activated carbon monoliths and their relationship with the storage of methane and hydrogen". İn: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 357.1-3, pp. 74–83.

Boudrahem, F., F. Aissani-Benissad ve H. Aït-Amar (2009). “Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride”. İn: *Journal of Environmental Management* 90.10, pp. 3031–3039.

Boudrahem, F., A. Soualah ve F. Aissani-Benissad (2011). “Pb(II) and Cd(II) Removal from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Developed from Coffee Residue Activated with Phosphoric Acid and Zinc Chloride”. İn: *Journal of Chemical & Engineering Data* 56.5, pp. 1946–1955.

Casa-Lillo, M. A de la, Brian C Moore, D Cazorla-Amorós ve A Linares-Solano (2002). “Molecular sieve properties obtained by cracking of methane on activated carbon fibers”. İn: *Carbon* 40.13, pp. 2489–2494.

Casas, Nathalie, Johanna Schell, Ronny Pini ve Marco Mazzotti (2012). “Fixed bed adsorption of CO2/H2 mixtures on activated carbon: experiments and modeling”. İn: *Adsorption* 18.2, pp. 143–161.

Chen, Jie, Jie Yang, Gengshen Hu, Xin Hu, Zhiming Li, Siwei Shen, Maciej Radosz ve Maohong Fan (2016). “Enhanced CO2 Capture Capacity of Nitrogen-Doped Biomass-Derived Porous Carbons”. İn: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4.3, pp. 1439–1445.

Chen, Y., Y. Zhu, Z. Wang, Y. Li, L. Wang, L. Ding, X. Gao, Y. Ma ve Y. Guo (2011). “Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process–a review”. İn: *Adv Colloid Interface Sci* 163.1, pp. 39–52.

Cho, Seho, Dayoung Lee ve Young-Seak Lee (2015). “Separation of biomass using carbon molecular sieves treated with hydrogen peroxide”. İn: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21, pp. 278–282.

Cho, Seho, Hye-Ryeon Yu, Ki-Dong Kim, Kwang Bok Yi ve Young-Seak Lee (2012). "Surface characteristics and carbon dioxide capture characteristics of oxyfluorinated carbon molecular sieves". İn: *Chemical Engineering Journal* 211-212, pp. 89–96.

Choma, Jerzy, Lukasz Osuchowski, Michal Marszewski, Aleksandra Dziura ve Mietek Jaroniec (2016). "Developing microporosity in Kevlar®-derived carbon fibers by CO2 activation for CO2 adsorption". İn: *Journal of CO2 Utilization* 16, pp. 17–22.

Chu, Shu Yi, Ji Bo Xiao, Guang Ming Tian ve Ming Hung Wong (2014). "Preparation and characterization of activated carbon from aquatic macrophyte debris and its ability to adsorb anthraquinone dyes". İn: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20.5, pp. 3461–3466.

Chung, Ying Tao, Muneer M. Ba-Abbad, Abdul Wahab Mohammad, Nur Hanis Hayati Hairom ve Abdelbaki Benamor (2015). "Synthesis of minimal-size ZnO nanoparticles through sol–gel method: Taguchi design optimisation". İn: *Materials & Design* 87, pp. 780–787.

Creamer, A. E. ve B. Gao (2016). "Carbon-Based Adsorbents for Postcombustion CO2 Capture: A Critical Review". İn: *Environ Sci Technol* 50.14, pp. 7276–89.

Danish, Mohammed, Rokiah Hashim, M. N. Mohamad Ibrahim ve Othman Sulaiman (2014). "Optimized preparation for large surface area activated carbon from date (Phoenix dactylifera L.) stone biomass". İn: *Biomass and Bioenergy* 61, pp. 167–178.

Dantas, Tirzhá L. P., Francisco Murilo T. Luna, Ivanildo J. Silva, Diana C. S. de Azevedo, Carlos A. Grande, Alírio E. Rodrigues ve Regina F. P. M. Moreira (2011). "Carbon dioxide–nitrogen separation through adsorption on activated carbon in a fixed bed". İn: *Chemical Engineering Journal* 169.1-3, pp. 11–19.

DarabiMahboub, Mohammad Jaber, Ali Ahmadpour, Hamed Rashidi ve Neda Jahanshahi (2012). "Investigating parameters on the preparation of mesoporous activated carbons by

the combination of chemical and physical activations using the Taguchi method". en. İn: *Adsorption* 18.3-4, pp. 297–305.

Daud, W. M. A. Wan, M. A. Ahmad ve M. K. Aroua (2007). "Carbon molecular sieves from palm shell: Effect of the benzene deposition times on gas separation properties". İn: *Separation and Purification Technology* 57.2, pp. 289–293.

David L., Lentz, Pohl Mary E. D., Pope Kevin O. ve Wyatt Andrew R. (2001). "Prehistoric Sunflower (Helianthus anuus L.) Domestication in Mexico". İn: *Economic Botany* 55.3, pp. 370–376.

David, E., A. Talaie, V. Stanciu ve A. C. Nicolae (2004). "Synthesis of carbon molecular sieves by benzene pyrolysis over microporous carbon materials". İn: *Journal of Materials Processing Technology* 157-158, pp. 290–296.

Demiral, Hakan, İlknur Demiral, Belgin Karabacakoğlu ve Fatma Tümsek (2011). "Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation". İn: *Chemical Engineering Research and Design* 89.2, pp. 206–213.

Demiral, Hakan ve Gül Gündüzoğlu (2010). "Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse". İn: *Bioresource Technology* 101.6, pp. 1675–1680.

Demiral, Hakan ve Cihan Güngör (2016). "Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse". İn: *Journal of Cleaner Production* 124, pp. 103–113.

Demiral, İlknur, Canan Aydın Şamdan ve Hakan Demiral (2016). "Production and characterization of activated carbons from pumpkin seed shell by chemical activation with ZnCl2". İn: *Desalination and Water Treatment* 57.6, pp. 2446–2454.

