



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



DOKTORA TEZİ

**POLİMER ESASLI AKTİF KARBONUN KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME ve
GRAFİTİZASYON YÖNTEMLERİ ile MODİFİYE EDİLMESİ: KULLANIM
ALANLARININ ARAŞTIRILMASI**

Fadime ATEŞ

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Selin ŞAHİN SEVGİLİ**

**II. DANIŞMAN
Dr. Elif TAHTASAKAL**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik, Doktora Programı

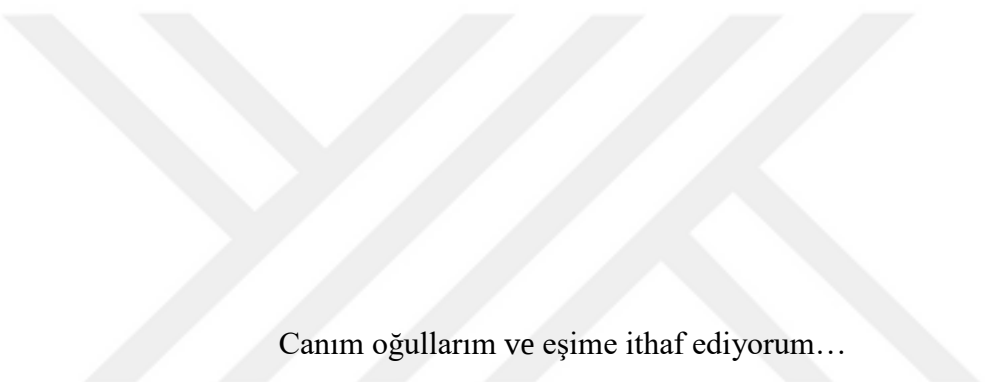
Kasım, 2024

TEZ KABUL VE ONAYI

Fadime ATEŞ tarafından, Prof. Dr.Selin ŞAHİN SEVGİLİ danışmanlığında hazırlanan "POLİMER ESASLI AKTİF KARBONUN KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME ve GRAFİTİZASYON YÖNTEMLERİ ile MODİFİYE EDİLMESİ: KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 05/11/2024 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği başarıyla bulunarak **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

	İmza	Sonuç
DANIŞMAN	Prof. Dr.Selin ŞAHİN SEVGİLİ	☐
	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa	Kabul
	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı	☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr.Mehmet BİLGİN	☐
	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa	Kabul
	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı	☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr.Şahika Sena BAYAZİT	☐
	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa	Kabul
	Nanoteknoloji Anabilim Dalı	☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr.	☐
	 Üniversitesi	Kabul
	 Anabilim Dalı	☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr.	☐
	 Üniversitesi	Kabul
	 Anabilim Dalı	☐ Ret



Canım oğullarım ve eşime ithaf ediyorum...

BÜTÇE DESTEKLERİ

POLİMER ESASLI AKTİF KARBONUN KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME ve GRAFİTİZASYON YÖNTEMLERİ ile MODİFİYE EDİLMESİ: KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI

Bu tez çalışması için herhangi bir kurumdan bütçe desteği alınmamıştır.



TEŞEKKÜR

Bütün doktora eğitimim sürecinde ve öncesinde yüksek lisans eğitimimde manevi olarak yanımda olan, tüm bilgi birikimini paylaşan, akademik olarak kendimi geliştirebilmem için teşvik ve dâhil eden, güler yüzünü, sabrını ve samimiyetini esirgemeyen değerli hocam ve danışmanım Prof.Dr. Selin ŞAHİN SEVGİLİ'ye en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım boyunca, çalışmalarımın gerçekleştirilmesi için maddi manevi desteğini esirgemeyen, her ne koşulda olursa olsun bana her zaman vakit ayıran ve beni her konuda teşvik eden sayın hocam, danışmanım Dr. Elif TAHTASAKAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen sayın hocalarım Dr. Zafer ŞEN ve Dr. Mika P. HARBECK'e,

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemedi beni yetiştiren, annem ve babama,

Hayatımın her alanında yanımda olan, beni her zaman motive eden en büyük destekçim, canım eşim Dr. Şahin ATEŞ ve tükenmeyen sevgi ve gülüşleriyle var olan canım oğullarım Şems Feza ATEŞ ve Yusuf Arın ATEŞ'e

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kasım 2024

Fadime ATEŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI.....	ii
BEYAN	iii
BÜTÇE DESTEKLERİ	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ.....	xii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
ABSTRACT	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE	3
2.1. AKTİF KARBON VE POLİMER BAZLI KÜRESEL AKTİF KARBON	3
2.2. KARBON MOLEKÜLER ELEK.....	5
2.2.1. Karbon Moleküler Elek ve Özellikleri	5
2.2.2. Karbon Moleküler Eleğin Kullanım Alanları.....	6
2.2.3. Karbon Moleküler Eleğin Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Üretimi	6
2.2.4. Karbon Moleküler Elek ile Ayırma: Karbondioksit Adsorpsiyonu	9
2.2.5. Deneysel Tasarım: Yanıt Yüzey Metodolojisi	10
2.2.6. Varyans Analizi.....	11
2.3. UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLER (UOB)	12
2.3.1. Uçucu Organik Bileşikler'in İnsan Sağlığı ve Çevre Üzerinde Etkileri	12
2.3.2. BTEX Bileşiklerinin Özellikleri.....	13
2.3.3. BTEX'in Örneklenmesinde Kullanılan Adsorbanlar	14
2.3.4. Grafitizasyon	15
2.3.5. Gaz Kromatografisi	16
2.3.6. Kütle Spektrometresi.....	17
2.3.7. Termal Desorpsiyon	17

3. YÖNTEM	18
3.1. MALZEMELER	18
3.1.1. Kimyasallar ve Reaktifler.....	18
3.1.2. Cihazlar	18
3.2. POLİMER BAZLI KÜRESEL AKTİF KARBON SENTEZİ	19
3.3. DENEYSEL TASARIM.....	19
3.3.1. Karbon Moleküler Elek Üretimi	19
3.4. GRAFİTİK KARBON ÜRETİMİ	20
3.5. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI.....	21
3.5.1. Termal Desorpsiyon-Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi Analizi.....	22
4. BULGULAR	23
4.1. PBKAK'LERİN KARAKTERİZASYONU.....	23
4.1.1. PBKAK'lerin Azot Adsorpsiyon İzotermi ve Gözenek Özellikleri.....	23
4.1.2. RAMAN Spektroskopisi ile Kimyasal Yapının Karakterizasyonu.....	26
4.1.3. SEM Analizi.....	27
4.2. KARBON MOLEKÜLER ELEKLERİN OPTİMİZASYONU VE KARAKTERİZASYONU	28
4.2.1. CMS Üretiminin Optimizasyonu	28
4.2.2. CMS'lerin N ₂ Adsorpsiyon İzotermi ve Gözenek Özellikleri.....	33
4.2.3. CMS'lerin CO ₂ Adsorpsiyon Kapasiteleri	56
4.2.4. RAMAN Spektroskopisi ile Kimyasal Yapının Karakterizasyonu.....	58
4.2.5. SEM Analizi.....	58
4.3. GRAFİTİK KARBONLARIN KARAKTERİZASYONU	59
4.3.1. GK'lerin N ₂ Adsorpsiyon İzotermi ve Gözenek Özellikleri.....	59
4.3.2. RAMAN Spektroskopisi ile Kimyasal Yapının Karakterizasyonu.....	71
4.3.3. SEM Analizi.....	72
4.3.4. Termal Desorpsiyon-Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi Analizi.....	73
5. TARTIŞMA.....	79
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	81
KAYNAKLAR.....	83
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI	97
ETİK KURUL İZİN YAZISI	98
KURUM İZNİ YAZILARI.....	99
ÖZGEÇMİŞ	100

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: CVD mekanizması (Horikawa ve diğ., 2002; Moralı, 2017).....	8
Şekil 2.2: CVD yöntemi ile CMS hazırlanması: (a) aktif karbon, (b) gözenek girişlerinde kontrollü birikme, (c) gözenekte kontrolsüz ve yavaş birikme, (d) gözenek girişini kapatan birikme.....	9
Şekil 2.3: İncelenen BTEX bileşiklerinin kimyasal yapıları.....	14
Şekil 2.4: Grafitizasyonun çeşitli aşamaları ve bu aşamaların temsili çizimleri (Oberlin, 1984).....	16
Şekil 3.1: CMS üretiminde kullanılan CVD sistemi (kütle akış kontrolörleri (MFC), split fırın ve vakum pompası).....	20
Şekil 3.2: PBKAK numunesi ve yüksek sıcaklık fırınına yerleştirme aşaması (Ateş ve diğ., 2023).....	21
Şekil 4.1: Aktif karbonların gözenek özellikleri, (a) N ₂ izoterm, (b) PSD.	24
Şekil 4.2: PBKAK-CMS aktif karbonunun RAMAN spektrumu.	26
Şekil 4.3: PBKAK-GK aktif karbonunun RAMAN spektrumu.	27
Şekil 4.4: Aktif karbonların SEM görüntüleri.....	28
Şekil 4.5: Sabit biriktirme süresinde, ayarlanan biriktirme sıcaklığına bağlı olarak metan akış hızının üretilen CMS'lerin Vmikro-N ₂ üzerine etkisi.	32
Şekil 4.6: Sabit metan akış hızında, ayarlanan biriktirme sıcaklığına bağlı olarak biriktirme süresinin üretilen CMS'lerin Vmikro-N ₂ üzerine etkisi.....	32
Şekil 4.7: Sabit biriktirme sıcaklığında, ayarlanan metan akış hızına bağlı olarak biriktirme süresinin üretilen CMS'lerin Vmikro-N ₂ üzerine etkisi.....	33
Şekil 4.8: CMS1'in N ₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.	34
Şekil 4.9: CMS2'nin N ₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.	35
Şekil 4.10: CMS3'ün N ₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.	36

Şekil 4.11: CMS4'ün N ₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.	37
Şekil 4.12: CMS5'in N ₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.	38
Şekil 4.13: CMS6'nın N ₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.	39
Şekil 4.14: CMS7'nin N ₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.	40
Şekil 4.15: CMS8'in N ₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.	41
Şekil 4.16: CMS9'un N ₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.	42
Şekil 4.17: CMS10'un N ₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.	43
Şekil 4.18: CMS11'in N ₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.	44
Şekil 4.19: CMS12'nin N ₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.	45
Şekil 4.20: CMS13'ün N ₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.	46
Şekil 4.21: CMS14'ün N ₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.	47
Şekil 4.22: CMS15'in N ₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.	48
Şekil 4.23: CMS16'nın N ₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.	49
Şekil 4.24: CMS17'nin N ₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.	50
Şekil 4.25: CMS18'in N ₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.	51
Şekil 4.26: CMS19'un N ₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.	52
Şekil 4.27: CMS20'nin N ₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.	53
Şekil 4.28: PBKAK-CMS ve CMS'lerin RAMAN spektrumu.	58
Şekil 4.29: x3000, x20 000 ve x50 000 büyütme oranlarındaki PBKAK-CMS ve CMS8'in SEM görüntüleri.	59
Şekil 4.30: GK-A-5-1750'nin N ₂ adsorpsiyonu ile elde edilen gözenek özellikleri.	62
Şekil 4.31: GK-V-5-1750'nin N ₂ adsorpsiyonu ile elde edilen gözenek özellikleri.	63
Şekil 4.32: GK-V-10-1750'nin N ₂ adsorpsiyonu ile elde edilen gözenek özellikleri.	64
Şekil 4.33: GK-V-20-1750'nin N ₂ adsorpsiyonu ile elde edilen gözenek özellikleri.	65
Şekil 4.34: GK-V-5-1000'in N ₂ adsorpsiyonu ile elde edilen gözenek özellikleri.	66
Şekil 4.35: GK-V-5-1250'nin N ₂ adsorpsiyonu ile elde edilen gözenek özellikleri.	67
Şekil 4.36: GK-V-5-1500'ün N ₂ adsorpsiyonu ile elde edilen gözenek özellikleri.	68

Şekil 4.37: GK-V-5-1750'nin N ₂ adsorpsiyonu ile elde edilen gözenek özellikleri.....	69
Şekil 4.38: Farklı sıcaklıklarda yüksek sıcaklıkta grafitizasyon yöntemiyle elde edilen GK'lerin RAMAN spektrumları.....	71
Şekil 4.39: PBKAK-GK ve GK-V-5-1750'nin SEM görüntüleri.....	72
Şekil 4.40: TD-GC-MS ile analizi yapılacak malzemelerin baseline grafikleri.	73
Şekil 4.41: Ticari ürün ve GK-V-5-1750'nin TD-GC-MS spektrumları.	74
Şekil 4.42: Ticari ürün ve GK-V-5-1500'ün TD-GC-MS spektrumları.	75
Şekil 4.43: Ticari ürün ve GK-V-5-1250'nin TD-GC-MS spektrumları.	76
Şekil 4.44: TD-GC-MS analizleri tamamlanan GK'lerin baseline grafikleri.	78

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: BTEX bileşiklerinin kanserojenik sınıflandırması(McCauley, 2005).....	14
Tablo 4.1: Aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek yapısı verileri.	25
Tablo 4.2: PBKAK-CMS'den CVD yöntemiyle üretilen CMS üretimi için belirlenen bağımsız değişkenlerin seviye ve sembolleri.	29
Tablo 4.3: CMS'den CVD yöntemiyle üretilen CMS üretimi için FCCD deneme planı ve sonuçları.	30
Tablo 4.4: PBKAK-CMS'den CVD yöntemiyle elde edilen CMS için Vmikro-N2 üzerine uygulanan lineer ve kuadratik terimlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu.	31
Tablo 4.5: CMS'lerin yüzey özellikleri.	54
Tablo 4.6: CMS'lerin CO ₂ adsorpsiyon kapasiteleri.	56
Tablo 4.7: GK'lerin yüzey alanı ve gözenek yapısı verileri.	60
Tablo 4.8: Farklı sıcaklıklarda elde edilen GK'lerin yüzey alanı ve gözenek yapısı verileri.	61
Tablo 4.9: Ticari ürün ve GK'lerin TD-GC-MS spektrumlarına göre hesaplanan geri kazanım yüzdeleri.	77

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
Å	: Angstrom
A	: Atmosferik basınç
CH ₄	: Metan
CO ₂	: Karbondioksit
D _p	: Ortalama gözenek çapı
H ₂	: Hidrojen
He	: Helyum
N ₂	: Azot
NO _x	: Azot oksitler
O ₂	: Oksijen
P/P ₀	: Bağlı basınç
S _{BET}	: Yüzey alanı
V _t	: Toplam gözenek hacmi
V _{mikro}	: Mikro gözenek hacmi
V _{mikro-CO₂}	: Dar mikro gözenek hacmi
X ₁	: Biriktirme sıcaklığı
X ₂	: Metan akış hızı
X ₃	: Biriktirme süresi
V	: Vakum

Kısaltmalar	Açıklama
AK	: Aktif karbon
ANOVA	: Varyans analizi
BET	: Brunauer, Emmett ve Teller
BTEX	: Benzen, Toluen, Etil Benzen, Ksilen
CMS	: Karbon Moleküler Elek

CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
FCCD	: Yüzey Merkezi Kompozit Tasarım
GC	: Gaz Kromatografisi
GK	: Grafitik Karbon
HAP	: Tehlikeli Hava Kirleticileri
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
IRIS	: Entegre Risk Bilgi Sistem
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
KHM	: Kimyasal Harp Maddesi
MS	: Kütle Spektrometresi
PBKAK	: Polimer bazlı küresel aktif karbon
PBKAK-CMS	: Karbon moleküler elek üretiminde kullanılan polimer bazlı küresel aktif karbon
PBKAK-GK	: Grafitik karbon üretiminde kullanılan polimer bazlı küresel aktif karbon
PSD	: Gözenek boyut dağılımı
RT	: Retention time
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TD	: Termal Desorpsiyon
UOB	: Uçucu Organik Bileşikler
US EPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı

ÖZET

[DOKTORA TEZİ]

[POLİMER ESASLI AKTİF KARBONUN KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME ve GRAFİTİZASYON YÖNTEMLERİ ile MODİFİYE EDİLMESİ: KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI]

[Fadime ATEŞ]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik, Doktora Programı

[Danışman : Prof. Dr.Selin ŞAHİN SEVGİLİ]

II. Danışman :Dr.Elif TAHTASAKAL |

[Bu çalışmada süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle yüzey alanları ve gözenek yapıları birbirinden farklı polimer bazlı küresel aktif karbonlar sentezlenmiştir.

1984,0557 m²/g yüzey alanı, 1,7206 cm³/g toplam gözenek hacmi ve 34,688 Å ortalama gözenek çapına sahip polimer bazlı küresel aktif karbondan kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak karbon moleküler elek (CMS) üretimi gerçekleştirilmiştir. CMS üretimini etkileyen faktörler (biriktirme sıcaklığı, metan akış hızı ve biriktirme süresi) ve seviyeleri, N₂ izotermelerinden yararlanılarak Yüzey Merkezi Kompozit Tasarımı (Face Centered Composite Design-FCCD) deney tasarım yöntemi ile optimize edilmiştir. Üretilen CMS'lerden CMS1 en yüksek N₂ adsorpsiyon kapasitesine sahipken, gözeneklerinde en çok pirolitik karbon biriken CMS8 olmuştur. CMS8'in gerek N₂ izotermi gerek SEM görüntüleri incelendiğinde heterojen, yani mikro ve mezo gözeneklere sahip olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmanın diğer bölümünde, 952,7325 m²/g yüzey alanı, 0,3893 cm³/g toplam gözenek hacmi ve 16,345 Å ortalama gözenek çapına sahip polimer bazlı küresel aktif karbondan

grafitizasyon yöntemiyle grafitik karbon (GK) üretimi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle grafitizasyona basıncın etkisini belirlemek için atmosferik basınç ve vakum altında çalışmalar yapılmış, elde edilen GK'lerin N₂ izotermeleri incelendiğinde vakum altında çalışılmaya karar verilmiştir. Sonrasında vakum ortamında ve sabit sıcaklıkta (1750 °C) grafitizasyon süresi 5 saatken, 10 ve 20 saatlik çalışmalar yapılarak grafitizasyona zamanın etkisinin çok az olduğu N₂ izotermelerinden tespit edilmiş, bu nedenle üretim maliyetini düşürmek adına grafitizasyon süresi 5 saat seçilmiştir. Son olarak grafitizasyona sıcaklığın etkisini tespit etmek için 1000, 1250, 1500 ve 1750 °C'de GK üretim çalışmaları yapılmıştır. Üretilen GK'lerin BET, SEM ve RAMAN ile yapılan analizleri incelendiğinde 1750 °C'de yapılan grafitizasyonun daha yüksek olduğu görülmüştür. Böylece 1750 °C ve 5 saatlik vakum ortamında elde edilen GK-V-5-1750'nin ve ticari ürün Tenax® ile BTEX'lerin (Benzen, Toluen, Etil benzen, Ksilen) adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları TD-GC-MS (Termal Desorpsiyon-Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi) ile yapılmış olup, analiz sonuçları incelendiğinde GK-V-5-1750 ürününün ticari malzeme ile benzer özellikler taşıdığı görülmüştür. |

Kasım 2024 , [119],sayfa.

Anahtar kelimeler: | Küresel Polimerik Aktif Karbon, CVD, Karbon Moleküler Elek, Grafitizasyon, BET. |

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

**MODIFICATION OF POLYMER BASED ACTIVATED CARBON WITH
CHEMICAL VAPOR DEPOSITION AND GRAPHITIZATION METHODS:
INVESTIGATION OF ITS APPLICATIONS**

Fadime ATEŞ

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Unit Operations and Thermodynamic

Supervisor: Assist. Prof. Dr.Selin ŞAHİN SEVGİLİ

Co-Supervisor: Dr.Elif TAHTASAKAL

In this study, polymer-based spherical activated carbons with different surface areas and pore structures were synthesized using the suspension polymerization method.

Carbon molecular sieves (CMS) were produced from polymer-based spherical activated carbon with a surface area of 1984.0557 m²/g, a total pore volume of 1.7206 cm³/g and an average pore diameter of 34.688 Å using the chemical vapor deposition method. The factors affecting CMS production (deposition temperature, methane flow rate and deposition time) and their levels were optimized with the Face Centered Composite Design (FCCD) experimental design method, using N₂ isotherms. While CMS1 had the highest N₂ adsorption capacity among the CMSs produced, CMS8 had the most pyrolytic carbon accumulated in its pores. When both the N₂ isotherm and SEM images of CMS8 were examined, it was determined that the material was heterogeneous, possessing both micro and meso pores.

In the other part of the study, graphitic carbon (GK) was produced by graphitization of polymer-based spherical activated carbon with a surface area of 952.7325 m²/g, a total pore volume of 0.3893 cm³/g, and an average pore diameter of 16.345 Å. Initially, studies were conducted under atmospheric pressure and vacuum to determine the effect of pressure on graphitization, and after examining the N₂ isotherms of the obtained GKs, it was decided to continue working under vacuum. Subsequently, in a vacuum environment at a constant temperature (1750 °C), graphitization durations of 10 and 20 hours were tested, while the 5-hour duration was found to be sufficient for minimal impact on graphitization as determined from the N₂ isotherms. Therefore, to reduce production costs, the 5-hour graphitization period was selected. Finally, GK production was carried out at 1000, 1250, 1500, and 1750 °C to determine the effect of temperature on graphitization. BET, SEM, and RAMAN analyses of the produced GKs indicated that graphitization was higher at 1750 °C. Thus, the adsorption and desorption studies of BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene) were performed using TD-GC-MS (Thermal Desorption-Gas Chromatography-Mass Spectrometry) on the GK-V-5-1750 sample obtained at 1750 °C for 5 hours in a vacuum, and the results revealed that the GK-V-5-1750 product had similar properties to the commercial material Tenax®. |

November 2024, |119| pages.

Keywords: | Spherical Polymeric Activated Carbon, CVD, Carbon Molecular Sieve, Graphitization, BET. |

1. GİRİŞ

Sanayinin gelişmesi ve insan popülasyonunun artışı ile beraber gerek tüketim ürünlerine olan talebin büyümesiyle artan endüstriyel üretim faaliyetlerinden kaynaklanan, gerekse solvent-boya gibi endüstride kullanılan çözücüler, motorlu araçların sebep olduğu emisyonlar, fosil yakıtlar, biyokütle yangınları, atık yakma alanlarından açığa çıkan Uçucu Organik Bileşikler olarak bilinen organik yapılı ve karbondioksit gibi inorganik yapılı zararlı gazlarda artış olduğu bilinmektedir. Çevre ve tüm canlı yaşamına olumsuz etkisi nedeniyle bu tür gazların, yani kirleticilerin giderilmesi ya da azaltılmasına yönelik çeşitli yöntemler araştırılarak geliştirilmektedir. Bu yöntemlerden adsorpsiyon, çeşitli gazların tutulması ve ayrılması için geliştirilen teknikler arasında önemli bir yere sahiptir. Adsorbanlar bu amaçla kullanılan önemli malzemeler olup, kullanılacakları alana göre farklı özelliklere sahip olabilmektedirler. Aktif karbon türevi olan karbon moleküler elek ve grafitik karbonlar gaz adsorpsiyon süreçlerinde etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Literatürde bu özel nitelikli gözenekli karbonların elde edilmesinde çeşitli yöntemler bulunmaktadır.

Bu çalışmayla, süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle polimer bazlı küresel aktif karbon elde edilmesi, üretilen aktif karbondan yola çıkılarak karbon moleküler elek ve grafitik karbon malzeme geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu kapsamda elde edilen polimer bazlı küresel aktif karbondan metan öncülü kullanılarak kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle aktif karbonların gözeneklerinde pirolitik karbon biriktirilerek karbon moleküler elek üretimi gerçekleştirilmiştir. Karbon moleküler elek üretimine ait süreç parametreleri Yüzey Merkezi Kompozit Tasarım yöntemi ile optimize edilmiştir. Bu yöntemde en çok pirolitik karbon birikmesi olan karbon moleküler elek numunesinin yüzey alanı ve gözenek yapısı incelenmiş, RAMAN ile kimyasal yapı tayini yapılmış ve SEM ile yüzey özellikleri ve gözenek yapısı karakterize edilmiştir. Ayrıca karbon moleküler eleklerin karbondioksit gazını adsorplama kapasiteleri belirlenmiştir.

Diğer yandan, yine polimer bazlı küresel aktif karbondan yüksek sıcaklıkta grafitizasyon yöntemiyle grafitik karbon malzeme geliştirme çalışmaları yapılmıştır. Geliştirilen grafitik karbonun uçucu organik bileşiklerinden benzen, toluen, etil benzen ve ksileni tutma çalışmaları, aynı amaç ile kullanılan ticari malzemenin adsorplama ve desorplama kapasiteleri

Termal Desorpsiyon-Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi yöntemiyle analiz edilerek karşılaştırılmıştır. Ayrıca, BET ile yüzey alanı ve gözenek yapısı incelenmiş, RAMAN spektrometresi ile kimyasal yapının tayini, SEM ile yüzey özellikleri ve gözeneklerinin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.



2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. AKTİF KARBON VE POLİMER BAZLI KÜRESEL AKTİF KARBON

Aktif karbonlar, gelişmiş gözenek yapıları ve yüksek yüzey alanları sayesinde, su, hava ve birçok kimyasal ve doğal ürünlerin arıtılması gibi alanlarda adsorban olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, sıvı veya gaz fazlarında bulunan organik veya inorganik yapıdaki kirletici bileşikler için adsorpsiyon kapasiteleri oldukça yüksektir. Yapılarında genellikle mikro gözenek dağılımına (gözenek çapı <2 nm) sahip olan aktif karbonlar, kirli gazlar ve suların arındırılmasında ya da Kimyasal Harp Maddelerine (KHM) karşı korunma gibi alanlarda yüksek adsorplama kabiliyetine sahiptir (Lu ve Chung, 1997; Sych ve diğ., 2012; Danish ve diğ., 2014; Qin ve diğ., 2014; Macías-García ve diğ., 2017; J. Xu ve diğ., 2014; Ma ve Ouyang, 2013; Díez ve diğ., 2015; Şencan ve diğ., 2015; Saucier ve diğ., 2015; Selvaraju ve Bakar, 2017; Zabiegaj ve diğ., 2017; Morah, 2017). Tüm bu uygulamalar için kullanılan bu tür karbon malzemeler, yüksek yüzey alanı, mezo gözenek çapı ve makro gözenek hacmi özellikleriyle dikkat çekmektedirler (Hu ve Srinivasan, 2001; Egirani ve diğ., 2020).

