

**BİYOKÜTLEDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE AKTİF KARBONUN
KATALİZÖR DESTEK MADDESİ OLARAK KULLANILMASI**

Erkin İsmet ERDEM

Lisansüstü Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri Bilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Ümran TEZCAN ÜN

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ağustos 2020

Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 1802F032 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

ÖZET

BİYOKÜTLEDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE AKTİF KARBONUN KATALİZÖR DESTEK MADDESİ OLARAK KULLANILMASI

Erkin İsmet ERDEM

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ağustos 2020

Danışman: Prof.Dr. Ümran TEZCAN ÜN

Bu çalışmada, biyokütle kaynağı olarak seçilen ığde çekirdeği ve hurma çekirdeğinden kimyasal aktivasyon ve proliz yöntemiyle aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Yavaş piroliz deneyleri sabit yataklı reaktörde, inert azot gazı atmosferinde, KOH kullanılarak, 500°C, 600°C, 700°C’ de, 1/1 ve 2/1 emdirme oranlarında, 48 saat emdirme süresinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonlar BET analizleri yapılarak karakterize edilmiştir. Kütlece 1/1 ve 2/1 oranında doyurulmuş, 700°C’ de işlem görmüş olan aktif karbonların yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür ve bu aktif karbonlar katalizör destek maddesi olarak kullanılmıştır. Aktif karbon desteği üzerine kütlece %20 ve %40 oranlarında 12-tungstofosforik asit sezyum tuzu (Cs/TPA) yüklenmiştir. Cs/TPA ile yüklenmiş aktif karbonların BET, SEM, SEM-EDX, XRD, FT-IR, piridin FT-IR analizleri yapılarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve sonuç olarak Cs/TPA’ nın aktif karbon üzerine tutunduğu saptanmıştır. Çalışma sonucunda biyokütle kaynağından yüksek yüzey alanlı aktif karbonların üretilbildiği ve bu aktif karbonların katalizör destek maddesi olarak başarı ile kullanılabileceği görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: ığde çekirdeği, Hurma çekirdeği, Aktif karbon, 12-tungstofosforik sezyum tuzu, Karakterizasyon.

ABSTRACT

ACTIVATED CARBON PRODUCTION FROM BIOMASS AND USE OF ACTIVATED CARBON AS CATALYST SUPPORT MATERIAL

Erkin İsmet ERDEM

Department of Environmental Engineering

Programme in Environmental Science

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, August 2020

Supervisor: Prof.Dr. Ümran TEZCAN ÜN

In this study, activated carbon was produced from *Elaeagnus* and *Phoenix dactylifera* seeds which are used as biomass sources by chemical activation and pyrolysis method. Slow pyrolysis experiments were carried out in a fixed bed reactor using an inert nitrogen atmosphere, at 500°C, 600°C, 700°C with 1/1wt and 2/1wt KOH impregnation rates and 48 hours of impregnation time. The activated carbons obtained were characterized by BET analysis. It has been observed that activated carbons impregnated at 1/1 and 2/1 ratio by mass and processed at 700oC had the high surface areas. These activated carbons were used as catalyst support materials. 20% and 40% by mass of 12-tungstophosphoric acid cesium salt (Cs/ TPA) were loaded on the activated carbon as a support material. The characterization of loaded activated carbons with Cs/ TPA was carried out by BET, SEM, SEM-EDX, XRD, FT-IR, pyridine FT-IR analyzes. As a result, it was seen that Cs/ TPA was adsorbed by the activated carbon. As a result of the study, it can be concluded that activated carbons with high surface area can be produced from the biomass source and these activated carbons can be successfully used as catalyst support materials.

Keywords: *Elaeagnus*, *Phoenix dactylifera*, Activated carbon, 12-tungstofosforik cesium salt, Chracterization.

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince benimle yakından ilgilenip beni yönlendiren, zamanını benden esirgemeyen, bilgi ve birikimleri ile her konuda destek olan çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Ümran TEZCAN ÜN'e,

Katalizör üretimi çalışmalarımda emeği geçen, desteğini ve zamanını benden esirgemeyen ve yardımcı olan çok değerli hocam Doç. Dr. Elif AKBAY' a,

Aktif karbon üretimi çalışmalarımdaki yardımları, desteği ve önerileri için saygı değer hocam Prof. Dr. Funda ATEŞ' e,

Tez çalışmalarımda yardım ve desteğini eksik etmeyen kıymetli arkadaşım Tuğçe ÜZÜMOĞLU' na,

Yaşamım boyunca sevgi ve ilgileriyle her zaman yanımda olan ve beni her konuda destekleyen babam Bülent ERDEM'e ve annem Filiz ERDEM' e sonsuz teşekkür ederim.

Erkin İsmet ERDEM

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Erkin İsmet ERDEM

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
TABLolar DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. AKTİF KARBON	5
2.1. Piroliz Süreci ile Aktif Karbon Üretimi.....	5
2.2. Aktivasyon Yöntemleri	6
2.2.1. Fiziksel Aktivasyon.....	6
2.2.2. Kimyasal Aktivasyon	6
2.3. Aktif Karbonun Sınıflandırılması	7
2.3.1. Toz Aktif Karbon (PAC)	7
2.3.2. Granüler Aktif Karbon (GAC)	7
2.3.3. Pellet Aktif Karbon (Pellet AC)	8
2.3.4. Küresel Aktif Karbon	8
2.4. Aktif Karbonun Kullanım Alanları.....	8
3. HETEROPOLİ ASİTLER.....	10
3.1. Heteropoli Asitlerin Gözenekli Katılar Üzerinde Desteklenmesi	10
4. KONUyla İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	12
5. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN YÖNTEMLER	16

5.1. Hammadde.....	16
5.2. Aletli Analizler.....	16
5.2.1. BET Yüzey Alanı ve Porozite (Gözeneklilik) Analiz Cihazı.....	16
5.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	17
5.2.3. X-Işını Kırınım (XRD) Cihazı	17
5.2.4. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) Cihazı.....	18
5.3. Hammaddenin Hazırlanması	18
5.4. Deney Düzenekleri	19
5.4.1. Kimyasal Aktivasyon ve Piroliz Deney Düzeneği.....	19
5.4.2. Islak Emdirme Yöntemi Deney Düzeneği	22
6. DENEYSEL SONUÇLAR	24
6.1. BET Yüzey Alanı ve Porozite (Gözeneklilik) Analiz Sonuçları.....	24
6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans Spektrometresi (SEM-EDX) Analiz Sonuçları	29
6.3. X-Işını Kırınım (XRD) Analiz Sonuçları	38
6.4. Fourier-Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) Sonuçları.....	40
6.5. Pridin Adsorpsiyonu Yapılarak FT-IR Analiz Sonuçları	42
7. SONUÇLAR.....	46
KAYNAKÇA.....	47
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 6.1. Üretilen Aktif Karbonların BET Analizleri	24
Tablo 6.2. Cs/TPA Yüklü Aktif Karbonların BET Analizleri	25
Tablo 6.3. İğde 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü SEM-EDX Analiz Sonuçları	31
Tablo 6.4. İğde 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü SEM-EDX Analiz Sonuçları	33
Tablo 6.5. Hurma 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü SEM-EDX Analiz Sonuçları	35
Tablo 6.6. Hurma 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü SEM-EDX Analiz Sonuçları	37



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 5.1. İğde Çekirdeği ve Hurma Çekirdeği	16
Şekil 5.2. Çalışmada Kullanılan Öğütülmüş Çekirdekler.....	19
Şekil 5.3. Elek Seti	19
Şekil 5.4. 0,60-0,85 mm ve 0,85-1,25 mm Tanecik Boyutları	19
Şekil 5.5. Kimyasal aktivasyon: KOH ve Hammadde Karışımı	20
Şekil 5.6. Sabit Yataklı Reaktör ve Gaz Soğutma Ünitesi	21
Şekil 5.7. Yıkama İşlemi	21
Şekil 5.8. Etüvde Kurutma İşlemi	21
Şekil 5.9. Etiketli Numune Kabına Alınan Tartım	22
Şekil 5.10. Manyetik Karıştırıcı	22
Şekil 5.11. Kalsinasyon Fırını	23
Şekil 5.12. Kalsinasyon Fırını Çıkışı Küvetlerde Aktif Karbon.....	23
Şekil 6.1. a) İğde 700°C 1/1,b) İğde 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) İğde 700°C 1/1 %40 Cs/TPA Yüklü N ₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermeleri	26
Şekil 6.2. a) İğde 700°C 2/1,b) İğde 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) İğde 700°C 2/1 %40 Cs/TPA Yüklü N ₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermeleri	27
Şekil 6.3. a) Hurma 700°C 1/1,b) Hurma 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) Hurma 700°C 1/1 %40 Cs/TPA Yüklü N ₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermeleri	27
Şekil 6.4. a) Hurma 700°C 2/1,b) Hurma 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) Hurma 700°C 2/1 %40 Cs/TPA Yüklü N ₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermeleri	28
Şekil 6.5. IUPAC tarafından tanımlanan izoterm tipleri	29
Şekil 6.6. İğde 700°C 1/1.....	30
Şekil 6.7. a) İğde 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü b) EDX Spektrumu	30
Şekil 6.8. İğde 700°C 2/1.....	32
Şekil 6.9. a) İğde 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü b) EDX Spektrumu	32
Şekil 6.10. Hurma 700°C 1/1.....	34
Şekil 6.11. a) Hurma 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü b) EDX Spektrumu	34

Şekil 6.12. Hurma 700°C 2/1.....	36
Şekil 6.13. a) Hurma 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü b) EDX Spektrumu	36
Şekil 6.14. a) İğde 700°C 1/1, b) İğde 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) İğde 700°C 1/1 %40 Cs/TPA Yüklü XRD Spektrumları.....	38
Şekil 6.15. a) İğde 700°C 2/1, b) İğde 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) İğde 700°C 2/1 %40 Cs/TPA Yüklü XRD Spektrumları.....	38
Şekil 6.16. a) Hurma 700°C 1/1, b) Hurma 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) Hurma 700°C 1/1 %40 Cs/TPA Yüklü XRD Spektrumları.....	39
Şekil 6.17. a) Hurma 700°C 2/1, b) Hurma 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) Hurma 700°C 2/1 %40 Cs/TPA Yüklü XRD Spektrumları.....	39
Şekil 6.18. a) İğde 700°C 1/1, b) İğde 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) İğde 700°C 1/1 %40 Cs/TPA Yüklü FT-IR Grafiği.....	40
Şekil 6.19. a) İğde 700°C 2/1, b) İğde 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) İğde 700°C 2/1 %40 Cs/TPA Yüklü FT-IR Grafiği.....	41
Şekil 6.20. a) Hurma 700°C 1/1, b) Hurma 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) Hurma 700°C 1/1 %40 Cs/TPA Yüklü FT-IR Grafiği.....	41
Şekil 6.21. a) Hurma 700°C 2/1, b) Hurma 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) Hurma 700°C 2/1 %40 Cs/TPA Yüklü FT-IR Grafiği.....	42
Şekil 6.22. a) İğde 700°C 1/1, b) İğde 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) İğde 700°C 1/1 %40 Cs/TPA Yüklü Piridin- FT-IR Grafiği	43
Şekil 6.23. a) İğde 700°C 2/1, b) İğde 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) İğde 700°C 2/1 %40 Cs/TPA Yüklü Piridin- FT-IR Grafiği	43
Şekil 6.24. a) Hurma 700°C 1/1, b) Hurma 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) Hurma 700°C 1/1 %40 Cs/TPA Yüklü Piridin- FT-IR Grafiği	44
Şekil 6.25. a) Hurma 700°C 2/1, b) Hurma 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) Hurma 700°C 2/1 %40 Cs/TPA Yüklü Piridin- FT-IR Grafiği	44

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

HPA	: Heteropoli Asit
TPA	: 12-tungstofosforik Asit
Cs/TPA	: 12-tungstofosforik Asit Sezyum Tuzu
BET	: Brunauer, Emmett ve Teller Teorisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işını Kırınım Yöntemi
FT-IR	: Fourier-Transform Infrared Spektroskopisi
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği

1. GİRİŞ

Dünya şu anda doğal kaynakların hızla tükendiği ve tükenen kaynakların telafisinin çok güçleştiği bir durumdadır. İnsan ve diğer canlıların yaşamını tehlikeye sokan bu durum, insanları çözüm önerileri getirmeye yöneltmiştir. Bu bağlamda 'çevresel sürdürülebilirlik' anlayışı yaygınlaştırılmaya çalışılmaktadır. Çevre dostu ürünlerden yenilenebilir enerji kaynaklarına birçok konu sürdürülebilirlik başlığı altında önem kazanmıştır.

Son yıllarda özellikle endüstriyel atıklardan kaynaklı kirleticiler başta olmak üzere, tüketim kaynaklı tüm atıkların sonucunda oluşan kirleticilerin sebep olduğu su kirliliği ile ilgili endişeler hızla artmaktadır. Bu kirleticiler biyolojik olarak zor bozunur yapıdadır. Ayrıca çevresel ve insan sağlığı üzerindeki potansiyel olumsuz etkileri bilinmemektedir. Mevcut su arıtma süreçlerinde kolaylıkla uygulanabilen sistemlerden biri kirletici maddelerin sudan adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılmasıdır. Aktif karbonlar kullanılarak uygulanan adsorpsiyon tekniği, aktif karbonların sahip olduğu az hacimde yüksek yüzey alanı ve gelişmiş gözenek yapıları sayesinde çoğu kirleticinin uzaklaştırılması için oldukça caziptir.

Dünya nüfusundaki artış, enerji kaynaklarının azalmasına sebep olmaktadır. Fosil enerji kaynaklarının kullanımı sonucu ortaya çıkan küresel ısınma gibi dünyanın karşılaştığı problemlerden dolayı alternatif enerji kaynakları ile çözümler bulunmaya çalışılmaktadır. Biyokütle enerji kaynağı olarak bu çözümlerden bir tanesidir. Biyokütlenin günümüz teknolojisine uygun bir enerji veya madde formuna dönüştürülmesi gerekmektedir. Piroliz yöntemi, biyokütlenin bu günümüz teknolojisine uygun katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesini sağlamaktadır. Katı ürün biyokömür (biochar) yapısı olarak karşımıza çıkmaktadır ve farklı uygulama alanları bulabilecek bir potansiyele sahiptir. (Akgül, 2017)

Çevreye duyarlı ve enerji tasarrufu sağlayan ürünler, yapılar, üretim sistemleri, organik tarım, yenilenebilir enerji kullanımının yaygınlaştırılması gibi çevreci ekonomi uygulamaların önemi sürekli artmaktadır. Yerleşim, ulaşım, enerji ve tarım sektörlerinde az enerji harcamaya, yenilenebilir, çevreye ve sağlığa zararlı atık yaratmayan enerji kaynaklarını kullanmaya, çevreyi kirletmemeye yönelik politikaların oluşturulması ve ortak bir irade içinde uygulanması küresel bir sorumluluk haline gelmiştir. (Kaypak, 2011)

Biyokütle karakteristiklerine bağı olarak, biyokütle dönüşümü için farklı süreçlere karar verilebilmektedir. Biyolojik dönüşüm için, düşük sıcaklıklarda kolaylıkla bozunduğundan dolayı, düşük lignin seviyeli kaynaklar tercih edilmektedir. Nihai ürünleri arasında biyogaz (CH_4 , CO_2 , H_2S) ve faydalı alkoller bulunmaktadır. Termokimyasal dönüşüm için ise odunsu biyokütle (kolay bozunmayan) kaynakları tercih edilmektedir. Gazlaştırma süreci sonunda H_2 , CO , CH_4 ve CO_2 gazları ürün olarak elde edilmektedir. Piroliz süreci sonunda ise üç faydalı ürünün (biyo-oil, biyo-kömür ve pirolitik gaz) oluşumu sağlanmaktadır. (Gupta & Mondal, 2020)

Bitkisel kaynaktan türeyen ve kısa zaman periyodlarında yetişebilen bütün organik maddeler biyokütle olarak tanımlanabilmektedir. Genel olarak biyokütle kaynakları tarımsal ekinleri, tarımsal-hayvansal atıkları, evsel atıkları, odun ve odun atıklarını, gıda endüstrisi atıklarını, su bitkilerini ve algleri içermektedir.

Biyokütle kaynaklarından biri tanesi olan hurma Latince *Phoenix dactylifera* L. olarak isimlendirilmektedir. Tarımı yapılan en eski tarım ürünlerindendir. Yaşam ağacı olarak da adlandırılır. Hurmanın 2000'in üzerinde farklı çeşidi olduğu bilinmektedir. Orta Doğuda bulunan ülkelerde ve Kuzey Afrika'da yetişen bir tür meyvedir. Yaklaşık beş yaşında meyve vermeye başlar ve yaklaşık 60 yaşına kadar ağaç başına yılda ortalama 400–600 kg verim elde edilebilir. Üretimi yoğunluk olarak Mısır'dan sonra Suudi Arabistan, İran, Birleşik Arap Emirlikleri ve Cezayir' de yapılmaktadır. Üretim olarak Türkiye'ye bakacak olursak Akdeniz Bölgesinde ve Ege Bölgesinde yetiştirilmektedir. Hurmanın en çok üretildiği ve tüketildiği yer Asya kıtasıdır. (Süleymani, 2012)

Diğer bir biyokütle kaynağı olan ve Latince *Elaeagnus* olarak geçen İğde, bir tür meyvedir ve bu meyveyi veren ağaç türlerine verilen genel isimdir. İğde kökeni Türkçe olan bir kelimedir. Küçük boy yemiş anlamına gelen yiğde kelimesinden türemiştir. Kökünde azot depolayabilme özelliği sayesinde verimsiz topraklarda yetişebilmektedir. Ek olarak kuraklığa dayanıklılığı sebebiyle birçok türü erozyonla mücadelede kullanılabilir. Yaz kış yeşildir. Türkiye'de özellikle Güneydoğu bölgesinde ve İç Anadolu bölgesinde yetişir. (Wikipedia, İğde, 2020)

Biyokütle kaynaklarından elde edilen aktif karbon, en geniş anlamıyla, yüksek derecede gözeneklilik ve genişletilmiş bir tanecikli yüzey alanı sergileyen çok çeşitli amorf karbonlu malzemeleri içeren bir terimdir. Bunlar, çeşitli karbonlu maddelerin

yanması, kısmi yanması veya termal ayrışması ile elde edilir. Aktif karbonlar granül şekilli ve toz halinde elde edilebilir. Bazı özel uygulamalar için küresel, lifli ve kumaş formlarında da hazırlanabilmektedirler. Granül şekilli biçim, geniş bir iç yüzey alanına ve küçük gözeneklere sahiptir. Toz halindeki biçim, daha büyük gözenek çapları ve daha küçük bir iç yüzey alanı ile ilişkilidir. Karbon kumaş ve lifli aktif karbonlar (aktif karbon fiberler) geniş bir yüzey alanına sahiptir ve nispeten daha yüksek bir gözenek yüzdesi içerir. Karbonizasyon işlemi görmüş odun kömürü şeklindeki aktif karbonlar yüzyıllardır kullanılmaktadır. Mısırlılar bu kömürü yaklaşık MÖ 1500 yıllarında tıbbi amaçlar için bir adsorban olarak ve aynı zamanda bir arıtma maddesi olarak kullanmışlardır. Hindistan'daki antik Hindular, içme suyunu kömürden süzülerek arıtmıştır. İlk aktif karbon üretimi endüstriyel şeker rafineri endüstrilerinde kullanılmak üzere 1900'lerde başlamıştır. Bu aktif karbon, bitkisel kaynaklı bir malzeme karışımının metal klorürlerin varlığında karbonizasyonu veya kömürleşmiş materyalin CO veya buharla aktivasyonu yoluyla hazırlanmıştır. (Bansal & Goyal, 2005)

Aktif karbonun bir diğer kullanım alanı gözenek yapısı sayesinde katalizör destek maddesi olarak kullanılabilmesidir. Heteropoli asit yapıları yaygın olarak kullanılan katalizör yapılarıdır. Heteropoli asit (HPA) yapılar asit ve oksidasyon katalizörleri olarak katı-sıvı, katı-gaz ve sıvı fazlarda kullanılmaktadır. Polianyon yapısının içerdiği farklı metal elementleri ve moleküler yapısı bunu sağlamaktadır. Heteropoli asitler sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit gibi yaygın olarak bilinen asitlerden daha güçlü asitlerdir. Bu asitlerle kıyaslandığında Heteropoli asitler katalizör olarak kullanımlarda önem kazanmaktadır. Heteropoli anyonun yapısı uygun koşullar sağlandığında katı halde korunabilmektedir. İçerdiği elementler ve moleküler yapısı ile asit ve redox özellikleri de kontrol edilebilmektedir. (Açıl, 2019)

Bu çalışmada HPA tuzu olan asidik sezyum tuzu, Cs/TPA ($\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) kullanılmıştır. Asidik sezyum tuzu çeşitli asit-katalizli reaksiyonlar için yüksek katalitik aktivite göstermektedir. Bu tuz suda ve polar çözücülerde çözünmemektedir. Güçlü asitliğe sahiptir. Birçok reaksiyon, katı sıvı reaksiyon sistemleri içinde $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ tarafından etkili bir şekilde katalizlenmektedir. Asidik sezyum tuzları çok küçük parçacıkları sayesinde yüksek yüzey alanına, mikro ve mezo gözeneklere sahiptir ve organik ortamda çözünmediklerinden dolayı su toleranslı katalizör olarak kullanılmaktadırlar. (Kimura, Nakato, & Okuhara, 1997)

Bu çalışmada iğde çekirdeği ve hurma çekirdeği kullanılarak değişken koşullarda farklı tip aktif karbonlar üretilmiştir. Üretilen aktif karbonlar BET analizi ile karakterize edilmiştir. Sonrasında en iyi gözenek yapısına sahip aktif karbonlar katalizör destek maddesi olarak kullanılmıştır. Elde edilen aktif karbon destekli hetepoli asit tuzu yapılı numuneler BET, SEM, SEM-EDX, XRD, FT-IR ve pridin adsorpsiyonu yapılarak FT-IR metotları ile karakterize edilerek sonuçlar incelenmiştir.