Deng, Shubo, Haoran Wei, Tao Chen, Bin Wang, Jun Huang ve Gang Yu (2014). “Superior CO2 adsorption on pine nut shell-derived activated carbons and the effective micropores at different temperatures”. İn: *Chemical Engineering Journal* 253, pp. 46–54.

Díez, Noel, Patricia Álvarez, Marcos Granda, Clara Blanco, Ricardo Santamaría ve Rosa Menéndez (2015). “A novel approach for the production of chemically activated carbon fibers”. İn: *Chemical Engineering Journal* 260, pp. 463–468.

Dizbay-Onat, Melike, Uday K. Vaidya ve Claudiu T. Lungu (2017). “Preparation of industrial sisal fiber waste derived activated carbon by chemical activation and effects of carbonization parameters on surface characteristics”. İn: *Industrial Crops and Products* 95, pp. 583–590.

Donald Carruthers, J., Melissa A. Petruska, Edward A. Sturm ve Shaun M. Wilson (2012). “Molecular sieve carbons for CO2 capture”. İn: *Microporous and Mesoporous Materials* 154, pp. 62–67.

Donald, Jaclyn, Yasuo Ohtsuka ve Chunbao (Charles) Xu (2011). “Effects of activation agents and intrinsic minerals on pore development in activated carbons derived from a Canadian peat”. İn: *Materials Letters* 65.4, pp. 744–747.

Duchosal, A., R. Serra, R. Leroy ve H. Hamdi (2015). “Numerical optimization of the Minimum Quantity Lubrication parameters by inner canalizations and cutting conditions for milling finishing process with Taguchi method”. İn: *Journal of Cleaner Production* 108, Part A, pp. 65–71.

Durán-Jiménez, G., V. Hernández-Montoya, M. A. Montes-Morán, A. Bonilla-Petriciolet ve N. A. Rangel-Vázquez (2014). “Adsorption of dyes with different molecular properties on activated carbons prepared from lignocellulosic wastes by Taguchi method”. İn: *Microporous and Mesoporous Materials* 199, pp. 99–107.

Dutta, Arnab, Shamsuzzaman Farooq, Iftekhar A. Karimi ve Saif A. Khan (2017). "Assessing the potential of CO2 utilization with an integrated framework for producing power and chemicals". İn: *Journal of CO2 Utilization* 19, pp. 49–57.

FAO (2010). *Sunflower Crude and Refined Oils*. Food **and** Agriculture Organization of the United Nations.

Ferrera-Lorenzo, N., E. Fuente, I. Suárez-Ruiz ve B. Ruiz (2014). "KOH activated carbon from conventional and microwave heating system of a macroalgae waste from the Agar–Agar industry". İn: *Fuel Processing Technology* 121, pp. 25–31.

Freitas, M. M. A ve J. L Figueiredo (2001). "Preparation of carbon molecular sieves for gas separations by modification of the pore sizes of activated carbons". İn: *Fuel* 80.1, pp. 1–6.

Gao, Shuai, Lei Ge, Thomas E. Rufford ve Zhonghua Zhu (2017). "The preparation of activated carbon discs from tar pitch and coal powder for adsorption of CO2, CH4 and N2". İn: *Microporous and Mesoporous Materials*. Special Issue: Proceedings of the 9th International Mesostructured Materials Symposium 238, pp. 19–26.

Gao, Yuan, Qinyan Yue, Baoyu Gao, Yuanyuan Sun, Wenyu Wang, Qian Li ve Yan Wang (2013). "Preparation of high surface area-activated carbon from lignin of papermaking black liquor by KOH activation for Ni(II) adsorption". İn: *Chemical Engineering Journal* 217, pp. 345–353.

Gao, Yuan, Qin-Yan Yue, Yuan-Yuan Sun, Jia-Nan Xiao, Bao-Yu Gao, Pin Zhao ve Hui Yu (2015). "Optimization of high surface area activated carbon production from Enteromorpha prolifra with low-dose activating agent". İn: *Fuel Processing Technology* 132, pp. 180–187.

Geçgel, Ünal, Barış Kocabıyık ve Osman Üner (2015). "Adsorptive Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by the Activated Carbon Obtained from the Fruit of Catalpa bignonioides". en. İn: *Water, Air, & Soil Pollution* 226.8, p. 238.

Giasafaki, D., G. Charalambopoulou, Ch Tampaxis, K. Dimos, D. Gournis, A. Stubos ve Th Steriotis (2016). "Comparing hydrogen sorption in different Pd-doped pristine and surface-modified nanoporous carbons". İn: *Carbon* 98, pp. 1–14.

Giasafaki, D., G. Charalambopoulou, Ch Tampaxis, A. Stubos ve Th Steriotis (2014). "Hydrogen sorption properties of Pd-doped carbon molecular sieves". İn: *International Journal of Hydrogen Energy* 39.18, pp. 9830–9836.

Giesy, Timothy J. ve M. Douglas LeVan (2013). "Mass transfer rates of oxygen, nitrogen, and argon in carbon molecular sieves determined by pressure-swing frequency response". İn: *Chemical Engineering Science* 90, pp. 250–257.

Hamim, Salah U. ve Raman P. Singh (2017). "Taguchi-based design of experiments in training POD-RBF surrogate model for inverse material modelling using nanoindentation". İn: *Inverse Problems in Science and Engineering* 25.3, pp. 363–381.

Hao, G. P., W. C. Li, D. Qian ve A. H. Lu (2010). "Rapid synthesis of nitrogen-doped porous carbon monolith for CO2 capture". İn: *Adv Mater* 22.7, pp. 853–7.

Hao, Wenming, Eva Björkman, Malte Lilliestråle ve Niklas Hedin (2013). "Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO2". İn: *Applied Energy* 112, pp. 526–532.

Horikawa, Toshihide, Jun'ichi Hayashi ve Katuhiko Muroyama (2002). "Preparation of molecular sieving carbon from waste resin by chemical vapor deposition". İn: *Carbon* 40.5, pp. 709–714.