Geleneksel aktif karbonlar (AK), çoğunlukla hindistan cevizi kabuğu, zeytin çekirdeği, fındık kabuğu, kömür veya odun gibi sert yapılara sahip doğal kaynakların karbonizasyonu ve aktivasyonu ile üretilirler (Egirani ve diğ., 2020; Ateş ve diğ., 2023). Doğal kaynakların yetiştirildiği bölge, toplanma zamanı ya da yaşlanmasından kaynaklanan değişimden dolayı üretilen aktif karbonların gözenek yapısı ve boyutu dağılım özellikleri büyük ölçüde değişebilmektedir (Böhringer ve diğ., 2010). Hatta bu başlangıç malzemelerinden üretilen karbonun saflığı büyük ölçüde bahsi geçen nedenlerden dolayı ham maddenin kaynağına bağlıdır ve genellikle işlenmesi ve geri kazanılması oldukça zor olan ince tozlar veya granül formlarda üretilirler (Egirani ve diğ., 2020). Bu bağlamda, başlangıç malzemeleri olarak sentetik polimer öncüllerinden üretilen polimerik aktif karbonların, yüksek yüzey alanları ve homojen gözenek dağılımları, çok düşük veya göz ardı edilebilir kül içerikleri ve metal veya diğer bileşiklerden kaynaklanan çok düşük safsızlıkları (bu safsızlıklar üretici tarafından kontrol edilebilir) göz önüne alındığında, doğal kaynaklardan üretilen AK'ler için iyi bir alternatif oluşturmaktadır. Dolayısıyla polimerik öncüllerin kullanımı ile tekrarlanabilir bir şekilde daha temiz AK üretimi yapılabilir. Ayrıca polimerik öncüller ile elde edilen polimer,

ürün işleme ve bazı adsorpsiyon uygulamalarında avantajlar sağlayacak yapıda, yani küresel bir şekilde üretilir. Özellikleri bilinen bir polimerik öncülün seçimi ve gözenek yapısı seçici olacak şekilde belirlenebilen üretim süreci ile birleştirildiğinde, istenilen özelliklerde yani özel bir Polimer Bazlı Küresel Aktif Karbon (PBKAK) üretilir. PBKAK'ların, toplam gözenek hacimlerinin (yaklaşık $0,6-1,3 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, maksimum gözenek hacmi $3,5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 'e kadar), mekanik mukavemetlerinin ve kimyasal inertliklerinin yüksek olması ve bunun yanı sıra adsorpsiyon uygulamalarında düşük tozlaşmaya sahip olmaları nedeni ile mükemmel adsorplayıcı malzemelerdir (Fichtner, 2009; Böhringer ve diğ., 2001; Romero-Anaya ve diğ., 2014, Ateş ve diğ., 2023). Bunlara ek olarak mükemmel küre yapısı ve farklı tane boyutuna sahip olduklarından özellikle filtre üretiminde boşlukların dolmasına olanak sağlayarak sıkı paketlenmeye imkan sunar.

Tahtasakal ve diğ. (2010) tarafından küresel aktif karbon ve PBKAK'ların sentezlenmesinde kullanılan bazı yöntemler aşağıda verilmiştir:

1. Toz aktif karbona bağlayıcı bir bileşen (zift, petroleum pitch) eklenerek geliştirilen küresel ürünün karbonize ve aktive edilmesi,
2. Ziftin organik çözücü ile aglomerizasyonu ardından amonyak ve su buharı ile aktivasyonu,
3. Mezofaz zift kullanılarak, öncelikle içinde bulunan maddelerden bazılarının destilasyon ve ekstraksiyon yöntemi ile uzaklaştırılması ve sonra geriye kalan madde karışımlarına alifatik ve aromatik hidrokarbon bileşikleri ilave edilerek yumuşama noktası ve viskozitesi düşürülmekte ve küresel şekle dönüştürülmektedir. Elde edilen küresel malzemenin karbonize ve aktivasyonu,
4. Başlangıç maddesi olarak Stiren-Divinil Benzen esaslı iyon değiştirici reçinelerin sülfürik asit, buharlı sülfürik asit veya klor sülfonik asit ile sülfonlanması,
5. Yüzey alanı yüksek toz aktif karbon ve stiren-divinilbenzen monomer karışımı polivinil alkol ile süspansiyon polimerizasyonu sonucundan elde edilen polimer karbonize ve aktive edilmesi ile üretilmiştir (Tahtasakal ve diğ., 2010).

2.2. KARBON MOLEKÜLER ELEK

Gaz adsorpsiyonu, literatürde yoğun bir şekilde araştırılan ve çeşitli yöntemlerle ele alınan bir konudur. Günümüzde gaz adsorpsiyonu için uygulanan teknolojilerde kullanılan kimyasallar nedeniyle çevresel sorunlara neden olan ve kullanılan bu teknolojilerin yüksek enerji tüketiyor olmasından dolayı ekonomik olmayan bir durumdur. Bu nedenler göz önüne alındığında alternatif gaz adsorpsiyon süreçleri üzerine yapılan araştırmalar ve gelişmeler önem arz etmektedir (Sevilla ve Fuertes, 2012; Li ve diğ., 2011; Moralı, 2017).

Bugünün çevreci yaklaşımıyla, gaz adsorpsiyonunda zeolitler, moleküler organik çerçeve yapıları (MOF), gözenekli karbonlar ve organik-inorganik hibrit yapıları malzemeler gibi gözenekli adsorbanların kullanılması gelişmiş ve etkili bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle gaz adsorpsiyonu uygulamalarında gözenekli karbonlar, yüksek yüzey alanı, dayanıklılık, üretim maliyetinin düşük olması ve hidrofobik özellikleri ile dikkat çekmektedir (Arami-Niya ve diğ., 2012; Moralı, 2017). Ancak, bu karbonların molekül boyutu düşük gazların adsorpsiyon kapasitesi oldukça düşüktür, bu nedenle bu özelliklerinin geliştirilmeleri ya da ayrılacak gazlar için seçiciliklerinin artırılması gerekmektedir. Gaz adsorpsiyonunda kullanılacak gözenekli karbonların üretimi oldukça zorlu bir süreçtir ve bu hedefe ulaşmak için çeşitli tekniklerin ve yöntemlerin benimsenmesi gerekmektedir. Bu özelliklere sahip karbonları elde etmek, genellikle karmaşık ve özen gerektiren bir süreçtir, çünkü belirli gözenek yapıları, yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesi gibi özelliklerin bu karbonlarda bir araya getirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle, araştırmacılar farklı sentez yöntemlerini keşfetmek ve optimize etmek için çalışmaktadırlar, bu da daha etkin ve verimli gaz adsorpsiyonu için daha uygun malzemelerin geliştirilmesine yol açmaktadır (Wei ve diğ., 2012). Gözenekli karbonların gaz adsorpsiyon özelliklerini artırmak için başka bir yaklaşım, karbon gözeneklerinin gaz moleküllerini adsorplayacak şekilde tekrar yapılandırılmasıdır. Bu yöntemin uygulanması sonucunda elde edilen karbon moleküler elekler (CMS), gaz adsorpsiyonu için ideal özelliklere sahiptir (Sevilla ve Fuertes, 2012; Moralı, 2017).

2.2.1. Karbon Moleküler Elek ve Özellikleri

Karbon Moleküler Elek, özel bir amorf yapıya sahip olan ve genellikle yaklaşık 0,4-0,9 nm gözenek çaplarıyla mikro gözenek boyutlarına sahip malzemelerdir. Bu yapılar farklı alanlarda kullanılmakla beraber, gaz ayırma proseslerinde gaz moleküllerinin şekil ve boyut farklılıklarından faydalanarak ayrılmasını sağlar. CMS'lerin düzenli mikro gözenek yapısı, belirli bir gözenek boyutu, birbirine bağlı gözenek ağı, ayarlanabilir yüzey özellikleri, termal

ve mekanik kararlılık gibi özellikleri vardır (Rodríguez-Blanco ve diğ., 2010; Yu ve diğ., 2012; Giasafaki ve diğ., 2016; Mohamed ve diğ., 2010, Moralı, 2017; Krkljus ve diğ., 2013).

CMS'lerin özellikleri üretiminde kullanılan hammadde, deneysel yöntem ve deney koşullarına bağlı olarak değişir. Farklı deney şartlarında sentezlenen CMS'ler yapılarında genellikle mikro gözeneklerin yanında dar mikro gözenek yapıları içerebilmekte veya az miktarda mezo gözenek yapılarını da ihtiva edebilmektedirler. Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları aktif karbona göre daha düşük ve dardır (Wan Daud ve diğ., 2007; Moralı, 2017). Ek olarak, CMS'ler yaygın olarak bulunan hammadde kaynaklarından üretilebilirler ve üretim süreçleri diğer adsorban maddelere kıyasla maliyeti daha avantajlı olabilmektedir (Liu ve diğ., 2015; Song ve diğ., 2014; Moralı, 2017). Bu özellikler, CMS'leri çeşitli endüstriyel ve çevresel uygulamalarda cazip ve etkin bir seçenek haline getirmektedir.

2.2.2. Karbon Moleküler Eleğin Kullanım Alanları

CMS'ler, Basınç Salınımlı Adsorpsiyon (Pressure Swing Adsorption, PSA) sistemlerinde hava akımından azot (N_2), oksijen (O_2) ayrılması, metan (CH_4)/karbondioksit (CO_2) karışımından CH_4 'ün ayrılması, doğal gazın sıkıştırılması, ikili faz karışımlarının ayrılması/saflaştırılması, CH_4 'ten hidrojen üretimi, katalizör taşıyıcısı, belirli gazların tespit edilmesinde kullanılan kimyasal sensörlerin bileşeni olarak kullanılmaktadır (Liu ve diğ., 2015; Giesy ve LeVan, 2013; Wickramaratne ve Jaroniec, 2013; Tchoua Ngamou ve diğ., 2019; Yang ve diğ., 2013; Liu ve diğ., 2020; Wei ve diğ., 2002).

2.2.3. Karbon Moleküler Eleğin Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Üretimi

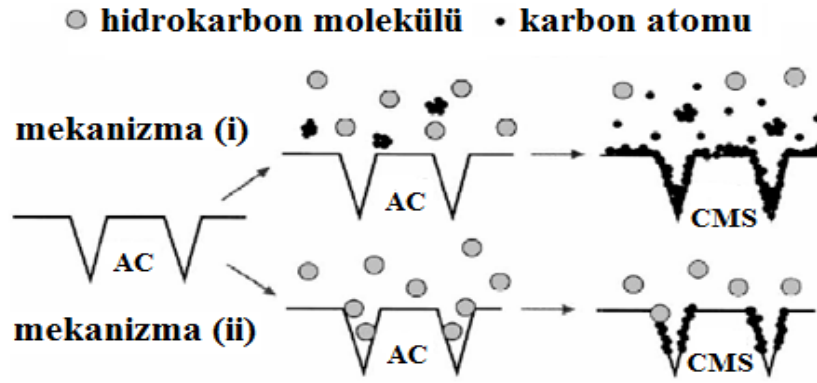
CMS'ler doğal (kömür, lignoselülozik maddeler vb.) ve sentetik (polimerik aktif karbon, poliviniliden klorür, fenol formaldehit vb.) hammaddelerin pirolizi, karbonizasyonu, kontrollü aktivasyonu ile veya gözenekli bir karbonun Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition, CVD) yöntemleriyle elde edilebilmektedirler (Noked ve diğ., 2009; Chove diğ., 2012).

CVD yöntemiyle, başlangıç malzemesi olarak seçilen adsorbanların gözeneklerinde ve yüzeylerinde pirolitik karbon biriktirme yapılarak yüksek adsorpsiyon ve seçicilik özelliği kazandırılmış CMS elde edilebilmektedir (Villar-Rodil ve diğ., 2005; Liuve ve diğ., 2015). Seçicilik, CMS'nin gözenek boyut dağılımına bağlı olarak, gaz karışımındaki bir molekülün CMS tarafından diğerlerinden daha fazla adsorplanma eğilimidir (Wahby ve diğ., 2012). CMS'lerin adsorpsiyon kapasiteleri sahip oldukları yüksek mikro gözenek hacmi ile ilgili

iken, seçicilikleri adsorplanacak moleküllerin şekil ve boyutlarından kaynaklanmaktadır (Alcañiz-Monge ve diğ., 2012). CMS'lerin üretiminde kullanılan aktif karbonun yapısı ve özellikleri maddenin adsorpsiyon kapasitesini belirlerken, seçiciliğini ise CMS'ye CVD adımıyla gözenek girişinin pirolitik karbon ile doldurulması ile sağlanmaktadır (Meneses-Ruiz ve diğ., 2014; Alcañiz-Monge ve diğ., 2011; Mohamed ve diğ., 2010).

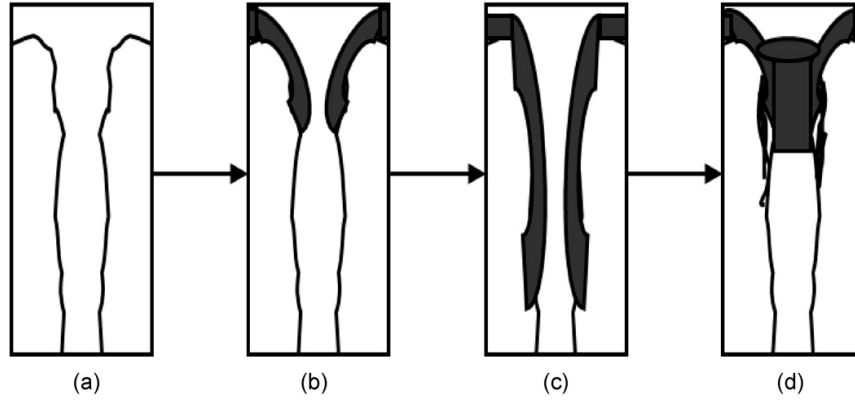
CVD yönteminde aktif karbonun gözenek boyutundaki değişim çeşitli hidrokarbon kaynakları kullanılarak sağlanmaktadır. Karbon kaynağı olarak seçilen hidrokarbonun ısı bozunması sağlanarak pirolitik karbon elde edilmekte ve aktif karbonun gözenek boyutunu değiştirmek için gözeneklerde ve yüzeyde birikmektedir (Mohamed ve diğ., 2010; Wahby ve diğ., 2012). Karbon kaynağı olarak kullanılan hidrokarbonlardan bazıları; metan, etan, etilen, benzen, toluen, propan, metil pentan ve hekzandır (Adinata ve diğ., 2007). CVD yönteminde en çok kullanılan hidrokarbonlardan biri olan metan, zehirsiz olması, ulaşımının kolay olması ve düşük fiyatlı olması nedeni ile tercih edilen bir gazdır. Metan gazının ısı bozunması sırasında molekülün kendisi ile tekrarlanan bileşimi sonucu etan, etilen gibi ara ürünler oluşmaktadır. Bu ara ürünlerden etanın ısıya karşı dayanıklılığı zayıf olup etilene ve ardından asetilene dönüşmektedir. Etilen ve asetilenin ise karbon üretebilme özelliği vardır. CVD yönteminde pirolitik karbon kaynağı olarak metan kullanımı ile aktif karbon gözeneklerinde pirolitik karbon birikmesi sağlanabilmekte ve CMS üretimi yapılabilmektedir (Zhang ve diğ., 2005).

CVD süreci, Şekil 2.1'de gösterilen iki mekanizmaya göre meydana gelebilmektedir. Buna göre birinci mekanizmada, pirolitik karbon kaynağı olarak kullanılan hidrokarbon gaz fazda makro moleküler yapıda pirolitik karbona dönüşmekte ve oluşan pirolitik karbon aktif karbon gözeneklerinde birikerek gözeneklerin daralmasına neden olmaktadır. İkinci mekanizmada ise kullanılan hidrokarbon öncelikle gözeneklerde birikmektedir. Sonrasında pirolitik karbona bozunarak (ısı) gözeneklerin daralmasını sağlamaktadır. Hidrokarbonun bozunma hızının yavaş olması pirolitik karbon birikmesinin gözenek içinde, hızlı olması ise pirolitik karbon birikmesinin gözenek dışında ve aktif karbon yüzeyinde meydana gelmesine yol açmaktadır (Casa-Lillo ve diğ., 2002).



Şekil 2.1: CVD mekanizması (Horikawa ve diğ., 2002; Moralı, 2017).

CVD yöntemi ile CMS üretiminde birikme sıcaklığı, birikmenin gerçekleşeceği atmosfer, birikme süresi, kullanılan hidrokarbon kaynağının akış hızı gibi parametreler kontrol edilmesi gereken önemli parametrelerdendir (David ve diğ.,2004; Wahby ve diğ.,2012). Bu parametrelerin kontrol edilmemesi ya da uygun bir şekilde optimize edilmediği durumlarda aktif karbon gözeneklerinde fazla pirolitik karbon birikmesi, gözeneklerin kapanmasına ve elde edilen CMS'lerin adsorpsiyon kapasitelerinin düşmesine neden olmaktadır (Mohamed ve diğ., 2010; Bikshapathi ve diğ., 2011). Bu nedenle, farklı proses parametrelerinin ayarlanması ile uygulanan CVD yönteminde farklı gözenek yapıları gerçekleşmektedir (Şekil 2.2). Buna göre Şekil 2.2a'da aktif karbonun gözenek yapısı gösterilmekte iken Şekil 2.2b'de CVD yönteminde uygun seçilmiş parametreler ile aktif karbonun gözeneklerin girişinde meydana gelen kontrollü pirolitik karbon birikmesi gösterilmiştir. Hidrokarbon kaynağının kontrol edilemediği durumda ise Şekil 2.2c'deki gibi pirolitik karbon gözenek içerisinde de birikme gerçekleşmektedir. Hidrokarbonun pirolitik karbona çok hızlı bozunduğu durumlarda ise Şekil 2.2d'de görülmekte olan gözeneklerin girişinde ve aktif karbon yüzeyinde birikmeye neden olur (Shafeeyan ve diğ., 2007; Bikshapathi ve diğ., 2011).



Şekil 2.2: CVD yöntemi ile CMS hazırlanması: (a) aktif karbon, (b) gözenek girişlerinde kontrollü birikme, (c) gözenekte kontrolsüz ve yavaş birikme, (d) gözenek girişini kapatan birikme.

2.2.4. Karbon Moleküler Elek ile Ayırma: Karbondioksit Adsorpsiyonu

Karbondioksit (CO_2), doğada kendiliğinden bulunan, biyokütle ve fosil yakıtların yanmasıyla ortaya çıkan, ayrıca bazı endüstriyel faaliyetlerin yan ürünü olarak meydana gelen inorganik yapıya sahip bir gazdır. Yıllara bağlı olarak atmosferdeki CO_2 derişimi incelendiğinde CO_2 emisyonu miktarının arttığı görülmüştür. Örneğin; atmosferdeki CO_2 derişimi endüstriyel faaliyetlerin çok az olduğu zamanda 280 ppm seviyelerinde iken son olarak Mayıs 2022’de yapılan ölçümlerde 421 ppm olarak analiz edilmiştir (www.noaa.gov.tr, Erişim tarihi: 10.04.2024). Buna göre gerek insan sağlığı gerekse küresel ısınmaya bağlı olarak iklim değişikliği üzerindeki etkileri, CO_2 ’nin adsorpsiyonunun önemini ortaya çıkarmaktadır.

Adsorpsiyonda, katı bir yüzeyde sıvı veya gaz fazında çözünmüş olarak bulunan iyonlar, atomlar veya moleküller katının yüzeyine tutunur ve bir tabaka oluştururlar. Oluşan bu tabaka adsorplanan olarak adlandırılırken, yüzey ise adsorban olarak adlandırılır (Ben-Mansour ve diğ., 2016).

CMS’ler, sahip oldukları gözenek çaplarından daha küçük molekül çapına sahip CO_2 moleküllerinin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. Daha küçük molekül çaplarına sahip olan ve adsorplanan madde olarak tanımlanan CO_2 , CMS’nin mikro gözenek yapısı içerisinde nüfuz eder ve adsorpsiyon dengesi sağlanana dek mikro gözenekleri doldurmaya devam eder. Aslında CMS tarafından adsorplanan CO_2 molekülleri ile adsorban yüzeyi arasında zayıf bağların oluşmasına ve çeşitli adsorpsiyon mekanizmalarına dayanmaktadır (Creamer ve Gao, 2016). Bu tür moleküllerin ayrılmak istenen gaz karışımından ayrılması kimyasal veya fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştirilebilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon gaz molekülleri ile

adsorban (CMS) yüzeyi arasında Van der Waals etkileşimlerinden, kimyasal adsorpsiyon ise kovalent bağlar ile oluşmaktadır (Onyancha ve diğ., 2008; İlalan Yıldırım, 2022).

2.2.5. Deneysel Tasarım: Yanıt Yüzey Metodolojisi

Yüzey Yanıt Metodolojisi (Response Surface Methodology, YYM), süreçlerin geliştirilmesi, iyileştirilmesi ve optimize edilmesi için faydalı olan bir dizi istatistiksel ve matematiksel tekniktir. Aynı zamanda yeni ürünlerin tasarımı, geliştirilmesi ve formülasyonu ile mevcut ürün tasarımlarının iyileştirilmesi gibi önemli uygulamaları vardır.

RSM'nin en yaygın uygulamaları sanayi dünyasında, özellikle birden fazla giriş değişkeninin ürün veya sürecin bazı performans ölçütleri ya da kalite özelliklerini potansiyel olarak etkileyebileceği durumlarda görülür. Bu performans ölçütü ya da kalite özelliğine "yanıt" denir. Yanıt genellikle sürekli bir ölçek üzerinde ölçülür, ancak niteliksel yanıtlar, sıralamalar ve duysal yanıtlar da kullanılmaktadır. Gerçek dünyadaki YYM uygulamalarının çoğu birden fazla yanıtı içermektedir (Myers ve diğ., 2008).

Optimizasyon, istenen cevapları elde etmek için belirli değişkenlerin kendi aralarında ne tür etkileşimde olduğunu ve bu etkileşimlerin sonuçlar üzerindeki etkilerini ortaya çıkarma sürecidir. Genellikle, belirlenen hedeflere ulaşmak için değişkenlerin ayarlanmasını içerir. Bu süreç, bağımsız değişkenlerin ilişkilerini ve bağımlı değişkenlere olan etkilerini göz önünde bulundurulmasını kapsar. Özetle, optimizasyon, verilen koşullar altında en iyi sonuçları elde etmek için değişkenlerin optimize edilmesini içerir (Koç ve Ertekin, 2010; Ateş, 2017).

YYM ilk olarak Box ve Wilson (1951) tarafından yapılan çalışmada kullanılmıştır. Deneysel tasarım teorisinin bir parçasıdır ve iki ve daha fazla bağımsız değişkenin bağımlı değişken üzerine etkilerini araştırmak için kullanılır. YYM'nin amacı, yapılacak deney sayısı azaltılması, deneyler için harcanan insan gücü ve kullanılan maddi kaynakların azaltılmasının yanında deney süresinden tasarruf edilmesi ve sonuç/sonuçlar üzerinde etkili olan değişkenlerin hızlı ve etkili bir şekilde belirlenmesidir (Box ve Wilson, 1951; Ateş, 2017).

YYM; uygulanacak çalışma için amaç fonksiyonunun belirlenmesi, test edilecek parametrelerin ve bu parametrelerin seviyelerinin belirlenmesi ve sınıflandırılması, uygun test örneklerinin ortogonal dizilişinin belirlenmesi, deneylerin yapılması ve deney sonucunda elde edilen verilerin YYM ile analiz (Analysis of Variance, ANOVA) edilmesi ve optimum deney parametrelerinin belirlenmesi adımlarından oluşmaktadır (Ateş, 2017).

2.2.6. Varyans Analizi

ANOVA, deneysel verilerin yorumlanması ve kararlar alınması için kullanılan bir istatistiksel yöntemdir. Bu yöntem, farklı faktörlerin deney sonuçları üzerindeki etkilerini incelemek için kullanılır. ANOVA analizi, her bir faktörün deney sonucuna olan katkısını belirlemek için kullanılır ve bu katkılar istatistiksel olarak değerlendirilir. Bu sayede, hangi faktörlerin deney sonuçları üzerinde belirleyici olduğu ve bu faktörlerin ne kadar önemli olduğu anlaşılabilir. ANOVA, deneysel verilerin anlamlı bir şekilde yorumlanmasına ve kararların sağlam bir temele dayandırılmasına yardımcı olur (Liu ve diğ., 2013). ANOVA analiz çizelgesi, deneyde kullanılan faktörlerin (bağımsız değişkenlerin) ve cevap değişkeni arasındaki ilişkiyi gösterir. Bu çizelge, her bir faktörün deney sonucuna olan etkisini ve bu etkinin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığını değerlendirmeye yardımcı olur. ANOVA çizelgesinde her bir süreç parametresine özgü olan Serbestlik Derecesi, Ardışık Kareler Toplamı, F istatistiği, P değeri gibi bilgiler yer almaktadır. Bu bilgiler belirlenen değişkenlere özgü olduğu için bu değişkenlerin seviyelerinin seçimi oldukça önemlidir (Reddy ve diğ., 2012).

ANOVA sonuçları arasında bulunan F değeri, bağımlı değişken üzerinde her bir bağımsız değişkenin etkisini belirlemek için kullanılabilir. Bir bağımsız değişken için elde edilen büyük bir F değeri, o değişkenin sonuçlar üzerinde etkili olduğunu gösterir. Bu nedenle, F değerlerinin bağımsız değişkenlerin kendi arasında karşılaştırılması, hangi değişkenlerin deney sonuçları (bağımlı değişken) üzerinde daha belirleyici olduğunu belirlemek için önemli bir yol göstericidir (Gaove diğ., 2015). Bir bağımsız değişkene ait F değeri 1'den küçük olduğunda cevap değişkeni üzerindeki etkisinin önemsiz olduğu, 2 civarında olması durumunda etkisinin orta dereceli olduğu ve 4'ten büyük olduğunda ise bağımsız değişkenin önemli bir değişken olduğu anlaşılır (Kundu ve diğ., 2015).

ANOVA tablosunda yer alan p değeri (olasılık değeri), her bir faktörün (bağımsız değişkenin) yanıt değişkeni üzerindeki etkisini ve bu etkinin istatistiksel olarak ne kadar önemli olduğunu gösterir. Genellikle, p değeri 0,05'ten küçük olduğunda ($p < 0,05$), bu, ilgili faktörün yanıt değişkeni üzerinde anlamlı bir etkiye sahip olduğunu ve bu etkinin rastgele olmadığını gösterir.

Örneğin, bir ANOVA analizi sonucunda belirli bir faktör için p değeri 0,02 ise, bu, ilgili faktörün yanıt değişkeni üzerinde anlamlı bir etkiye sahip olduğunu ve bu etkinin rastgele olmadığını gösterir. Bu durumda, bu faktörün deney sonuçları üzerinde belirgin bir etkisi

olduğu kabul edilir ve bu faktörün kontrol edilmesi gereklidir. Bu p değeri, araştırmacıların deney sonuçlarını daha iyi anlamalarına, deneyi gerçekleştirirken değişken parametrelerini ayarlamalarına ve doğru kararlar almalarına yardımcı olur. (Qasim ve diğ., 2015; Kacan, 2016; Moralı, 2017).