2. AKTİF KARBON

Aktif karbonlar geniş yüzey alanı ve kapsamlı yüzey kimyası ile önemli bir düzeyde adsorban özellik kazanan ve bu özelliklerle karakterize edilen yapay malzemelerdir. Üretimde kullanılacak hammaddenin ve aktivasyon koşullarının seçimi farklı uygulamalar için farklı aktif karbonlar tasarlama imkânı sunmaktadır. Aktif karbon endüstrisi son on yılda bazı tarımsal ve endüstriyel ürün kalıntılarını veya alt ürünlerini değerlendirme amacıyla hammadde olarak kullanmaktadır. (Nabais, Laginhas, Carrott, & Carrott, 2011) Bu çalışma alanındaki hedeflerden biri, endüstriyel, tarımsal kalıntılar gibi ucuz, erişilebilir ve değerlendirme potansiyeli olan yeni aktif karbon hammadde kaynaklarının özelliklerinin araştırılmasıdır.

2.1. Piroliz Süreci ile Aktif Karbon Üretimi

Piroliz, Yunanca'da ısı anlamına gelen “pyro” ve parçalanmak anlamına gelen “lyse” kelimelerinden oluşan; yüksek sıcaklıkta ve oksijensiz ortamda organik maddelerin termal kırılmaya uğradığı termokimyasal sürecin adıdır.

Organik hammaddelerin pirolizi, bir sıvı (bio-oil), bir sentez gazı (hidrokarbonlar, hidrojen, CO, CO₂ ve H₂O vb.) ve bir katı (biochar) olmak üzere üç ürün oluşturmaktadır. Sıvı ürün olan bio-oil, piroliz işlemi süresince doğal polimerik bileşenlerin (lignin, selüloz, yağlar vb.) O- ve H- formları içeren uçucu gazlara ayrılıp yeniden yoğunlaştırılmasıyla oluşmaktadır. Katı ürün olan biochar ise karbonizasyon süreci sonunda elde edilmektedir. Karbonizasyon, polar fonksiyonel grupların uzaklaşması ve halkalı ya da düz zincir yapıdaki organik bileşiklerin yeniden şekillenerek biochar yapısına dönüşmesi sürecidir. Karbonize olmuş ürünün adsorpsiyon kapasitesi düşüktür. Düşük sıcaklıklardaki karbonizasyonlarda kristaller ve yüzeylerinin arasındaki gözeneklerin içerisinde katran kalıntıları bulunur. Fiziksel ya da kimyasal aktivasyon bu katran kalıntılarını karbon yapısından uzaklaştırmak için kullanılan yöntemlerdir. Bu aktivasyon yöntemleri ile karbonizasyon işlemi sırasında oluşan gözeneklerin çaplarını genişletmek ve bir miktar yeni gözeneklilik oluşturmak mümkün olmaktadır. Böylece çok geniş iç yüzey alanına sahip iyi gelişmiş ve kolayca erişilebilir bir gözenek yapısının oluşması sağlanmaktadır. (Manocha, 2003)

Piroliz süreci çok düşük oksijen içeren atmosfer altında, 300 °C ile 1100 °C sıcaklıkları arasında ve değişken alıkonma sürelerinde (reaktörde kalma süresi saniye ve

saat arasında değişkenlik göstermektedir) gerçekleştirilmektedir. Düşük oksijen içeren atmosfer gerekliliği, karbonizasyon süreci için, CO₂ ve NO_x oluşumunu engellemektir.

Piroliz işlemi, yavaş piroliz, hızlı piroliz, ani piroliz gibi farklı yöntemlerle uygulanabilmektedir. (Novak & Johnson, 2019) Yavaş piroliz sürecindeki düşük ısıtma hızı biochar verimini artırırken hızlı ve ani piroliz sürecindeki yüksek ısıtma hızı ise sıvı ürün verimini arttırmaktadır.

Biochar ve aktif karbon yapılarının her ikisi de çevre teknolojisi açısından önemli ürünler geliştirmek için kullanılmaktadır. İki yapı da benzer terminolojide olup biochar yapısının aktivasyon yöntemleriyle süreç görmüş şekli aktif karbon olarak tanımlanmaktadır.

2.2. Aktivasyon Yöntemleri

Aktif karbon fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki farklı yöntemle hazırlanmaktadır.

2.2.1. Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon işlemi, piroliz sonucu karbonizasyon işlemi görmüş ürüne 800°C ile 1000°C arasında uygun aktive edici gazlar (CO₂, su buharı) verilerek gerçekleştirilmektedir. Bu işlem ile gözenek yapılarının gelişimi ve geniş yüzey alanlarının oluşması sağlanmaktadır.

Su buharı molekülleri CO₂ moleküllerine göre daha küçük olduğundan, karbonun gözenek yapılarının içine daha hızlı difüze olmaktadır. Bu nedenle su buharı ile olan tepkime CO₂ ile olandan daha hızlı gerçekleşmektedir. (Manocha, 2003)

2.2.2. Kimyasal Aktivasyon

Biyokütlenin kimyasal madde ile ön işlem gördükten sonra direkt olarak aktive edildiği tek aşamalı bir prosestir. Çinko klorür, fosforik asit ve potasyum hidroksit ile ön işlem içeren kimyasal aktivasyon teknikleri mevcuttur. Bu üç aktivasyon tekniğinin mekanizmaları da birbirlerinden farklıdır. Çinko klorür, hammaddelerin lignoselülozik yapılarından su molekülü ekstraksiyonu sağlarken, fosforik asit lignoselülozik yapılarla kimyasal bağ oluşturmaktadır. Potasyum hidroksitin mevcut bir karbonu aktive ettiği mekanizmalar daha karmaşıktır. (Marsh & Rodriguez-Reinoso, 2006)

Ayrıca kimyasal aktivasyon süreci, fiziksel aktivasyona göre, daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde gerçekleşmektedir. Kimyasal aktivasyon yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar elde edilebilmesini sağlamaktadır. Kullanılan kimyasalların katran oluşumunu engellemekte olup ürün içerisindeki uçucu maddeleri azaltması sayesinde kimyasal aktivasyonun sonucundaki karbon verimi fiziksel aktivasyona göre daha yüksek olmaktadır.

2.3. Aktif Karbonun Sınıflandırılması

Tüm dünya florası, inert bir atmosfer altında karbonizasyon işlemi ile gözenekli bir karbon yapısı oluşturabilmektedir. Buna rağmen, endüstriyel uygulamaların ihtiyaçlarında verimli bir performans gösterebilecek genel bir aktif karbon yapısı bulunmamaktadır. Bugün piyasada bulunan ticari aktif karbonlar, uygulamaların optimizasyonuna yönelik sürekli ve yoğun araştırma ve geliştirmelerin sonucunda üretilmektedir. Bunların yanında hammaddelerin ekonomik ve kolay ulaşılabilir oluşu, yüzey alanlarının doğru gözeneklilik yapısında ve yüzey kimyasında olması kadar önemlidir. (Marsh & Rodriguez-Reinoso, 2006)

2.3.1. Toz Aktif Karbon (PAC)

Toz aktif karbon (PAC), uygun koşullar altında etkili ve ekonomik bir arıtma yaklaşımı sağlamaktadır. Uygulama alanları olarak baca gazı arıtımında, tıbbi amaçlarda, renk gideriminde ve sıvı faz uygulamalarında kullanılmaktadır. Sıvı fazda kirli su, PAC ile temas ettirilir ve kirletici maddeler PAC üzerinde adsorbe edilerek uzaklaştırılır. PAC geri kazanılmaz ve yeniden aktif edilmez, dolayısıyla karbon kullanım oranı veya dozu yüksek olabilmektedir. Birçok tesis yüzey suyu kullanımında evsel ve endüstriyel atık su deşarjlarından ve tarımdan dönen sulardan etkilenen yüzey sularını arıtmada, dönemsel ani yükselen kirletici yükünün ve sızıntıların acil kontrolü için PAC sistemini hazır tutmaktadır. (Chowdhury, ve diğerleri, 2012)

2.3.2. Granüler Aktif Karbon (GAC)

Granüler aktif karbon toz aktif karbon ile karşılaştırıldığında daha geniş partikül boyutuna ve daha küçük dış yüzey alanına sahiptir. Granüler aktif karbon, gaz ve buhar difüzyonu hızlı olduğu için tercih edilmektedir. Su arıtma sistemlerinde, koku giderme süreçlerinde kullanılmaktadır. (Manocha, 2003)

2.3.3. Pellet Aktif Karbon (Pellet AC)

Pellet aktif karbon basınçla sıkıştırılarak silindirik yapılandırılmış aktif karbondur. Genel olarak fiziksel aktivasyon süreci ile elde edilmektedir. Toz içeriğinin düşük olmasından dolayı, gaz fazı uygulamalarında tercih edilmektedir.

2.3.4. Küresel Aktif Karbon

Küre şeklindeki aktif karbon petrol ve kömür katranı kullanılarak elde edilmektedir. Yüksek mekanik dayanımı, düşük toz içeriği ve küresel şeklinden dolayı akışkan yataklı sistemlerde kullanılmaktadır. (Wikipedia, Aktif Karbon, 2020)

2.4. Aktif Karbonun Kullanım Alanları

En çarpıcı aktif karbon uygulaması, savaşta askerlerin klor, fosjen ve hardal gazına karşı korunması için gaz maskelerinde kullanılmasıyla I. Dünya Savaşı'nda yapılmıştır. Gaz savaşından ötürü hayatını kaybeden askerlerin sayısı on binlerce kişiyi geçse de gaz maskesini kullanarak hayatta kalanların sayısı çok daha fazla olmuştur. Gaz maskesinde esas olarak hindistancevizi kabuğunun karbonizasyonu ile hazırlanan bir kömürle doldurulmuş bir silindir kartuş yapısı kullanılmıştır. O zamanlar bu maskelerin hardal gazına göre klor ve fosjene karşı daha etkili olduğu bildirilmiştir. Bu durum hardal gazı moleküllerinin klor ve fosjen moleküllerine göre büyüklüğü ve şekli nedeniyle, daha yavaş adsorbe edilmesinden kaynaklanmıştır. (Marsh & Rodriguez-Reinoso, 2006)

Günümüzde aktif karbonlar, tıbbi alanlarda, eczacılıkta, alıcı ortamlarda kirleticilerin giderilmesinde, katalizör olarak kimya endüstrisinde, renk koku, tat ve diğer istenmeyen organik ve inorganik safsızlıkların su kaynaklarından giderilmesinde, sigara endüstrisinde, nükleer santrallerde, emisyon ortamındaki SO₂ gideriminde, kimyasal ve farmasotik ilaçların saflaştırılmasında, altın ve gümüşün geri kazanımında ve elektrik elektronik endüstrinde gibi geniş bir uygulama yelpazesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. (Nabais, Laginhas, Carrott, & Carrott, 2011)

Birçok kimyasal çözücü buharı, hava ile tepkime vererek yanıcı özellik göstermektedir. Kimyasal maddenin yapısına bağlı olarak değişkenlik gösteren hava/kimyasal buharı oranı kritik miktarın üstüne çıktığında yanıcılık göstermektedir. Dolayısıyla buhar derişimi belli bir değerin altında tutulmalıdır. Bu durum çalışılan sistemin hem güvenliği hem de ekonomisi için gereklidir. Aktif karbon kullanılarak çözücünün geri kazanıldığı sistemler hızlı ve %95' e kadar olarak verimli çalışmaktadır.

Sistemin işletme maliyeti de düşüktür. Günümüzde aktif karbon kullanılarak geri kazanım sistemi aseton, izopropanol, tetra kloretilen, benzen, etanol, etil asetat, etil eter, ksilen, metanol, metil asetat, petrol naftası, çözücü naftası, toluen, trikloretilen gibi çözücüler ile kullanılabilir. (Özdemir, 2009)

Fermantasyon işlemlerinde de aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon mikroorganizmalar için zehirli olan maddeleri adsorplayarak fermantasyonu hızlandırmaktadır. Buna karşı enzimleri ve mikroorganizma besinlerini de yüzeyinde tutmakta ve sürecin yavaşlamasına da neden olabilmektedir.



3. HETEROPOLİ ASİTLER

Yeşil kimya, günümüz kimya arenasındaki en değerli kavram olarak görülmektedir. Yeşil kimyanın ana stratejilerinden biri, çevreci olarak kabul edilen çözücü maddeleri alternatif olarak kullanarak, geleneksel organik çözücü maddelerden uzak durmaktır. Hepsi arasında çözücü özelliği ile su, ucuz, toksik olmayan ve kolay bulunabilirliği nedeniyle en değerli alternatif çözücüdür. Su bazlı organik reaksiyonlar son zamanlarda çok kabul görmektedir. (Alotaibi, ve diğerleri, 2020)

HPA' lar metal, ametal, oksijen ve hidrojen atomlarının belirli oranlarda birleşmesinden oluşmaktadır.

Bir bileşiği heteropoli asit olarak tanımlamak için;

- Tungsten, molibden veya vanadyum gibi bir geçiş metali atomu,
- Silikon veya fosfor gibi bir ametal atomu,
- Belirli oranda oksijen atomu,
- Asit özelliğinde hidrojen atomları içermesi gerekmektedir.

HPA yapıları Silverton, Dawson, Keggin gibi farklı yapılarda olabilmektedir. Bu yapılardan Keggin yapısına sahip Heteropoli asitler güçlü asit yapıları, ısı kararlılık, yüksek asitlik gücü, redox özellikleri ve sentez kolaylığı gibi özelliklerle ön plana çıkmaktadır. Keggin yapıya sahip HPA'lar güçlü asitlerdir. (Açıl, 2019)

Keggin yapısı oldukça kararlı bir yapıdadır, bu sebeple katı haldeki katalitik özelliklerin araştırmalarda bu yapı sıklıkla kullanılmaktadır. Keggin yapısında olan 12-tungstofosforik asidin ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot x H_2O$) yüksek asit gücünde ve termal kararlılıkta olduğu bilinmektedir. (Misono, 1987) Yeşil kimya özelliklerine sahip en güçlü katı katalizördür. Çeşitli organik sentezler için oldukça kullanışlıdır. (Alotaibi, ve diğerleri, 2020)

3.1. Heteropoli Asitlerin Gözenekli Katılar Üzerinde Desteklenmesi

Gözenekli katılar, IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) kurallarına göre gözenek çapları esas alınarak mikro gözenekli, mezo gözenekli ve makro gözenekli olarak sınıflandırılır. Buna göre gözenek çapları (r);

- Makro gözenekli = $r > 50$ nm
- Mezo gözenekli = $2 < r < 50$ nm

- Mikro gözenekli = $r < 2$ nm şeklinde ifade edilmektedir.