Hu, Chunxia, Hejun Li, Shouyang Zhang ve Wei Li (2016). "A molecular-level analysis of gas-phase reactions in chemical vapor deposition of carbon from methane using a detailed kinetic model". İn: *Journal of Materials Science* 51.8, pp. 3897–3906.

Islam, Md. Azharul, M. J. Ahmed, W. A. Khanday, M. Asif ve B. H. Hameed (2017). "Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (Lacosperma secundiflorum) hydrochar for methylene blue removal". İn: *Ecotoxicology and Environmental Safety* 138, pp. 279–285.

Isoda, Noemia, Raphael Rodrigues, Andreia Silva, Maraisa Gonçalves, Dalmo Mandelli, Flávia Camargo A. Figueiredo ve Wagner Alves Carvalho (2014). "Optimization of preparation conditions of activated carbon from agriculture waste utilizing factorial design". İn: *Powder Technology* 256, pp. 175–181.

Jafari, Tahereh, Ehsan Moharreri, Panteha Toloueinia, Alireza Shirazi Amin, Sanjubala Sahoo, Nasser Khakpash, Iman Noshadi, S. Pamir Alpay ve Steven L. Suib (2017). "Microwave-assisted synthesis of amine functionalized mesoporous polydivinylbenzene for CO2 adsorption". İn: *Journal of CO2 Utilization* 19, pp. 79–90.

Javorsky, Joseph, Matthew Franchetti ve Hongyan Zhang (2014). "Determining the optimal parameters of bonding polyvinylchloride to stainless steel in automotive applications with the use of full factorial design of experiment". İn: *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology* 7.2, pp. 151–158.

Kacan, Erdal (2016). "Optimum BET surface areas for activated carbon produced from textile sewage sludges and its application as dye removal". İn: *Journal of Environmental Management* 166, pp. 116–123.

Kaliyavaradhan, Senthil Kumar ve Tung-Chai Ling (2017). "Potential of CO2 sequestration through construction and demolition (C&D) waste-An overview". İn: *Journal of CO2 Utilization* 20, pp. 234–242.

Kang, Sun, Jiang Jian-chun ve Cui Dan-dan (2011). "Preparation of activated carbon with highly developed mesoporous structure from Camellia oleifera shell through water vapor gasification and phosphoric acid modification". İn: *Biomass and Bioenergy* 35.8, pp. 3643–3647.

KC, B., O. Faruk, J. A. M. Agnelli, A. L. Leao, J. Tjong ve M. Sain (2016). "Sisal-glass fiber hybrid biocomposite: Optimization of injection molding parameters using Taguchi method for reducing shrinkage". İn: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. Special Issue on Biocomposites 83, pp. 152–159.

KGM (2016). *Kooperatifçilik Genel Müdürlüğü 2015 Yılı Ayçiçeği Raporu*. techreport. Gümrük ve Ticaret Bakanlığı, p. 32.

Khanday, W. A., F. Marrakchi, M. Asif ve B. H. Hameed (2017). "Mesoporous zeolite–activated carbon composite from oil palm ash as an effective adsorbent for methylene blue". İn: *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 70, pp. 32–41.

Khanna, Navneet ve J. P. Davim (2015). "Design-of-experiments application in machining titanium alloys for aerospace structural components". İn: *Measurement* 61, pp. 280–290.

Kılıç, Murat, Esin Apaydın-Varol ve Ayşe Eren Pütün (2012). "Preparation and surface characterization of activated carbons from Euphorbia rigida by chemical activation with ZnCl2, K2CO3, NaOH and H3PO4". İn: *Applied Surface Science* 261, pp. 247–254.

Kotcioglu, Isak, Ahmet Cansiz ve Mansour Nasiri Khalaji (2013). "Experimental investigation for optimization of design parameters in a rectangular duct with plate-fins heat exchanger by Taguchi method". İn: *Applied Thermal Engineering* 50.1, pp. 604–613.

Kreps, František, Lenka Vrbiková ve Štefan Schmidt (2014). "Industrial Rapeseed and Sunflower Meal as Source of Antioxidants". İn: *International Journal of engineering Research and Applications* 1.4, pp. 45–54.

Krkljus, Ivana, Theodore Steriotis, Georgia Charalambopoulou, Anastasios Gotzias ve Michael Hirscher (2013). "H2/D2 adsorption and desorption studies on carbon molecular sieves with different pore structures". İn: *Carbon* 57, pp. 239–247.

Kudahi, Saeed Nazari, Ali Reza Noorpoor ve Niyaz Mohammad Mahmoodi (2017). "Determination and analysis of CO2 capture kinetics and mechanisms on the novel graphene-based adsorbents". İn: *Journal of CO2 Utilization* 21, pp. 17–29.

Kumar, K. V., K. Preuss, M. M. Titirici ve F. Rodriguez-Reinoso (2017). "Nanoporous Materials for the Onboard Storage of Natural Gas". İn: *Chem Rev* 117.3, pp. 1796–1825.

Kundu, Anirban, Bhaskar Sen Gupta, M. A. Hashim ve Ghufran Redzwan (2015). "Taguchi optimization approach for production of activated carbon from phosphoric acid impregnated palm kernel shell by microwave heating". İn: *Journal of Cleaner Production*. Decision-support models and tools for helping to make real progress to more sustainable societies 105, pp. 420–427.

Kyotani, Takashi (2000). "Control of pore structure in carbon". İn: *Carbon* 38.2, pp. 269–286.

Laksaci, Hamza, Aissa Khelifi, Mohamed Trari ve Abdelhamid Addoun (2017). "Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides". İn: *Journal of Cleaner Production* 147, pp. 254–262.

Laredo, Georgina C., Jesus Castillo ve Jesus O. Marroquin (2013). "Gas-phase diffusion of linear and multi-branched alkanes on a carbon molecular sieve by the ZLC method". İn: *Separation and Purification Technology* 103, pp. 36–42.

Lee, Lin Zhi ve Muhammad Abbas Ahmad Zaini (2016). "Metal chloride salts in the preparation of activated carbon and their hazardous outlook". İn: *Desalination and Water Treatment* 57.34, pp. 16078–16085.