2.3. UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLER (UOB)

Uçucu organik bileşikler hidrokarbon olarak ve yapılarında en az 1 karbon ve hidrojen atomu içeren, alifatik ve aromatik yapıdaki maddeler olarak tanımlanırlar. UOB'ler kimya, ilaç ve endüstrinin birçok alanında kimyasal reaksiyonlarda doğrudan yer alan yapılardır. Bu yapılar, hidrojen haricinde kükürt, azot, oksijen gibi atomlarını da ihtiva edebilmektedirler (Üzmez, 2013; Elkaya, 2022). Bu organik yapıli bileşikler; uçucu, yarı uçucu ve uçucu olmayan bileşikler olarak sınıflandırılmaktadırlar (Alyüz ve Veli, 2006).

UOB'ler; kaynama noktaları genellikle düşük olup, hızlı buharlaşma eğilimine sahip hidrokarbonlardır (Alyüz ve Veli, 2006; Srivastava ve diğ., 2006; www.epa.gov.tr, Erişim tarihi: 10.04.2024). Çevre ve insan sağlığı üzerinde toksik ve karsinojenik özellikleri nedeniyle olumsuz etkiye sahiptirler ve bu özelliklere sahip UOB'ler arasında başta benzen, toluen, etilbenzen, ve ksilen gibi bileşikler olmak üzere yaklaşık 600 farklı bileşik yer almaktadır (Tecer ve diğ.,2017, Leovic ve diğ., 1998; Lee ve diğ., 2001).

UOB'ler, doğal ve antropojenik kaynaklar vasıtası ile atmosfere yayılmaktadırlar. UOB'lerin doğal kaynakları arasında orman yangınları, toz fırtınaları, volkanik patlamalar, bataklıkta anaerobik parçalanmalar, ağaçlar ve bitkilerin sahip olduğu bileşikler (terpenler, isoprenler, simen ve sineol gibi) yer almaktadır. Ayrıca jeolojik rezervuarlar ve toprak-tortu da UOB'lerin doğal kaynakları arasında yer almaktadır (Pérez-Rial ve diğ., 2010). Fosil yakıtlar, endüstriyel prosesler, biyokütle yangınları, atık yakma alanlarında ve motorlu araçların neden olduğu emisyonlar, solvent-boya vb. gibi çözücüler ve petrol ofislerinde benzinin buharlaşması ve petrol rafinasyonu UOB'lerin antropojenik kaynaklarını oluşturmaktadır (Elkaya, 2022).

2.3.1. Uçucu Organik Bileşikler'in İnsan Sağlığı ve Çevre Üzerinde Etkileri

Ozon oluşumunda öncül maddeler olan UOB'ler, güneş ışığı ve azot oksitlerle (NO_x) reaksiyona girerek peroksi asetil nitrat ve troposferik ozon (kötü ozon-güneş ışığının zararlı UV ışınlarına karşı korumaz) oluşumuna neden olurlar (Küçükaçıl, 2016). Motorlu araçlar,

endüstriyel prosesler vb. sonucunda oluşan bu ozon küresel iklim değişikliğine neden olarak çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler oluşturmaktadır (Arslan ve Özdoğan, 2020).

Uçucu organik bileşikler, belirli konsantrasyonlarda insanlar ve hayvanlar için toksik veya kanserojen etki gösterirler (Ashford ve diğ., 1998). Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (US EPA), UOB'lerin de içinde olduğu 185 kirleticiyi Tehlikeli Hava Kirleticileri (HAP) olarak tanımlamaktadır (Pekey ve diğ., 2008). Bahsi geçen bu kirleticiler şehir atmosferindeki kirliliğe neden olan gazların %60'ını oluşturur (Hoque ve diğ., 2008).

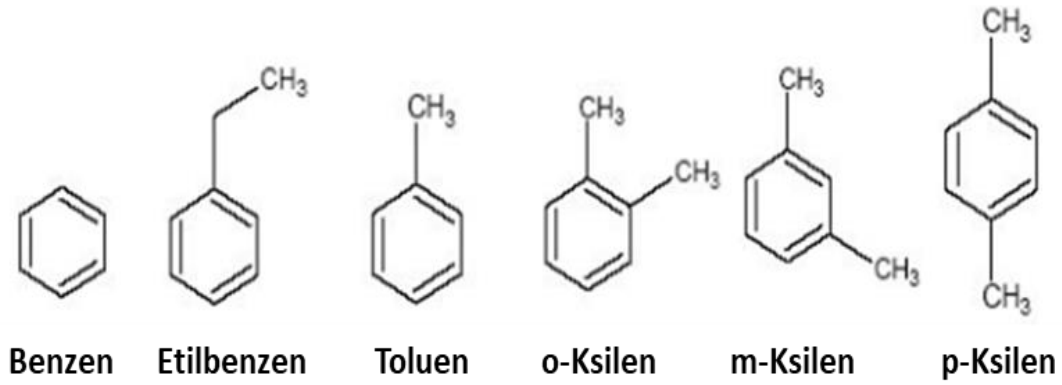
Bu tez çalışması kapsamında geliştirilen Grafitik Karbon adsorbanının tutma kapasitesinin belirlenmesinde UOB'lerden Benzen, Toluen, Etil Benzen, Ksilen (BTEX) kullanılmıştır.

2.3.2. BTEX Bileşiklerinin Özellikleri

BTEX grubunun aromatik hidrokarbonları (benzen, toluen, etilbenzen, orto-ksilen, meta-ksilen ve para-ksilen) en az bir aromatik halkaya veya çekirdeğe, yani aralarında bağ oluşturan 6 karbon atomlu düz bir halkaya sahiptir (Şekil 2.3).

Düşük polariteli bileşiklerdir, dolayısıyla suda çözünmezler ve apolar çözücülerde çözünürler. Ortam koşullarında sıvıdırlar ancak oda sıcaklığında buhar basınçları 0,01 psi'den (70Pa, 0,5 mmHg) yüksek ve kaynama noktaları 260 °C'nin altında olan uçucu bileşiklerdir (Allinger ve diğ., 1978; Sousa ve diğ., 2017).

BTEX'ler düşük konsantrasyonlarda bile insan sağlığına yönelik güçlü depresanlar olarak kabul edilmektedir (Buczynska ve diğ., 2009). Özellikle benzen insanlarda kanserojen olarak sınıflandırılmaktadır (Tablo 2.1) (IARC, 1982; www.cdc.gov.tr, Erişim tarihi: 11.04.2024). Literatürde, farklı seviyelerde toluen, etilbenzen ve ksilenin neden olduğu göz ve boğaz tahrişi, baş ağrısı, bulantı, kusma, baş dönmesi, hafıza kaybı gibi uzun veya düşük maruziyet nedeniyle akut etkiler de rapor edilmektedir (www.epa.gov.tr, Erişim tarihi: 11.04.2024).



Şekil 2.3: İncelenen BTEX bileşiklerinin kimyasal yapıları.

Tablo 2.1: BTEX bileşiklerinin kanserojenik sınıflandırması(McCauley, 2005).

Bileşik	IARC Sınıflandırması	US EPA
		IRIS Sınıflandırması
Benzen	Grup 1	Kategori A
Toluen	Grup 3	Kategori D
Etilbenzen	Grup 2B	Kategori D
Ksilenler	Grup 3	ND.

Grup 1: İnsanlar için kanserojendir.

Grup 2B: kanserojen olması muhtemeldir.

Grup 3: kanserojen olarak sınıflandırılmaz.

Kategori A: İnsanlar için kanserojendir.

Kategori D: kanserojen olarak sınıflandırılmaz.

ND: kanserojen etkisine ulaşamadı.

IARC: Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı

IRIS: Entegre Risk Bilgi Sistemi

2.3.3. BTEX'in Örneklenmesinde Kullanılan Adsorbanlar

Havada bulunan BTEX'in toplanması (adsorplanması) ve adsorplanan bu miktarın nicel olarak belirlenmesi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (EPA, 1988a; EPA, 1988b; NIOSH, 2003). Bu amaçla yaygın olarak kullanılan havadan BTEX numunesi alma yöntemleri arasında kanisterler, inert numune alma torbaları (inert sample bag) ve adsorban tüplerin kullanımı yer alır (Hoddinott ve Lee, 200; Sousa ve diğ., 2017).

Özellikle iç ve dış ortam havasında bulunan kirlетici BTEX moleküllerinin adsorplanması ve izlenmesi için adsorban tüplerin kullanımı oldukça yaygındır (Martins ve diğ., 2007; Neé Som

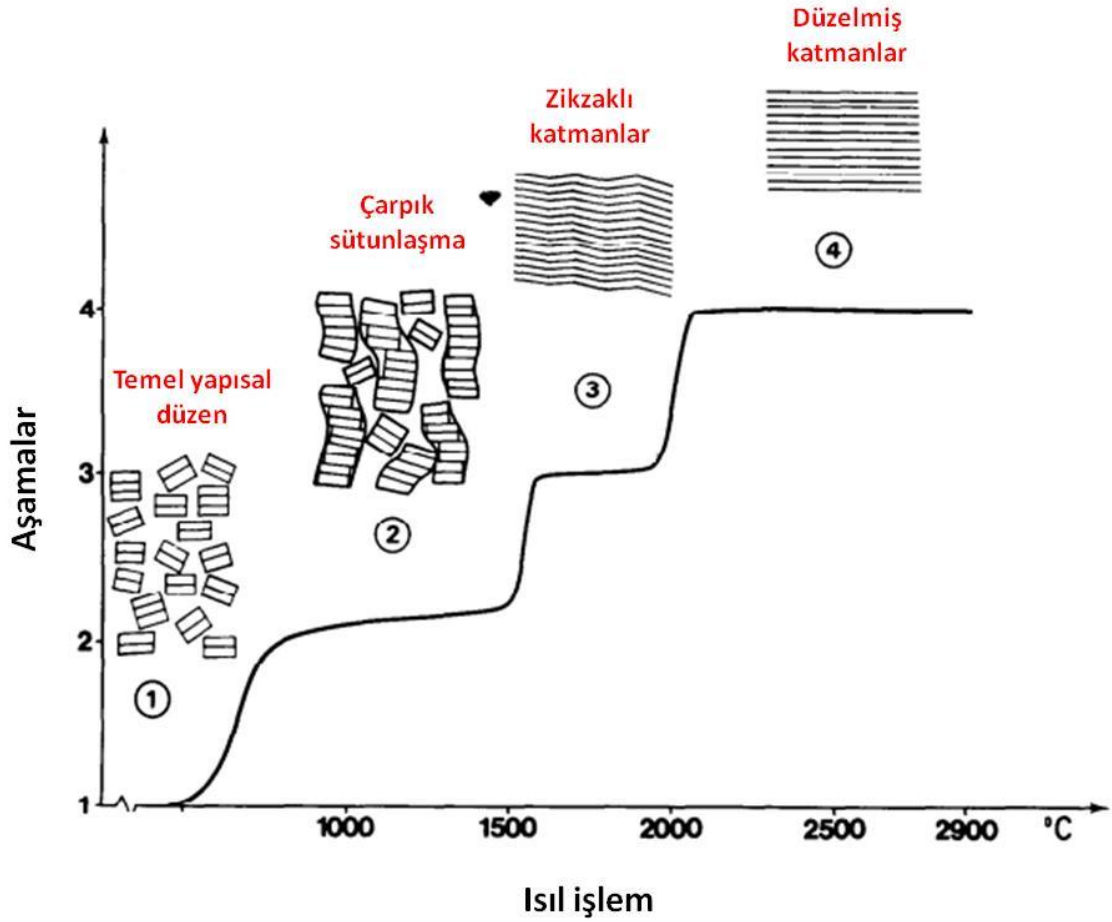
ve diğ., 2008; Sousa ve diğ., 2017). Bu metodolojide, havada bulunan kirleticiler yani BTEX'in adsorplanmasına yönelik geliştirilmiş adsorban malzeme bu adsorban tüplerin içine yerleştirilerek paketlenmiştir. Piyasada, adsorban yataklarının türleri ve sayısına bağlı olarak farklılık gösteren çeşitli türde adsorban tüpleri bulunmaktadır. Adsorban üretiminde kullanılan malzemenin türüne göre, adsorban tüplerinde kullanılan adsorbanlar farklı fizikokimyasal özellikleri sayesinde belirli uçuculuk özelliklerine sahip UOB'lerini adsorbe ederler.

BTEX-UOB'lerin farklı yöntemlerle (aktif örnekleme, pasif örnekleme vb.) adsorbe edilmesinde aktif karbonlar, gözenekli organik polimerler (Tenax, Chromosorb vb.), grafitik karbon siyahları (Carbograph, Carbopack, Carbotrap vb.), karbon moleküler elekler (Carbosieve G, Carbosieve S III vb.), silika jel vb. adsorban özellikli malzemeler kullanılmaktadır (Tongur, 2010; Üzmez, 2013; Elkaya ve diğ., 2022).

Bu çalışmada PBKAK'dan grafitizasyon yöntemiyle ticari ürün olan Tenax muadili küresel Grafitik Karbon (GK) üretimi için deneysel çalışmalar yapılmış ve BTEX adsorplama ve desorplama analizleri Termal Desorpsiyon-Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (TD-GC-MS) cihazıyla analiz edilmiştir.

2.3.4. Grafitizasyon

Grafitizasyon, karbonun grafit adı verilen bir allotropunun oluşum sürecidir. Bu süreç, karbon atomlarının yüksek sıcaklık ve basınç altında belirli bir yapıda düzenlenmesini içerir. Grafitizasyon süreci, genellikle karbon içeren malzemelerin belirli bir sıcaklık ve basınç altında gerçekleşir. Bu süreç, tipik olarak yüksek sıcaklıkta ısıtma işlemi, kimyasal buhar biriktirme gibi yöntemlerle gerçekleştirilir. Yüksek sıcaklık ve basınç altında, karbon atomları belirli bir düzenlilikte bir araya gelir ve grafit kristallerini oluşturur. Bu kristaller genellikle düzlemli yapıya sahiptir ve tabakalar halinde düzenlenir. Isıtma işlemi sıcaklık arttıkça, kristal düzene yol açan art arda grafitik dokunun düzenlenmesi, Şekil 2.4'te gösterilen adımlarla üretilir. Başlangıçta, tek temel yapısal birimler mevcuttur (aşama 1), daha sonra yüz yüze çarpık sütunlarla birleşirler (2. aşama). Bitişik sütunlar, 3. aşamada çarpık buruşuk katmanlar halinde birleşir. Bozulmuş katmanların kendisi de son aşamada (4. aşama) sertleşir, düz ve mükemmel hale gelir. Dört aşamanın oluşma hızı birbirinden ayrı ve hızlı adımlarla gerçekleşir (Oberlin, 1984).



Şekil 2.4: Grafitizasyonun çeşitli aşamaları ve bu aşamaların temsili çizimleri (Oberlin, 1984).

2.3.5. Gaz Kromatografisi

Gaz kromatografisi (GC), gaz halindeki karışımların veya buharlaşma ısıları düşük bileşenlerin bir taşıyıcı gaz akışı vasıtasıyla sabit faz (kolon) üzerinden sürüklenmelerine dayanan bir ayırma tekniğidir (Eser ve Dinçel, 2018, Aydın, 2013; Üzmez, 2013; Kaur ve Sharma, 2018; Elkaya ve diğ., 2022). Ayrılacak numunenin sabit faz ile etkileşimi farklılık gösterir bu durum da numunenin kalitatif ya da kantitatif olarak analiz edilebilmesini sağlar (Skoogve diğ., 2017). Bu ayırma tekniğinde mobil faz (hareketli) çözücüdür ve mobil faz analiz edilecek karışımı kolon boyunca taşımakta kullanılmaktadır (Stuart, 2007). Hareketli faz olarak ise helyum (He), N₂, argon (Ar), hidrojen (H₂) vb. gibi inert gazlar sabit fazda analitin sürüklenmesini sağlamaktadır.

Kompleks karışımların ve yapıların hızlı bir şekilde analizinin gerçekleşmesi, çok küçük miktarların nicel tespiti, kalitatif ve kantitatif analizlerin yapılabilmesi, basit, ucuz ve

güvenilir olması özellikleri nedeniyle GC, diğer kromatografik yöntemlere göre üstünlük kazanmaktadır (Kaur ve Sharma, 2018).

2.3.6. Kütle Spektrometresi

Kütle spektrometresi (MS) ile kolon boyunca taşınan ve bileşenlerine ayrılan karışımın, iyonizasyon kaynağında pozitif ve negatif iyonlarının oluşturulması (iyonlaştırılması) ve bu iyonların quadropolde (kütle analizörü) m/z (kütle/yük) oranlarına göre ayrılarak kromatogramlarının alındığı ve spektrumlarının çekildiği dedektördür (Elkaya, 2022).

GC-MS; UOB ya da yarı uçucu bileşiklerin analizi, hava, su, toprak, sediment analizlerinde organik kirleticilerin tespiti, proteinlerin ve peptidlerin karakterizasyonu, ilaç üretimi ve geliştirilmesi çalışmalarında, gıdalarda kullanılan pestisit, herbisit vb. gibi tarım ilaçlarının analizlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Jürgen, 2010).

2.3.7. Termal Desorpsiyon

Termal desorpsiyon, çok çeşitli numunelerdeki UOB ve yarı uçucu organik bileşikleri (YUOB) analiz etmek için kullanılan GC için ön derişiklendirme cihazıdır. Bu işlemde, kontamine numune (toprak, adsorbanlar) inert gaz (yüksek saflıkta helyum) akışında ısıtarak gözeneklerinde adsorbe olan UOB ya da YUOB'ler buharlaştırılır veya katı matrisden uzaklaştırılır ve gaz fazına dönüşür (Liu ve diğ., 2019). Desorbe olan uçucu maddeler düşük termal kütleli ve elektrikle soğutulan soğuk tuzakta (cold trap) yoğunlaşır ve sonra analitler ısıtılmış bir transfer hattı üzerinden gaz kromatografisi kolonuna aktarılır. Yani temel olarak TD süreci üç aşamada gerçekleşir (Zhao ve diğ., 2019).

TD, eser düzeydeki yani ppb ve altındaki konsantrasyona sahip UOB'ler için GC-MS ile yapılacak analizin hassasiyetini artırır. Ayrıca solvent bazlı numuneye ihtiyaç olmaması ve numune hazırlama, desorpsiyon/ekstraksiyon, derişiklendirme (ön konsantrasyon) ve enjeksiyonda numune kaybının olmaması gibi avantajlara sahiptir.

TD, çeşitli endüstrilerde ve çevre kirliliğinin giderilmesi senaryolarında kullanılır. Özellikle havadaki kirletici gazların adsorplanarak temizlenmesinde, petrol hidrokarbonları, poliklorlu bifeniller (PCB'ler), pestisitler ve diğer organik kirleticilerle kirlenmiş toprağı işlemek için yaygın olarak kullanılır (Aresta ve diğ., 2019). Ayrıca kimyasal atıklar ve elektronik atıklar gibi endüstriyel atıkların incelenmesinde de etkilidir (Gitipour ve diğ., 2020).

3. YÖNTEM

3.1. MALZEMELER

3.1.1. Kimyasallar ve Reaktifler

PBKAK sentezlenmesinde kullanılan trisodyumfosfat, bentonit, sodyum klorür, jelatin, divinilbenzen, trietilenglikoldimetakrilat, dibenzoil peroksit, toluen ve hekzan analitik saflıkta olup Sigma Aldrich (Amerika Birleşik Devletleri) firmasından temin edilmiştir. Ayrıca üretilen GK'lerin spike çalışmalarında VOC/8260B MegaMix Calibration, P&T Metanol 2000 µg/mL'lik karışımı RESTEK firmasından temin edilerek kullanılmıştır. Polimerizasyon, karbonizasyon, CVD ve grafitizasyon çalışmalarında kullanılan N₂ ve Ar gazları 99,999 saflıkta, CVD çalışmalarında kullanılan metan 99,5 saflıkta olup HABAŞ (Türkiye) firmasından temin edilmiştir.

3.1.2. Cihazlar

- Reaktör (IPS, İngiltere)
- Split Fırın (Protherm, Türkiye)
- Vakum etüvü (VacuCell)
- Su buharı makinesi (Karcher, Almanya)
- Yüksek sıcaklık fırını (Nabertherm, Almanya)
- Yüzey alanı ve gözenek yapısı tayini cihazı (Micromeritics, Amerika Birleşik Devletleri)
- RAMAN Spektroskopisi (RENISHAW, İngiltere)
- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (JEOL JSM-6335 F, Japonya)
- Tüp Şartlandırma Ünitesi (Markes TC20, İngiltere)
- TD (Markes, İngiltere)
- GC-MS (Thermo Fisher Scientific, Amerika Birleşik Devletleri)
- Analitik terazi (RADWAG, Polonya)

3.2. POLİMER BAZLI KÜRESEL AKTİF KARBON SENTEZİ

Karbon moleküler elek ve grafitik karbon üretiminde kullanmak üzere yüzey alanları ve gözenek yapıları birbirinden farklı iki çeşit PBKAK üretimi süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle yapılmıştır (Tahtasakal ve diğ., 2010). Yapılan bu çalışmalarda polimerizasyonda süspansiyon ajanları olarak 1,4 gram (g) trisodyumfosfat, 1,4 g bentonit, 3 g sodyum klorür, 3 g jelatin 1 litre (L) destile suya konularak karıştırılmıştır. Bunun üzerine %50-99 saflığa sahip DVB'den 270 g, trietilen glikol dimetakrilattan 30 g ve radikalik başlatıcı olarak 4,6 g dibenzoil peroksit kullanılarak karışım süspansiyon ortama ilave edilmiştir. Sıvı itici solvent olarak 85:15 oranlarında toluen ve hekzan karıştırılarak, monomer karışımının ağırlıkça %36'sı oranında kullanılmıştır. Polimerizasyon 85 °C'de N₂ atmosferinde 3 saatte gerçekleştirilmiştir.

Polimerizasyonu tamamlanan küresel polimer süzülerek kurutulduktan sonra etüvde 230 °C'de 2 gün tutularak oksitlenmesi sağlanmıştır.

Okside edilmiş koyu kahve-siyah rengi küresel polimer split fırında N₂ atmosferinde 450-700 °C'de karbonize ve 800-830 °C'de (Buradan itibaren derece görüntülerinde bir farklılık var üsttekiler ile aynı değil!) su buharı ile aktive edilmiştir. Aktivasyon işlemi tamamlandıktan sonra fırın yine N₂ atmosferinde oda sıcaklığına soğutulmuştur. Elde edilen PBKAK, karakterizasyon çalışmaları yapılana dek kapalı cam kaplarda saklanmıştır.

3.3. DENEYSEL TASARIM

Karbon moleküler elek üretiminde optimizasyon için literatürden faydalanılarak bağımsız değişkenler seçilmiş ve deney tasarımı oluşturulmuştur. Deneysel yanıtı maksimize etmek için, üç değişkenli ve üç seviyeli YYM yöntemlerinden Yüzey Merkezi Kompozit Tasarım (Face Central Composite Design, FCCD) modeli uygulanmıştır. FCCD modelinde 2³ faktöriyel bir tasarımda tüm bağımsız değişkenlerin orta değerlerinin alındığı merkez noktada 6 tekrarla birlikte toplamda 20 adet deney noktası bulunmaktadır (Ateş, 2017).

3.3.1. Karbon Moleküler Elek Üretimi

Karbon moleküler elek üretimi için 1 g polimer bazlı küresel aktif karbon numunesi tartılarak CVD yöntemiyle gözeneklerinde ve yüzeylerinde pirolitik karbon biriktirmek amacıyla split fırına konulmuştur (Şekil 3.1). PBKAK numunesi 10 °C/dk sabit ısıtma hızı ile laboratuvar sıcaklığından kimyasal buhar biriktirme sıcaklığına (800, 850, 900 °C) kadar split fırında 200

mL/dk'lık akış hızına sahip N_2 gazı atmosferinde ısıtılmıştır. Biriktirme sıcaklığına ulaşıldığında N_2 gazına ek olarak metan (CH_4) gazı akışı başlatılmıştır. Pirolitik karbon birikimini sağlayacak atmosferi oluşturmak için metan gazı belirli akış hızında (100, 200, 300 mL/dk) ve belirlenen süre (15, 30, 45 dk) boyunca ortamdan geçirilmiş ve ardından fırın N_2 atmosferi altında (200 mL/dk) soğumaya bırakılmıştır. CVD yöntemiyle gerçekleştirilen biriktirme sonrası soğutulan CMS numuneleri fırın içerisinden alınmış ve karakterizasyon işlemleri yapılana kadar kapalı cam kaplarda saklanmıştır.

Biriktirme sıcaklığı, biriktirme süresi ve metan akış hızı seçilen bağımsız değişkenlerdir. Biriktirme sıcaklıkları 800, 850 ve 900 °C, biriktirme süreleri 15, 30 ve 45 dk, metan akış hızları 100, 200 ve 300 mL/dk olmak üzere toplam 20 ayrı deney yapılarak CMS üretimi gerçekleştirilmiştir.

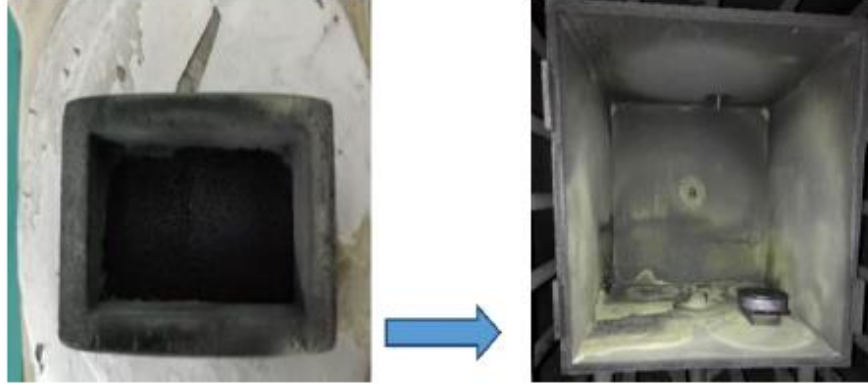


Şekil 3.1: CMS üretiminde kullanılan CVD sistemi (kütle akış kontrolörleri (MFC), split fırın ve vakum pompası).

3.4. GRAFİTİK KARBON ÜRETİMİ

Sentezlenen PBKAK numunelerinden grafitizasyon yöntemiyle grafitik karbon üretimi çalışmalarında prosesin basınç ortamını belirlemek için öncelikle inert atmosferik basınç altında ve inert vakum altında 5 saat süreyle grafitizasyon çalışmaları yapılmıştır. PBKAK'den GK üretiminde grafitizasyon prosesinin basınç ortamı belirlendikten sonra, grafitizasyonda zamanın etkisini tespit etmek amacıyla 5 saatlik grafitizasyon süresi 10 ve 20 saate çıkarılmıştır (Ateş ve diğ., 2023). Tüm bu çalışmaların sonucunda belirlenen basınç ortamı ve süresinde grafitizasyona sıcaklık etkisini araştırmak amacıyla 1000, 1250, 1500 ve 1750 °C'lerde grafitizasyon çalışmaları yapılmıştır. GK üretimi için yapılan tüm grafitizasyon çalışmalarında 1 g PBKAK numunesi tartılmış ve grafit bir pota içine konularak yüksek sıcaklık fırınına yerleştirilmiştir (Şekil 3.2). Prosesin inert olmasını sağlamak için

grafitizasyon çalışmalarında 10 L/dk'lık akış hızında Ar gazı kullanılmıştır. Deney tamamlandıktan sonra elde edilen GK numuneleri karakterizasyon çalışmaları yapılana kadar kapalı cam kaplarda muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.2: PBKAK numunesi ve yüksek sıcaklık fırınına yerleştirme aşaması (Ateş ve diğ., 2023).