Mikro gözenekli ve mezo gözenekli bu yapıların; katalizör ve adsorpsiyon malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanıldığı bilinmektedir. Mikro gözenekli yapıların geniş iç yüzeyleri, moleküllerin boşluklara ulaşmasına izin vermekte ve bu sayede katalitik aktiviteyi ve adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. (Beck, ve diğerleri, 1992)

Son yıllarda içinde, iyi tanımlanmış geometriye sahip inorganik malzemelerin sentezlenmesinde önemli bir gelişim kaydedilmiştir. Aktif karbon ve silika gibi gözenek yapıları ve boyutları kontrol edilebilen malzemelerin gelişimi yenilikçi bilim ve teknolojinin birçok alanında önem kazanmaktadır. Bu malzemeler şekil seçimli katalizörler, seçimli adsorpsiyon ve ayırma işlemleri, kimyasal sensörler ve nanoteknoloji gibi moleküler tanımlamanın gerekli olduğu sistemler için oldukça değerlidir. (Yargıç, 2011)

4. KONUYLA İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Mistar ve ark.; bambudan sentezlenen aktif karbonun gözenekli yapısını, biçimsel özelliklerini ve kimyasal özelliklerini incelemeyi amaçlamışlardır. Azot gazı atmosferinde KOH kullanarak iki aşamalı bir kimyasal aktivasyon gerçekleştirmişlerdir. Gözenekli karbon malzemenin iyi gelişmiş gözenekliliği ve yüzey kimyası, Brunauer–Emmet–Teller (BET), Scanning electron microscopy (SEM), ve Fourier transform infrared (FTIR) ile araştırılmıştır. Çalışmada, aktif karbon üretmek için optimum koşullar; 800°C aktivasyon sıcaklığı, 1 saatlik aktivasyon süresi, 1: 3' lük KOH doyurma oranı şeklinde kabul edilmiş olup, 980 m²/g ve 0.559 cm³/g BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi ile çalışma sonuçlanmıştır. FTIR, çeşitli yüzey fonksiyonel gruplarının varlığını doğrularken, SEM görüntüleri ise yükseltgenme-indirgenme reaksiyonu ile oluşan gelişmiş yüksek gözeneklilik gelişimi doğrulamıştır. (Mistar, Alfatah, & Supardan, 2020)

Ioannidou ve Zabaniotou; tarımsal atıklardan aktif karbon üretimini incelemişlerdir. Piroliz aşamasındaki işlemlerde çeşitli parametrelerin sürece etkileri gözden geçirilmiştir. Fiziksel ve kimyasal aktivasyon koşullarının, aktif karbon özellikleri üzerindeki etkileri tartışılmıştır. Belirli işlem koşulları altında, BET yüzey alanları 250 ile 2410 m²/g arasında değişen ve gözenek hacimleri 0.022 ile 91.4 cm³/g arasında değişen farklı aktif karbon çeşitleri üretilmiştir. (Buğday, mısır samanı, zeytin taşları, huş ağacı, ayçiçeği kabuğu, çam kozalağı, kolza tohumu, pamuk artıkları, zeytin artıkları, okaliptüs, şeker kamışı küspesi, badem kabuğu, şeftali çekirdeği, üzüm çekirdeği, saman, yulaf kabukları, mısır koçanı, kayısı çekirdeği, pamuk sapı, kiraz çekirdeği, fıstık kabuğu, fındık kabuğu, pirinç kabuğu, mısır kabuğu, fındık kabuğu, ceviz kabuğu, pirinç kabuğu ve pirinç samanı.) Badem kabuğu, fındık kabuğu, kayısı ve kiraz çekirdeklerinden elde edilen aktif karbonların, nispeten yüksek kül içeriğine sahip üzüm çekirdeklerinden elde edilen karbonun aksine düşük kül içeriğine sahip olduğu görülmüştür. Aktif karbon üretimi için hammaddelerin uygunluk sırası şu şekilde belirlenmiştir: Fındık kabuğu, kayısı çekirdeği, badem kabuğu. (Ioannidou & Zabaniotou, 2007)

Castilla ve ark.; zeytinyağı üretim sürecinde değirmenlerde oluşan değirmen atıklarını hem kimyasal hem de fiziksel aktivasyon yöntemleriyle aktif karbon üretmek için hammadde olarak kullanmışlardır. Kimyasal aktivasyon süreci için aktive edici

kimyasal madde olarak KOH ve H₃PO₄, fiziksel aktivasyon süreci için ise CO₂ gazı kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, inert atmosfer ortamında, 800°C sıcaklıkta, KOH ile kimyasal aktivasyon sürecinde, en yüksek yüzey alanına ve daha gelişmiş mikro, mezo ve makro gözenekliliğe sahip aktif karbonlar sağladığını göstermiştir. (Moreno-Castilla, Carrasco-Marín, Lopez-Ramon, & Alvarez-Merino, 2001)

Matsuda ve ark.; petrol koku malzemesini hammadde olarak kullanarak, KOH kimyasal aktivasyon süreciyle aktif karbon elde etmişlerdir. Aktivasyon süreci 500–800°C sıcaklıkları arasında, kimyasal madde emdirme oranı ise 2-5 arasında çalışılmıştır. Artan sıcaklık ve emdirme oranıyla beraber aktif karbonun gözenekliliğinin de artış gösterdiği incelenmiştir. 500°C aktivasyon sıcaklığında asidik özellikteki yüzey fonksiyonel gruplarının miktarının, kimyasal madde emdirme oranıyla birlikte önemli ölçüde artış gösterdiği tespit edilmiştir. 800°C’ de ise kimyasal madde emdirme oranının asidik özellikteki yüzey fonksiyonel grup miktarı üzerindeki etkisinin ihmal edilebilir ölçüde olduğu saptanmıştır. (Matsuda, Kawano, Kubota, Onyango, & Watanabe, 2008)

Yağmur ve ark.; çalışmalarında iğde meyvesini ve meyve fraksiyonlarını (kabuk, etli kısım ve tohum), aktivasyon reaktifi olarak ise ZnCl₂ ve KOH kullanılarak aktif karbonların hazırlamışlardır. Aktif karbonlar farklı yöntemler (BET, FTIR, Raman, XPS) kullanılarak karakterize edilmiştir. ZnCl₂ ve KOH kullanılarak etli kısım fraksiyonundan üretilen aktif karbonların BET yüzey alanları sırasıyla 2021 ve 1816 m²/g olarak ölçülmüştür. Aynı numunelerin mikro gözenek hacimleri (ve fraksiyonları) 0,735 (%75,15) ve 0,393 (%30,39) cc/g olarak ölçülmüştür. (Yağmur, Gokce, Tekin, Semerci, & Aktas, 2020)

Bouchelta ve ark.; hurma çekirdeğinden piroliz süreci ve fiziksel aktivasyon yöntemi ile elde ettikleri aktif karbonun karakterizasyonu için SEM, XRD, FTIR ve BET analizleri yapmışlardır. En iyi sonucu, 700 °C sıcaklıkta ve 100 cm³/dakika azot gazı akışlı atmosferde piroliz işlemi sonrasında 700 °C’ de su buharı ile 6 saatlik aktivasyon süresi sonunda 635 m²/g yüzey alanı olarak elde etmişlerdir. (Bouchelta, Medjram, Bertrand, & Bellat, 2008)

Cazetta ve ark.; hindistan cevizi kabuğundan kimyasal aktivasyon süreci ile, NaOH/kütle karışımları 1/1, 2/1, 3/1 şeklindeki doyurma oranları kullanarak aktif karbonlar elde etmişlerdir. BET analizleri sonucunda yüzey alanlarını, doyurma

oranlarına göre sırasıyla 783 m²/g, 1842 m²/g ve 2825 m²/g olarak elde etmişlerdir. En yüksek yüzey alanına sahip (2825 m²/g) olan aktif karbonun metilen mavisinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için etkili bir adsorban olduğu gösterilmiştir. (Cazetta, ve diğerleri, 2011)

Volperts ve ark.; biyokütle kaynağı olarak kullandıkları odun ve kâğıt hamuru kalıntılarından, NaOH ile termokimyasal aktivasyon sonucunda aktif karbon üretmişlerdir. Bu aktif karbon yakıt hücrelerinde katalizör olarak kullanılmıştır. Elektrokatalitik aktivitesi test edilmiştir ve ticari %20 Pt/ C katalizörü ile karşılaştırılabilir olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak bu çalışma, biyokütleden üretilen aktif karbonların, yakıt hücresi uygulamalarında umut verici malzemeler olduğunu göstermiştir. (Volperts, ve diğerleri, 2019)

Srinivas ve ark.; çalışmalarında kalay oksit katalizörleri üzerinde desteklenen sezyum değişimli tungstofosforik asit (Cs/TPA) hazırlanmıştır. Fiziko-kimyasal özellikleri X-ışını kırınımı, FT-IR, lazer Raman spektroskopisi ve NH₃-TPD ile çalışılmıştır. Katalizör aktivitesi, gliserolün tert-butanol ile eterleşme tepkimesinde değerlendirilmiştir. Katalizörlerin karakterizasyon sonuçları, TPA protonlarının Cs + iyonları ile değişimi sırasında birincil Keggin yapısının bozulmadan kaldığını göstermiştir. Aktivite sonuçları, eterleşme aktivitesinin SnO₂'ye göre CsTPA miktarına bağlı olduğunu ve SnO₂ üzerinde desteklenen ağırlıkça %20 CsTPA içeren katalizör, daha yüksek eterlere karşı %44 seçicilikle %90 gliserol dönüşümü ile yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Katalizörün aktivitesi yüzey asidik bölgelerinin miktarına ve CsTPA'nın SnO₂'ye göre dağılım miktarına bağlı olduğu incelenmiştir. Eterleşme reaksiyonu, farklı reaksiyon parametrelerinde gerçekleştirilmiştir ve optimum reaksiyon koşulları oluşturulmuştur. Katalizörler geri dönüştürülebilir olup, yeniden kullanımda sabit aktivite göstermiştir. (Srinivas, Raveendra, Parameswaram, SaiPrasad, & Lingaiah, 2016)

Obalı ve ark.; sürekli akışlı bir reaktörde izoamilenin etanol ile buhar fazı eterleşme reaksiyonunda toplu tungstofosforik asit (HPW) ve aktif karbon üzerinde desteklenen formlarının katalitik aktiviteleri araştırılmıştır. Tungstofosforik asit (H₃PW₁₂O₄₀ · 11H₂O) yüzey alanı 796 m²/g olan aktif karbon üzerinde iki farklı yükleme seviyesinde (%25 ve %31) sulu emprenye tekniği ile desteklenmiş ve kinetik deneyler 353 ve 370 K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Aynı miktarda HPW içeren desteklenen HPW katalizörleri, 353 K' de toplu HPW' den çok daha yüksek dönüşüm sağlamıştır.

Desteklenen katalizörler üzerindeki sıcaklık artışı ile izoamilen dönüşüm değerlerinin düşmesi, aktif karbon yüzeyinin reaktanlar için bir rezervuar olması rolüyle açıklanmıştır. HPW'nin, etanol ile aşırı derecede yıkandıktan sonra aktivitesinin çoğunu koruyan aktif karbon yüzeyinde oldukça hareketsiz olduğu bulunmuştur. Sonuçlar ayrıca, HPW aktivitesinin, hem Amberlyst-15 hem de başka bir heteropoli asit, yani molibdofosforik asit aktivitelerinden daha yüksek olduğunu göstermiştir. (Obalı & Doğu, 2008)

Ibrahim; çalışmasında tungstofosforik asidin potasyum ve sezyum tuzları çöktürme yöntemi ile hazırlamıştır. Karşılaştırma amacıyla HPW, potasyum ve sezyum tungstofosfatlar, ıslak emprenye yöntemi ile silika (ağırlıkça %20) üzerinde desteklenmiştir. Katalizörler, XRD, 77 K' de nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri ile karakterize edilmiştir ve katalitik aktivite, 323 ile 423 K arasındaki sıcaklıklarda tert-butanolün katalitik dönüşümü kullanılarak incelenmiştir. Sonuçlar, katalizörlerin hepsinin aktif ve oligomerizasyon işlemi sonucunda düşük miktarda izookten ile izobuten veren tert-butanolün dehidrasyonuna karşı seçici olduğunu ortaya koymuştur. Bir HPW protonunun sezyum veya potasyum katyonu ile yer değiştirilmesi ile katalitik aktivite üzerinde ölçülebilir bir etki görülmemiştir. SiO₂ üzerinde önceki tuzların desteklenmesi, katyon içeriğinin artması üzerine katalitik aktivitede önemli bir düşüşe neden olmuştur. (Ibrahim, 2013)

Venkateswara Rao ve ark., çalışmalarında zirkonyum destekli sezyum değişimli 12-tungstofosforik asit katalizörleri hazırlanmış ve alkollerden simetrik olmayan eterlerin sentezi için çalışmıştır. Katalizörlerin yapısal özelliklerini araştırmak için X-ışını kırınımı, FT-kızılötesi ve amonyağın sıcaklık programlı desorpsiyonu teknikleri kullanılmıştır. Desteklenen heteropoli tungstat katalizörleri, birincil ve ikincil alkollerden çok çeşitli simetrik olmayan eterlerin sentezi için oldukça aktif olarak gözlemlenmiştir. Katalizörlerin optimum performansı, yüzey asidik bölgelerin mevcudiyeti ile ilişkili olan Cs'nin TPA'nın yerini alma derecesine bağlıdır. (Venkateswara Ra, Rao, Prasad, & Lingaiah, 2009)

5. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN YÖNTEMLER

Bu çalışmada ığde çekirdeği ve hurma çekirdeği bitkisel kaynakları kullanılarak piroliz yöntemi ile aktif karbon üretilmiştir. Üretilen aktif karbonlarda maksimum gözenek yüzey alanına sahip olabilmesi için KOH ile kimyasal aktivasyon yapılmış ve emdirme oranlarının ve sıcaklığın aktif karbon verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin SEM, FTIR ve BET analizleri yapılarak karakterizasyonu yapılmıştır. Üretilen aktif karbonların

5.1. Hammadde

Kimyasal aktivasyon işlemi uygulanarak piroliz tekniği ile aktif karbon üretiminde hammadde kaynağı olarak ığde çekirdeği ve hurma çekirdeği kullanılmıştır (Şekil 5.1). Hurma (*Phoenix dactylifera*), palmyegiller (*Arecaceae*) familyasından dekoratif yapraklı bir palmiye türüdür. Palmiyeler gibi tropikal, ılıman ve çöl ikliminin görüldüğü yerlerde yetişir. Sıcak ve güneş seven hurma bitkisi Türkiye'de Akdeniz ikliminin olduğu yerlerde yetişir. ığde (*Elaeagnus*) de, bir meyve türüdür. ığde ağacı kuraklığa dayanıklı ve en verimsiz topraklarda dahi yetişir. Türkiye'de özellikle Güneydoğu ve İç Anadolu bölgesinde yetişir.



Şekil 5.1. ığde Çekirdeği ve Hurma Çekirdeği

5.2. Aletli Analizler

5.2.1. BET Yüzey Alanı ve Porozite (Gözeneklilik) Analiz Cihazı

BET cihazı, katı maddelerin yüzey alanı ve gözenek (por) boyut dağılımını hassas bir şekilde belirlemeyi sağlamaktadır. Statik volumetrik yöntemle gerçekleştirilen analizde, numune yüzeyini tek bir moleküler tabakayla kaplamak için gerekli gaz miktarı belirlenerek yüzey alanını m^2/g veya cm^2/g olarak hesaplamaktadır. Bu çalışmada deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanları Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve

Araştırma Merkezinde bulunan Micromeritics marka ASAP2020 model BET cihazı ile belirlenmiştir.

5.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşan, Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması ile elde edilir. Numune yüzeyinde bu elektron demetinin taratılması ile elektron ve numune atomları arasında oluşan etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

Bu çalışmada aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri elde edilmiştir ve EDX analizi yapılmıştır. Görüntülemeye aktif karbonların yüzey yapısının incelenmesi amacıyla SEM (Taramalı Elektron Mikroskop) görüntüleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında bulunan Zeiss marka Evo 50 model mikroskopu ile alınmıştır. Örnekler görüntü alınmadan önce karbon bant ile tutucuların üzerine yerleştirildikten sonra, Agar marka kaplama cihazında altın ve paladyum ile kaplanmıştır.

5.2.3. X-Işını Kırınım (XRD) Cihazı

X ışını kırınımı, bir kristalin atomik ve moleküler yapısını incelemek için kullanılır. X-ışını demetindeki ışınların, kristalleşmiş atomlardaki kırınımı sonucu bu demetlerin açıları ve genlikleri ölçülerek kristaldeki elektronların yoğunluğu elde edebilir. Bu elektron yoğunluğundan kristaldeki atomların kimyasal bağları ve kristal yapıdaki düzensizlikler belirlenebilir.

Bu çalışmada, üretilen aktif karbon destekli katalizör numunelerinin kristal boyutunu ve içeriğini tespit etmek amacıyla Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında bulunan Rigaku Rind marka XRD Mini Flex 300/600 model cihazı kullanılmıştır. Dalga boyu Cu- α ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) üreten dönen anotlu XRD ile 40 kV, 15 mA işlem şartları altında, tarama aralığı 2θ (5-70 °), tarama hızı (2 °/dk) ve adım aralığı (0,02°) ayarları ile XRD desenleri belirlenmiştir.

5.2.4. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) Cihazı

Yapı analizinde kullanılan İnfrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını absorblaması temeline dayanan bir alandır. Cihaz, elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinde ürettiği ışını incelenen numuneye göndermektedir. Numunenin ışını soğurmasıyla içerisindeki moleküllerin bağlarının titreşimi ve dönüşleri gerçekleşmektedir. Bu etkileşimler sonucunda gözlenen titreşim frekansları, numune içerisindeki inorganik / organik yapıdaki moleküllerin nicel ve nitel analizlerinin yapılabilmesini ve moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi sağlar. IR ışın enerjilerini, moleküllerin titreşim enerji seviyelerinde ve molekülde birçok titreşim merkezlerindedir. IR spektrumu veren IR aktif maddeler dipol moleküllerdir ve IR ışınlarını absorblarlar ve bant verirler. IR spektrumunda 4000- 400 1/cm aralığında görülen bantlar % geçirgenlik veya absorbansa karşı kaydedilir. Spektrumda fonksiyonel grup bölgesi 4000-1500 1/cm aralığı, parmak izi bölgesi ise 1500- 600 1/cm aralığıdır. Bu çalışmada FTIR analizi hammaddeye ve deneysel çalışmalar sonucunda elde edilmiş olan aktif karbon örneklerine yapılmış, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında bulunan Thermo-Scientific marka Nicolet model FTIR cihazı kullanılmıştır. Belirli miktarda numune cihaz ünitesine koyularak 525-4000 1/cm bant aralığında analizleri yapılmıştır. Aynı işlemler Piridin adsorpsiyonu yapılarak tekrarlanmıştır.

5.3. Hammaddenin Hazırlanması

İğde çekirdeği ve hurma çekirdeği hammaddelerine, kimyasal aktivasyon işlemi uygulanarak piroliz tekniği ile aktif karbon üretilmiştir. Hammaddelerin üzerlerinde bulunan organik kalıntının uzaklaştırılması için, çekirdekler önce bol şebeke suyuyla, daha sonra ise saf su ile yıkanmış ve önce oda koşullarında sonra etüvde kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan çekirdekler değirmende öğütülmüş (Şekil 5.2) ve elekten geçirilerek istenen parçacık boyutuna getirilmiştir.

Çalışmada Retsh–Vibro elek seti kullanılarak (Şekil 5.3) yedi farklı parçacık boyutu elde edilmiş ve 0,60-0,85 mm ve 0,85-1,25 mm boyutlarına sahip örnekler (Şekil 5.4) kullanılmak üzere seçilmiştir.



Şekil 5.2. Çalışmada Kullanılan Öğütülmüş Çekirdekler



Şekil 5.3. Elek Seti



Şekil 5.4. 0,60-0,85 mm ve 0,85-1,25 mm Tanecik Boyutları

5.4. Deney Düzenekleri

5.4.1. Kimyasal Aktivasyon ve Piroliz Deney Düzeneği

Çalışmada öğütme ve eleme sonrası elde edilen numuneler, aktivasyon ve karbonizasyon işlemlerine tabi tutularak, aktif karbon üretilmiştir. Öğütülen çekirdeklerden 0,60-0,85 mm ve 0,85-1,25 mm elek aralığında olan hammaddeler eşit miktarlarda karıştırılmıştır. Aktivasyon işlemi için, KOH kullanılmıştır. Aktivasyon işlemlerinde öncelikle hammadde KOH ile doyurulmuştur. Doyurma işlemlerinde 50 g

hammadde k t lece (1:1), (2:1) (aktivasyon aracı/ hammadde) doyurma oranlarında potasyum hidroksit (KOH) ile muamele edilmiştir (şekil 5.5). KOH ve hammadde örnekleri 48 saat doyurma süresi boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir ve karbonizasyon için hazır hale getirilmiştir.



şekil 5.5. Kimyasal aktivasyon: KOH ve Hammadde Karışımı

KOH ile aktive edilen hammadde karışımları sabit yataklı piroliz reaktörüne konularak 500 C, 600 C ve 700 C sıcaklıklarında inert azot gazı (N₂) atmosferinde karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Aktivasyon sabit yataklı reaktörde (şekil 5.6) gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 10 g hammadde ve KOH karışımı tartılarak reaktörün içine yerleştirilmiştir. Deney süresince reaktör sıcaklığı fırının üst tarafından reaktörün içine yerleştirilen ısıl  çift ile denetlenmiştir. Deneylerde, kontrol panelinden istenen sıcaklık ve 10 C/dakika ısıtma hızı olacak şekilde süre ayarlanarak deneyler tamamlanmıştır ve reaktör soğumaya alınmıştır. Sabit yataklı reaktörde 10 C/dakika ısıtma hızıyla 500 C, 600 C ve 700 C sıcaklıkta inert azot gazı atmosferinde aktivasyon uygulanmış, elde edilen katı ürünlerin karakterizasyonu yapılmıştır.

Üretilen aktif karbonlar gözeneklerinin açılması için pH değeri nötralleşinceye kadar 100 C sıcaklıkta ultra saf su ile yıkanmıştır (şekil 5.7). Elde edilen aktif karbonlar yıkama işleminden sonra 105 C sıcaklıktaki etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur (şekil 5.8). Nem oranı minimuma düşen aktif karbonlar tartılarak numune kaplarına alınmıştır (şekil 5.9).