Lee, S. Y. ve S. J. Park (2013). "Determination of the optimal pore size for improved CO2 adsorption in activated carbon fibers". İn: *J Colloid Interface Sci* 389.1, pp. 230–5.

Li, Jian-Rong, Yuguang Ma, M. Colin McCarthy, Julian Sculley, Jiamei Yu, Hae-Kwon Jeong, Perla B. Balbuena ve Hong-Cai Zhou (2011). "Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks". İn: *Coordination Chemistry Reviews* 255.15-16, pp. 1791–1823.

Li, Song, Guolan Li, Guiying Li, Gang Wu ve Changwei Hu (2011). "Microporous carbon molecular sieve as a novel catalyst for the hydroxylation of phenol". İn: *Microporous and Mesoporous Materials* 143.1, pp. 22–29.

Lillo-Ródenas, M. A., D. Cazorla-Amorós ve A. Linares-Solano (2010). "Benzene and toluene adsorption at low concentration on activated carbon fibres". İn: *Adsorption* 17.3, pp. 473–481.

Lim, Wah Ching, C. Srinivasakannan ve Ahmed Al Shoaibi (2015). "Cleaner production of porous carbon from palm shells through recovery and reuse of phosphoric acid". İn: *Journal of Cleaner Production* 102, pp. 501–511.

Liu, Bin, Jie Gu ve Jianbin Zhou (2016). "High surface area rice husk-based activated carbon prepared by chemical activation with ZnCl2-CuCl2 composite activator". en. İn: *Environmental Progress & Sustainable Energy* 35.1, pp. 133–140.

Liu, Jingru, Ye Li ve Kunquan Li (2013). "Optimization of preparation of microporous activated carbon with high surface area from Spartina alterniflora and its p-nitroaniline adsorption characteristics". İn: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1.3, pp. 389–397.

Liu, Junqiang, Chan Han, Mark McAdon, Janet Goss ve Kyle Andrews (2015). "High throughput development of one carbon molecular sieve for many gas separations". İn: *Microporous and Mesoporous Materials* 206, pp. 207–216.

Liu, Junqiang, Yujun Liu, Defne Kayrak Talay, Edward Calverley, Mark Brayden ve Marcos Martinez (2015). "A new carbon molecular sieve for propylene/propane separations". İn: *Carbon* 85, pp. 201–211.

Liu, Su-Ling, Ya-Nan Wang ve Kun-Tsung Lu (2014). "Preparation and pore characterization of activated carbon from Ma bamboo (Dendrocalamus latiflorus) by H3PO4 chemical activation". en. İn: *Journal of Porous Materials* 21.4, pp. 459–466.

Liu, Qing-Song, Tong Zheng, Peng Wang ve Liang Guo (2010). "Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation". İn: *Industrial Crops and Products* 31.2, pp. 233–238.

Lomascolo, Anne, Eva Uzan-Boukhris, Jean-Claude Sigoillot ve Frédéric Fine (2012). "Rapeseed and sunflower meal: a review on biotechnology status and challenges". en. İn: *Applied Microbiology and Biotechnology* 95.5, pp. 1105–1114.

Loredo-Cancino, M., E. Soto-Regalado, F. J. Cerino-Córdova, R. B. García-Reyes, A. M. García-León ve M. T. Garza-González (2013). "Determining optimal conditions to produce activated carbon from barley husks using single or dual optimization". İn: *Journal of Environmental Management* 125, pp. 117–125.

Lozano-Castello, D., J. Alcaniz-Monge, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, W. Zhu, F. Kapteijn ve J. A. Moulijn (2005). "Adsorption properties of carbon molecular sieves prepared from an activated carbon by pitch pyrolysis". İn: *Carbon* 43.8, pp. 1643–1651.

Ludwinowicz, Jowita ve Mietek Jaroniec (2015). "Potassium salt-assisted synthesis of highly microporous carbon spheres for CO2 adsorption". İn: *Carbon* 82, pp. 297–303.

Ma, Xiaodong ve Feng Ouyang (2013). "Adsorption properties of biomass-based activated carbon prepared with spent coffee grounds and pomelo skin by phosphoric acid activation". İn: *Applied Surface Science* 268, pp. 566–570.

Macías-García, A., M. Gómez Corzo, M. Alfaro Domínguez, M. Alexandre Franco ve J. Martínez Naharro (2017). “Study of the adsorption and electroadsorption process of Cu (II) ions within thermally and chemically modified activated carbon”. İn: *Journal of Hazardous Materials* 328, pp. 46–55.

Mahamad, Mohammed Nabil, Muhammad Abbas Ahmad Zaini ve Zainul Akmar Zakaria (2015). “Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal”. İn: *International Biodeterioration & Biodegradation*. CESE-2014 – Challenges in Environmental Science and Engineering Series Conference 102, pp. 274–280.

Majchrzak, Anna ve Wojciech Nowak (2017). “Separation characteristics as a selection criteria of CO2 adsorbents”. İn: *Journal of CO2 Utilization* 17, pp. 69–79.

Marrakchi, F., M. J. Ahmed, W. A. Khanday, M. Asif ve B. H. Hameed (2017). “Mesoporous-activated carbon prepared from chitosan flakes via single-step sodium hydroxide activation for the adsorption of methylene blue”. İn: *International Journal of Biological Macromolecules* 98, pp. 233–239.

McEwen, Joe, Jim-Dario Hayman ve A. Ozgur Yazaydin (2013). “A comparative study of CO2, CH4 and N2 adsorption in ZIF-8, Zeolite-13X and BPL activated carbon”. İn: *Chemical Physics* 412, pp. 72–76.

Mendes, Patrícia A. P., Ana M. Ribeiro, Kristin Gleichmann, Alexandre F. P. Ferreira ve Alírio E. Rodrigues (2017). “Separation of CO2/N2 on binderless 5A zeolite”. İn: *Journal of CO2 Utilization* 20, pp. 224–233.