3.5. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

Süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile elde edilen PBKAK'lerin gözenek özelliklerinin belirlenmesi amacıyla 77 K'de N₂ adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonların Brunauer, Emmett ve Teller (BET) cihazı ile yapılan analizlerinde yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri, mikro gözenek hacimleri ve gözenek boyut dağılımları (PSD) sırasıyla BET, t-Plot eşitlikleri ve Density Functional Theory (DFT) ile hesaplanmıştır. Ayrıca, elde edilen PBKAK'lerin RAMAN ve SEM analizleri ile kimyasal yapı tayini ile yüzey özellikleri belirlenmiştir.

FCCD deneysel tasarım yöntemi ile edilen tüm karbon moleküler eleklerin 77 K ve 298 K'de N₂ ve CO₂ adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. CMS'lerin N₂ adsorpsiyon izoterm verilerinden yüzey alanı BET ile ve mikro gözenek hacmi t-Plot eşitliklerinin uygulanması ile hesaplanmıştır. Ayrıca CMS'lerin barındırdığı dar alandaki mikro gözenek (<0,7 nm) hacimleri için BET cihazında CO₂ gazı kullanılmış ve CO₂ adsorpsiyon izoterm verilerine Horvath-Kawazoe eşitliğinin uygulanması ile saptanmıştır. CMS'lerin gözenek boyut dağılımları N₂ adsorpsiyon izoterm verilerine DFT yönteminin uygulanması ile belirlenmiştir. Optimum dar mikro gözenek hacmine sahip CMS'ler FCCD deneysel tasarım modeli ile elde edilen cevap verileri ve varyans analizi ile belirlenmiştir. CMS'lerin 1 atm ve 298 K'deki CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri, CO₂ adsorpsiyon izotermi verilerinden hesaplanmıştır. Elde edilen

CMS'lerden gözeneklerinde en fazla pirolitik karbon biriken yani mikro gözenek hacmi en küçük olan CMS için RAMAN ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

PBKAK'den grafitizasyon yöntemiyle elde edilen tüm GK'lerin 77 K'de N₂ adsorpsiyon izotermi ve bu izoterm verilerine BET yöntemi uygulanarak yüzey alanları ve toplam gözenek hacimlerinin yanı sıra DFT yöntemi uygulanarak PSD'leri belirlenmiştir. Sıcaklık değişiminin grafitizasyona etkisini görmek için farklı sıcaklıklarda elde edilen GK'lerin RAMAN spektroskopisi ile kimyasal yapılarının karakterizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca ticari ürünün teknik özellikleri ile elde edilen GK'lerin teknik özellikleri karşılaştırılarak belirlenen GK'lerin BTEX adsorplama-desorplama miktarının belirlenmesi çalışmaları TD-GC-MS ile yapılmıştır. Ayrıca ticari ürünün de BTEX adsorplama-desorplama çalışmaları yapılarak sonuçları karşılaştırılmıştır. En fazla BTEX tutma ve tuttuğunu yüzdece en çok bırakma miktarına sahip GK'nin SEM analizi yapılmıştır.

3.5.1. Termal Desorpsiyon-Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi Analizi

TD-GC-MS analizi için öncelikle termal desorpsiyon tüpleri ayrı ayrı örneklenecek grafitik karbon ve ticari ürün ile doldurularak analize hazır hale getirilmiştir. Bunun için termal desorpsiyon tüpü içine sırasıyla paslanmaz çelik filtre, cam yünü, 200 mg tartımı alınan örneklenecek malzeme (GK veya TENAX) ve sonra yine cam yünü ve paslanmaz çelik filtre konularak paketlenmiştir. Hazırlanan tüp içinde yer alan malzeme TD-GC-MS ile analizinin yapılabilmesi için önce şartlanır yani tüp ve içinde yer alan malzemelerde bulunan uçucu gazlar ve nem uzaklaştırılır. Şartlama 20 mL/dk N₂ akışında 340 °C ve 90 dk olarak ayarlanan tüp şartlandırma ünitesi ile yapılmıştır. Şartlamadan sonra termal desorpsiyon tüplerinde bulunan malzemelerin TD-GC-MS ile baseline alınmıştır. Baseline alınan tüplere 0,5 µg referans malzeme VOC/8260B MegaMix Calibration, P&T Metanol 2000 µg/mL'lik karışımı enjekte (spike) edilmiş ve analiz için TD-GC-MS sistemine takılarak analiz edilmiştir. Analiz tamamlandıktan sonra TD tüpü yine aynı koşullarda şartlanmış ve temizlenmiştir.

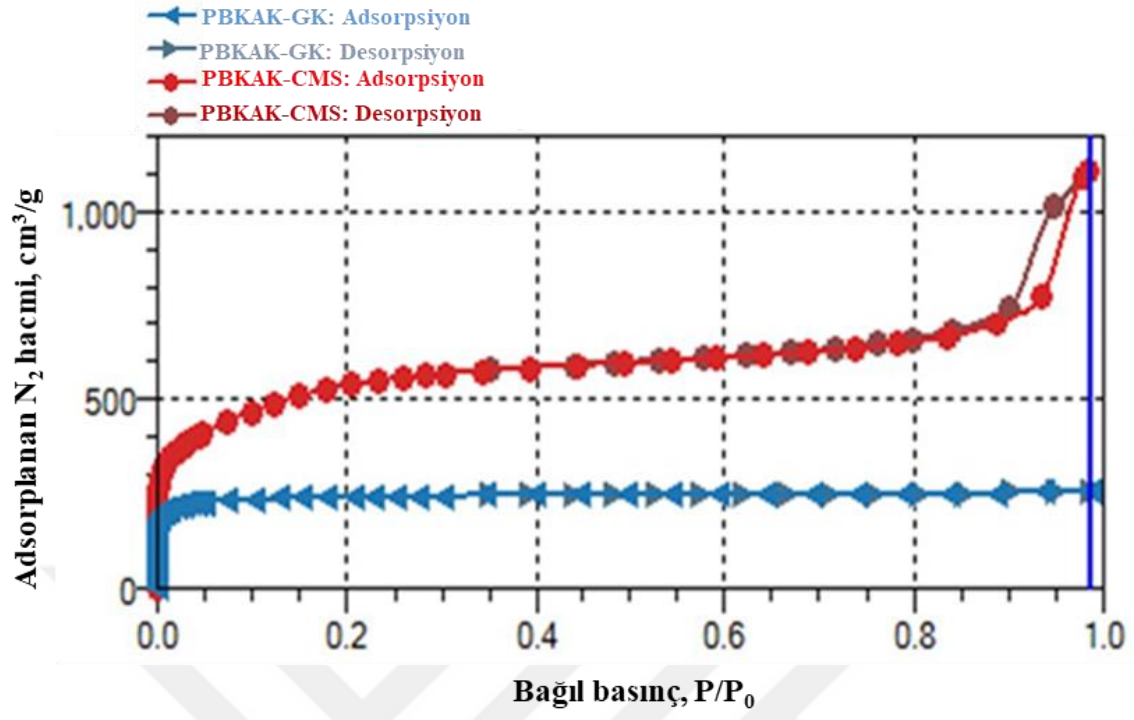
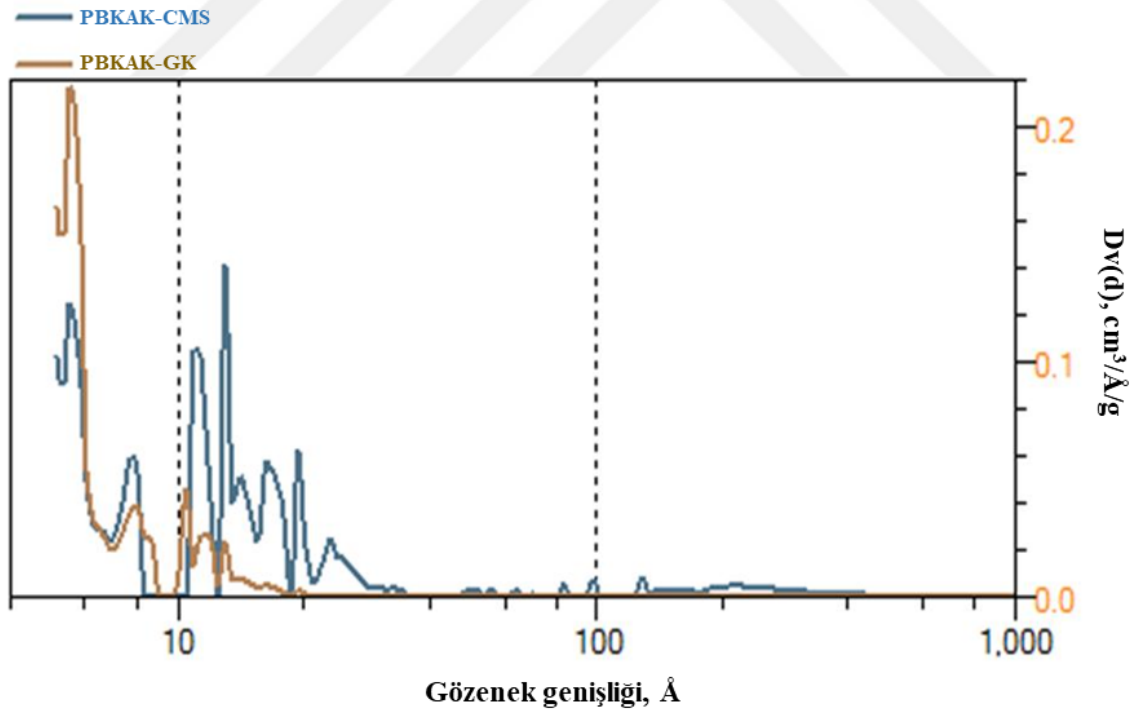
4. BULGULAR

4.1. PBKAK'LERİN KARAKTERİZASYONU

4.1.1. PBKAK'lerin Azot Adsorpsiyon İzotermi ve Gözenek Özellikleri

CMS ve GK üretimi için başlangıç malzemesi olarak sentezlenen PBKAK'nin yüzey alanı, mikro ve toplam gözenek hacimleri ile birlikte ortalama gözenek çapı gibi fiziksel özellikleri N₂ adsorpsiyon izotermi ile elde edilerek, yüzey alanı ve gözenek yapı özellikleri farklı iki adet numune kullanılmıştır (Ludwinowicz ve Mietek Jaroniec, 2015; Dizbay-Onat ve diğ., 2017; Singh ve diğ., 2017; Moralı, 2017). Aktif karbonlar PBKAK-CMS ve PBKAK-GK şeklinde kodlanmış olup, sırasıyla CMS ve GK üretiminde kullanılan PBKAK'leri belirtmektedir. Şekil 4.1'de PBKAK-CMS ve PBKAK-GK aktif karbonlarının gözenek özellikleri görülmektedir.

“International Union of Pure and Applied Chemistry” (IUPAC) sınıflandırmasına göre adsorpsiyon izotermi incelendiğinde PBKAK-GK aktif karbonunun Tip I, PBKAK-CMS aktif karbonunun ise Tip IV sınıfında olduğu görülmektedir (Gregg ve Sing, 1982). Aktif karbonda Tip I izotermi mikro gözenekli yapıya işaret ederken, Tip IV izotermi mikro gözeneklerin yanı sıra mezo gözeneklerin varlığına yani heterojen bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir (Liu ve diğ., 2014). Ayrıca düşük bağıl basınç yani $P/P_0 < 0,1$ değerlerinde yüksek N₂ adsorpsiyon izotermine sahip aktif karbonların Tip I sınıfına girdiğini, bu nedenle PBKAK-GK aktif karbonunun mikro gözenek yapıları içerdiğini göstermektedir (Ferrera-Lorenzo ve diğ., 2014; Pezoti ve diğ., 2016). Ayrıca yüksek kısmi basınç değerlerinde, $0,2 < P/P_0 < 0,9$, adsorpsiyon izotermi eğiminde bir artış olması yapının mikro-mezo yani heterojen gözenek yapısına sahip olduğunu kanıtlar niteliktedir (Rufford ve diğ., 2010; Nayak ve diğ., 2017).

(a) N_2 izoterm

(b) PSD

Şekil 4.1: Aktif karbonların gözenek özellikleri, (a) N_2 izoterm, (b) PSD.

Gözenekli malzemelerin yapısal farklılıkları genellikle gözenek boyut dağılımı ile karakterize edilmektedir. IUPAC'ın gözenekli katılar için PSD'ye göre yaptığı sınıflandırmaya dayanarak mikro gözenekli Gözenek Çapı (D_p)<200 Å, mezo gözenekli 200 Å< D_p <500 Å ve makro gözenekli D_p >500 Å olarak sınıflandırmıştır (Gregg ve Sing, 1982). Bu yaklaşımla verilen PSD grafikleri incelendiğinde PBKAK-CMS aktif karbonunda 1-200Å ve 200 Å< D_p <500 Å civarında piklerin oluştuğu, dolayısı ile yapısının mikro ve mezo gözenekler içerdiğini göstermektedir. PBKAK-GK aktif karbonunda ise D_p <200 Å bölgesinde piklerin oluştuğu yani mikro gözenek yapısında olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.1b grafiği incelendiğinde PBKAK-CMS ve PBKAK-GK'nin karşılaştırmalı PSD grafiğinde her bir ürünün pikleri değerlendirildiğinde D_p değerlerinin geniş aralıkta dağılım gösterdiği ve bu geniş aralık piklerinin DFT analizi sonucu her bir ürüne ait ortalama D_p değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

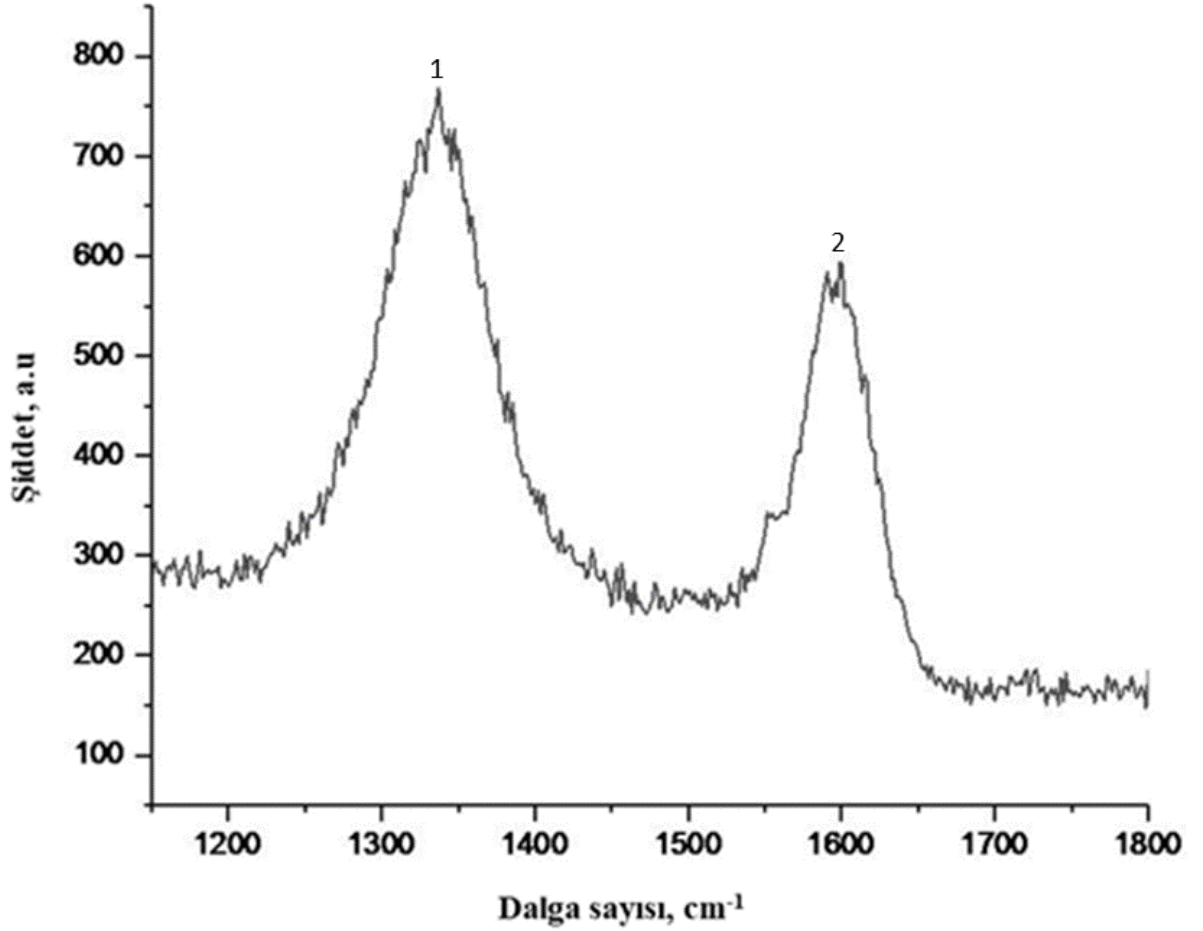
Tablo 4.1: Aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek yapısı verileri.

Numune kodu	S_{BET} (m ² /g)	V_t (cm ³ /g)	V_{mikro} (cm ³ /g)	D_p (Å)
PBKAK-CMS	1984,0557	1,7206	0,2974	34,688
PBKAK-GK	952,7325	0,3893	0,3687	16,345

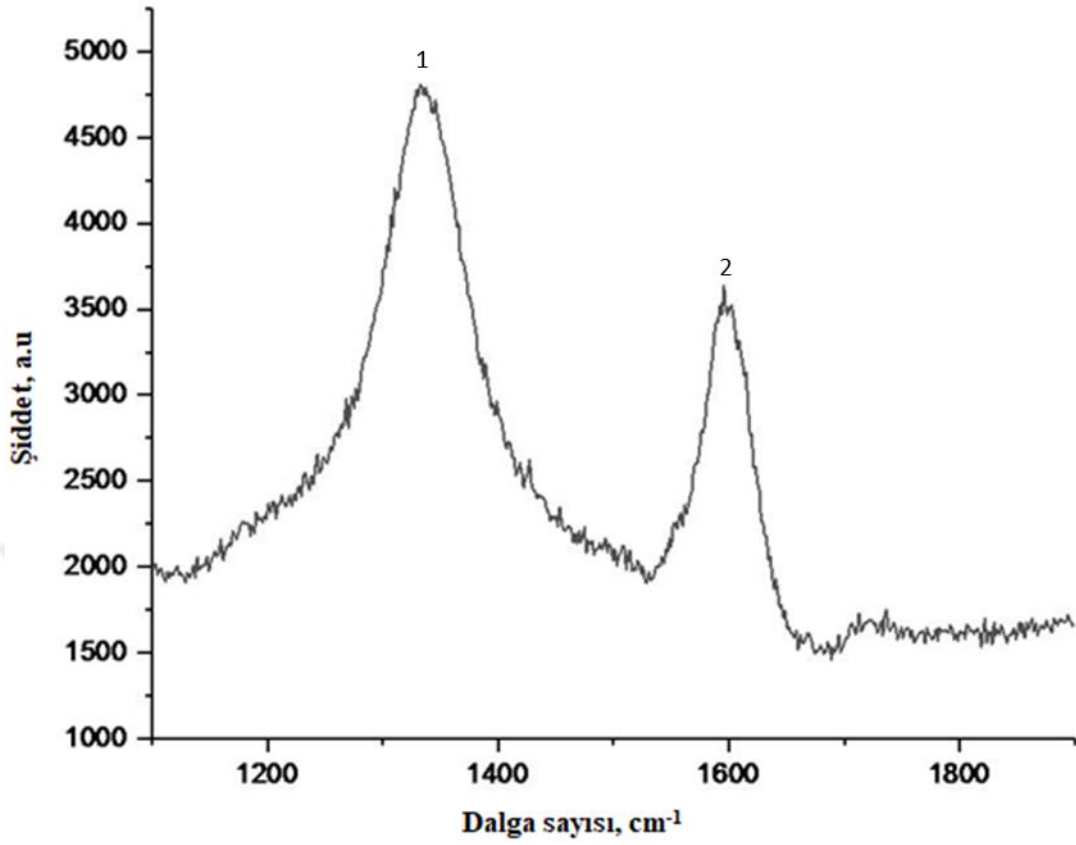
Sentezlenen aktif karbonların BET yöntemiyle hesaplanan yüzey alanları (S_{BET}), toplam gözenek hacimleri (V_t) ve ortalama gözenek çapları (D_p), t-Plot modeliyle hesaplanan mikro gözenek hacimleri (V_{mikro}) Tablo 4.1'de verilmiştir. Her ne kadar PBKAK-CMS aktif karbonun yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi PBKAK-GK aktif karbonundan daha yüksek olsa da PBKAK-GK'nin V_{mikro} gözenek hacminin PBKAK-CMS'nin V_{mikro} gözenek hacminden fazla olması bu aktif karbonunun mikro gözenekli yapıya sahip olduğunu doğrular niteliktedir. Ayrıca, sentezlenen PBKAK'lerden birini grafitik karbon üretiminde, diğerini ise karbon moleküler elek üretiminde kullanmayı planladığımız için bu ürünlerden grafitik karbon üretiminde kullanılacak olanı daha kısa süre fiziksel aktivasyona tabi tuttuk. Bu nedenle bu ürünün yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi diğer ürününkünden daha düşüktür. CMS üretiminde ise gözeneklerin içinde pirolitik karbon biriktirme miktarını artırmak ve kaliteli ürün elde etmek için aktivasyon süresi uzatılarak toplam gözenek hacmi yüksek PBKAK sentezi gerçekleştirilmiştir.

4.1.2. RAMAN Spektroskopisi ile Kimyasal Yapının Karakterizasyonu

PBKAK-CMS ve PBKAK-GK numunelerinin RAMAN spektrumları sırasıyla Şekil 4.2 ve 4.3'te verilmiştir. Elde edilen spektrumlara göre, 1 numara ile gösterilen pikler karbon malzemeler için bozukluğa bağlı D bandı, 2 numaralı pikler ise grafik kaynaklı G bandını göstermektedir. PBKAK-CMS için D ve G bandı 1338 ve 1599 cm^{-1} iken PBKAK-GK için 1336 ve 1600 cm^{-1} 'dir (Orfanoudaki ve diğ., 2003; Ateş ve diğ., 2023).



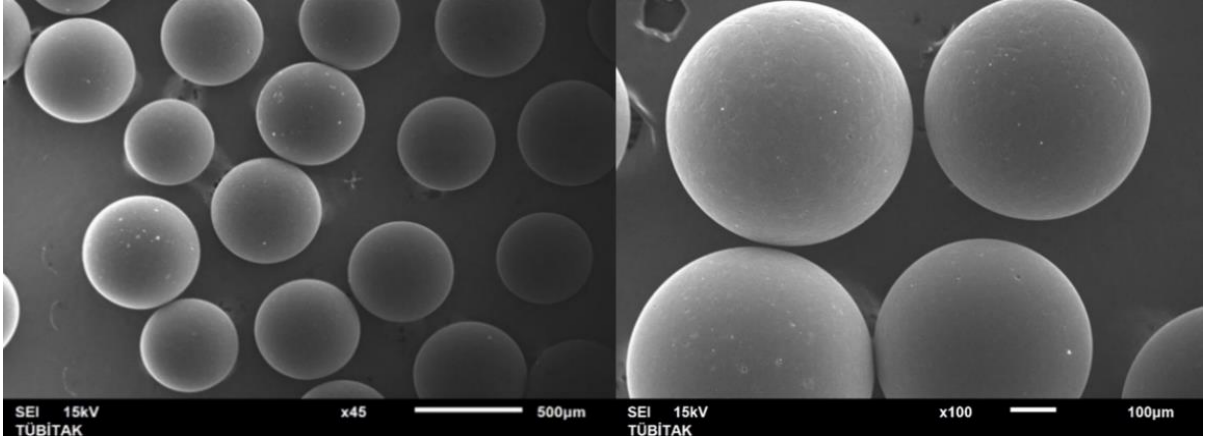
Şekil 4.2: PBKAK-CMS aktif karbonunun RAMAN spektrumu.



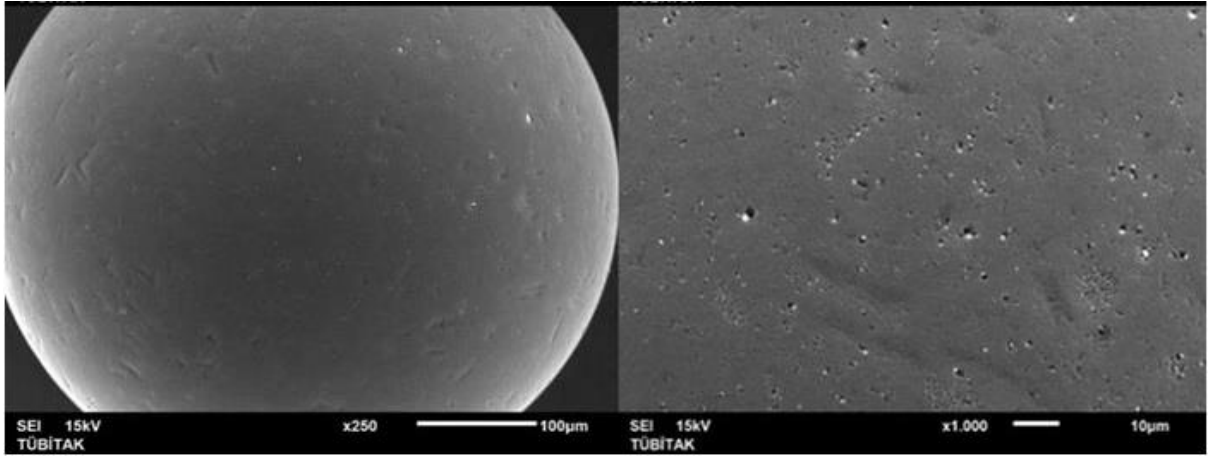
Şekil 4.3: PBKAK-GK aktif karbonunun RAMAN spektrumu.

4.1.3. SEM Analizi

Aktif karbonların morfolojisi ve gözenek yapısı SEM görüntüleri ile verilmiştir (Şekil 4.4). Görüntüler incelendiğinde her bir aktif karbonun oldukça düzgün bir yüzeye sahip olması ile birlikte yine çok düzgün küresel sahip olduğu görülmüştür.