Şekil 5.6. Sabit Yataklı Reaktör ve Gaz Soğutma Ünitesi



Şekil 5.7. Yıkama İşlemi



Şekil 5.8. Etüvde Kurutma İşlemi



Şekil 5.9. Etiketli Numune Kabına Alınan Tartım

5.4.2. Islak Emdirme Yöntemi Deney Düzeneği

Üretilen aktif karbonlardan en yüksek yüzey alanlı aktif karbonların saptanabilmesi için BET analizleri yapılmış olup sonuçlar karşılaştırılmıştır. Seçilen yüksek yüzey alanlı dört tip aktif karbon tekrar aynı yöntemlerle üretilmiştir. Cs/TPA, aktif karbon desteğinin üzerine iki basamaklı emdirme metodu ile yüklenmiştir. Aktif karbonlara kütlece %20 ve %40 emdirme oranlarında sezyum karbonat (Cs_2CO_3) ve TPA (12-tungstofosforik asit) ($\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_4)_4]$) yüklemesi yapılmıştır.

Kütlece %20 Cs/TPA emdirme oranı için sezyum karbonat 0,031g tartılarak 10ml saf su ve 1g aktif karbon ile 10dk boyunca manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır (Şekil 5.10).



Şekil 5.10. Manyetik Karıştırıcı

Karışım 110°C sıcaklıktaki etüvde 2 saat boyunca bekletilmiştir. Ardından 300°C sıcaklıktaki kalsinasyon fırınında 2 saat bekletilmiştir (Şekil 5.11).



Şekil 5.11. Kalsinasyon Fırını

Kalsinasyon fırınından çıkan sezyum karbonat emdirilmiş aktif karbon (Şekil 5.12) 0,60g TPA ve 10ml metanol ile 10dk boyunca manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır. Karışım 110°C sıcaklıktaki etüvde 2 saat boyunca bekletilmiştir. Ardından 300°C sıcaklıktaki kalsinasyon fırınında 2 saat bekletilmiştir.



Şekil 5.12. Kalsinasyon Fırını Çıkışı Küvetlerde Aktif Karbon

Kütlece %40 Cs/TPA emdirme oranı için ise aynı işlemler sezyum karbonat 0,085g tartılarak 28ml su ve 1g aktif karbon karıştırılarak, TPA ise 1,81g tartılarak ve 30ml metanol ile karıştırılarak tekrarlanmıştır.

Oluşan ürünlere BET, SEM, SEM-EDX, XRD, FT-IR ve Pyridine-FT-IR analizleri uygulanmıştır.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu çalışmada biyokütle kaynakları olarak ığde ve hurma çekirdekleri kullanılarak aktif karbon üretilmiştir. KOH ile iki farklı oranda doyurularak kimyasal aktivasyonu gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyonu yapılmış örnekler sabit yataklı reaktörde üç farklı sıcaklıklarda karbonizasyona tabi tutulmuştur. Bu şekilde 12 farklı aktif karbon elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu yapılmış ve yüksek yüzey alanı veren aktif karbonlar katalizör destek maddesi olarak kullanılmıştır.

Bu bölümde sırasıyla elde edilen aktif karbonların karakterizasyon sonuçları ve katalizör destek maddesi olarak kullanılması sonucunda elde edilen veriler paylaşılacaktır.

6.1. BET Yüzey Alanı ve Porozite (Gözeneklilik) Analiz Sonuçları

Aktif karbonun gözenek dağılımları, gözenek hacimleri, tek nokta ve çok nokta yüzey alanları ve adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi BET (Brunauer– Emmett– Taller) metodu kullanılarak belirlenmiştir.

500°C, 600°C ve 700°C sıcaklıklarında, kütlece 1/1 ve 2/1 (KOH/ Hammadde) kimyasal doyurma oranlarıyla 6'sı ığde 6'sı hurma biyokütle kaynağından olmak üzere 12 adet farklı aktif karbon yapısı elde edilmiştir. Analiz sonuçları Tablo 6.1.' de özetlenmiştir.

Tablo 6.1. Üretilen Aktif Karbonların BET Analizleri

Hammadde	Aktivasyon Sıcaklığı °C	Doyurma Oranı KOH/Hammadde	BET Yüzey Alanı m ² /g
ığde	500	1/1	195.7766
ığde	600	1/1	353.7710
ığde	700	1/1	565.8028
ığde	500	2/1	244.7569
ığde	600	2/1	347.1983
ığde	700	2/1	535.2747
Hurma	500	1/1	305.2621
Hurma	600	1/1	438.9011

Hurma	700	1/1	496.9424
Hurma	500	2/1	188.9002
Hurma	600	2/1	471.8331
Hurma	700	2/1	609.5360

En yüksek yüzey alanına sahip olan aktif karbonlar olarak 700°C sıcaklığında kütlece 1/1 ve 2/1 kimyasal doyurma oranlarıyla elde edilen aktif karbon yapıları seçilmiştir. 2' si iğde 2' si hurmadan olmak üzere 4 adet aktif karbon ıslak emdirme işleminde kullanılmak üzere belirlenmiştir ve mevcut miktarın az olması sebebiyle tekrar üretilmiştir.

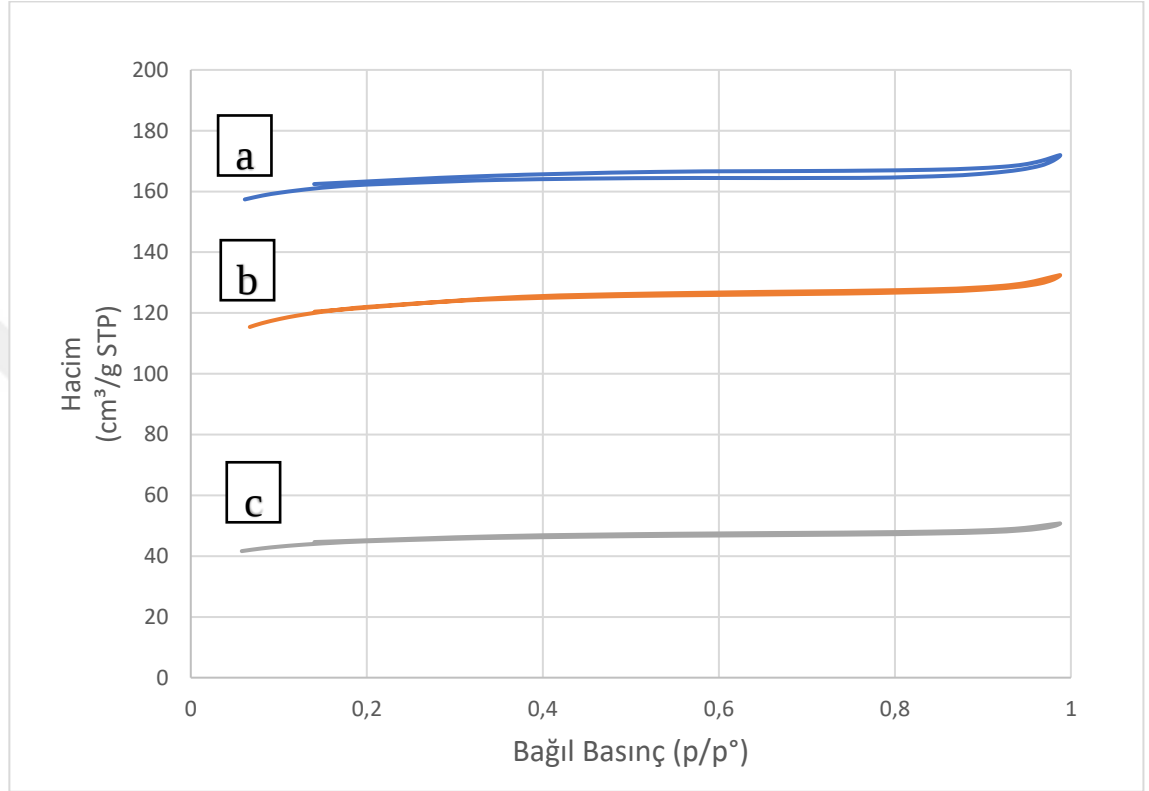
Üretilen aktif karbonların ıslak emdirme işlemi sonrası %20 Cs/TPA yüklenmiş ve %40 Cs/TPA yüklenmiş olan aktif karbonlar ile karşılaştırmalı BET analiz sonuçları Tablo 6.2.'de özetlenmiştir.

Tablo 6.2. Cs/TPA Yüklü Aktif Karbonların BET Analizleri

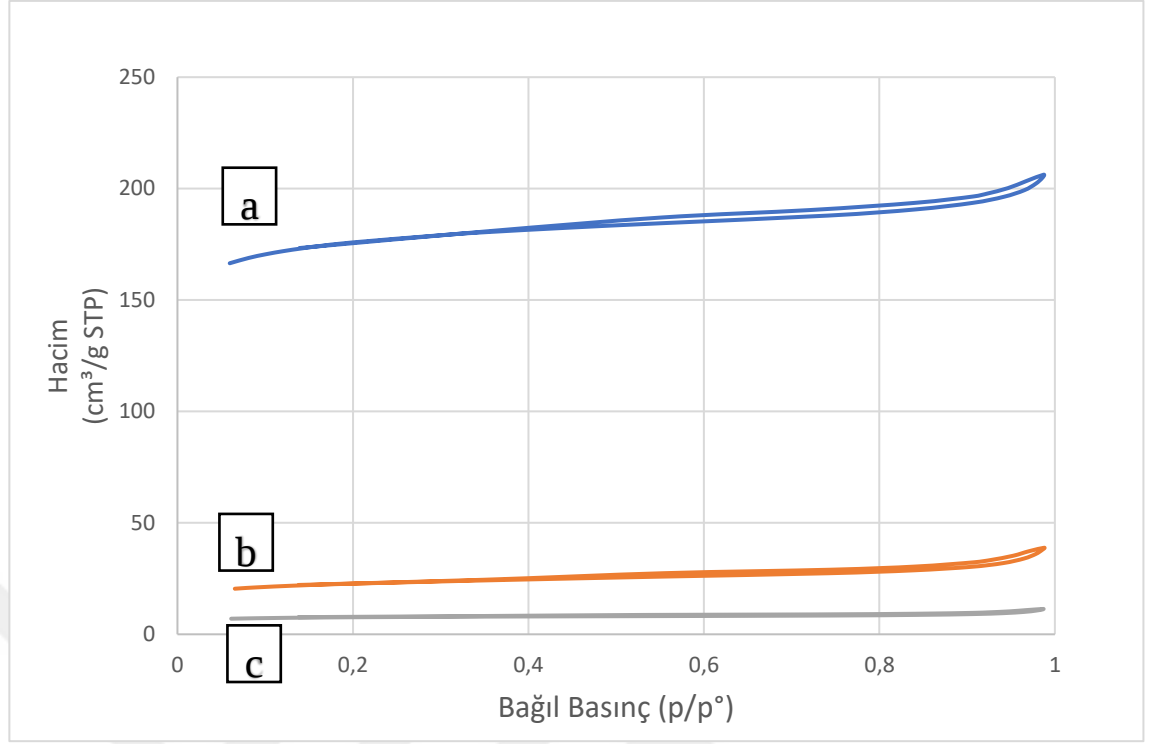
Aktif Karbon Tipi	Cs/TPA Yükleme Oranı	BET Yüzey Alanı m²/g
İğde 700°C 1/1	0	544.4172
İğde 700°C 2/1	0	594.8123
Hurma 700°C 1/1	0	623.4607
Hurma 700°C 2/1	0	592.3035
İğde 700°C 1/1	%20	411.6864
İğde 700°C 2/1	%20	78.0819
Hurma 700°C 1/1	%20	389.1668
Hurma 700°C 2/1	%20	399.8299
İğde 700°C 1/1	%40	152.7527
İğde 700°C 2/1	%40	26.1674
Hurma 700°C 1/1	%40	211.1315
Hurma 700°C 2/1	%40	168.1626

Yüzey alanlarının azalması Cs/TPA' nın aktif karbonun gözeneklerinde tutunmuş olduğunu göstermektedir.

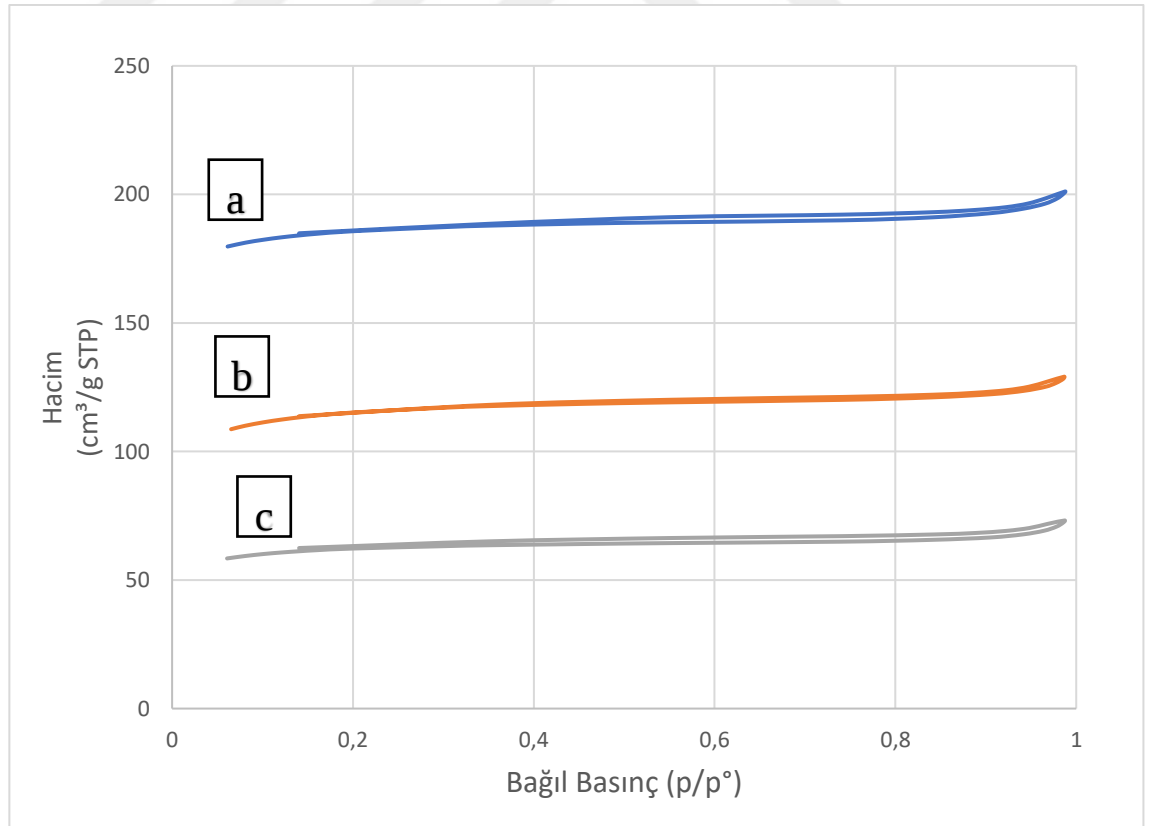
N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi analizi sonuçları Şekil 6.1., 6.2., 6.3., 6.4.' te verilmiştir.



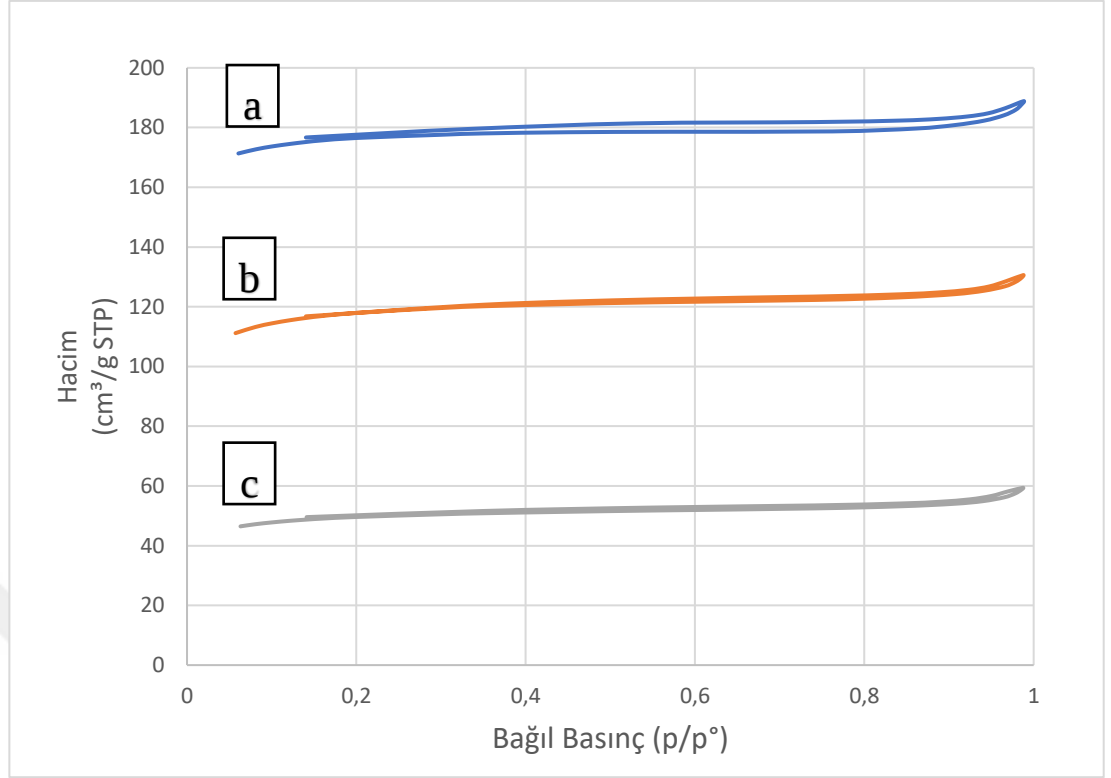
Şekil 6.1. a) İğde 700°C 1/1, b) İğde 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) İğde 700°C 1/1 %40 Cs/TPA Yüklü N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi



Şekil 6.2. a) İğde 700°C 2/1, b) İğde 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) İğde 700°C 2/1 %40 Cs/TPA Yüklü N_2 Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi

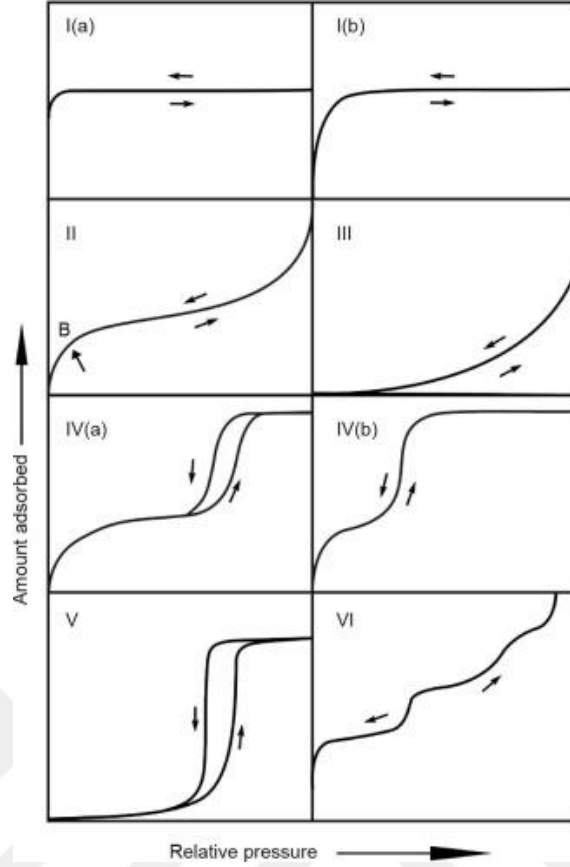


Şekil 6.3. a) Hırma 700°C 1/1, b) Hurma 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) Hurma 700°C 1/1 %40 Cs/TPA Yüklü N_2 Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi



Şekil 6.4. a) Hurma 700°C 2/1, b) Hurma 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) Hurma 700°C 2/1 %40 Cs/TPA Yüklü N_2 Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi

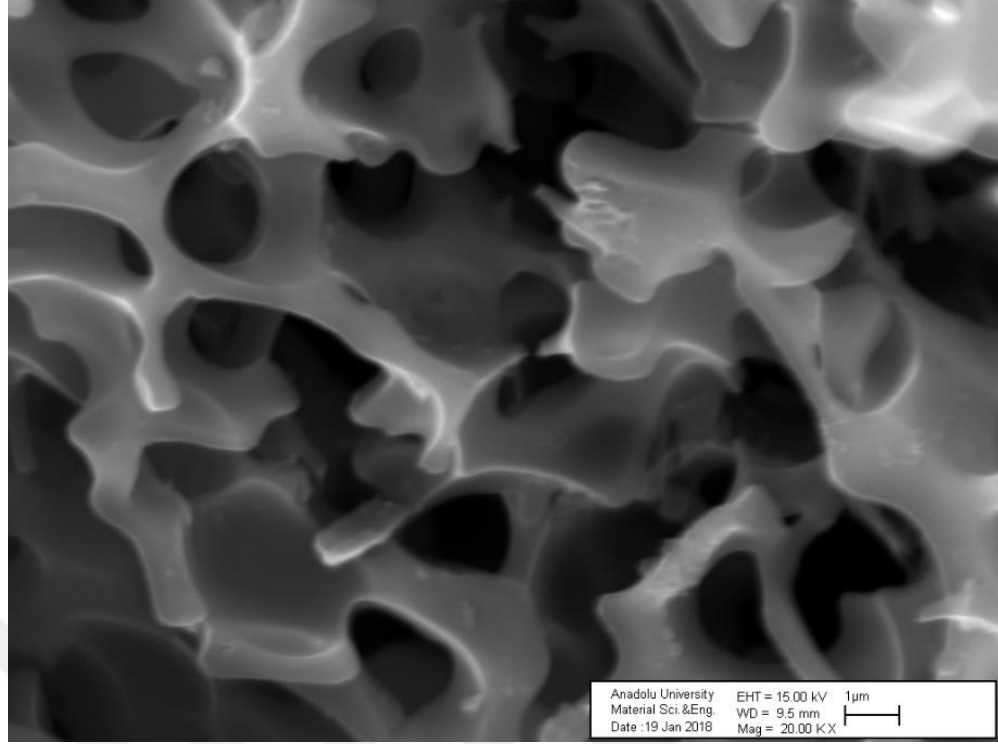
Tüm katalizörlerde IUPAC tarafından tanımlanan (Şekil 6.5) II. tip izotermi elde edildiği görülmektedir. (Cychosz & Thommes, 2018) II. tip adsorpsiyon izotermi daha çok mikro gözeneklerle birlikte açık yüzeyler içeren katılarda görülmektedir. Tip II izotermi S biçimli (sigmoidal) izotermidir.



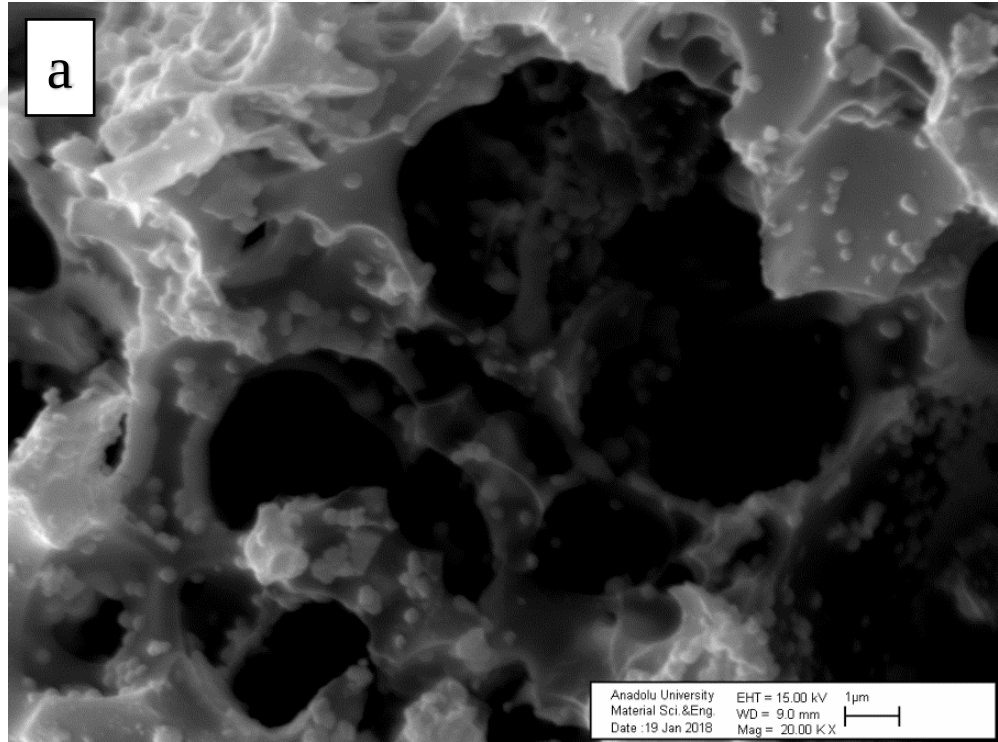
Şekil 6.5. IUPAC tarafından tanımlanan izoterm tipleri

6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans Spektrometresi (SEM-EDX) Analiz Sonuçları

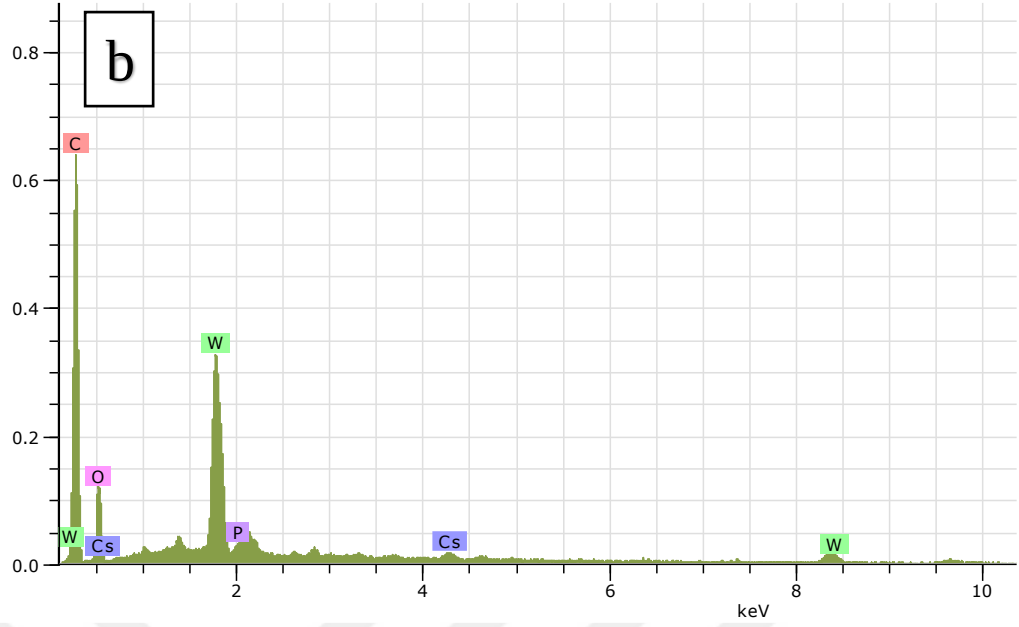
Üretilen aktif karbonlar ve ıslak emdirme işlemi sonrası %20 Cs/TPA yüklenmiş aktif karbonlar, karbon bandına yapıştırılarak numune tutucuya aktarılmışlardır. Daha sonra 15 kV' da numunelerin görüntüleri çekilmiştir. Numunelerin çeşitli büyütmelerinde görüntüleri alınabilmektedir. Alınan SEM görüntüleri aşağıdaki gibidir. Ayrıca alınan bu görüntüler ile yüzeydeki kümelenmiş Cs/TPA dağılımını tespit etmek için SEM Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans Spektrometresi (SEM-EDX) analizleri yapılmıştır ve sonuçları Tablo 6.3., 6.4., 6.5., 6.6.' da verilmiştir.



Şekil 6.6. *İğde* 700°C 1/1



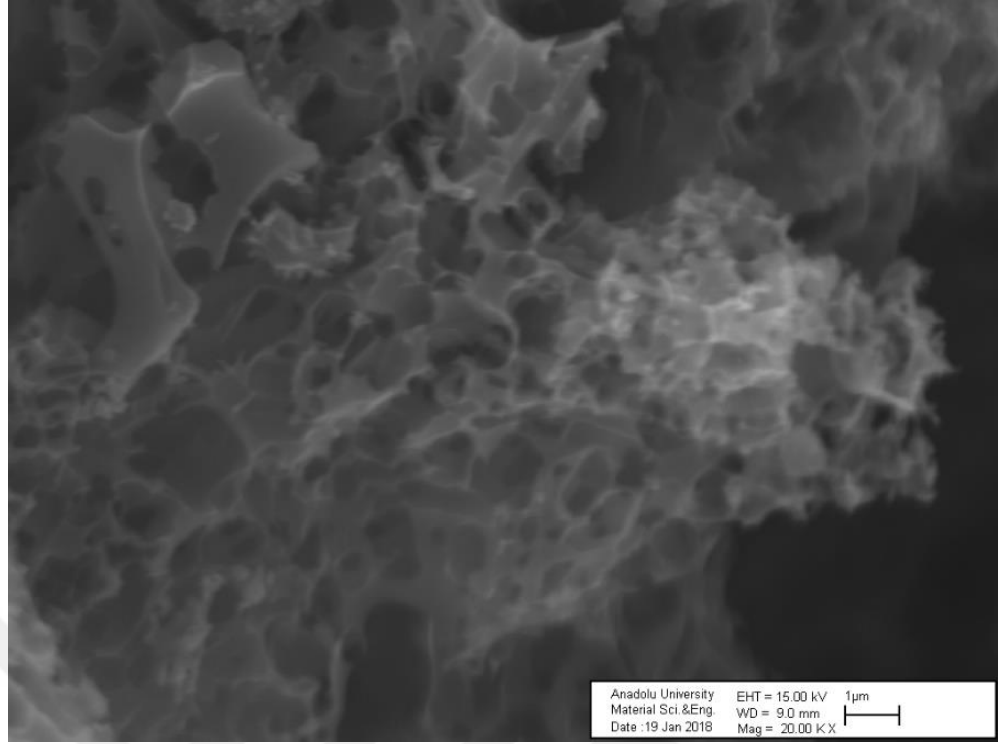
Şekil 6.7. a) *İğde* 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü b) EDX Spektrumu



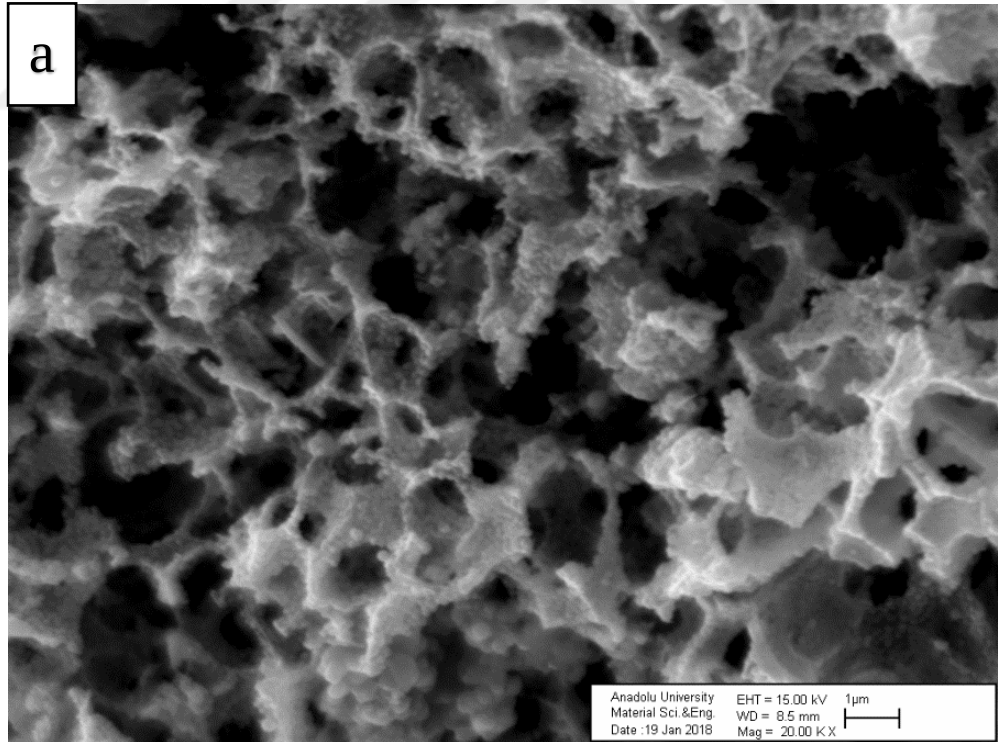
Şekil 6.7. (Devam) a) İğde 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü b) EDX Spektrumu

Tablo 6.3. İğde 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü SEM-EDX Analiz Sonuçları

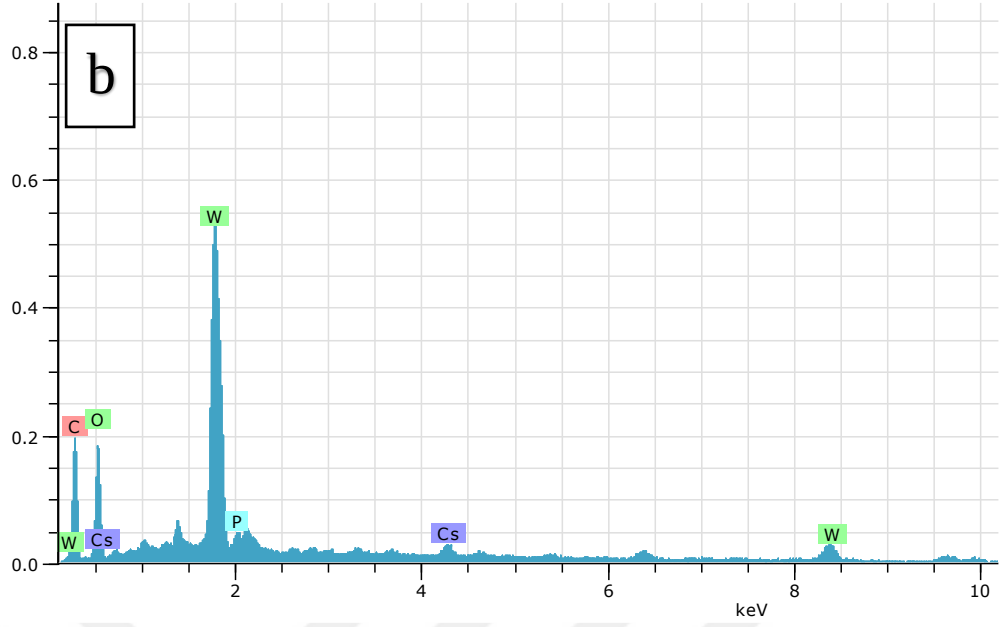
Element	Kütlece Yüzde
C	40,86
Cs	2,98
W	30,78
P	2,57
O	22,81



Şekil 6.8. *İğde 700°C 2/1*



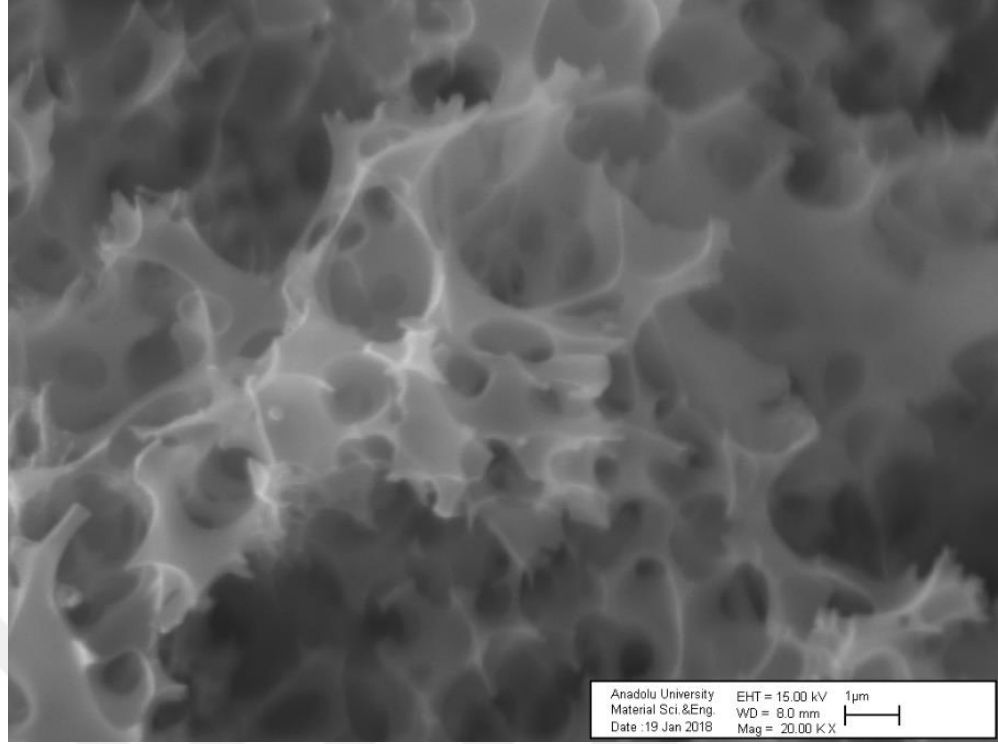
Şekil 6.9. a) *İğde 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü* b) EDX Spektrumu



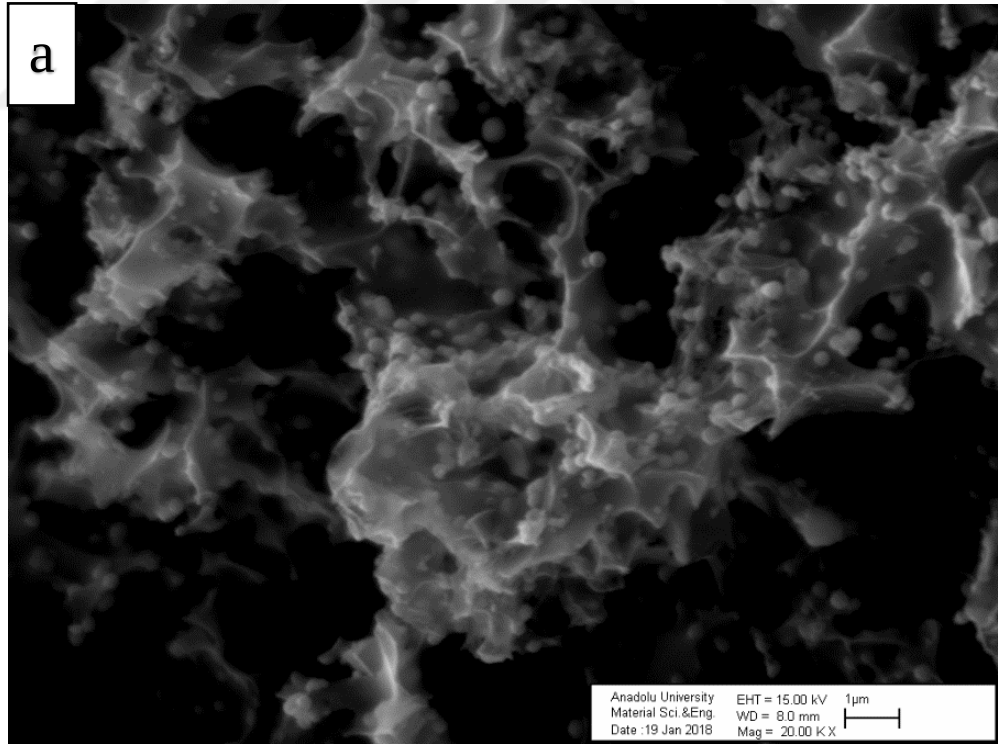
Şekil 6.9. (Devam) a) İğde 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü b) EDX Spektrumu