Meneses-Ruiz, Edith, Georgina C. Laredo, Jesús Castillo ve Jesús O. Marroquin (2014). “Comparison of different molecular sieves for the liquid phase separation of linear and branched alkanes”. İn: *Fuel Processing Technology* 124, pp. 258–266.

Mitchell, Lucas A., Trenton M. Tovar ve M. Douglas LeVan (2014). "High pressure excess isotherms for adsorption of oxygen and argon in a carbon molecular sieve". İn: *Carbon* 74, pp. 120–126.

Mohamed, Abdul Rahman, Maedeh Mohammadi ve Ghasem Najafpour Darzi (2010). "Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review". İn: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14.6, pp. 1591–1599.

Mohamed, Adel M. A., Reza Jafari ve Masoud Farzaneh (2014). "An optimization of superhydrophobic polyvinylidene fluoride/zinc oxide materials using Taguchi method". İn: *Applied Surface Science* 288, pp. 229–237.

Mohammadi, Maedeh, Ghasem Najafpour ve Abdul Mohamed (2011). "Production of carbon molecular sieves from palm shell through carbon deposition from methane". İn: *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* 17.4, pp. 525–533.

Nabais, J. M. Valente, P. J. M. Carrott, M. M. L. Ribeiro Carrott, A. M. Padre-Eterno, J. A. Menéndez, A. Dominguez ve A. L. Ortiz (2006). "New acrylic monolithic carbon molecular sieves for O2/N2 and CO2/CH4 separations". İn: *Carbon* 44.7, pp. 1158–1165.

Nahil, Mohamad Anas ve Paul T. Williams (2012). "Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks". İn: *Biomass and Bioenergy* 37, pp. 142–149.

Nayak, Arunima, Brij Bhushan, Vartika Gupta ve P. Sharma (2017). "Chemically activated carbon from lignocellulosic wastes for heavy metal wastewater remediation: Effect of activation conditions". İn: *Journal of Colloid and Interface Science* 493, pp. 228–240.

Nieto-Delgado, C., M. Terrones ve J. R. Rangel-Mendez (2011). "Development of highly microporous activated carbon from the alcoholic beverage industry organic by-products". İn: *Biomass and Bioenergy* 35.1, pp. 103–112.

Njoku, V. O., K. Y. Foo, M. Asif ve B. H. Hameed (2014). "Preparation of activated carbons from rambutan (Nephelium lappaceum) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption". İn: *Chemical Engineering Journal* 250, pp. 198–204.

Njoku, V. O., Md. Azharul Islam, M. Asif ve B. H. Hameed (2015). "Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by mesoporous activated carbon prepared from H3PO4-activated langsat empty fruit bunch". İn: *Journal of Environmental Management* 154, pp. 138–144.

Noked, Malachi, Eran Avraham, Yaniv Bohadana, Abraham Soffer ve Doron Aurbach (2009). "Development of Anion Stereoselective, Activated Carbon Molecular Sieve Electrodes Prepared by Chemical Vapor Deposition". İn: *The Journal of Physical Chemistry C* 113.17, pp. 7316–7321.

Nowicki, Piotr, Robert Pietrzak ve Helena Wachowska (2010). "Sorption properties of active carbons obtained from walnut shells by chemical and physical activation". İn: *Catalysis Today*. Carbon for Catalysis: CarboCat-III Symposium, Berlin, Germany, 2008 150.1–2, pp. 107–114.

OECD (2007). *Consensus Document on Compositional Considerations For New Varieties of The Sunflower: Key Food And Feed Nutrients, Anti-Nutrients And Toxicants*. Organisation for Economic Cooperation **and** Development.

Olorundare, O. F., R. W. M. Krause, J. O. Okonkwo ve B. B. Mamba (2012). "Potential application of activated carbon from maize tassel for the removal of heavy metals in water". İn: *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 50–52, pp. 104–110.

Ozdemir, Işılay, Mehmet Şahin, Ramazan Orhan ve Mehmet Erdem (2014). "Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation". İn: *Fuel Processing Technology* 125, pp. 200–206.

Pandey, Navdeep, K. Murugesan ve H. R. Thomas (2017). “Optimization of ground heat exchangers for space heating and cooling applications using Taguchi method and utility concept”. İn: *Applied Energy* 190, pp. 421–438.

Pezoti, Osvaldo, André L. Cazetta, Karen C. Bedin, Lucas S. Souza, Alessandro C. Martins, Taís L. Silva, Oscar O. Santos Júnior, Jesuí V. Visentainer ve Vitor C. Almeida (2016). “NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies”. İn: *Chemical Engineering Journal* 288, pp. 778–788.

Plaza, M. G., S. García, F. Rubiera, J. J. Pis ve C. Pevida (2010). “Post-combustion CO2 capture with a commercial activated carbon: Comparison of different regeneration strategies”. İn: *Chemical Engineering Journal* 163.1-2, pp. 41–47.

Pontes, F. J., G. F. Amorim, P. P. Balestrassi, A. P. Paiva ve J. R. Ferreira (2016). “Design of experiments and focused grid search for neural network parameter optimization”. İn: *Neurocomputing* 186, pp. 22–34.

Prahas, Devarly, Y. Kartika, N. Indraswati ve S. Ismadji (2008). “Activated carbon from jackfruit peel waste by H3PO4 chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization”. İn: *Chemical Engineering Journal* 140.1, pp. 32–42.

Presser, Volker, John McDonough, Sun-Hwa Yeon ve Yury Gogotsi (2011). “Effect of pore size on carbon dioxide sorption by carbide derived carbon”. İn: *Energy & Environmental Science* 4.8, p. 3059.

Qasim, Arsalan, Salman Nisar, Aqueel Shah, Muhammad Saeed Khalid ve Mohammed A. Sheikh (2015). “Optimization of process parameters for machining of AISI-1045 steel using Taguchi design and ANOVA”. İn: *Simulation Modelling Practice and Theory* 59, pp. 36–51.

Qin, Chong, Yao Chen ve Jian-min Gao (2014). “Manufacture and characterization of activated carbon from marigold straw (Tagetes erecta L) by H3PO4 chemical activation”. İn: *Materials Letters* 135, pp. 123–126.