(a) PBKAK-CMS



(b) PBKAK-GK

Şekil 4.4: Aktif karbonların SEM görüntüleri.

4.2. KARBON MOLEKÜLER ELEKLERİN OPTİMİZASYONU VE KARAKTERİZASYONU

4.2.1. CMS Üretiminin Optimizasyonu

PBKAK-CMS aktif karbonundan CVD yöntemi ile CMS üretimi için literatür verileri incelenerek bağımsız değişken olarak seçilen 3 faktör ve YYM ile belirlenmiş seviyeleri (alt, orta, üst) ve kodlanmış değerleri Tablo 4.2’de verilmiştir. Optimizasyon için gerekli deney düzeni ve bu düzene göre gerçekleştirilen N_2 adsorpsiyonu izoterm verileri ile belirlenen V_{mikro} deney sonuçları Tablo 4.3’te verilmiştir. Design Expert programı kullanılarak, $V_{mikro-N_2}$ için ANOVA analizi Tablo 4.4’te verilmiştir.

Tablo 4.2: PBKAK-CMS'den CVD yöntemiyle üretilen CMS üretimi için belirlenen bağımsız değişkenlerin seviye ve sembolleri.

Bağımsız Değişkenler	Birim	Bağımsız Değişken Sembolleri	<u>Kodlanmış Değerler</u>		
			-1	0	1
Biriktirme sıcaklığı	°C	X ₁	800	850	900
Metan akış hızı	mL/dk	X ₂	100	200	300
Biriktirme süresi	dk	X ₃	15	30	45

Design Expert programı ile yapılan analiz sonuçlarından yararlanılarak bağımsız değişkenlerin CVD yöntemiyle elde edilen CMS'lerin V_{mikro-N2} değerleri üzerine etkisi, ANOVA varyans analizi ile belirlenmiştir. p değeri 0.05'ten büyük olan etkiler önemsiz kabul edilmiştir. Regresyon (bağlantı) analizleri %95 güven aralığında yapılmıştır. Tablo 4.4'e göre, yanıt ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi göstermek amacıyla V_{mikro-N2} için türetilen model önemli ($p < 0.05$) bulunmuştur. Ayrıca PBKAK-CMS aktif karbonundan CVD yöntemiyle elde edilen CMS'lerin V_{mikro-N2} için X₁, X₂, X₃ ve X₂X₃ anlamlı (önemli) parametreler iken, X₁X₂ ve X₁X₃ anlamsız (önemsiz) parametreler olarak bulunmuştur. CMS'ler için ANOVA ile elde edilen F ve p değerleri birlikte değerlendirildiğinde faktörlerin mikro gözenek hacmi üzerindeki en önemli faktörün biriktirme sıcaklığı olduğu ortaya konmuştur. CMS'ler için biriktirme süresinin cevap üzerinde ikinci büyük etkiye sahip faktör olduğu ve en düşük etkiye metan akış hızı olduğu sonucuna varılmıştır. Cevap verileri analizi ve ANOVA ile elde edilen sonuçlar aynı doğrultuda olup CMS üretimi için uygulanması gereken optimum deney koşulları 893,636 °C biriktirme sıcaklığı, 145 mL/dk metan akış hızı ve 25 dk birikme süresidir.

Tablo 4.3:CMS'den CVD yöntemiyle üretilen CMS üretimi için FCCD deneme planı ve sonuçları.

Bağımsız Değişkenler				DeneySEL Sonuçlar
Deney No	X ₁	X ₂	X ₃	<i>V_{mikro} – N₂</i>
1	800	100	15	0,294949
2	900	100	15	0,256566
3	800	300	15	0,30096
4	900	300	15	0,244437
5	800	100	45	0,292207
6	900	100	45	0,226549
7	800	300	45	0,245009
8	900	300	45	0,001894
9	800	200	30	0,271621
10	900	200	30	0,204612
11	850	100	30	0,291795
12	850	300	30	0,240359
13	850	200	15	0,294913
14	850	200	45	0,171048
15	850	200	30	0,181608
16	850	200	30	0,181608
17	850	200	30	0,181608
18	850	200	30	0,181608
19	850	200	30	0,181608
20	850	200	30	0,181608

Tablo 4.4: PBKAK-CMS'den CVD yöntemiyle elde edilen CMS için $V_{\text{mikro-N}_2}$ üzerine uygulanan lineer ve kuadratik terimlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu.

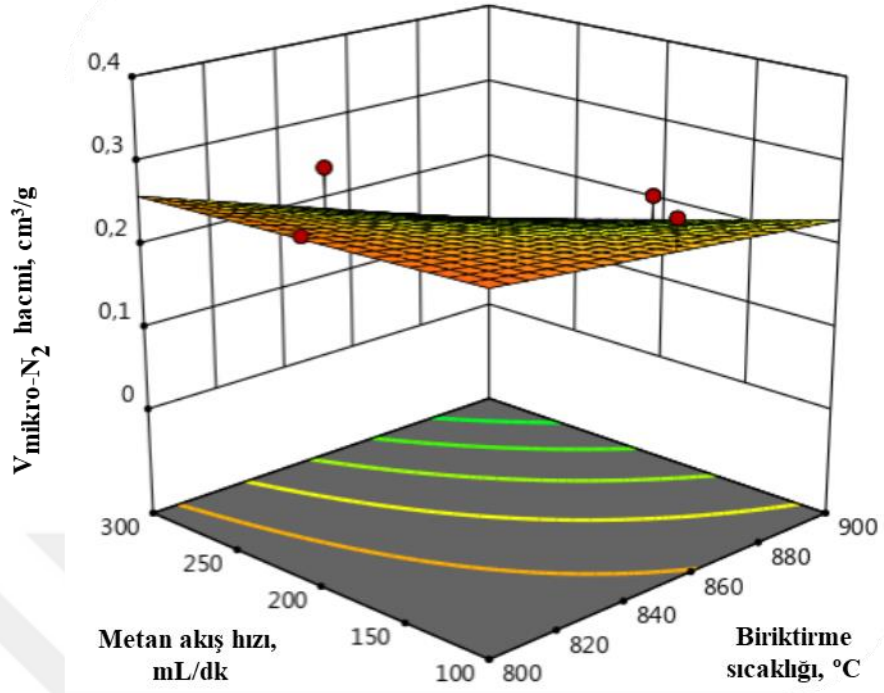
Kaynak	Kareler toplamı	Dağılma faktörü	Kareler ortalaması	F değeri	p değeri
Model ($V_{\text{mikro-N}_2}$)	0,0730	6	0,0122	7,99	0,0009
X_1	0,0222	1	0,0222	14,55	0,0021
X_2	0,0109	1	0,0109	7,12	0,0193
X_3	0,0207	1	0,0207	13,60	0,0027
X_1X_2	0,0048	1	0,0048	3,14	0,0998
X_1X_3	0,0057	1	0,0057	3,75	0,0747
X_2X_3	0,0088	1	0,0088	5,80	0,0316
Kalıntı	0,0198	13	0,0015		
Model Uygunsuzluğu	0,0198	8	0,0025		
Saf hata	0,0000	5	0,0000		
Toplam	0,0928	19			

X_1 : Biriktirme sıcaklığı, X_2 : Metan akış hızı, X_3 : Biriktirme süresi.

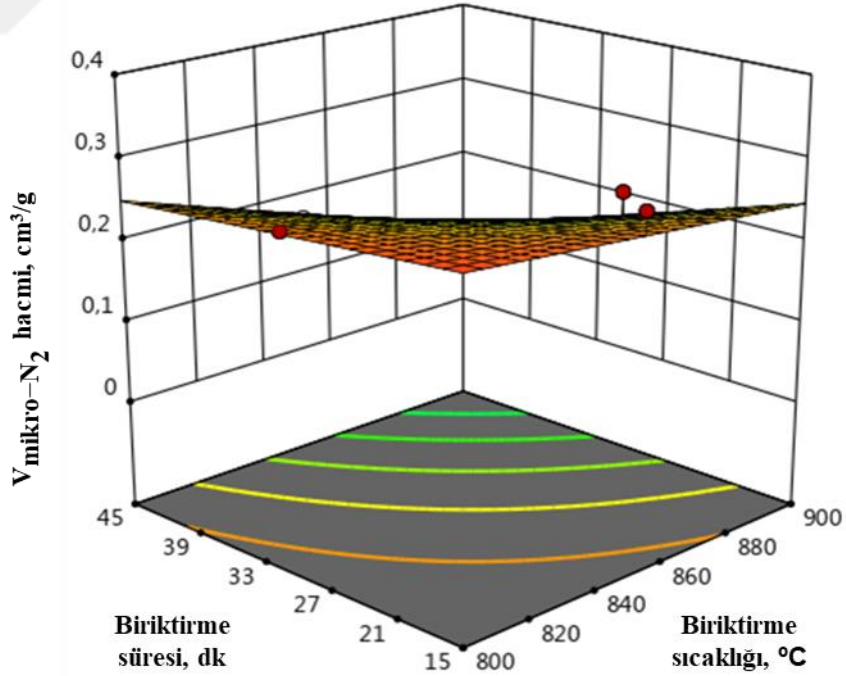
YYM kullanılarak, CVD yöntemiyle üretilen CMS'lerin $V_{\text{mikro-N}_2}$ için bulunan kuadratik denklemi Denklem 4.1'de verilmiştir:

$$V_{\text{mikro-N}_2} = 0,2213 - 0,0471 * X_1 - 0,0329 * X_2 - 0,0455X_3 - 0,0244 * X_1X_2 - 0,0267X_1X_3 - 0,0332 * X_2X_3 \quad (4.1)$$

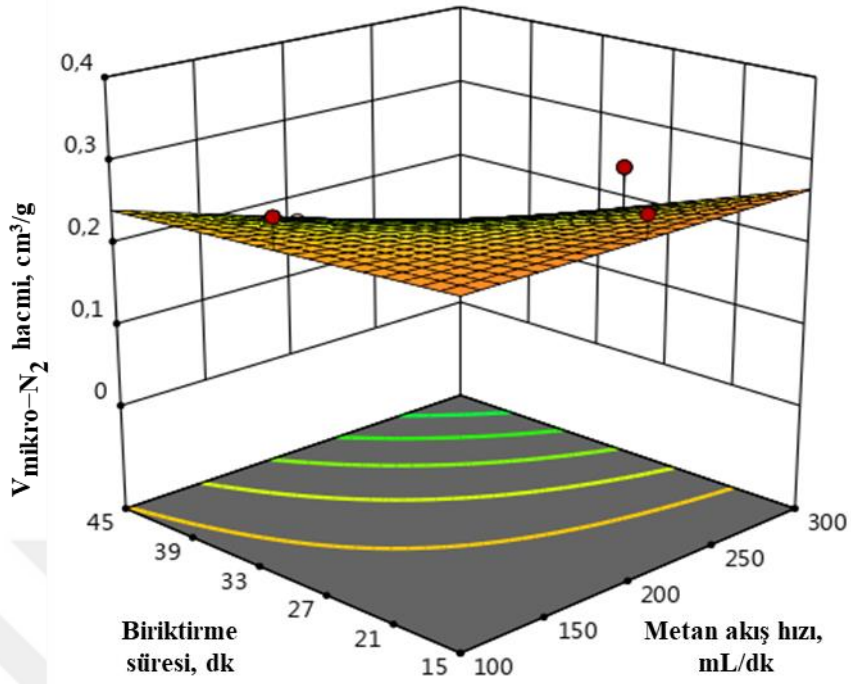
Farklı bağımsız değişkenler ve onların yanıt üzerine etkisi arasındaki etkileşimini tahmin etmek için, üç boyutlu yanıt yüzey eğrileri Şekil 4.5-4.7'de verilmiş olup, Denklem 4.1'e göre çizilmiştir. Çizilen yanıt yüzey eğrileri incelendiğinde bağımsız değişkenlerin cevap değişkeni üzerinde etkisinin olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.5: Sabit biriktirme süresinde, ayarlanan biriktirme sıcaklığına bağlı olarak metan akış hızının üretilen CMS'lerin $V_{\text{mikro-N}_2}$ üzerine etkisi.



Şekil 4.6: Sabit metan akış hızında, ayarlanan biriktirme sıcaklığına bağlı olarak biriktirme süresinin üretilen CMS'lerin $V_{\text{mikro-N}_2}$ üzerine etkisi.



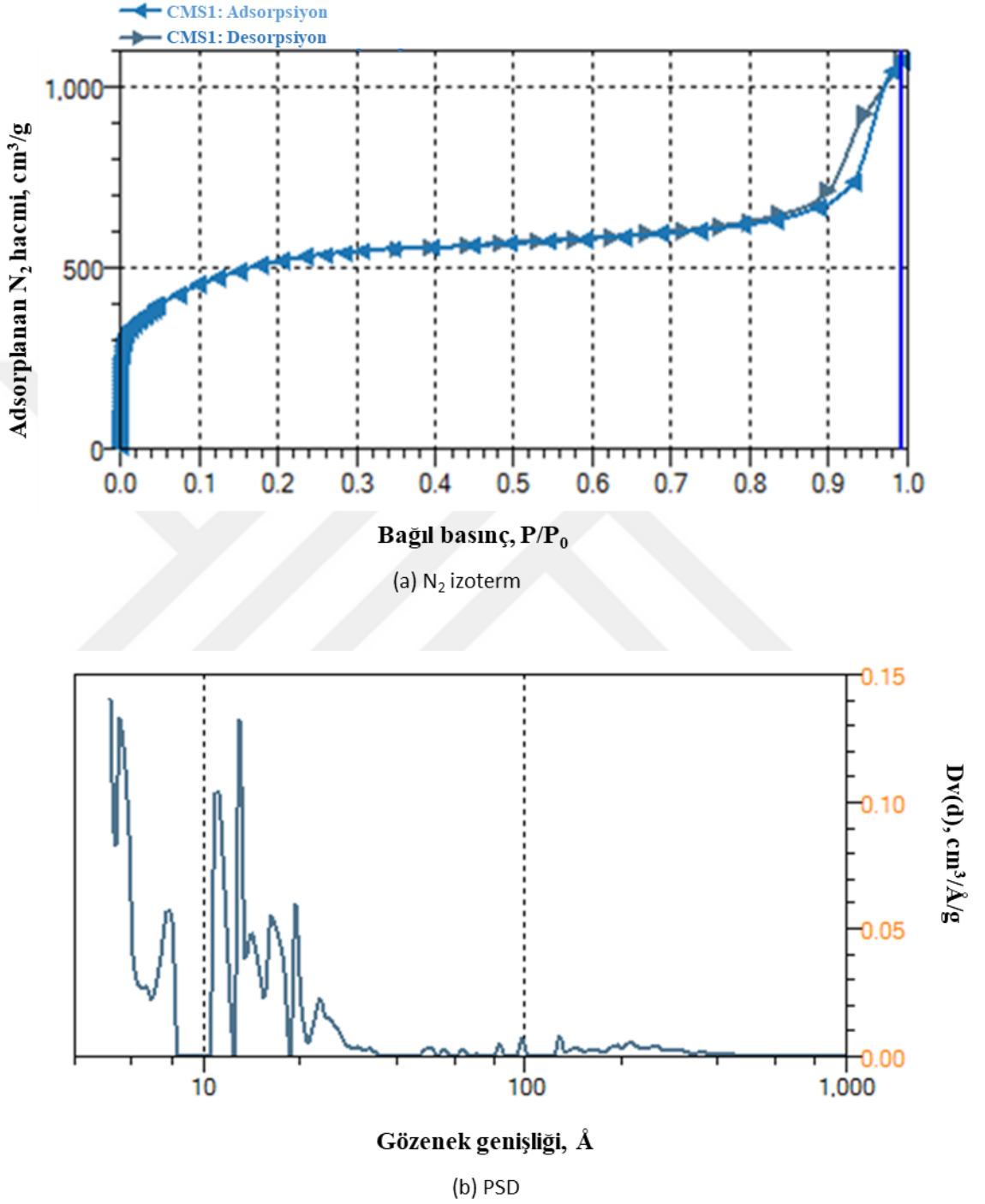
Şekil 4.7: Sabit biriktirme sıcaklığında, ayarlanan metan akış hızına bağlı olarak biriktirme süresinin üretilen CMS'lerin $V_{\text{mikro-N}_2}$ üzerine etkisi.

4.2.2. CMS'lerin N₂ Adsorpsiyon İzotermi ve Gözenek Özellikleri

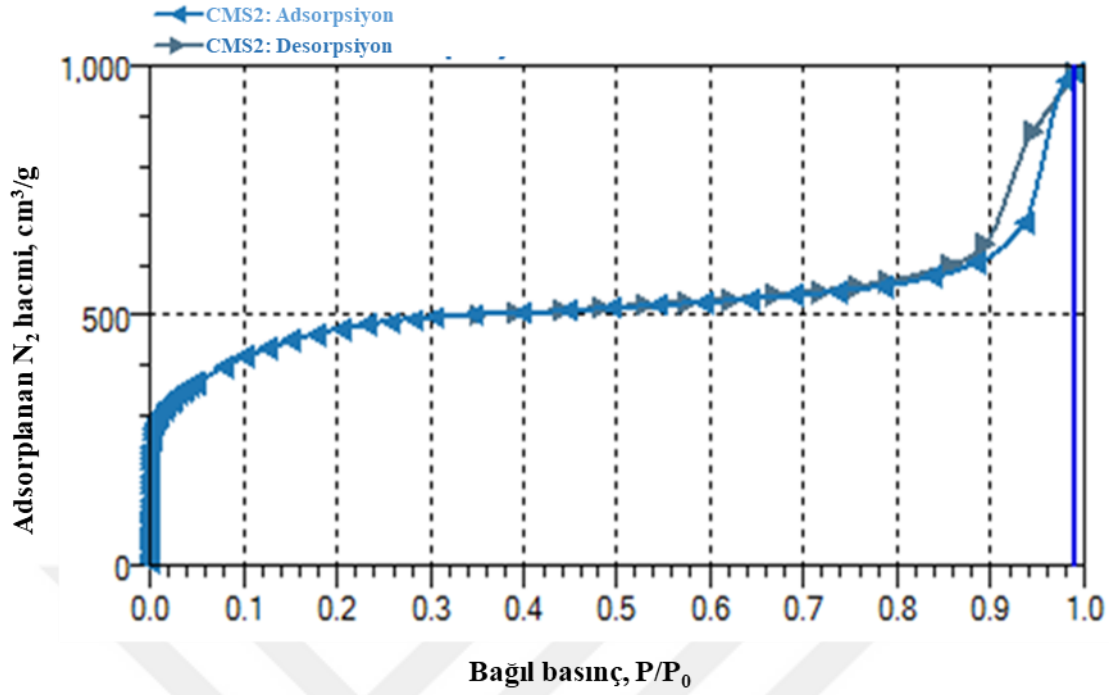
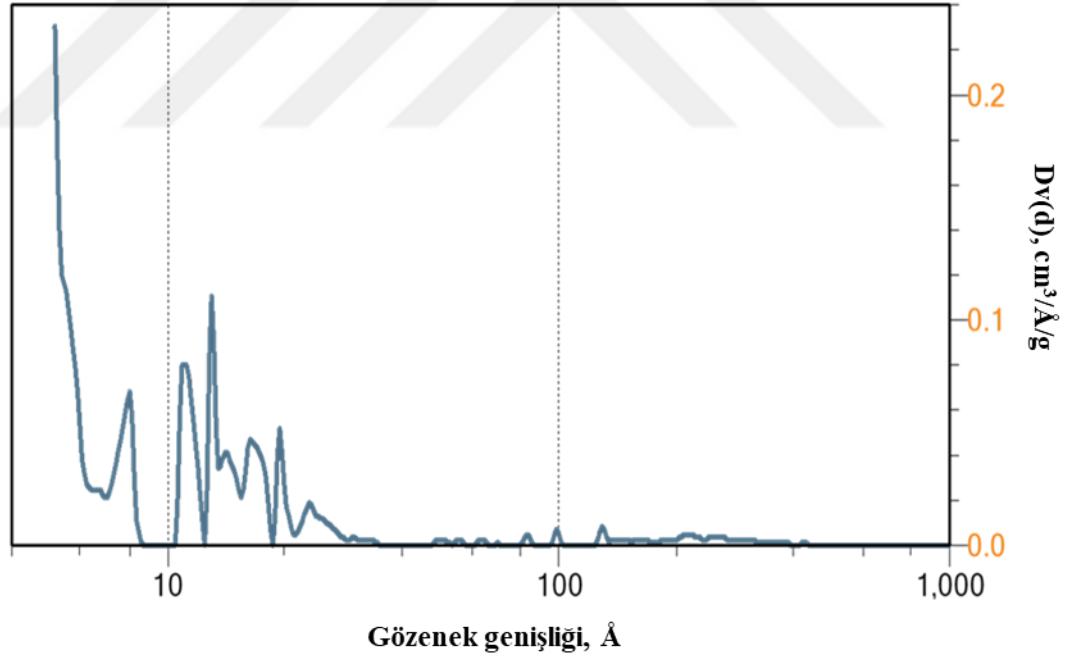
Karbon yapısına benzer gözenekli malzemelerin yüzey alanı ve gözenek yapısının belirlenmesinde N₂ ve CO₂ adsorpsiyonundan yararlanılmaktadır. CMS'lerin BET yöntemi ile yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı, t-Plot (malzeme mikro ve mezo gözenekleri aynı anda barındırıyor yani heterojen yapıda ise) modeli ile mikro gözenek hacmi gibi özellikleri N₂ adsorpsiyon verileri kullanılarak belirlenmiştir. $D_p < 0,7$ nm gözeneklerin varlığı, yani dar mikro gözenek hacmi ise CO₂ adsorpsiyon izoterminden elde edilmiştir. CMS'lere ait N₂ adsorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımları Şekil 4.8-4.27'de verilmiştir. CMS kısaltmasının sonunda bulunan rakamlar Tablo 4.2'de bulunan deney numaraları olup CMS'nin üretildiği deney koşullarına işaret etmektedir.

CMS'lerin N₂ adsorpsiyon izotermi incelendiğinde IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV sınıfında olduğu belirlenmiştir. Bağıl basınç artışı ile N₂ gazının adsorpsiyonunda meydana gelen artışın adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiğini göstermektedir (Cho ve diğ., 2015; Chove diğ., 2012; Majchrzakve Nowak, 2017; Arami-Niya ve diğ., 2012). PSD pikleri incelendiğinde ise önemli parametreler olan biriktirme sıcaklığı ve süresinin artışı ile beraber

20-50 Å çapa sahip gözeneklerde pirolitik karbon birikmesiyle gözenek çaplarının daraldığı görülmüştür.

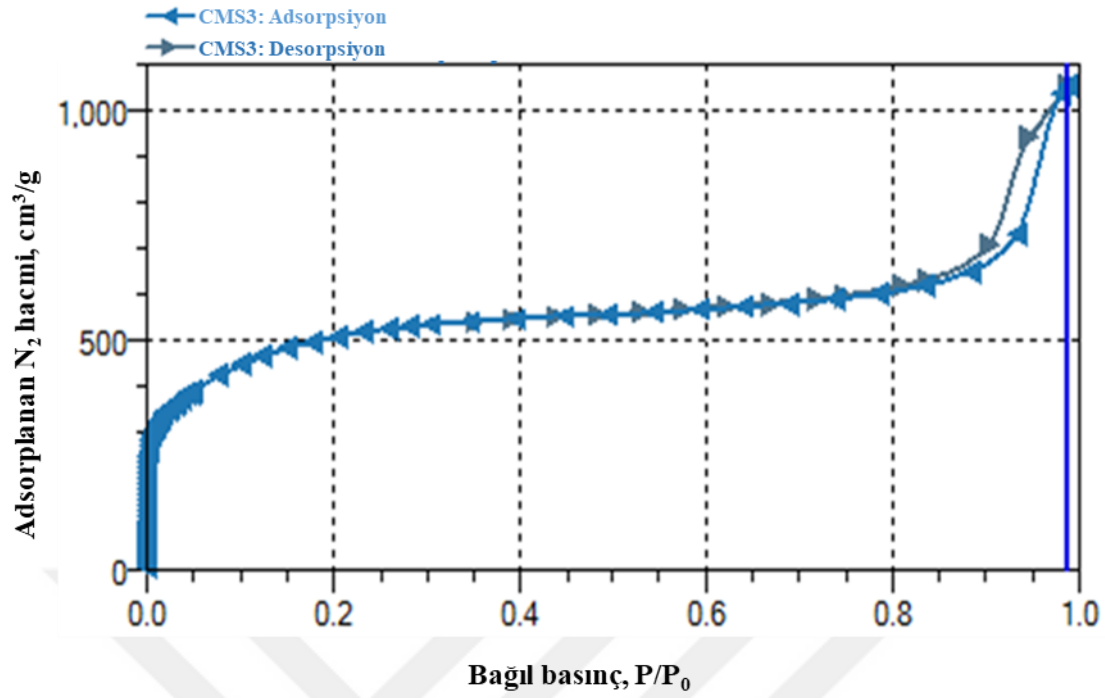
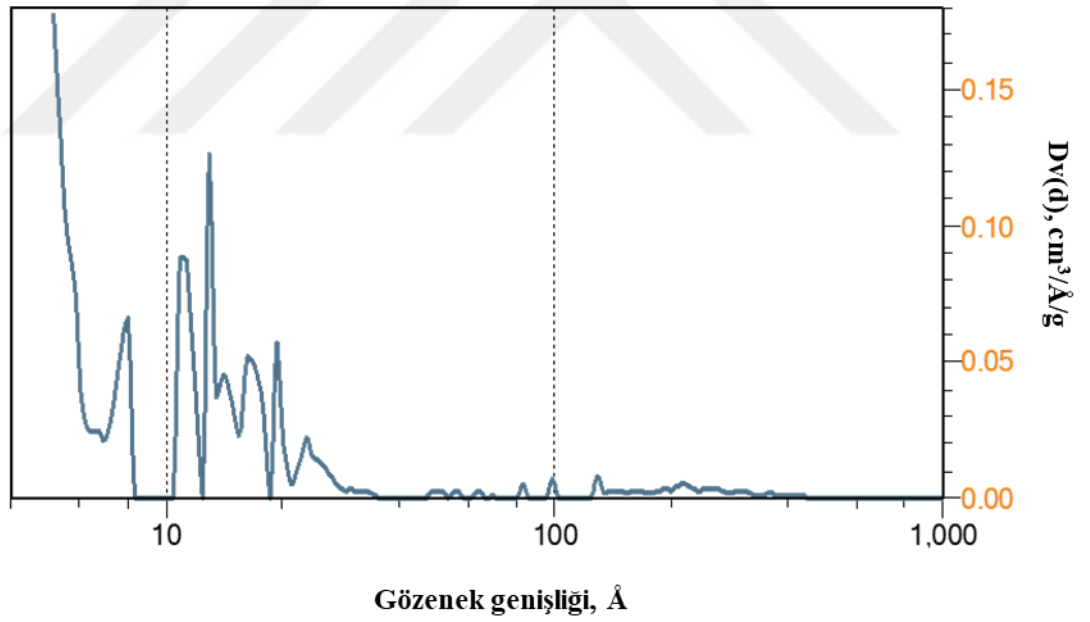


Şekil 4.8: CMS1'in N₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.