Tablo 6.4. İğde 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü SEM-EDX Analiz Sonuçları

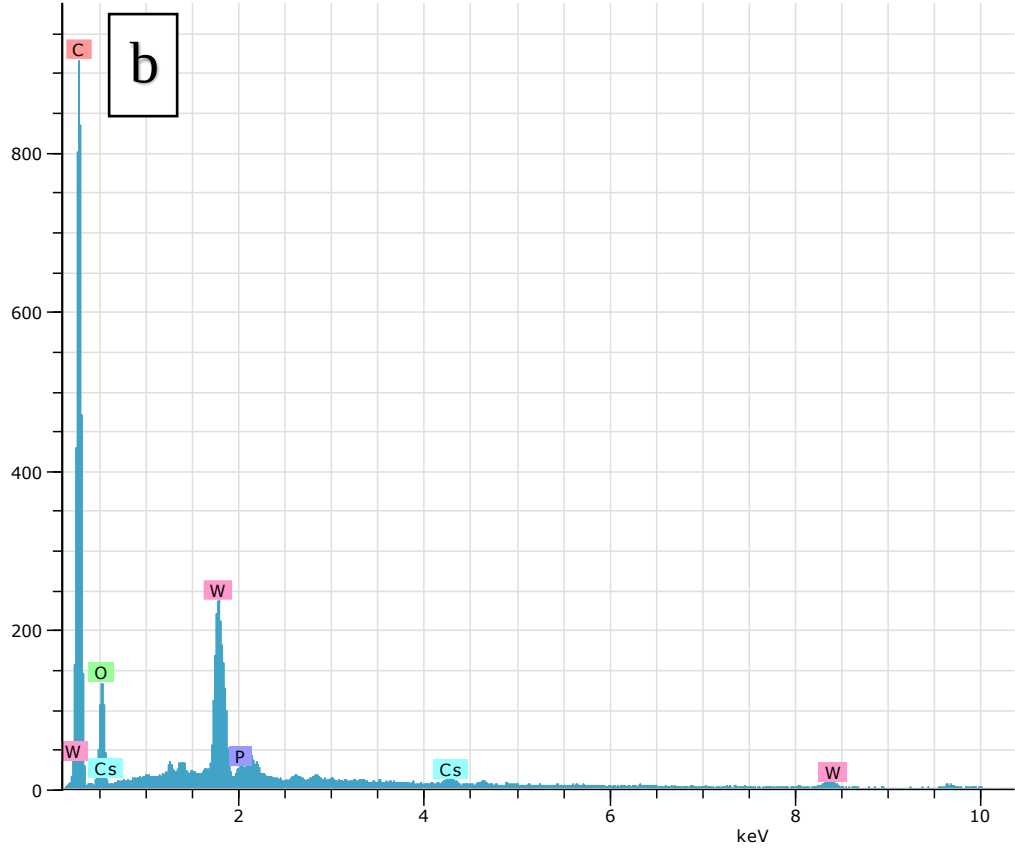
Element	Kütlece Yüzde
C	17,92
Cs	5,40
W	49,37
P	2,51
O	24,80



Şekil 6.10. Hurma 700°C 1/1



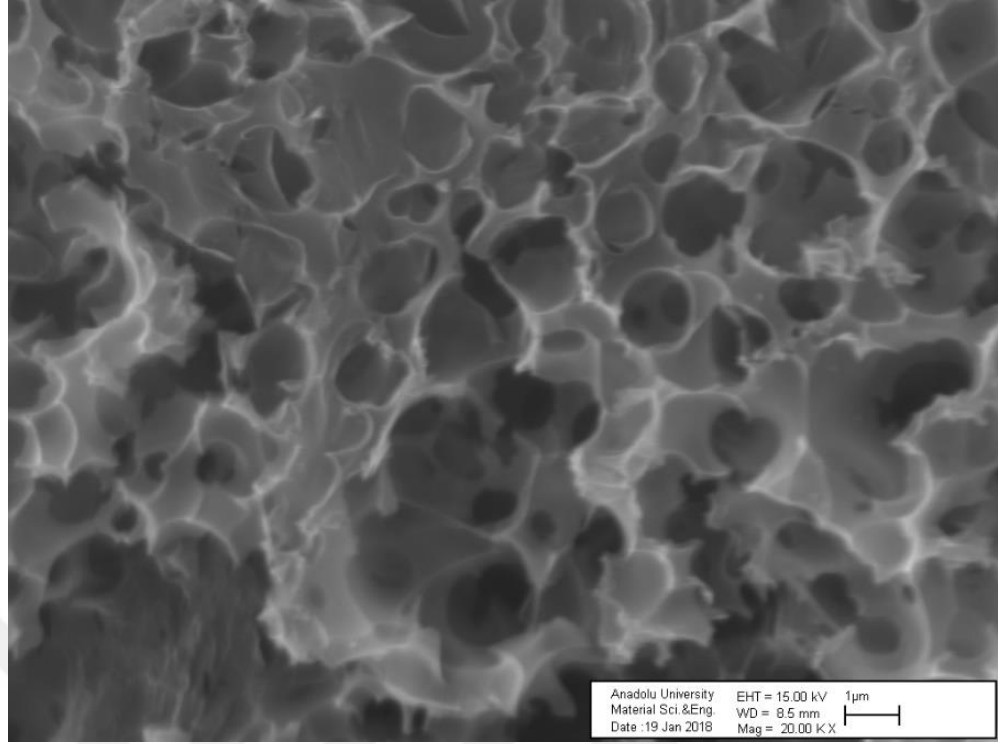
Şekil 6.11. a) Hurma 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü b) EDX Spektrumu



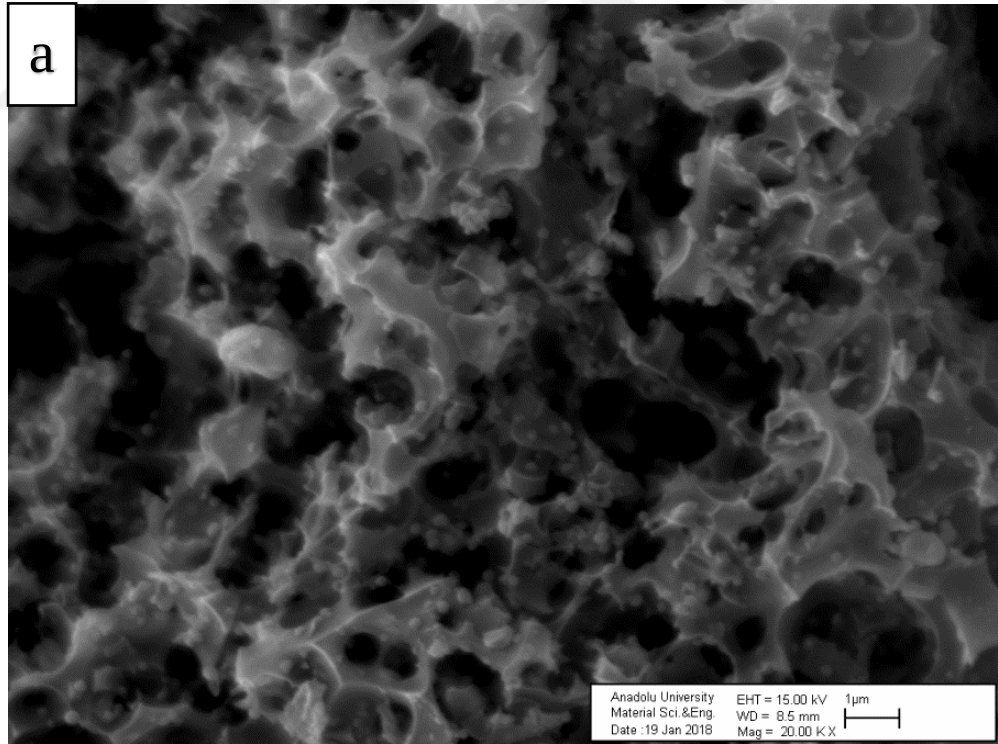
Şekil 6.11. (Devam) a) Hurma 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü b) EDX Spektrumu

Tablo 6.5. Hurma 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü SEM-EDX Analiz Sonuçları

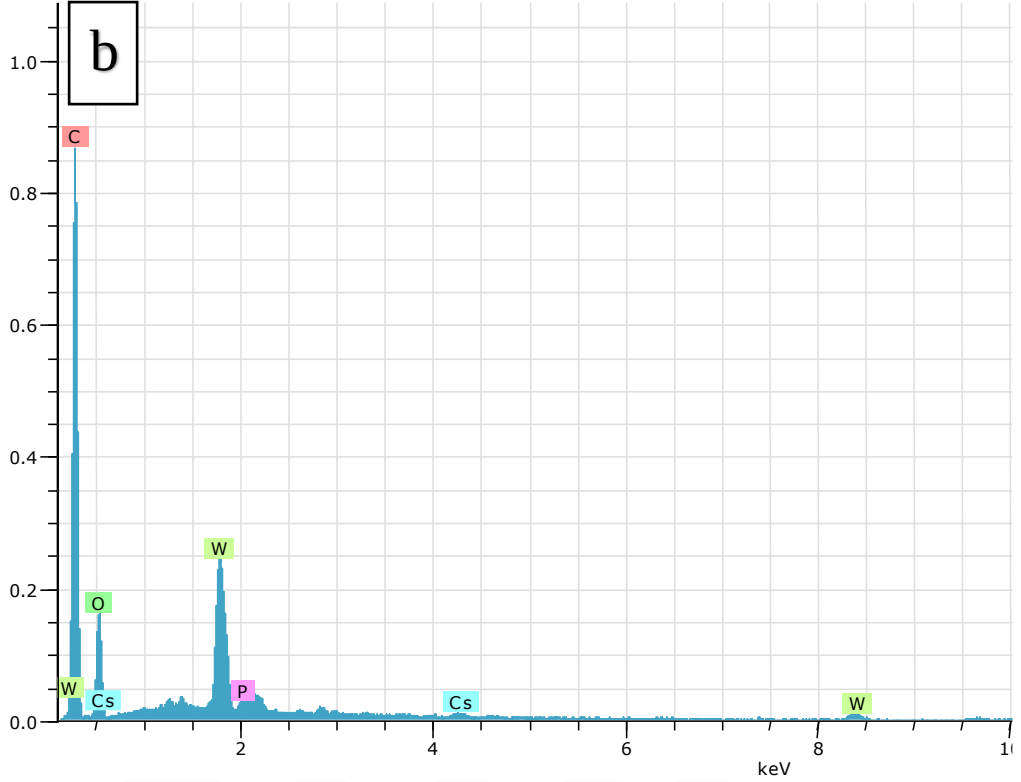
Element	Kütlece Yüzde
C	48,52
Cs	2,49
W	20,83
P	1,67
O	26,49



Şekil 6.12. Hurma 700°C 2/1



Şekil 6.13. a) Hurma 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü b) EDX Spektrumu



Şekil 6.13. (Devam) a) Hurma 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü b) EDX Spektrumu

Tablo 6.6. Hurma 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü SEM-EDX Analiz Sonuçları

Element	Kütlece Yüzde
C	44,76
Cs	1,72
W	22,23
P	1,80
O	29,49

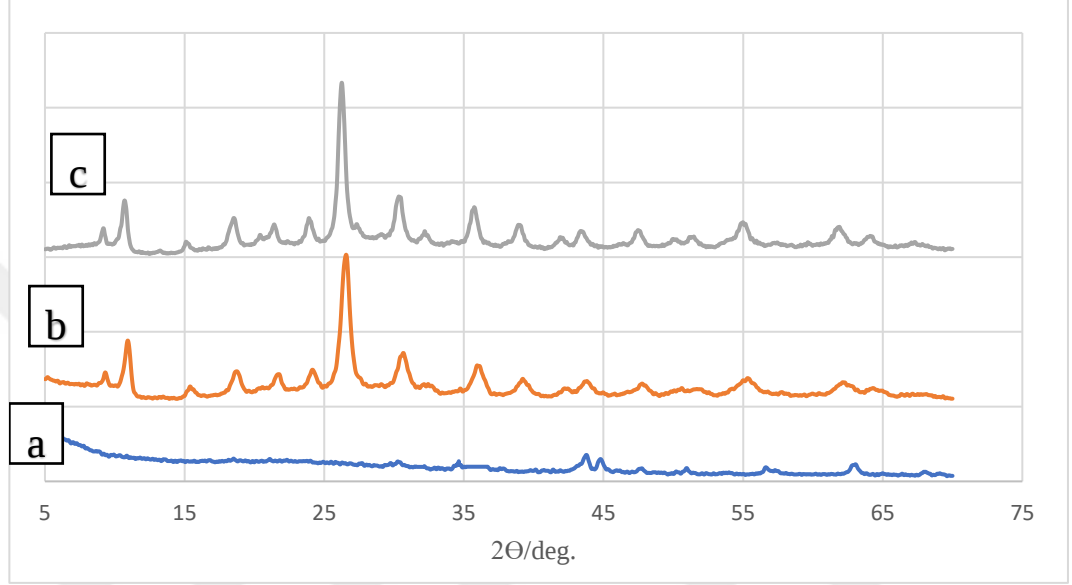
Üretilen aktif karbonların Şekil 6.6., 6.8., 6.10., 6.12.' de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde aktif karbon yapılarında istenilen gözenekli yapının oluştuğu görülmektedir. Cs/TPA içeren ve Şekil 6.7., 6.9., 6.11., 6.13.' de verilen görüntüler incelendiğinde ise literatürle uyumlu küresel yapıların aktif karbonun gözeneklerine dağıldığı görülmektedir.

SEM-EDX analiz sonuçları bulunan Tablo 6.3., 6.4., 6.5., 6.6.' ya bakıldığında ise teorik olarak %20 yükleme yapılan Cs/TPA' nın kütlece %60 dolaylarında olduğu

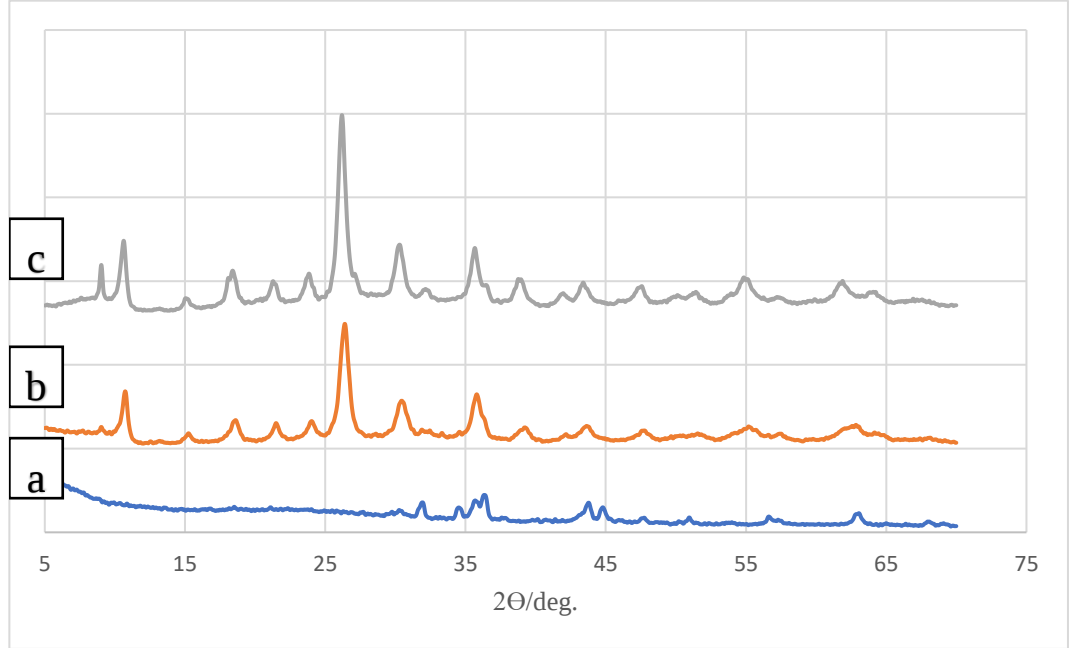
görülmektedir. Bu durum Cs/TPA' nın aktif karbon yüzeyinde kümeleştiğini göstermekte olup XRD analiz sonuçlarıyla uyumluluk içerisinde.

6.3. X-Işını Kırınım (XRD) Analiz Sonuçları

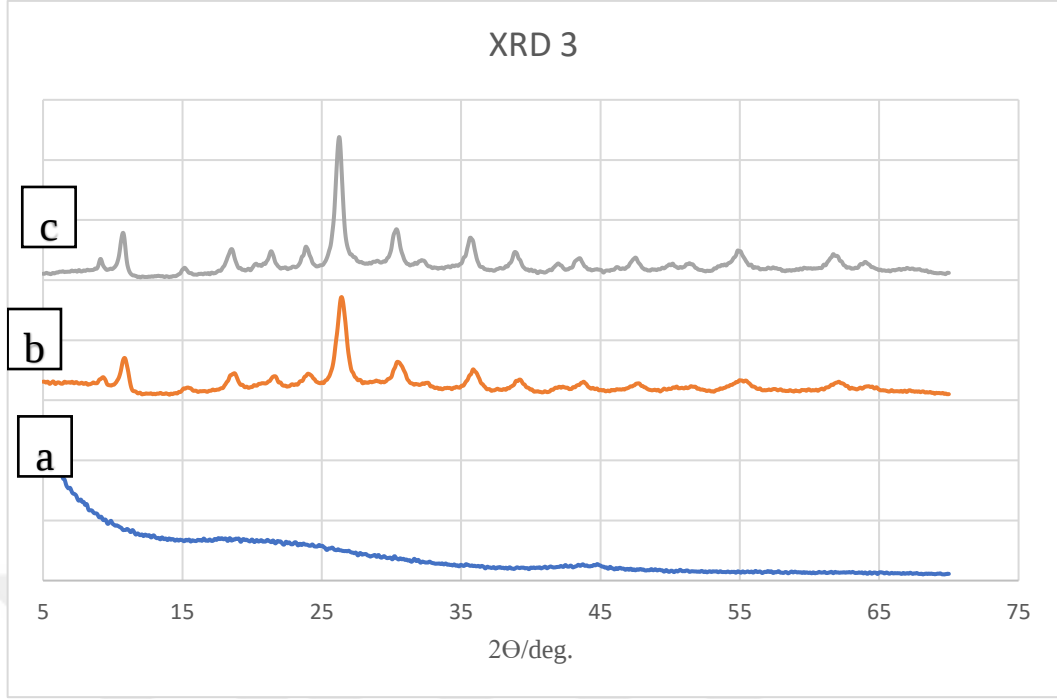
Islak emdirme işlemi sonrası aktif karbonların, %20 Cs/TPA yüklenmiş ve %40 Cs/TPA yüklenmiş aktif karbonlar ile karşılaştırmalı XRD sonuçları aşağıdaki gibidir.