Qu, Wen-Hui, Yuan-Yuan Xu, An-Hui Lu, Xiang-Qian Zhang ve Wen-Cui Li (2015). “Converting biowaste corncob residue into high value added porous carbon for supercapacitor electrodes”. İn: *Bioresource Technology* 189, pp. 285–291.

Ramachandran, Sumitra, Sudheer Kumar Singh, Christian Larroche, Carlos Ricardo Soccol ve Ashok Pandey (2007). “Oil cakes and their biotechnological applications – A review”. İn: *Bioresource Technology* 98.10, pp. 2000–2009.

Ranganathan, Sumanth, Johannes Tebbe, Lars O. Wiemann ve Volker Sieber (2016). “Optimization of the lipase mediated epoxidation of monoterpenes using the design of experiments-Taguchi method”. İn: *Process Biochemistry* 51.10, pp. 1479–1485.

Rashidi, Nor Adilla, Suzana Yusup ve Bassim H. Hameed (2013). “Kinetic studies on carbon dioxide capture using lignocellulosic based activated carbon”. İn: *Energy* 61, pp. 440–446.

Reddy, Murali M., Amar K. Mohanty ve Manjusri Misra (2012). “Optimization of tensile properties thermoplastic blends from soy and biodegradable polyesters: Taguchi design of experiments approach”. en. İn: *Journal of Materials Science* 47.6, pp. 2591–2599.

Redondo, Edurne, Javier Carretero-González, Eider Goikolea, Julie Ségalini ve Roman Mysyk (2015). “Effect of pore texture on performance of activated carbon supercapacitor electrodes derived from olive pits”. İn: *Electrochimica Acta* 160, pp. 178–184.

Reis, Glaydson Simões dos, Michaela Wilhelm, Thamires Canuto de Almeida Silva, Kurosch Rezwan, Carlos Hoffmann Sampaio, Eder Claudio Lima ve Selene M. A. Guelli Ulson de Souza (2016). “The use of design of experiments for the evaluation of the production

of surface rich activated carbon from sewage sludge via microwave and conventional pyrolysis". İn: *Applied Thermal Engineering* 93, pp. 590–597.

Ribeiro, Rui P. P. L., Carlos A. Grande ve Alírio E. Rodrigues (2011). "Adsorption of Water Vapor on Carbon Molecular Sieve: Thermal and Electrothermal Regeneration Study". İn: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50.4, pp. 2144–2156.

Rodríguez, Elena ve Roberto García (2017). "Low-cost hierarchical micro/macroporous carbon foams as efficient sorbents for CO2 capture". İn: *Fuel Processing Technology* 156, pp. 235–245.

Rodríguez-Blanco, G., L. Giraldo ve J. C. Moreno-Piraján (2010). "Carbon molecular sieves from carbon cloth: Influence of the chemical impregnant on gas separation properties". İn: *Applied Surface Science* 256.17, pp. 5221–5225.

Roy, Swapnila, Papita Das ve Shubhalakshmi Sengupta (2017). "Treatability study using novel activated carbon prepared from rice husk: Column study, optimization using response surface methodology and mathematical modeling". İn: *Process Safety and Environmental Protection* 105, pp. 184–193.

Rufford, Thomas E., Denisa Hulicova-Jurcakova, Kiran Khosla, Zhonghua Zhu ve Gao Qing Lu (2010). "Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse". İn: *Journal of Power Sources* 195, pp. 912–918.

Sahoo, Prakash C., Manoj Kumar, Amardeep Singh, M. P. Singh, S. K. Puri ve S. S. V. Ramakumar (2017). "Accelerated CO2 capture in hybrid solvent using co-immobilized enzyme/complex on a hetero-functionalized support". İn: *Journal of CO2 Utilization* 21, pp. 77–81.

Saka, Cafer (2012). “BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl2”. İn: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 95, pp. 21–24.

Sasmito, Agus P., Jundika C. Kurnia, Tariq Shamim ve Arun S. Mujumdar (2017). “Optimization of an open-cathode polymer electrolyte fuel cells stack utilizing Taguchi method”. İn: *Applied Energy*. Clean, Efficient and Affordable Energy for a Sustainable Future 185, Part 2, pp. 1225–1232.

Saucier, Caroline, Matthew A. Adebayo, Eder C. Lima, Renato Cataluña, Pascal S. Thue, Lizie D. T. Prola, M. J. Puchana-Rosero, Fernando M. Machado, Flavio A. Pavan ve G. L. Dotto (2015). “Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents”. İn: *Journal of Hazardous Materials* 289, pp. 18–27.

Sawant, Sandesh Y., K. Munusamy, Rajesh S. Somani, Mathew John, Bharat L. Newalkar ve Hari C. Bajaj (2017). “Precursor suitability and pilot scale production of super activated carbon for greenhouse gas adsorption and fuel gas storage”. İn: *Chemical Engineering Journal* 315, pp. 415–425.

Selvaraju, Geetha ve Nor Kartini Abu Bakar (2017). “Production of a new industrially viable green-activated carbon from Artocarpus integer fruit processing waste and evaluation of its chemical, morphological and adsorption properties”. İn: *Journal of Cleaner Production* 141, pp. 989–999.

Senthilkumar, Thambiannan, Rajendran Raghuraman ve Lima Rose Miranda (2013). “Parameter Optimization of Activated Carbon Production from Agave sisalana and Punica granatum Peel: Adsorbents for C.I. Reactive Orange 4 Removal from Aqueous Solution”. en. İn: *CLEAN – Soil, Air, Water* 41.8, pp. 797–807.

Seo, Dong-June, Zhichao Gou, Hirotaka Fujita, Takao Fujii ve Akiyoshi Sakoda (2016). “Simple fabrication of molecular sieving carbon for biogas upgrading via a temperature

controlled carbonization of Phyllostachys pubescens". İn: *Renewable Energy* 86, pp. 693–702.