(a) N_2 izoterm

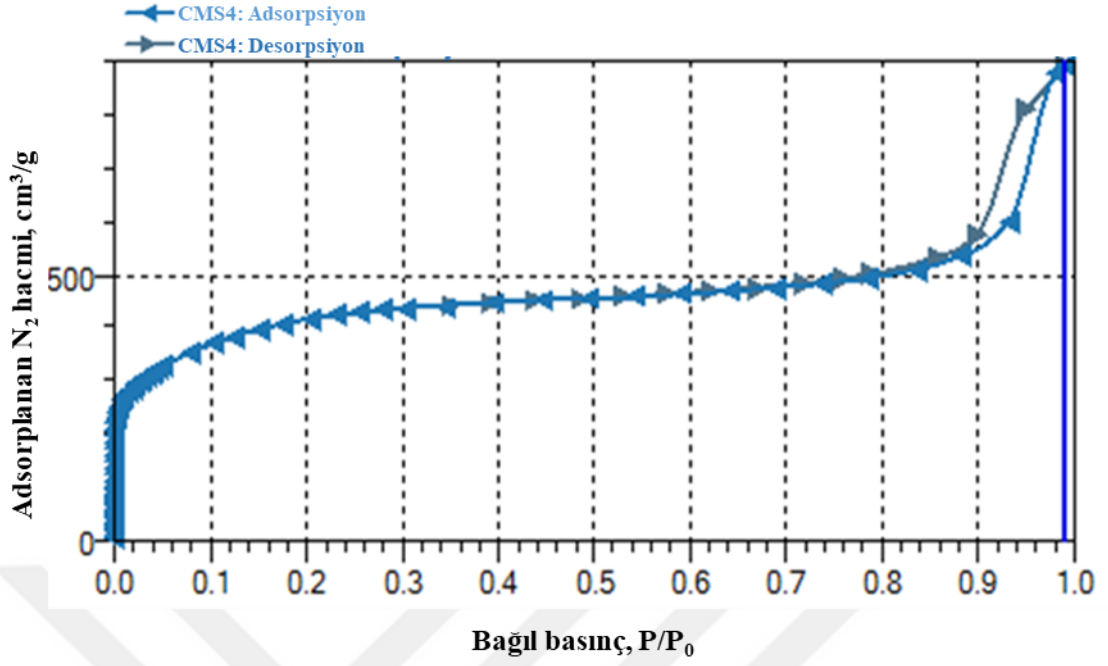
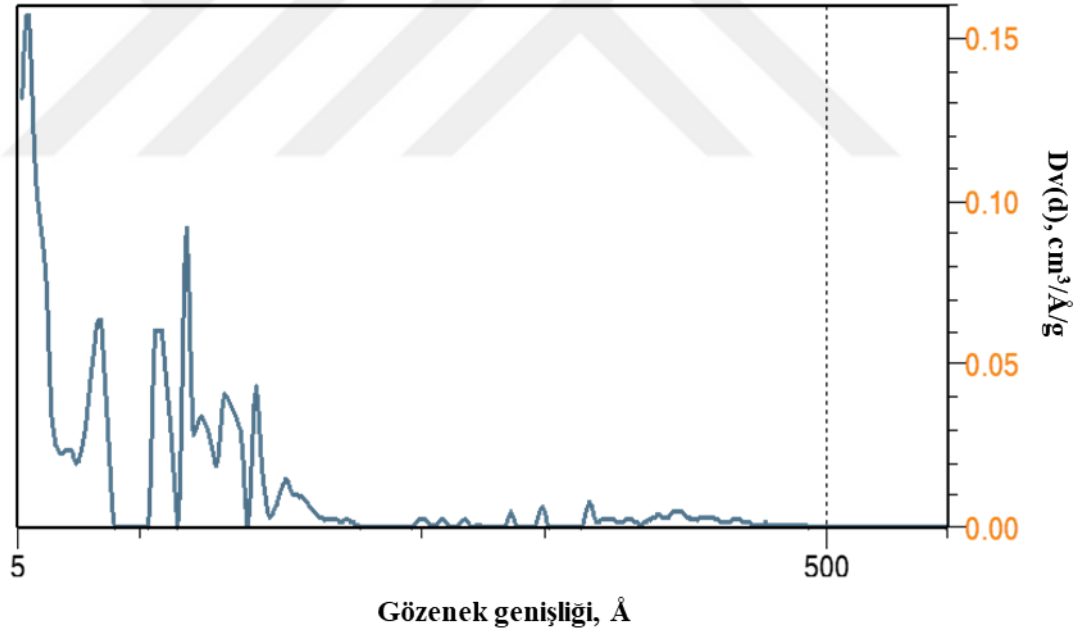
(b) PSD

Şekil 4.9: CMS2'nin N_2 adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.

(a) N₂ izoterm

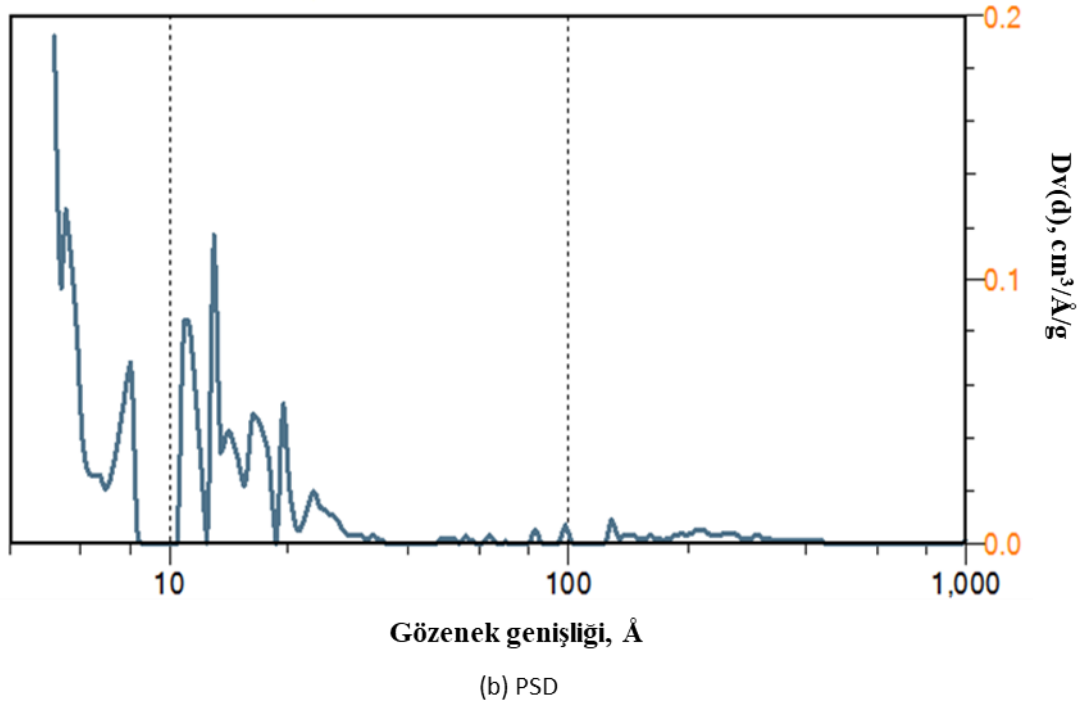
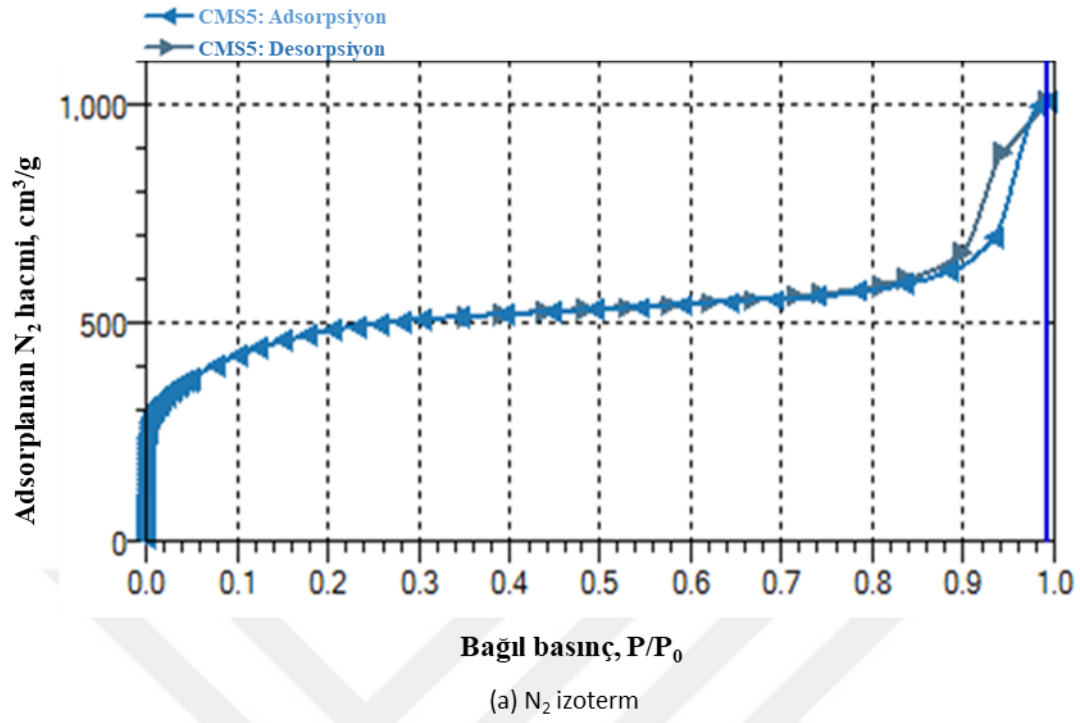
(b) PSD

Şekil 4.10: CMS3'ün N₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.

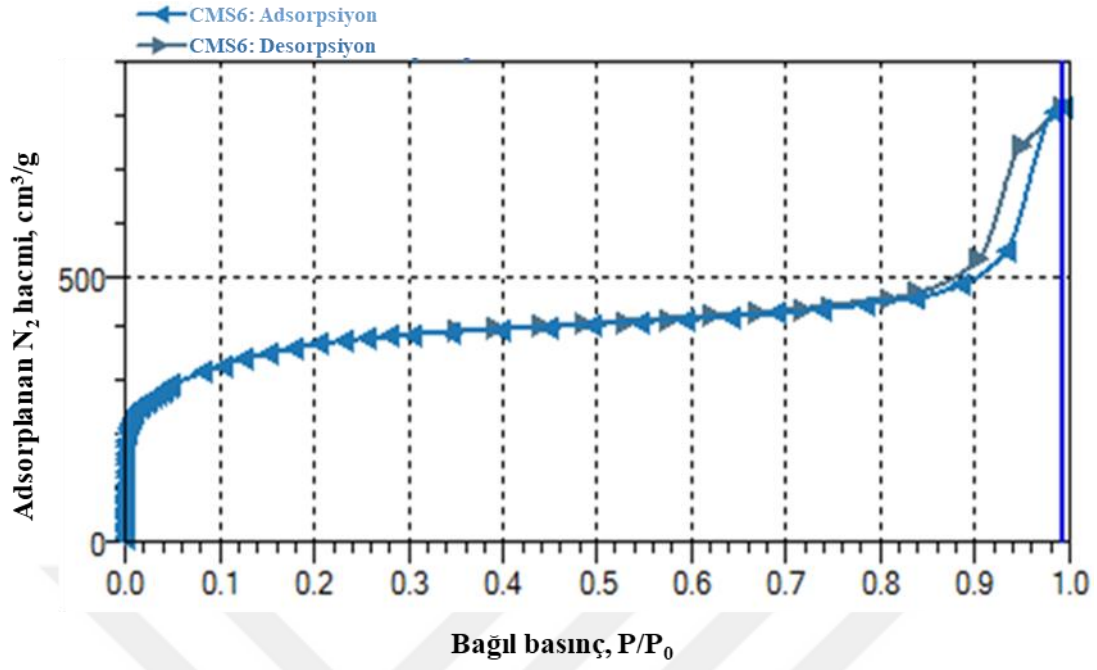
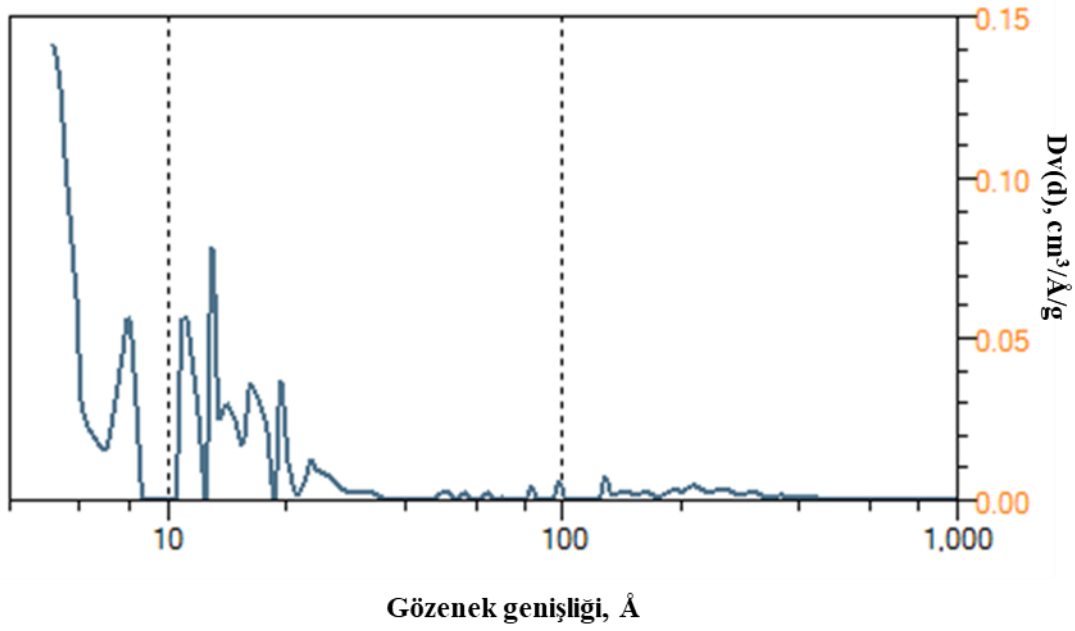
(a) N_2 izoterm

(b) PSD

Şekil 4.11: CMS4'ün N_2 adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.

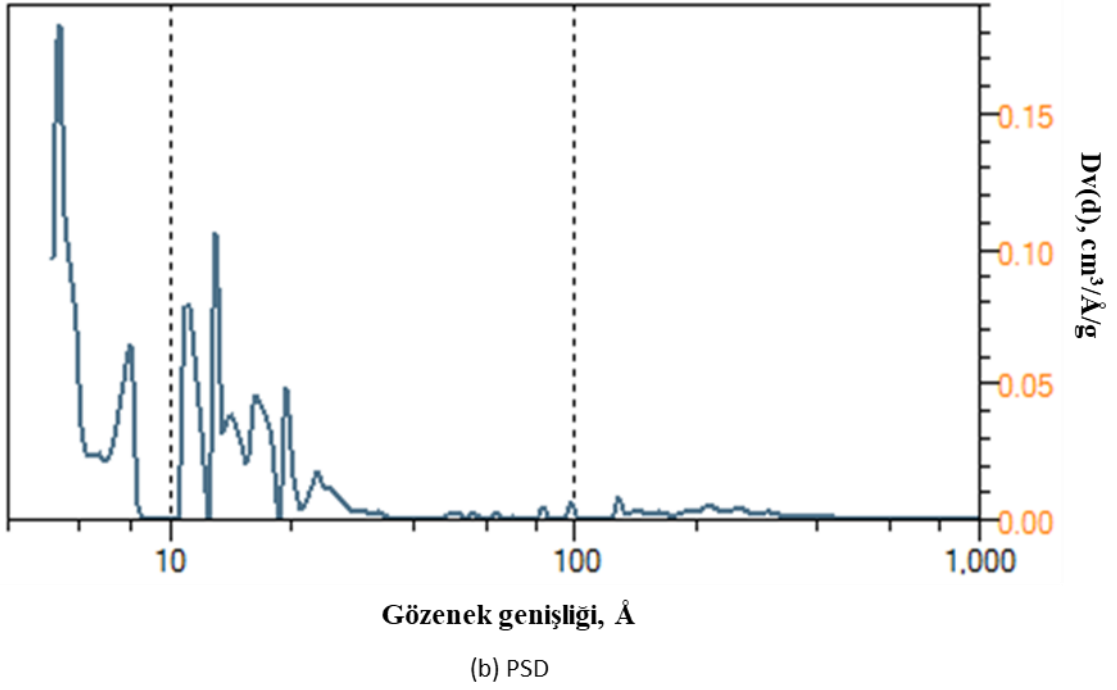
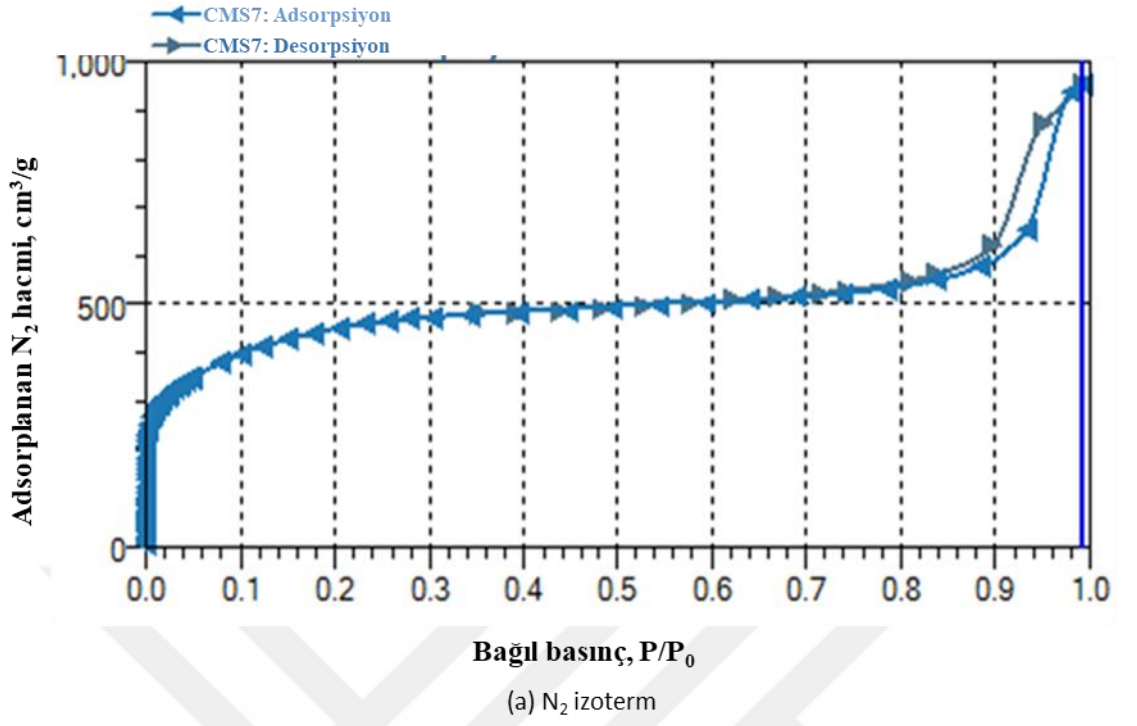


Şekil 4.12: CMS5'in N₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.

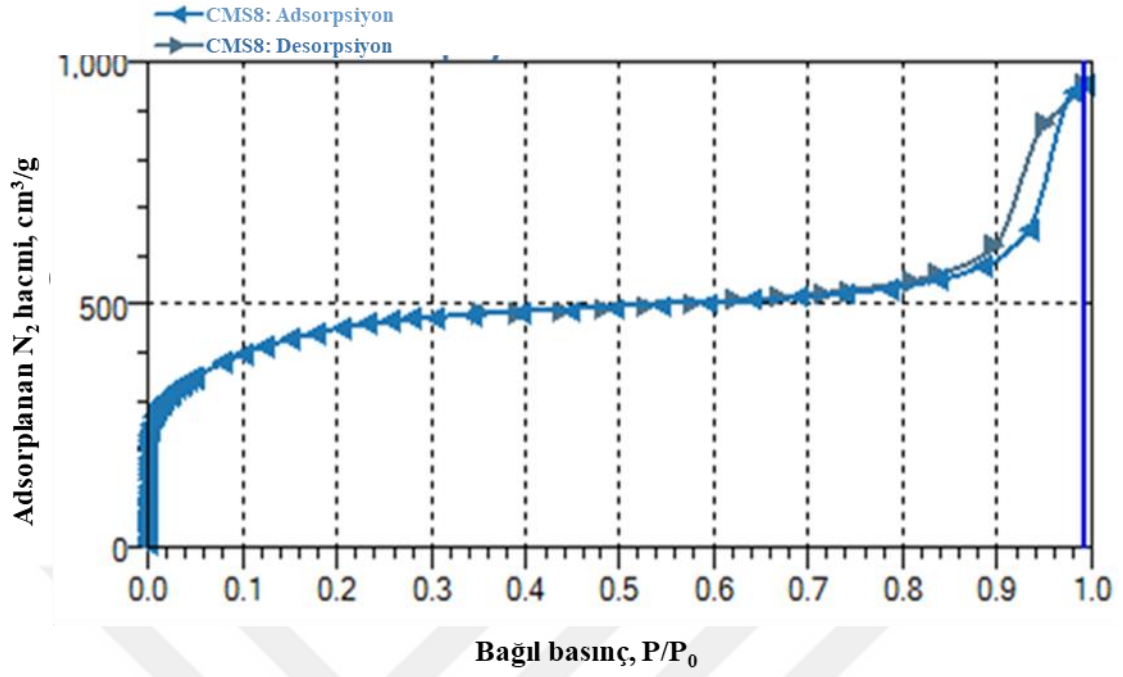
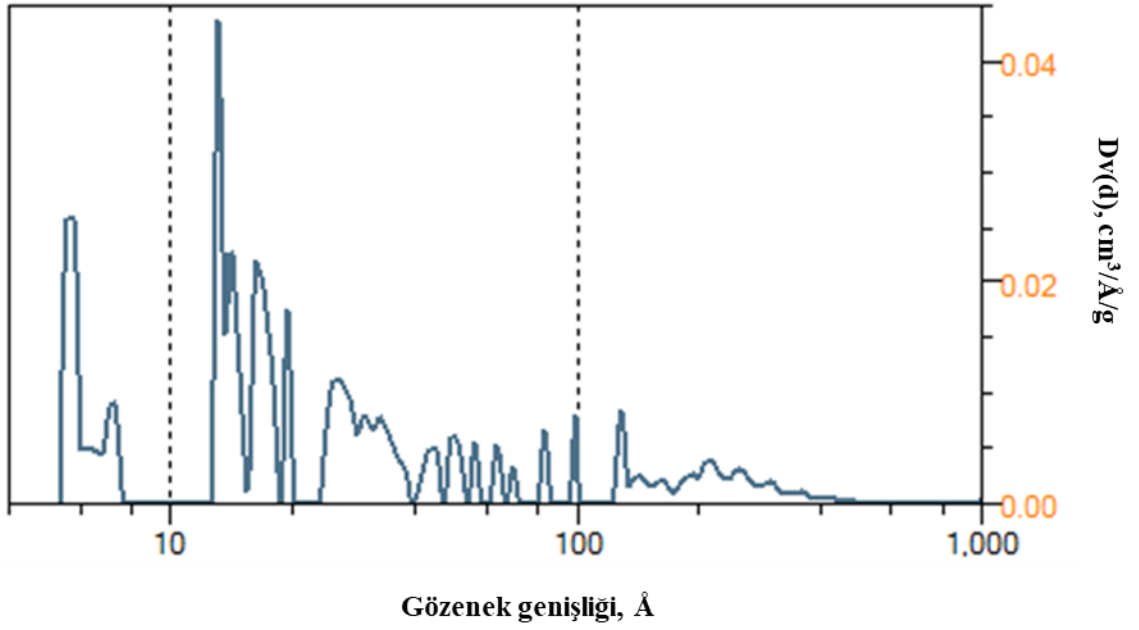
(a) N₂ izoterm

(b) PSD

Şekil 4.13: CMS6'nın N₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.

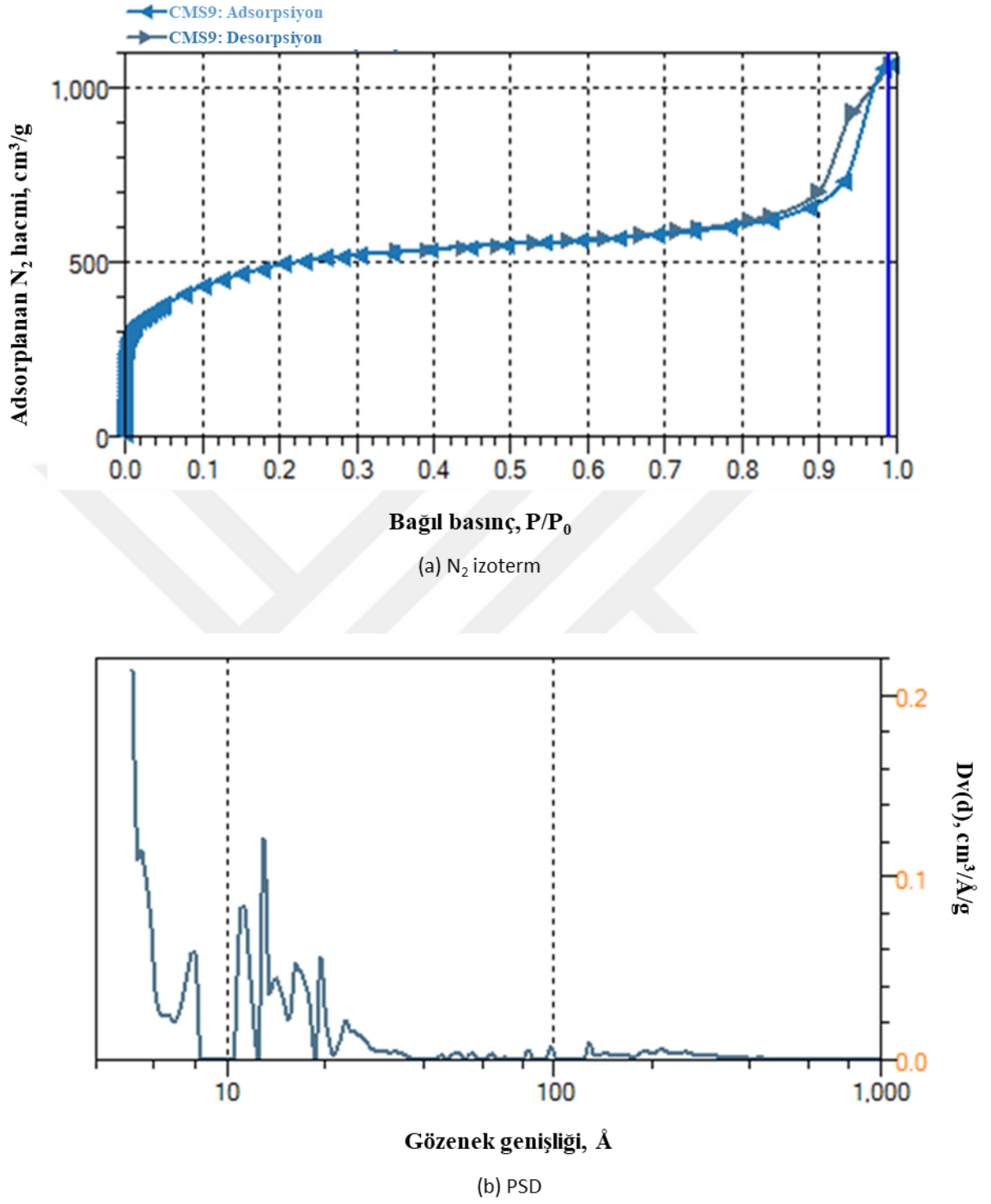


Şekil 4.14: CMS7'nin N₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.