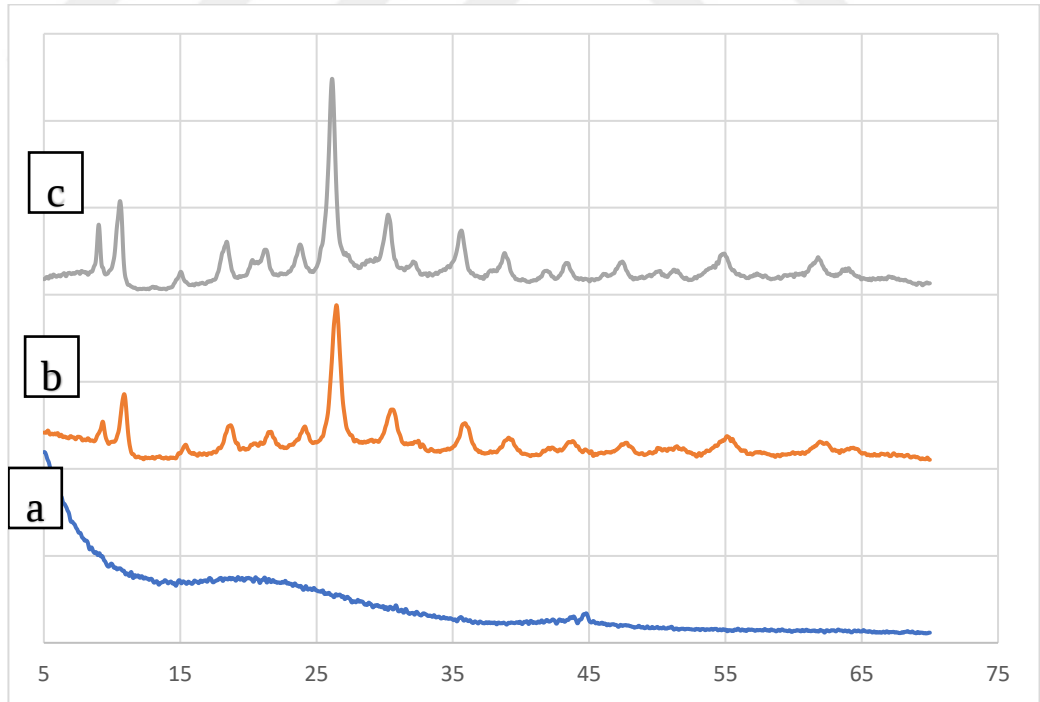
Şekil 6.14. a) İğde 700°C 1/1, b) İğde 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) İğde 700°C 1/1 %40 Cs/TPA Yüklü XRD Spektrumları



Şekil 6.15. a) İğde 700°C 2/1, b) İğde 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) İğde 700°C 2/1 %40 Cs/TPA Yüklü XRD Spektrumları



Şekil 6.16. a) Hurma 700°C 1/1, b) Hurma 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) Hurma 700°C 1/1 %40 Cs/TPA Yüklü XRD Spektrumları

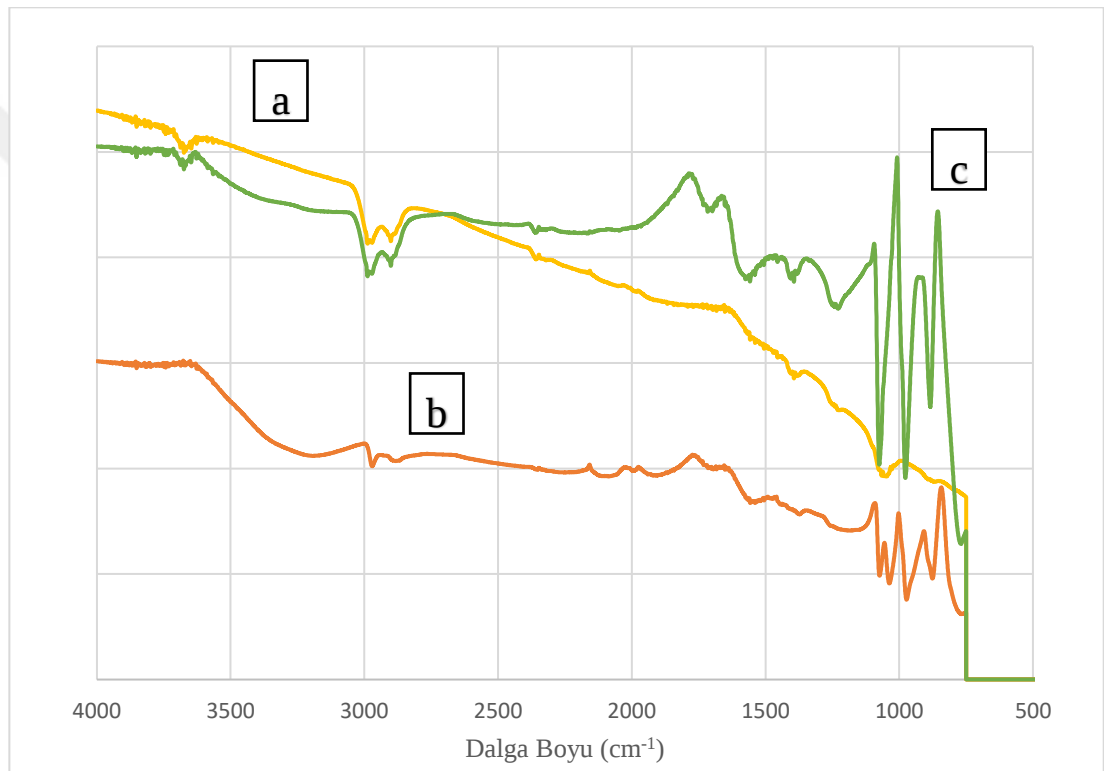


Şekil 6.17. a) Hurma 700°C 2/1, b) Hurma 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) Hurma 700°C 2/1 %40 Cs/TPA Yüklü XRD Spektrumları

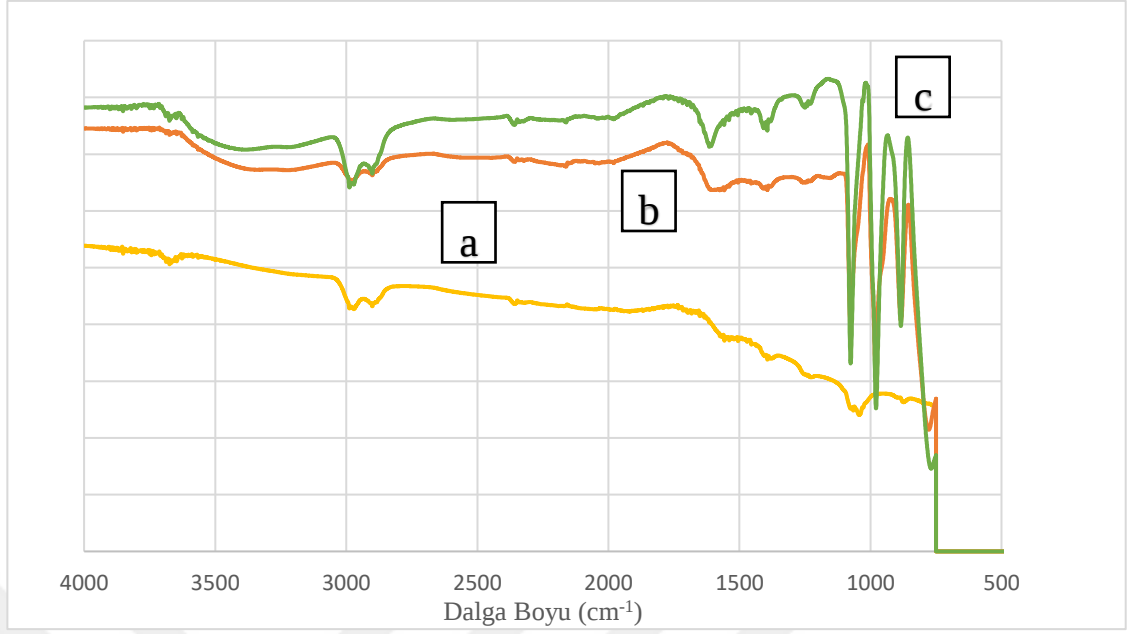
Tablo 6.14., 6.15., 6.16., 6.17.' de gösterilen XRD diyagramlarında üretilen tüm aktif karbon destekli Cs/TPA' ların yaklaşık 26° de en yüksek pike sahip olduğu, Cs/TPA yapısının karakteristik çizgilerini göstermekte olduğu ve literatürdeki veriler ile uyduğu görülmektedir. (Dias, Caliman, & Dias, 2004) Bu durum Cs/TPA' ların aktif karbonların yüzeyinde kümелendiğinin bir göstergesidir.

6.4. Fourier-Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) Sonuçları

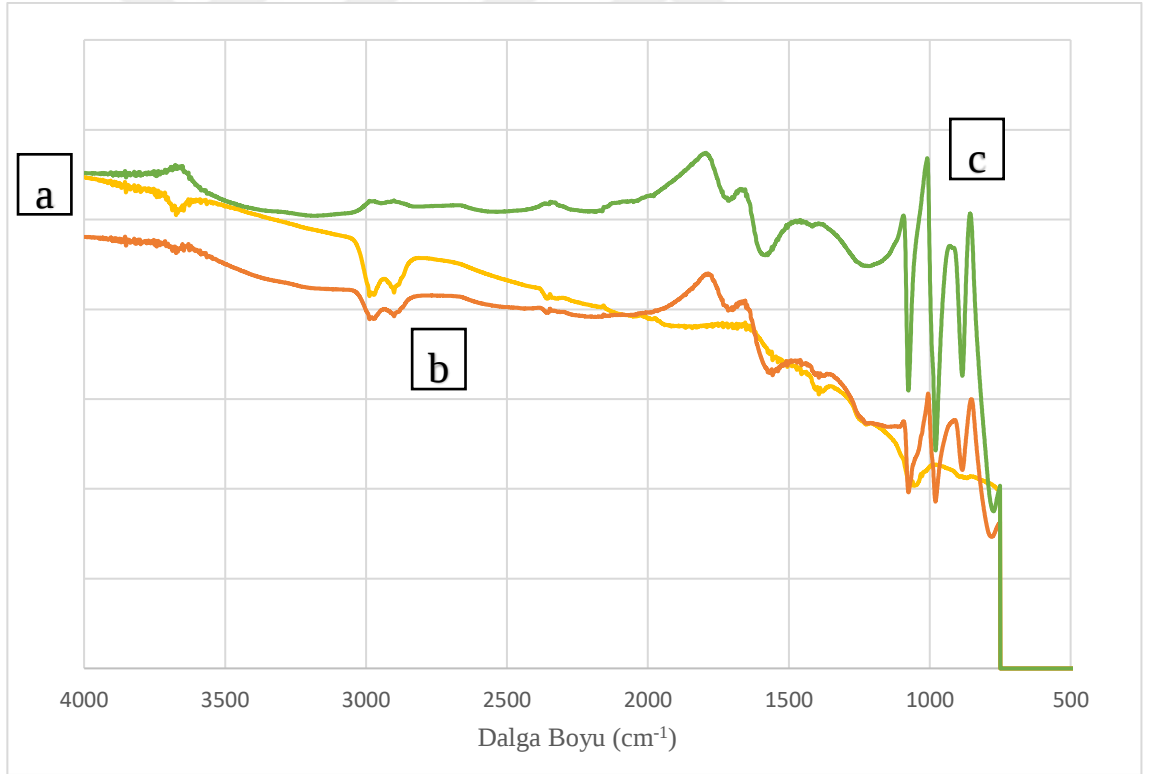
Islak emdirme işlemi sonrası aktif karbonların, %20 Cs/TPA yüklenmiş ve %40 Cs/TPA yüklenmiş aktif karbonlar ile karşılaştırmalı FT- IR analizleri aşağıdaki gibidir.



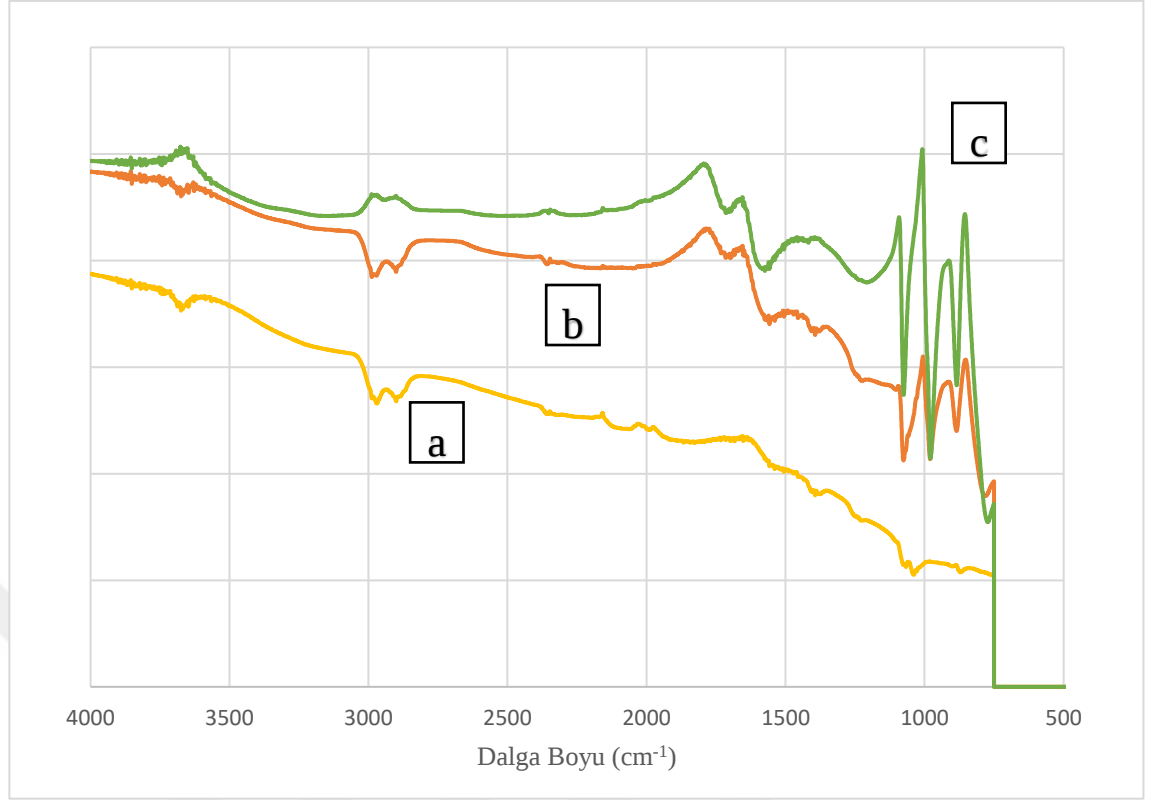
Şekil 6.18. a) İğde 700°C 1/1, b) İğde 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) İğde 700°C 1/1 %40 Cs/TPA Yüklü FT-IR Grafiği



Şekil 6.19. a) *Ğde 700°C 2/1*, b) *Ğde 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü*, c) *Ğde 700°C 2/1 %40 Cs/TPA Yüklü FT-IR Grafiği*



Şekil 6.20. a) *Hurma 700°C 1/1*, b) *Hurma 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü*, c) *Hurma 700°C 1/1 %40 Cs/TPA Yüklü FT-IR Grafiği*



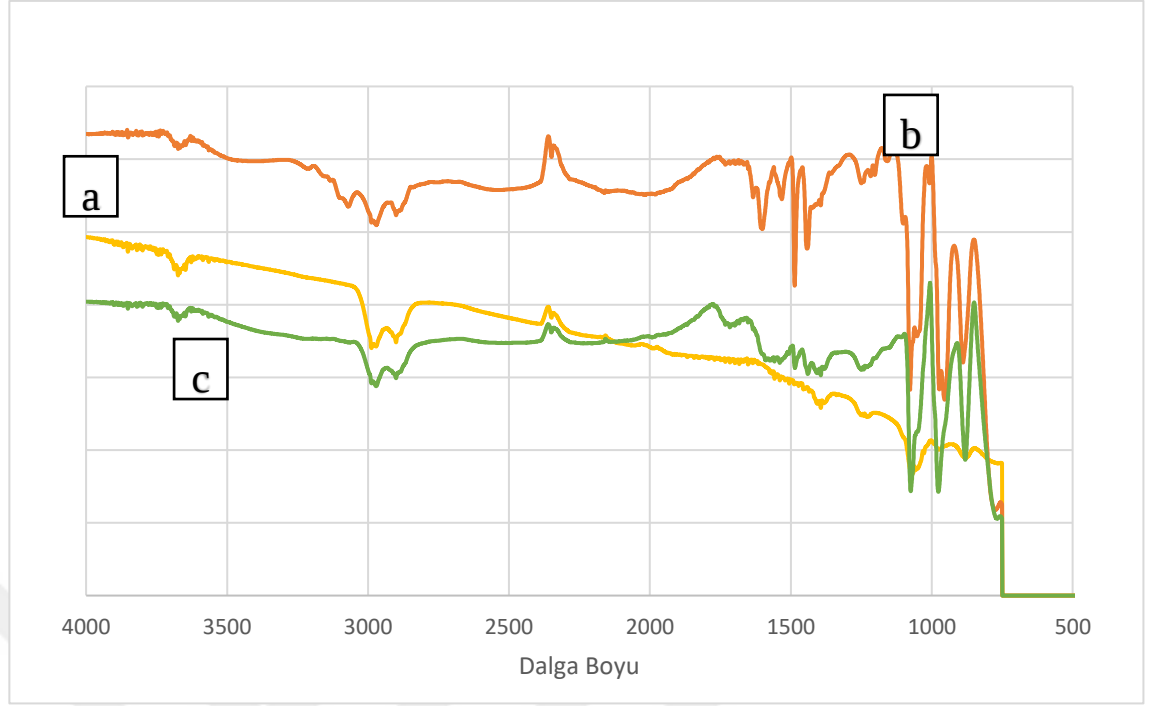
Şekil 6.21. a) Hurma 700°C 2/1, b) Hurma 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) Hurma 700°C 2/1 %40 Cs/TPA Yüklü FT-IR Grafiği

Yukarıda verilen Şekil 6.18., 6.19., 6.20., 6.21. incelendiğinde Keggin yapısına özgü bantlar aynı dalga boylarında gözlenmiştir. Elde edilen aktif karbon destekli Cs/TPA katalizörlerinin FT-IR bantları incelendiğinde Keggin yapısının karakteristik bantları olan; 1075 cm^{-1} (P-O), 985 cm^{-1} (W=O), 894 ve 782 cm^{-1} (W-O-W) görülmektedir. Bu değerlerin literatür ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. (Dias, Caliman, & Dias, 2004) (Choi, Wang, Nie, Liu, & Peden, 2000)

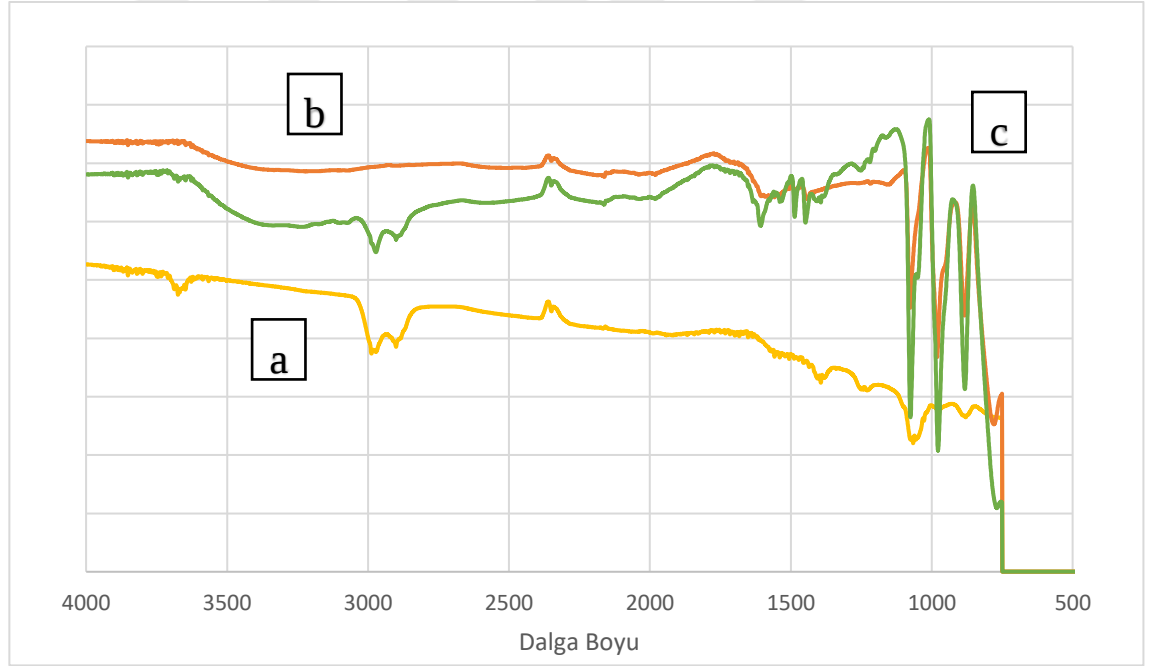
6.5. Pridin Adsorpsiyonu Yapılarak FT-IR Analiz Sonuçları

Üretilen aktif karbon destekli katalizörlerin yüzeyinde Lewis ve Bronsted asit bölgeleri piridin adsorpsiyonu ile FT-IR analizi ile belirlenmiştir. Piridin ve numuneler desikatöre konarak vakum ortamında 10 gün bekletilmiştir. Numuneler üzerinede piridin adsorpsiyonu sağlanmıştır. Sonrasında numunelerin 525-4000 cm^{-1} bant aralığında FT-IR analizleri yapılmıştır ve asidite bölgeleri belirlenmiştir.