Serafin, Jarosław, Urszula Narkiewicz, Antoni W. Morawski, Rafał J. Wróbel ve Beata Michalkiewicz (2017). "Highly microporous activated carbons from biomass for CO2 capture and effective micropores at different conditions". İn: *Journal of CO2 Utilization* 18, pp. 73–79.

Sethia, Govind ve Abdelhamid Sayari (2015). "Comprehensive study of ultra-microporous nitrogen-doped activated carbon for CO2 capture". İn: *Carbon* 93, pp. 68–80.

Sevilla, M. ve A. B. Fuertes (2012). "CO2 adsorption by activated templated carbons". İn: *J Colloid Interface Sci* 366.1, pp. 147–54.

Shafeeyan, Mohammad Saleh, Wan Mohd Ashri Wan Daud, Amirhossein Houshmand ve Arash Arami-Niya (2011). "Ammonia modification of activated carbon to enhance carbon dioxide adsorption: Effect of pre-oxidation". İn: *Applied Surface Science* 257.9, pp. 3936–3942.

Shen, Chunzhi, Carlos A. Grande, Ping Li, Jianguo Yu ve Alirio E. Rodrigues (2010). "Adsorption equilibria and kinetics of CO2 and N2 on activated carbon beads". İn: *Chemical Engineering Journal* 160.2, pp. 398–407.

Singh, Gurwinder, In Young Kim, Kripal S. Lakhi, Prashant Srivastava, Ravi Naidu ve Ajayan Vinu (2017). "Single step synthesis of activated bio-carbons with a high surface area and their excellent CO2 adsorption capacity". İn: *Carbon* 116, pp. 448–455.

Song, Jian, Wenzhong Shen, Jianguo Wang ve Weibin Fan (2014). "Superior carbon-based CO2 adsorbents prepared from poplar anthers". İn: *Carbon* 69, pp. 255–263.

Sreńscek-Nazzal, Joanna, Weronika Kamińska, Beata Michalkiewicz ve Zvi C. Koren (2013). "Production, characterization and methane storage potential of KOH-activated carbon from sugarcane molasses". İn: *Industrial Crops and Products* 47, pp. 153–159.

Su, Y., S. Xu, J. Wang ve R. Xiao (2012). "Spontaneous liquid-gas imbibition for characterization of carbon molecular sieves". İn: *J Colloid Interface Sci* 377.1, pp. 416–20.

Sudaryanto, Y., S. B. Hartono, W. Irawaty, H. Hindarso ve S. Ismadji (2006). "High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation". İn: *Bioresource Technology* 97.5, pp. 734–739.

Sun, Yong ve Paul A. Webley (2010). "Preparation of activated carbons from corncob with large specific surface area by a variety of chemical activators and their application in gas storage". İn: *Chemical Engineering Journal* 162.3, pp. 883–892.

Sun, Yuanyuan, Qinyan Yue, Baoyu Gao, Yan Wang, Yuan Gao ve Qian Li (2013). "Preparation of highly developed mesoporous activated carbon by H4P2O7 activation and its adsorption behavior for oxytetracycline". İn: *Powder Technology* 249, pp. 54–62.

Sych, N. V., S. I. Trofymenko, O. I. Poddubnaya, M. M. Tsyba, V. I. Sapsay, D. O. Klymchuk ve A. M. Puziy (2012). "Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob". İn: *Applied Surface Science* 261, pp. 75–82.

Şahin, Ömer, Cafer Saka, Ayhan Abdullah Ceyhan ve Orhan Baytar (2015). "Preparation of High Surface Area Activated Carbon from Elaeagnus angustifolia Seeds by Chemical Activation with ZnCl2 in One-Step Treatment and its Iodine Adsorption". İn: *Separation Science and Technology* 50.6, pp. 886–891.

Şencan, Aziz, Mustafa Karaboyacı ve Mehmet Kılıç (2015). "Determination of lead(II) sorption capacity of hazelnut shell and activated carbon obtained from hazelnut shell

activated with ZnCl2". en. İn: *Environmental Science and Pollution Research* 22.5, pp. 3238–3248.

USDA (2017). *Oilseeds: World Markets and Trade*. United States Department of Agriculture.

Varala, Sayanasree, Alka Kumari, B. Dharanija, Suresh K Bhargava, R. Parthasarathy ve B. Satyavathi (2016). "Removal of thorium (IV) from aqueous solutions by deoiled karanja seed cake: Optimization using Taguchi method, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies". İn: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4.1, pp. 405–417.

Vargas, Alexandro M. M., Clarice A. Garcia, Edson M. Reis, Ervim Lenzi, Willian F. Costa ve Vitor C. Almeida (2010). "NaOH-activated carbon from flamboyant (Delonix regia) pods: Optimization of preparation conditions using central composite rotatable design". İn: *Chemical Engineering Journal* 162.1, pp. 43–50.

Vargas, Diana P., L. Giraldo ve J. C. Moreno-Piraján (2013). "Carbon dioxide and methane adsorption at high pressure on activated carbon materials". İn: *Adsorption* 19.6, pp. 1075–1082.

Villar-Rodil, S., R. Navarrete, R. Denoyel, A. Albiniak, J. I. Paredes, A. Martínez-Alonso ve J. M. D. Tascón (2005). "Carbon molecular sieve cloths prepared by chemical vapour deposition of methane for separation of gas mixtures". İn: *Microporous and Mesoporous Materials* 77.2-3, pp. 109–118.

Vo, Thanh Tu, Xiaopeng Chen, Weixiang Shen ve Ajay Kapoor (2015). "New charging strategy for lithium-ion batteries based on the integration of Taguchi method and state of charge estimation". İn: *Journal of Power Sources* 273, pp. 413–422.

Wahby, A., J. M. Ramos-Fernandez, M. Martinez-Escandell, A. Sepulveda-Escribano, J. Silvestre-Albero ve F. Rodriguez-Reinoso (2010). "High-surface-area carbon molecular sieves for selective CO2 adsorption". İn: *ChemSusChem* 3.8, pp. 974–81.