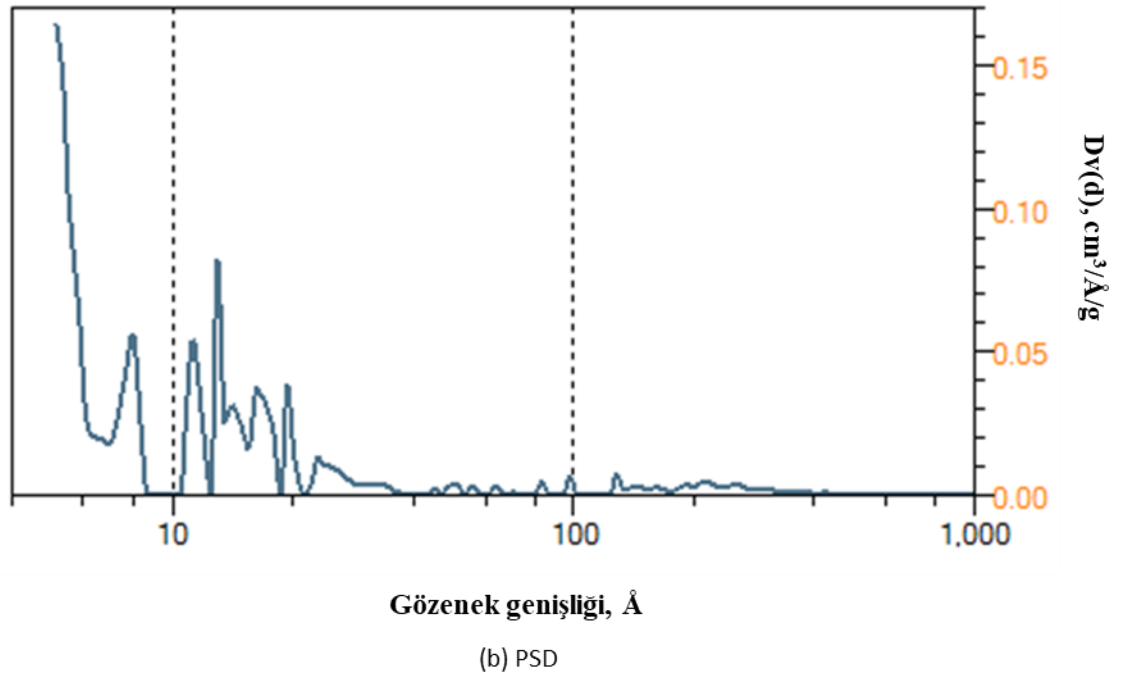
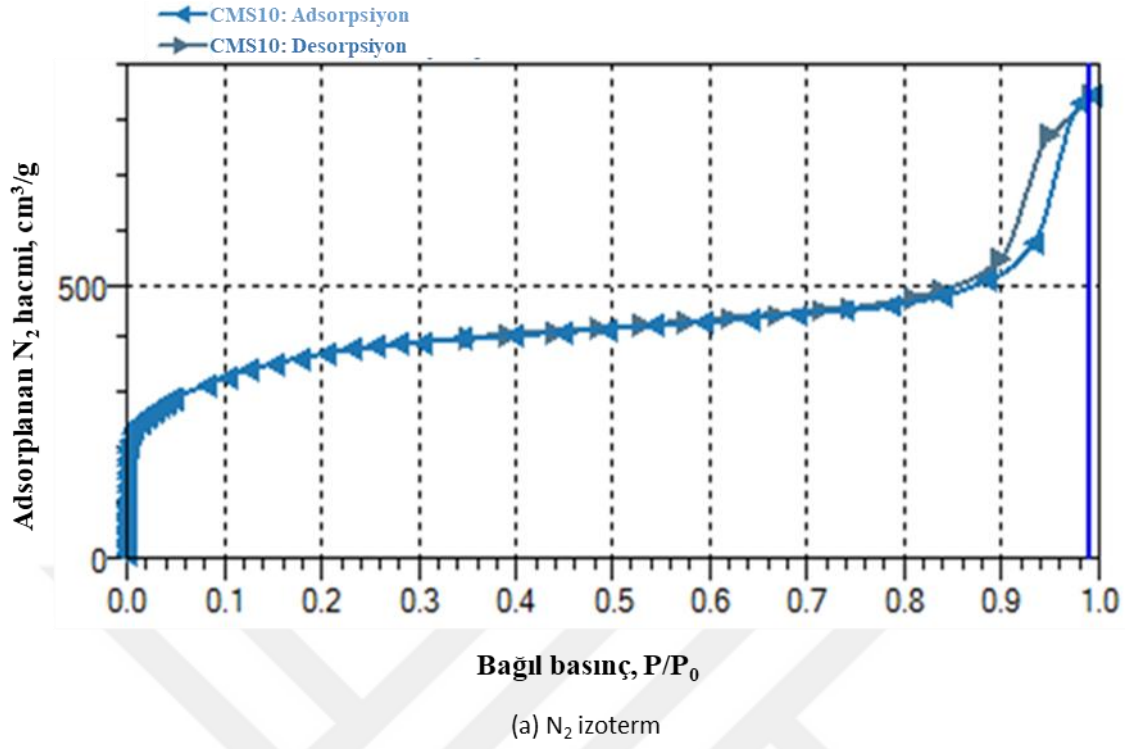
(a) N₂ izoterm

(b) PSD

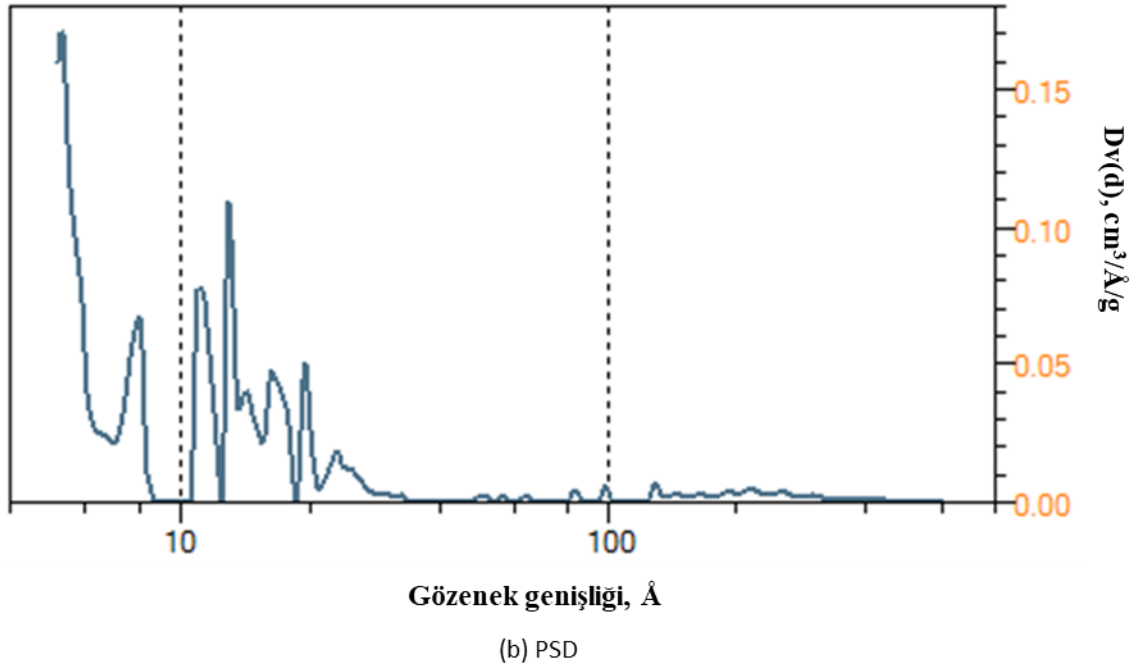
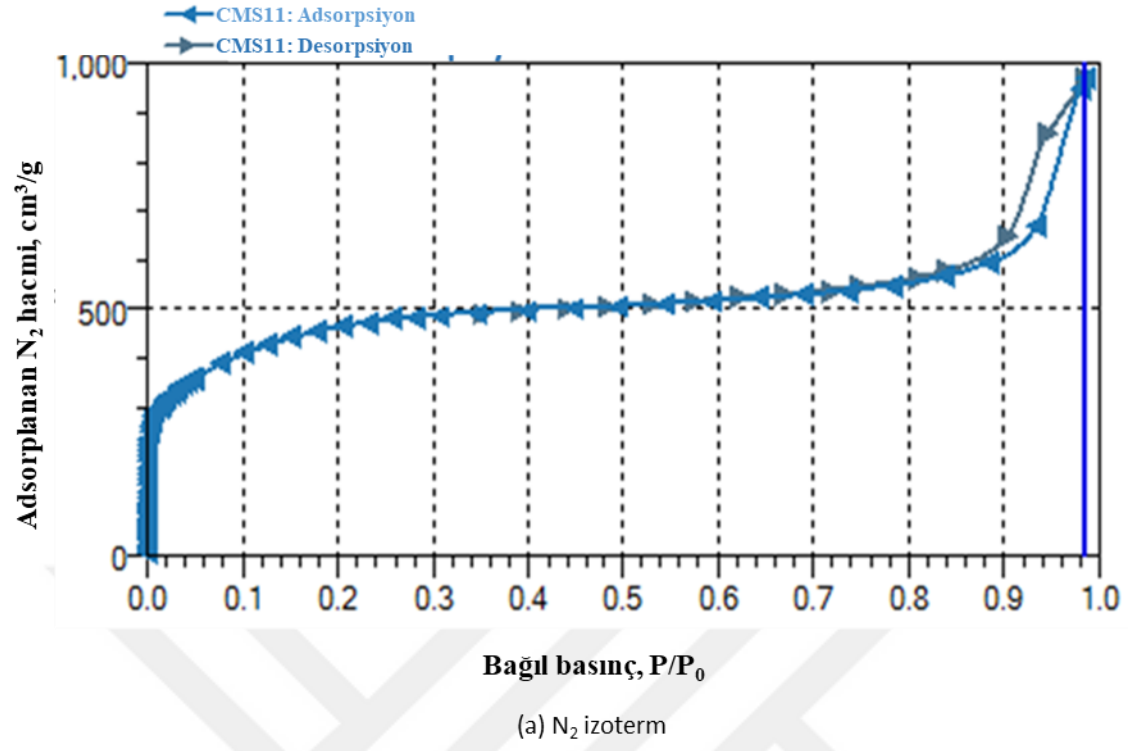
Şekil 4.15: CMS8'in N₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.



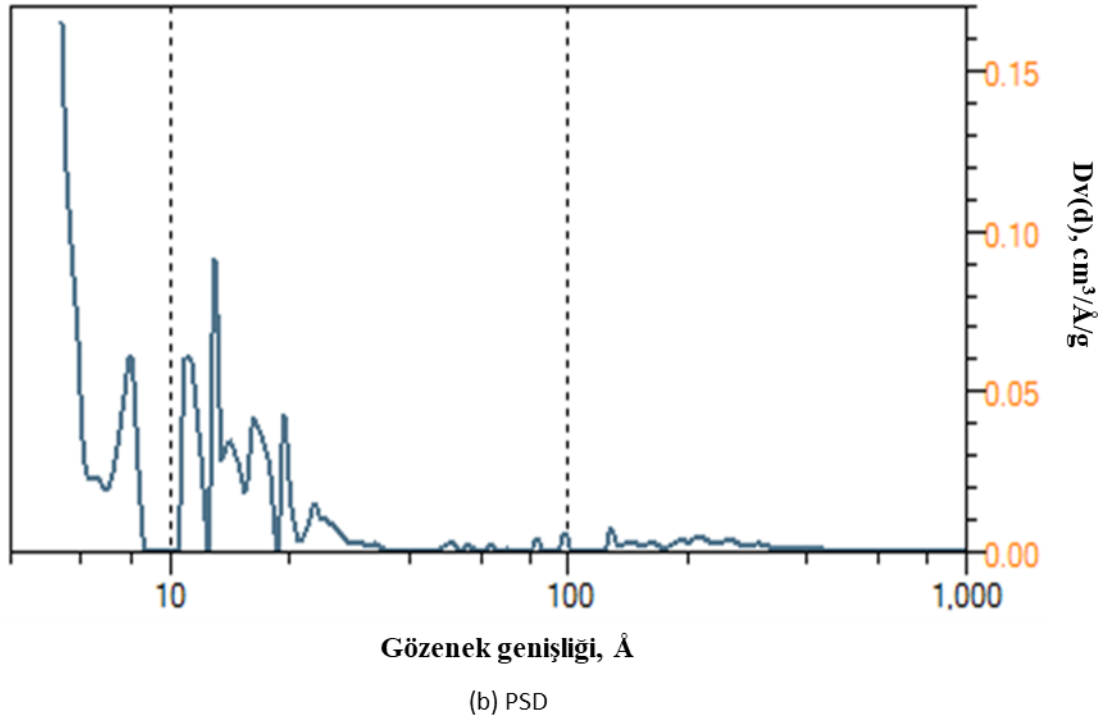
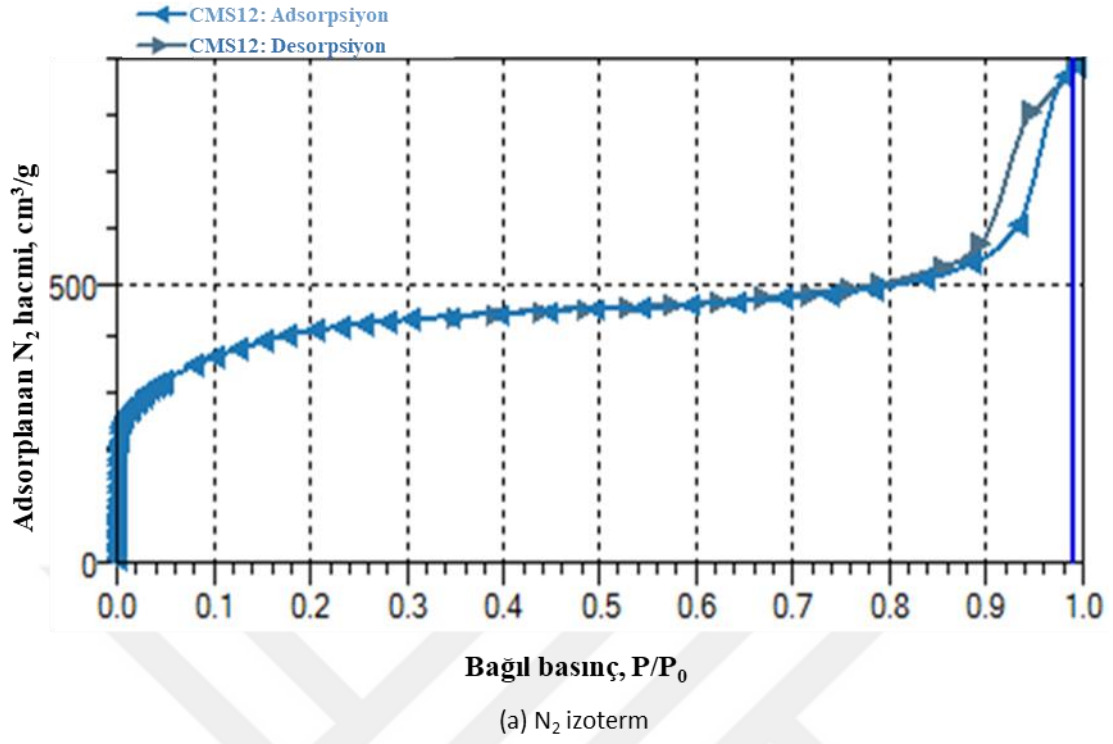
Şekil 4.16: CMS9'un N_2 adsorpsiyonu izotermlerinden belirlenen gözenek özellikleri.



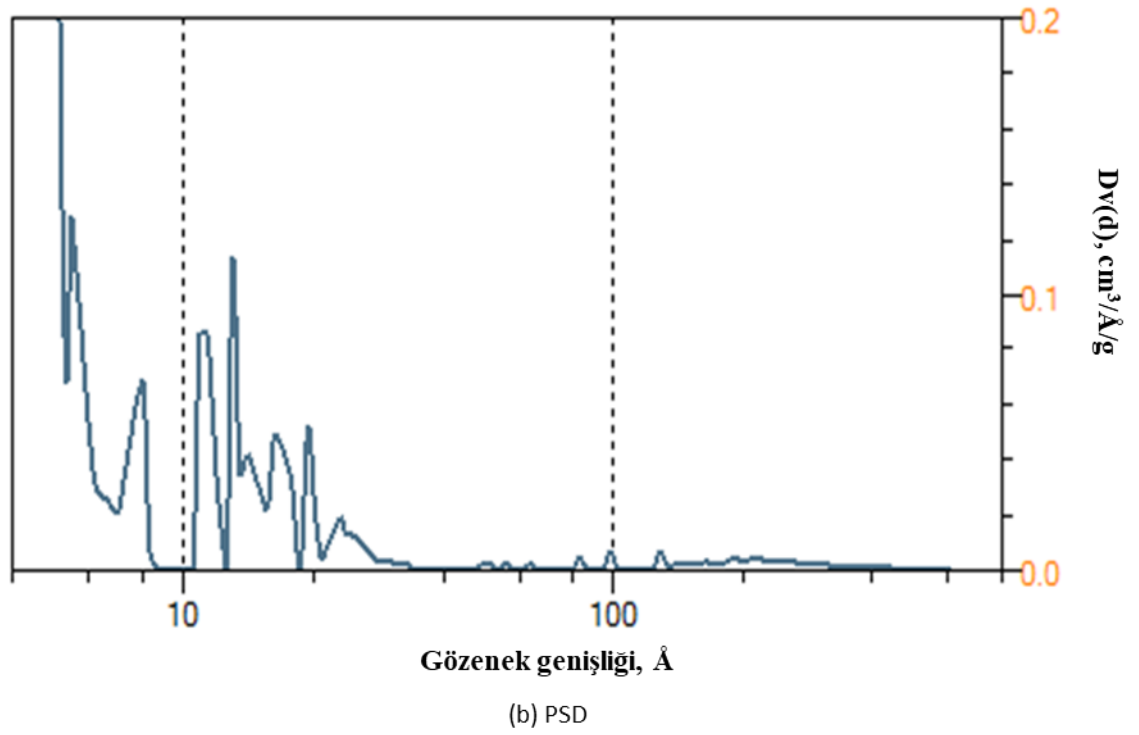
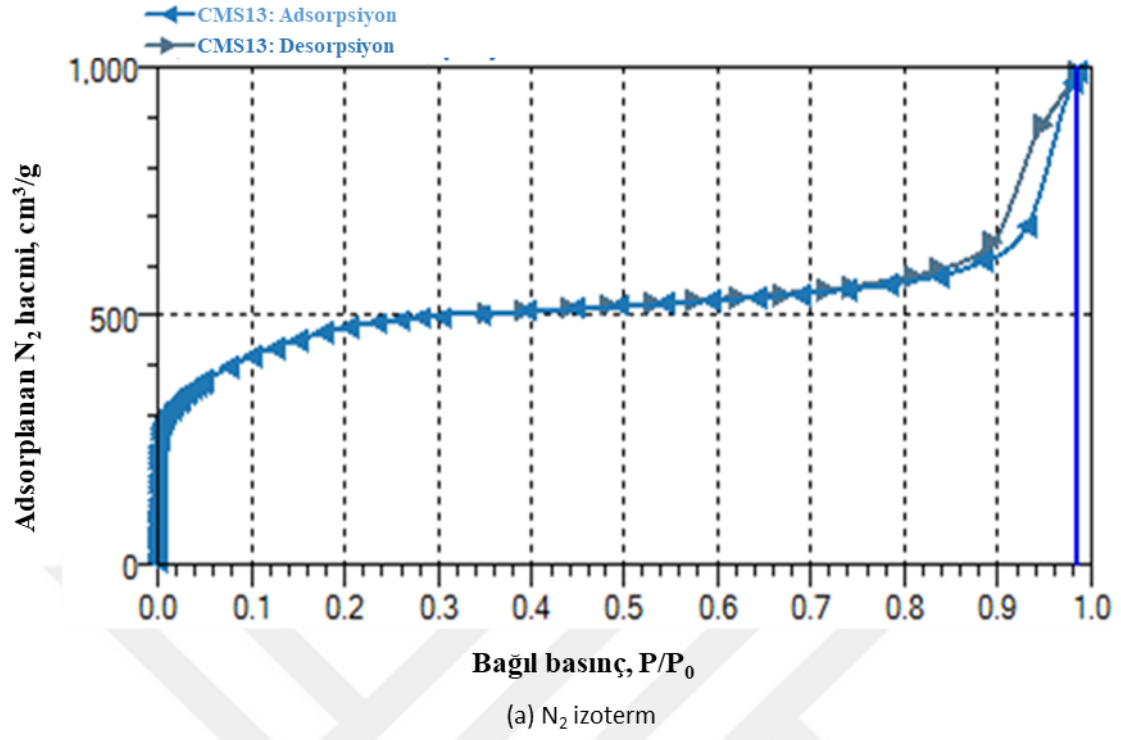
Şekil 4.17: CMS10'un N_2 adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.



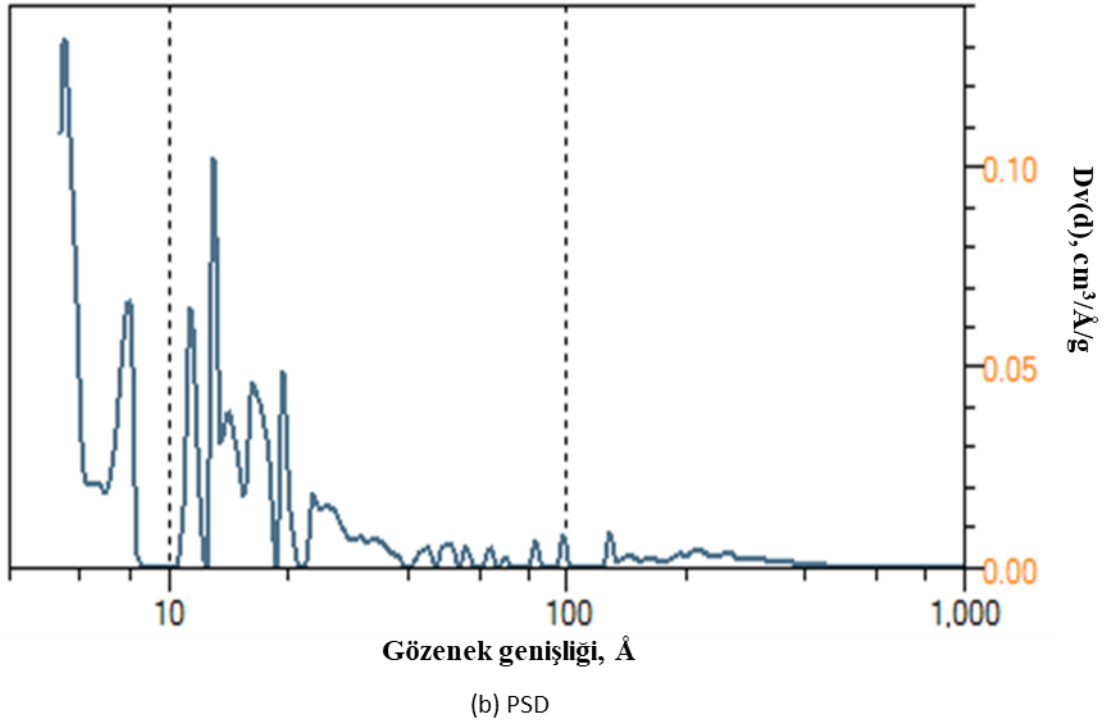
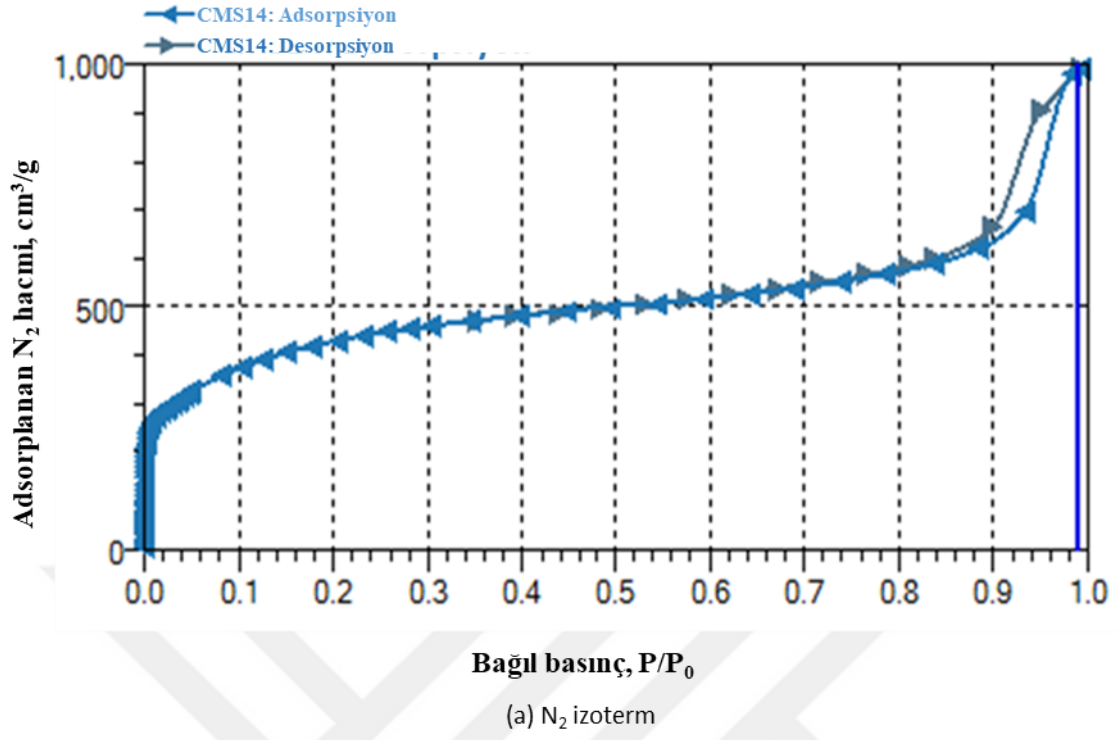
Şekil 4.18: CMS11'in N₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.