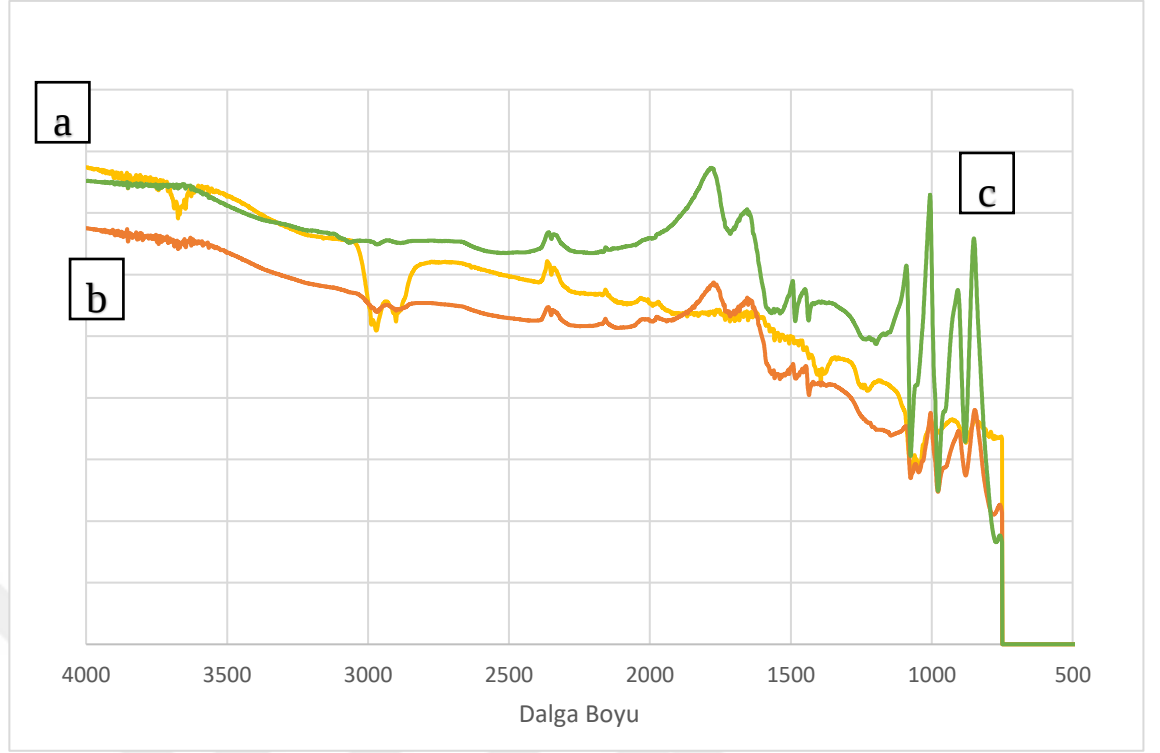
Islak emdirme işlemi sonrası aktif karbonların, %20 Cs/TPA yüklenmiş ve %40 Cs/TPA yüklenmiş aktif karbonlar ile Pridin Adsorpsiyonu sonrası karşılaştırmalı analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.



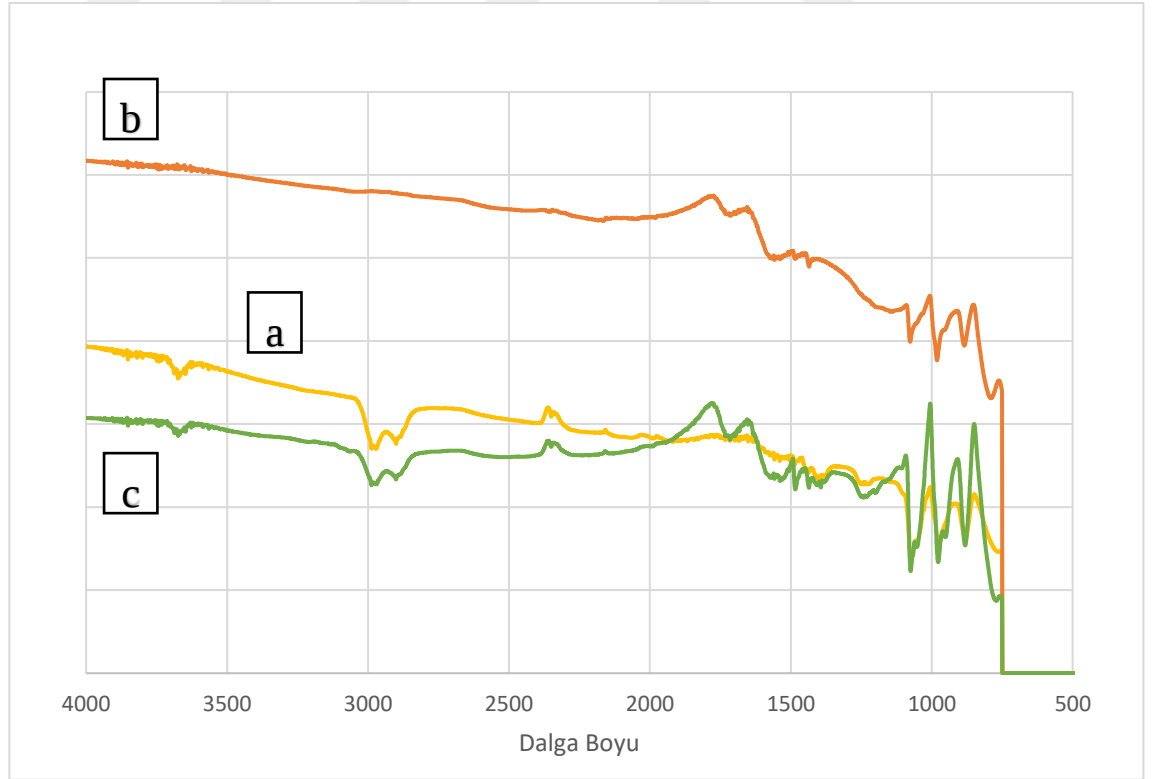
Şekil 6.22. a) *İğde 700°C 1/1*, b) *İğde 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü*, c) *İğde 700°C 1/1 %40 Cs/TPA Yüklü Piridin- FT-IR Grafiği*



Şekil 6.23. a) *İğde 700°C 2/1*, b) *İğde 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü*, c) *İğde 700°C 2/1 %40 Cs/TPA Yüklü Piridin- FT-IR Grafiği*



Şekil 6.24. a) Hurma 700°C 1/1, b) Hurma 700°C 1/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) Hurma 700°C 1/1 %40 Cs/TPA Yüklü Piridin- FT-IR Grafiği



Şekil 6.25. a) Hurma 700°C 2/1, b) Hurma 700°C 2/1 %20 Cs/TPA Yüklü, c) Hurma 700°C 2/1 %40 Cs/TPA Yüklü Piridin- FT-IR Grafiği

Yukarıda verilen Şekil 6.22., 6.23., 6.24., 6.25 incelendiğinde aktif karbon destekli Cs/TPA katalizörlerinin bandında yaklaşık 1446 ve 1591 cm^{-1} dalga boylarında görülen pikler Lewis ve Bronsted asit bölgelerini göstermektedir. (Parry, 1963) (Isernia, 2013)



7. SONUÇLAR

Yüksek Lisans çalışması kapsamında elde edilen genel sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Biyokütle olarak seçilen iğde çekirdeğinin ve hurma çekirdeğinin kimyasal aktivasyonu ile aktif karbonlar elde edilmiş ve bunların karakterizasyonu incelenmiştir.

Potasyum hidroksit aktive edici kimyasal madde olarak kullanılmıştır. Kütlece 1/1 ve 2/1 (KOH/ biyokütle) doyurma oranları kullanılarak 500°C, 600°C ve 700°C sıcaklıklarında inert azot gazı atmosferinde yavaş piroliz süreci ile karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Üretilen aktif karbonlara BET analizi yapılmıştır ve en iyi yüzey alanı sonuçları 700°C sıcaklığında kütlece 1/1 ve 2/1 kimyasal doyurma oranlarıyla elde edilen aktif karbon yapıları olarak tespit edilmiştir. Sıcaklık ve kimyasal doyurma oranı arttıkça daha geniş yüzey alanı oluştuğu dikkat çekmektedir.

Çalışmada ayrıca, üretilen aktif karbonlardan en uygun gözenekli yapıya sahip 700°C sıcaklığında kütlece 1/1 ve 2/1 kimyasal doyurma oranlarıyla elde edilen 4 tip aktif karbon katalizör destek maddesi olarak kullanılmıştır. Kütlece % 20 ve % 40 yükleme oranlarında 12-tungstofosforik asit sezyum tuzu (Cs/TPA) aktif karbon yüzeyine iki basamaklı ıslak emdirme metodu ile yüklenmiştir ve BET, SEM, SEM-EDX, XRD, FT-IR ve piridin adsorpsiyonu yapılarak FT-IR metotları ile karakterize edilmiştir.

BET analizleri sonucunda Cs/TPA' nın aktif karbon üzerinde tutunduğu görülmüştür. IUPAC tarafından tanımlanan II. tip izotermilerin elde edildiği saptanmıştır.

SEM görüntüleri incelendiğinde aktif karbonun gözenekli yapısının oluştuğu ve Cs/TPA katalizörünün literatürle uyumlu küresel yapısının aktif karbonun gözeneklerinde bulunduğu gözlenmiştir. SEM-EDX analizleri sonucunda Cs-TPA' nın aktif karbon yüzeyinde kümeleştiği ve XRD sonuçlarıyla uyum gösterdiği görülmektedir.

XRD verileri incelendiğinde, üretilen aktif karbon destekli Cs/TPA katalizörlerinin tamamı literatüre uygun şekilde Cs/TPA yapısının karakteristik çizgilerini göstermiştir.

FT-IR analizi ile üretilen aktif karbon destekli Cs/TPA katalizörlerin temel yapısı Cs/TPA absorbans bantları karşılaştırılarak açıklanmıştır. Keggin yapısının tipik bantları görülmüştür. Yapılan piridin FT-IR analizlerinde ise çeşitli yüklemelerdeki bu katalizörlerin Lewis ve Brønsted asitliğine sahip oldukları görülmüştür.

KAYNAKÇA

- Açıl, G. (2019, Temmuz). HPA Yüklü Metal Sütunlu Kil Katalizörlerin Hidrotermal Sentezi ve Etanol Dehidrasyon Reaksiyonlarında Aktivite Testi. *Yüksek Lisans Tezi*. Gazi Üniversitesi.
- Akgül, G. (2017). BİYOKÖMÜR: ÜRETİMİ ve KULLANIM ALANLARI. *S.Ü. Müh. Bilim ve Tekn. Derg.*, 5(4), 485-499.
- Alotaibi, M., Bakht, M., I.Alharthi, A., Geesi, M., Alshammari, M., & Riadi, Y. (2020). Facile preparation of cesium salt of tungstophosphoric acid for catalytic synthesis of one-pot two-component 1,3,4-oxadiazole derivatives in water: A doubly green approach. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*(17).
- Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. CRC Press.
- Beck, J., Vartuli, J., Roth, W., Leonowicz, M., Kresge, C., Schmitt, K., . . . Schlenkert, J. (1992). A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.*(114), 10834-10843.
- Bouchelta, C., Medjram, M. S., Bertrand, O., & Bellat, J.-P. (2008). Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*(82), 70-77.
- Breeze, P. (2019). Chapter 13 - Solar Power. *Power Generation Technologies (Third Edition)* (s. 293-321). içinde Newnes.
- Cazetta, A., Vargas, A., Nogami, E., Kunita, M., Guilherme, M., Martins, A., . . . Almeida, V. (2011). NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal*(174), 117-125.
- Choi, S., Wang, Y., Nie, Z., Liu, J., & Peden, C. H. (2000). Cs-substituted tungstophosphoric acid salt supported on mesoporous silica. *Catalysis Today*(55), 117-124.

- Chowdhury, Z., Summers, R., Westerhoff, G., Leto, B., Nowack, K., & Corwin, C. (2012). *Activated Carbon: Solutions for Improving Water Quality*. American Water Works Association.
- Cychosz, K., & Thommes, M. (2018). Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials. *Engineering*(4), 559-566.
- Dias, J., Caliman, E., & Dias, S. C. (2004). Effects of cesium ion exchange on acidity of 12-tungstophosphoric acid. *Microporous and Mesoporous Materials*(76), 221–232.
- Gupta, G., & Mondal, M. (2020). 15 - Bioenergy generation from agricultural wastes and enrichment of end products. *Refining Biomass Residues for Sustainable Energy and Bioproducts* (s. 337-356). içinde Academic Press.
- Haque, A. (2016). 3 - Solar energy. *Electric Renewable Energy Systems* (s. 40-59). içinde Academic Press.
- Ibrahim, S. (2013). Catalytic Activity and Selectivity of Unsupported Dodecatungstophosphoric Acid, and Its Cesium and Potassium Salts Supported on Silica. *Modern Research in Catalysis*(2), 110-118.
- Ioannidou, O., & Zabaniotou, A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11, 1966–2005.
- Isernia, L. F. (2013). FTIR Study of the relation, between extra-framework aluminum species and the adsorbed molecular water, and its effect on the acidity in ZSM-5 steamed zeolite. *Materials Research*(16), 792-802.
- Kaypak, Ş. (2011). Küreselleşme Sürecinde Sürdürülebilir Bir Kalkınma İçin Sürdürülebilir Bir Çevre. *KMÜ Sosyal ve Ekonomik Araştırmalar Dergisi*(13), 19-33.
- Kimura, M., Nakato, T., & Okuhara, T. (1997). Water-tolerant solid acid catalysis of Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ for hydrolysis of esters in the presence of excess water. *Applied Catalysis A: General*(165), 227-240.
- Manocha, S. (2003). Porous carbons. (28), 335-348.

- Marsh, H., & Rodriguez-Reinoso, F. (2006). *Activated Carbon*. Elsevier Science & Technology Books.
- Matsuda, H., Kawano, T., Kubota, M., Onyango, M., & Watanabe, F. (2008). Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump. *Applied Thermal Engineering*, 865–871.
- Misono, M. (1987). Heterogeneous Catalysis by Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*(29), 269-321.
- Mistar, E. M., Alfatah, T., & Supardan, M. D. (2020). Synthesis and characterization of activated carbon from *Bambusa vulgaris striata* using two-step KOH activation. *Journal of Materials Research and Technology*, 6278-6286.
- Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marín, F., Lopez-Ramon, M., & Alvarez-Merino, M. (2001). Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon*, 1415–1420.
- Nabais, J. M., Laginhas, C. E., Carrott, P., & Carrott, M. R. (2011). Production of activated carbons from almond shell. *Fuel Processing Technology*(92), 234-240.
- Novak, J., & Johnson, M. (2019). Elemental and Spectroscopic Characterization of Low-Temperature (350C) Lignocellulosic- and Manure- Based Designer Biochars and Their Use as Soil Amendments. *Biochar from Biomass and Waste*, 37-58.
- Obalı, Z., & Doğu, T. (2008). Activated carbon–tungstophosphoric acid catalysts for the synthesis of tert-amyl ethyl ether (TAEE). *Chemical Engineering Journal*(138), 548-555.
- Özdemir, B. (2009, Temmuz). Aktif Karbon Üretim Sürecinin Termogravimetrik Analiz ile İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Panwar, N., Kaushik, S., & Kothari, S. (2011). Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*(15), 1513-1524.
- Parry, E. (1963). An Infrared Study of Pyridene Adsorbed on Acidic Solids, Characterization of Surface Acidity. *Journal of catalysis*(2), 371-379.

- Srinivas, M., Raveendra, G., Parameswaram, G., SaiPrasad, P., & Lingaiah, N. (2016). Cesium exchanged tungstophosphoric acid supported on tin oxide: An efficient solid acid catalyst for etherification of glycerol with tert-butanol to synthesize biofuel additives. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*(413), 7-14.
- Süleymani, A. (2012). Hurma Suyu Konsantresi Üretimi ve Bileşim Unsurları. *Yüksek Lisans Tezi*. Ankara Üniversitesi.
- Şenel, M., & Koç, E. (2015). Dünyada ve Türkiye'de Rüzgâr Enerjisi Durumu- Genel Değerlendirme. *Mühendis ve Makina*, 56(663), 46-56.
- Venkateswara Ra, K., Rao, P., Prasad, P. S., & Lingaiah, N. (2009). Cesium exchanged heteropoly tungstate supported on zirconia as an efficient and selective catalyst for the preparation of unsymmetrical ethers. *Catalysis Communications*(10), 1394-1397.
- Volperts, A., Plavniece, A., Dobeles, G., Zhurinsk, A., Kruusenberg, I., Kaare, K., . . . Norkus, E. (2019). Biomass based activated carbons for fuel cells. *Renewable Energy*(141), 40-45.
- Wikipedia. (2020). *Aktif Karbon*. Haziran 6, 2020 tarihinde https://en.wikipedia.org/wiki/Activated_carbon adresinden alındı
- Wikipedia. (2020). *İğde*. Haziran 5, 2020 tarihinde Wikipedia: <https://tr.wikipedia.org/wiki/%C4%B0%C4%9Fde> adresinden alındı
- Yağmur, E., Gokce, Y., Tekin, S., Semerci, N., & Aktas, Z. (2020). Characteristics and comparison of activated carbons prepared from oleaster (*Elaeagnus angustifolia* L.) fruit using KOH and ZnCl₂. *Fuel*, 117-232.
- Yargıç, A. Ş. (2011, Ağustos). Heteropoli Asit İçerikli MCM-41 ve MCM-48 Türü Katalizörler. *Yüksek Lisans Tezi*. Anadolu Üniversitesi.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Erkin İsmet ERDEM

Yabancı Dil : İngilizce

Doğum Yeri ve Yılı : Eskişehir 1991

E-posta adresi : erkinerdem@hotmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2009-2014, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
- 2010-2019 Anadolu Üniversitesi, İşletme
- 2019- Halen, ESART Çevre Laboratuvarı