Wahby, A., J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano ve F. Rodríguez-Reinoso (2012). "CO2 adsorption on carbon molecular sieves". İn: *Microporous and Mesoporous Materials* 164, pp. 280–287.

Wang, Laijun, Qi Han, Daocai Li, Zhichao Wang, Jing Chen, Songzhe Chen, Ping Zhang, Baijun Liu, Mingfen Wen ve Jingming Xu (2013). "Comparisons of Pt catalysts supported on active carbon, carbon molecular sieve, carbon nanotubes and graphite for HI decomposition at different temperature". İn: *International Journal of Hydrogen Energy* 38.1, pp. 109–116.

Wang, Y. X., H. H. Ngo ve W. S. Guo (2015). "Preparation of a specific bamboo based activated carbon and its application for ciprofloxacin removal". İn: *Science of The Total Environment* 533, pp. 32–39.

Wei, H., S. Deng, B. Hu, Z. Chen, B. Wang, J. Huang ve G. Yu (2012). "Granular bamboo-derived activated carbon for high CO2 adsorption: the dominant role of narrow micropores". İn: *ChemSusChem* 5.12, pp. 2354–60.

Wickramaratne, N. P. ve M. Jaroniec (2013). "Activated carbon spheres for CO2 adsorption". İn: *ACS Appl Mater Interfaces* 5.5, pp. 1849–55.

Wiśniewska, M., P. Nowicki, A. Nosal-Wiercińska, R. Pietrzak, K. Szewczuk-Karpisz, I. Ostolska ve D. Sternik (2017). "Adsorption of poly(acrylic acid) on the surface of microporous activated carbon obtained from cherry stones". İn: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 514, pp. 137–145.

Xu, Jianzhong, Lingzhi Chen, Hongqiang Qu, Yunhong Jiao, Jixing Xie ve Guangen Xing (2014). "Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H3PO4". İn: *Applied Surface Science* 320, pp. 674–680.

Yang, H. N., S. H. Park, D. C. Lee, S. C. Yi ve W. J. Kim (2013). "Electrochemical properties of hybrid typed electrocatalyst using Pt/carbon molecular sieve synthesized by zeolite

template and Pt carbon black". İn: *Microporous and Mesoporous Materials* 172, pp. 161–166.

Yang, Juan ve Keqiang Qiu (2011). "Experimental Design To Optimize the Preparation of Activated Carbons from Herb Residues by Vacuum and Traditional ZnCl2 Chemical Activation". İn: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50.7, pp. 4057–4064.

Yang, Kai, Qiuming Gao, Yanli Tan, Weiqian Tian, Lihua Zhu ve Chunxiao Yang (2015). "Microporous carbon derived from Apricot shell as cathode material for lithium–sulfur battery". İn: *Microporous and Mesoporous Materials* 204, pp. 235–241.

Yi, Honghong, Fenrong Li, Ping Ning, Xiaolong Tang, Jinhui Peng, Yundong Li ve Hua Deng (2013). "Adsorption separation of CO2, CH4, and N2 on microwave activated carbon". İn: *Chemical Engineering Journal* 215-216, pp. 635–642.

Yorgun, Sait, Naile Vural ve Hakan Demiral (2009). "Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by ZnCl2 activation". İn: *Microporous and Mesoporous Materials* 122.1–3, pp. 189–194.

Yu, Hye-Ryeon, Seho Cho, Byong Chol Bai, Kwang Bok Yi ve Young-Seak Lee (2012). "Effects of fluorination on carbon molecular sieves for CH4/CO2 gas separation behavior". İn: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 10, pp. 278–284.

Zabiegaj, D., M. T. Buscaglia, D. Giuranno, L. Liggieri ve F. Ravera (2017). "Activated carbon monoliths from particle stabilized foams". İn: *Microporous and Mesoporous Materials* 239, pp. 45–53.

Zhang, Cunman, Zhen Geng, Mei Cai, Jing Zhang, Xupeng Liu, Haifeng Xin ve Jianxin Ma (2013). "Microstructure regulation of super activated carbon from biomass source corncob with enhanced hydrogen uptake". İn: *International Journal of Hydrogen Energy* 38.22, pp. 9243–9250.

Zhang, T., W. P. Walawender ve L. T. Fan (2005). “Preparation of carbon molecular sieves by carbon deposition from methane”. İn: *Bioresour Technol* 96.17, pp. 1929–35.

Zhang, Zhijuan, Mingyao Xu, Haihui Wang ve Zhong Li (2010). “Enhancement of CO2 adsorption on high surface area activated carbon modified by N2, H2 and ammonia”. İn: *Chemical Engineering Journal* 160.2, pp. 571–577.

Zhang, Zhijuan, Wei Zhang, Xiao Chen, Qibin Xia ve Zhong Li (2010). “Adsorption of CO2 on Zeolite 13X and Activated Carbon with Higher Surface Area”. İn: *Separation Science and Technology* 45.5, pp. 710–719.

Zhu, Guang-zhen, Xian-lun Deng, Min Hou, Kang Sun, Yan-ping Zhang, Ping Li ve Fang-min Liang (2016). “Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons by phosphoric acid activation from corncob and its acid and alkaline hydrolysis residues”. İn: *Fuel Processing Technology* 144, pp. 255–261.

Zubrik, Anton, Marek Matik, Slavomír Hredzák, Michal Lovás, Zuzana Danková, Milota Kováčová ve Jaroslav Briančin (2017). “Preparation of chemically activated carbon from waste biomass by single-stage and two-stage pyrolysis”. İn: *Journal of Cleaner Production* 143, pp. 643–653.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Lüleburgaz'da doğdu. Lise eğitimini Yabancı Dil Ağırlıklı Lüleburgaz Lisesi'nde 2005 yılında tamamladı. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimine başladı. 2009 yılında lisans eğitimini tamamlayıp İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2010 yılında yüksek lisans eğitimine Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda devam etti. 2012 yılında yüksek lisans eğitimini tamamlayarak aynı Anabilim Dalı'nda doktora eğitimine başladı.