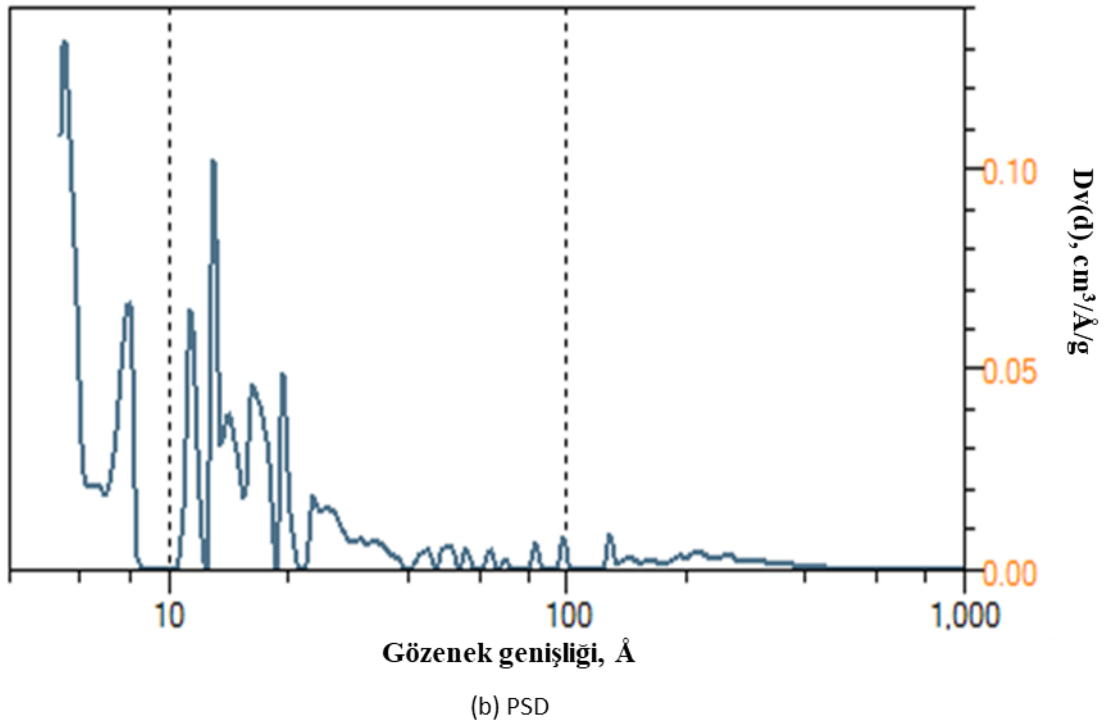
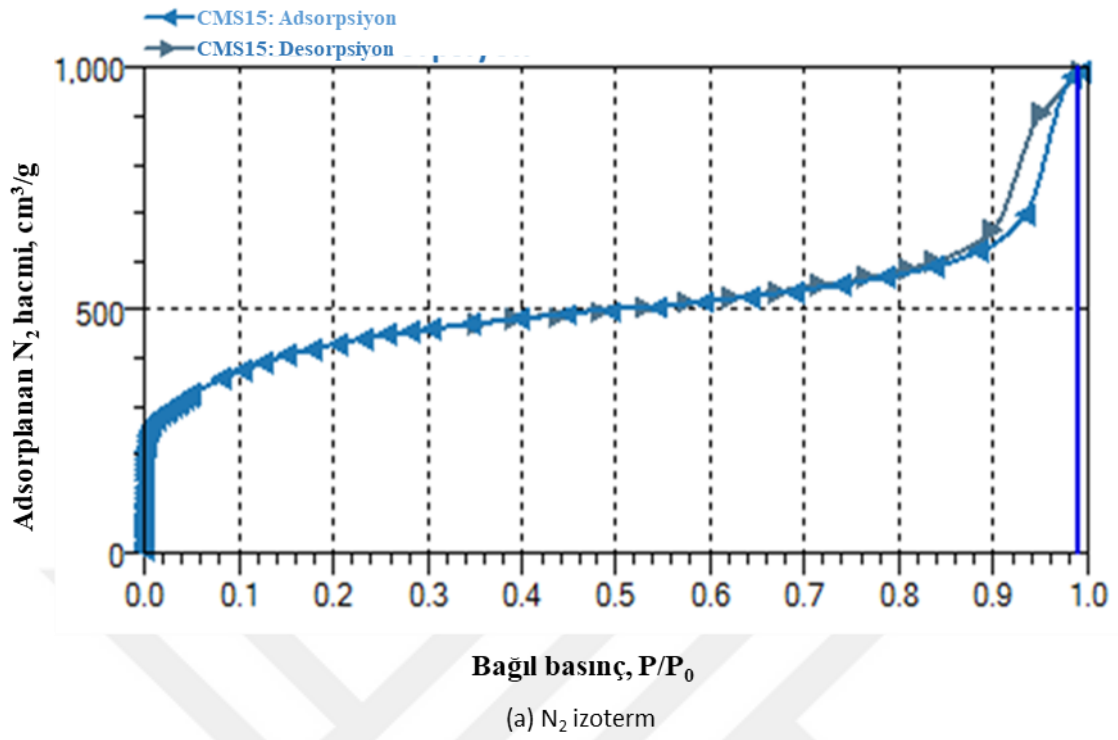
Şekil 4.19: CMS12'nin N_2 adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.



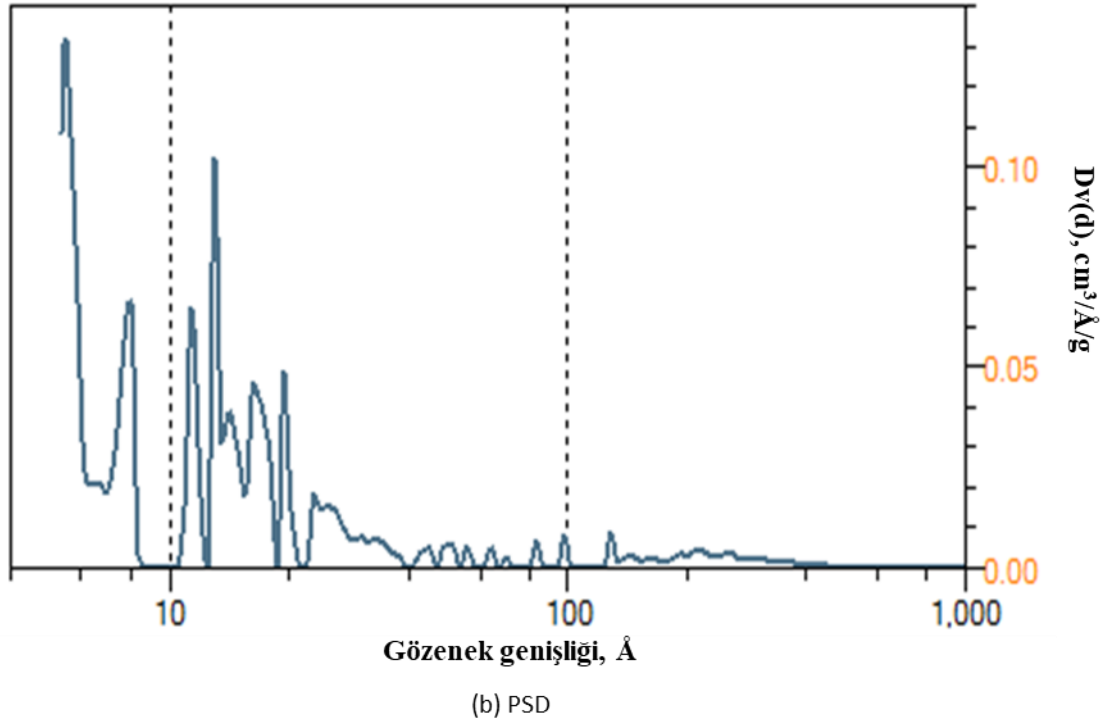
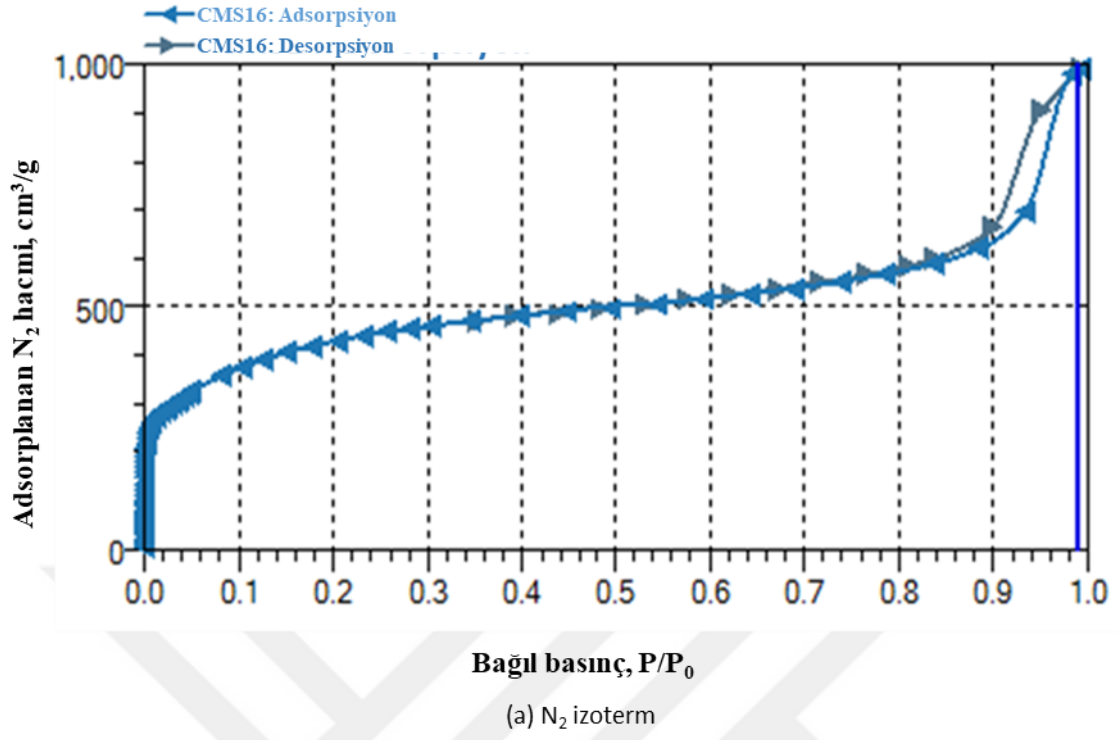
Şekil 4.20: CMS13'ün N_2 adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.



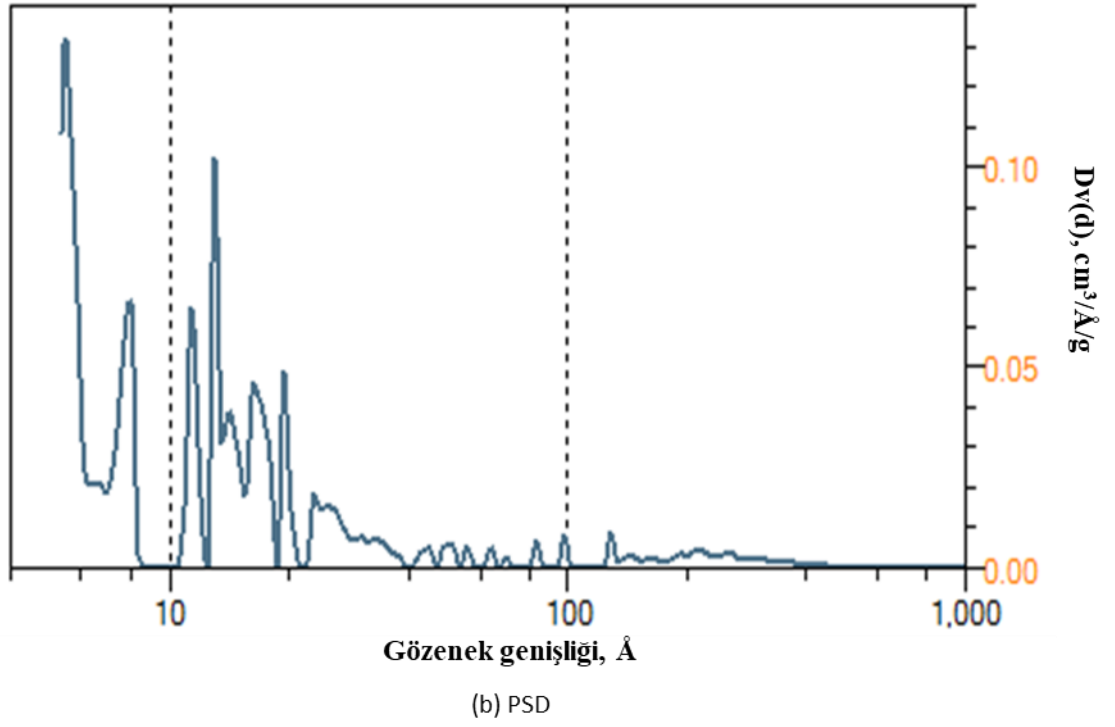
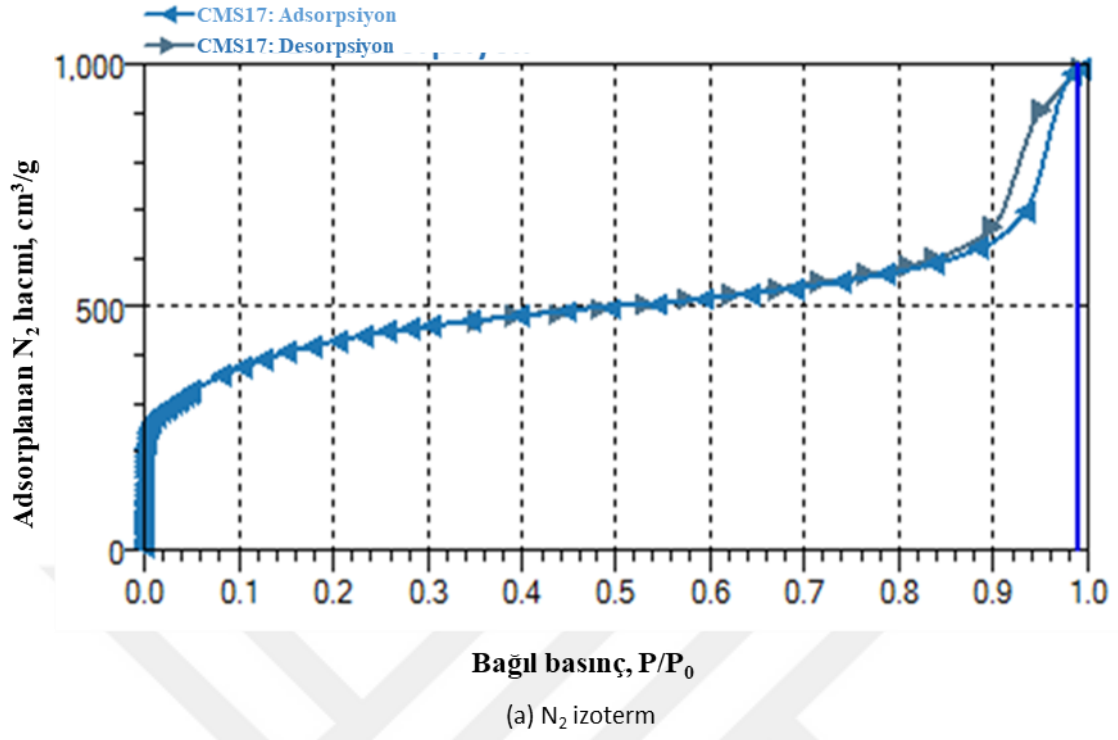
Şekil 4.21: CMS14'ün N_2 adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.



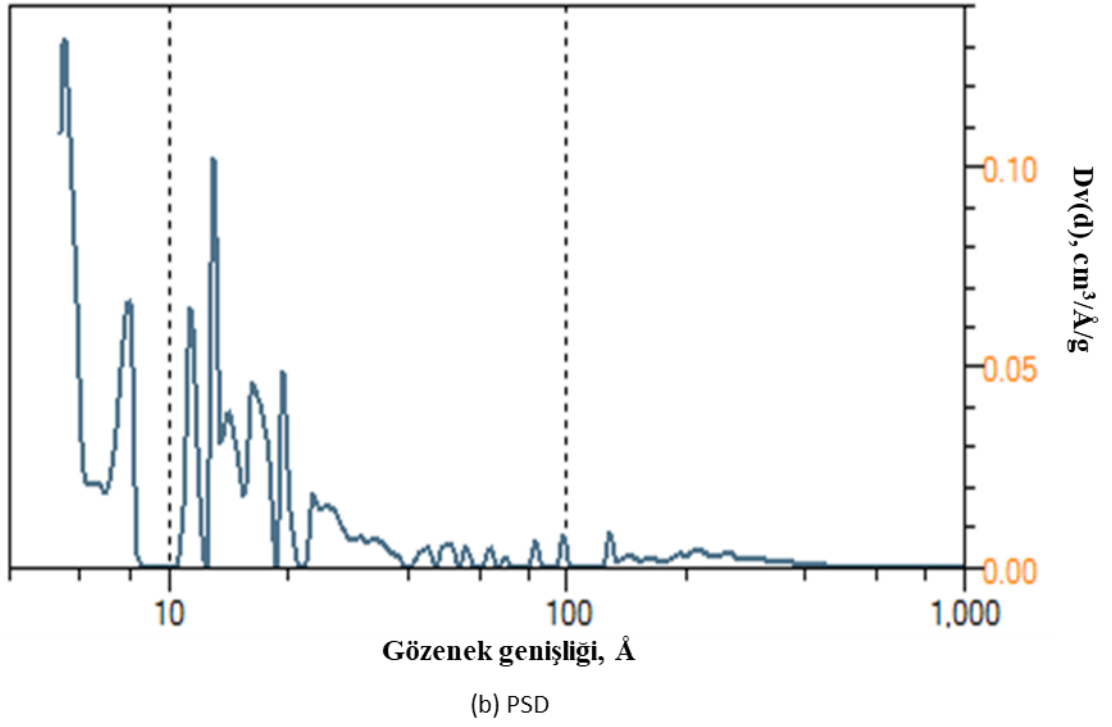
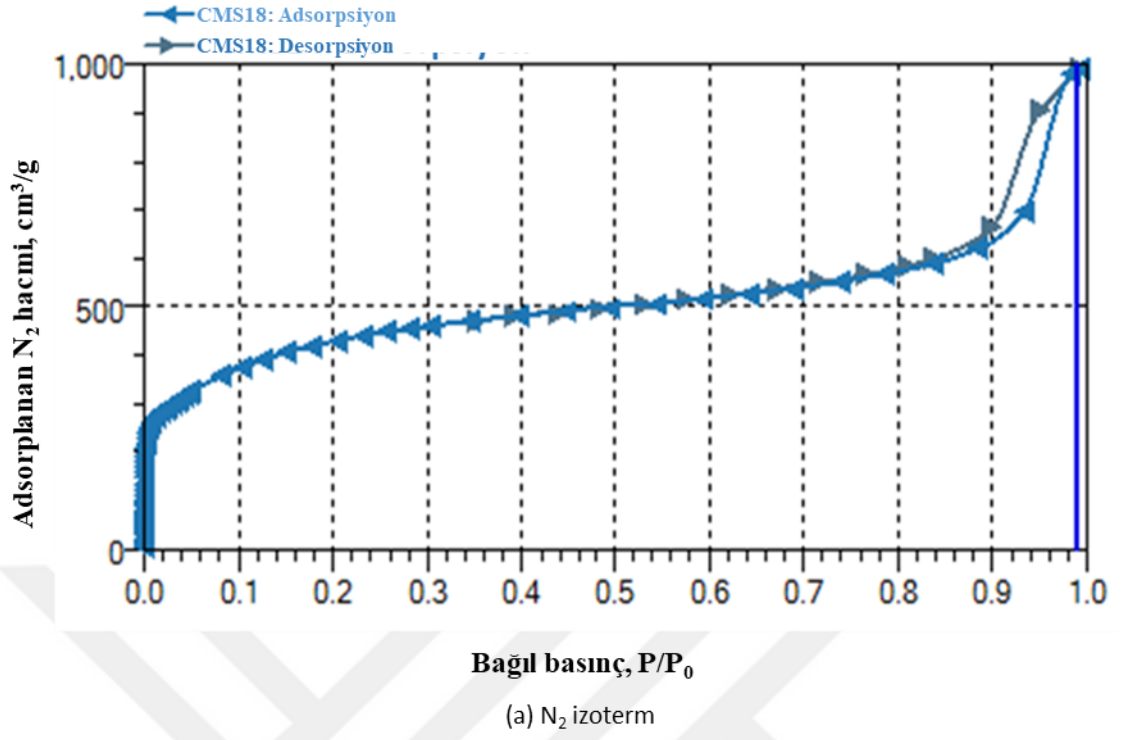
Şekil 4.22: CMS15'in N₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.



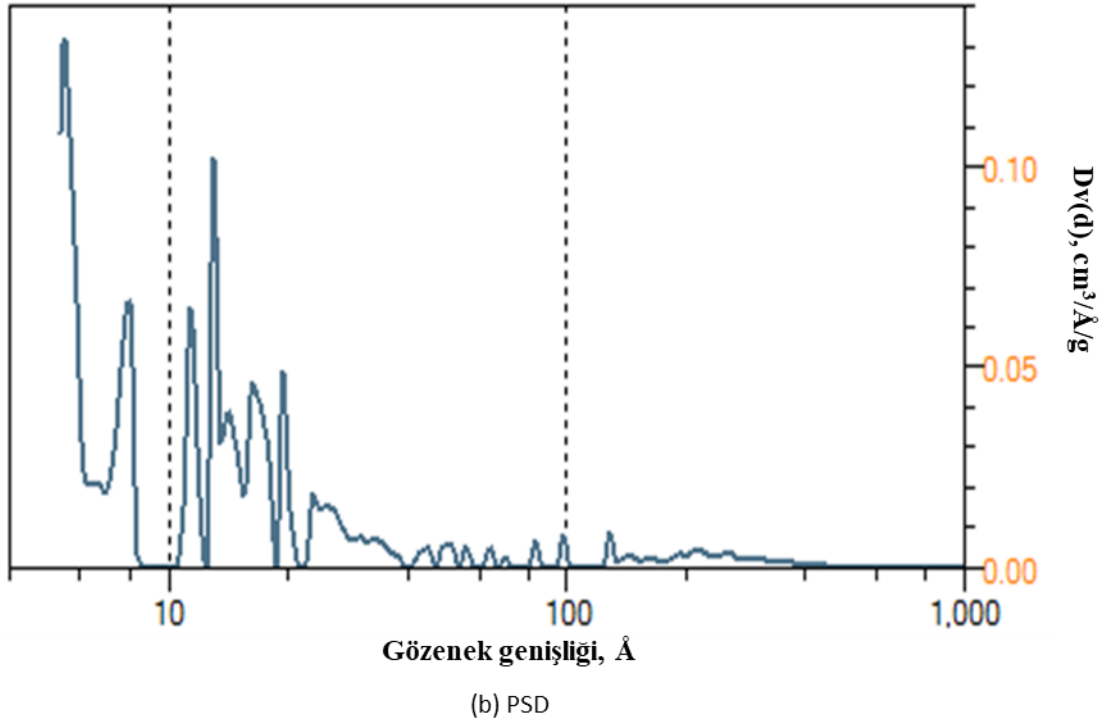
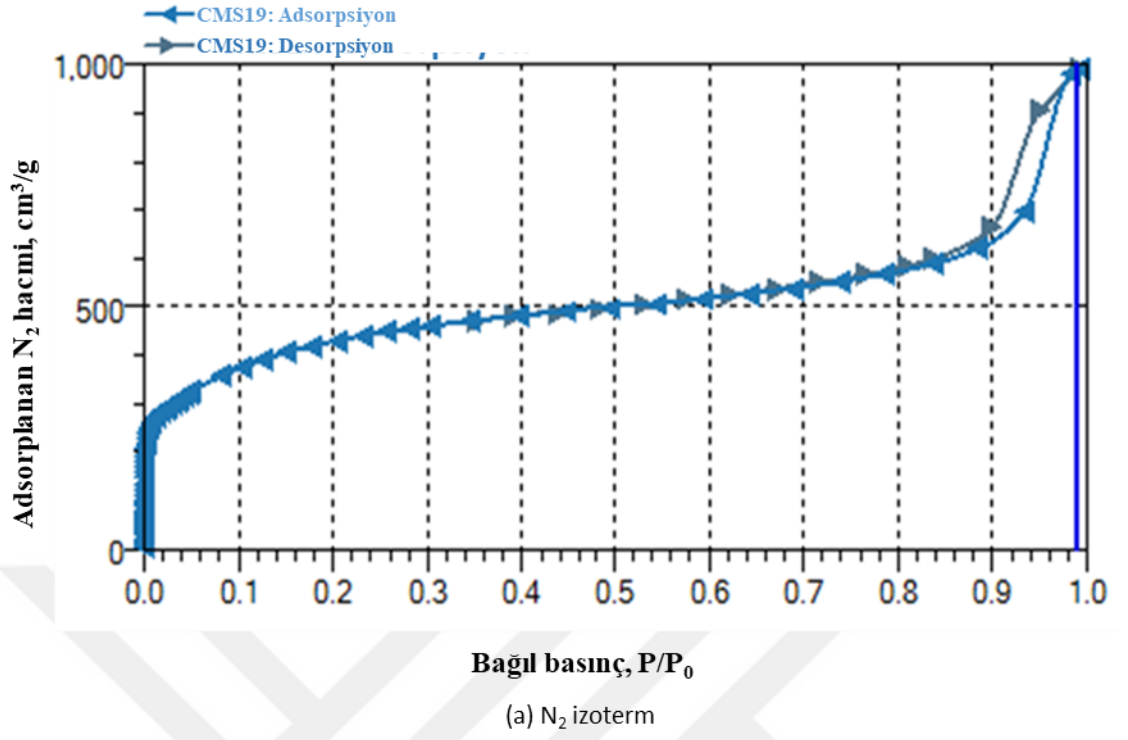
Şekil 4.23: CMS16'nın N_2 adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.



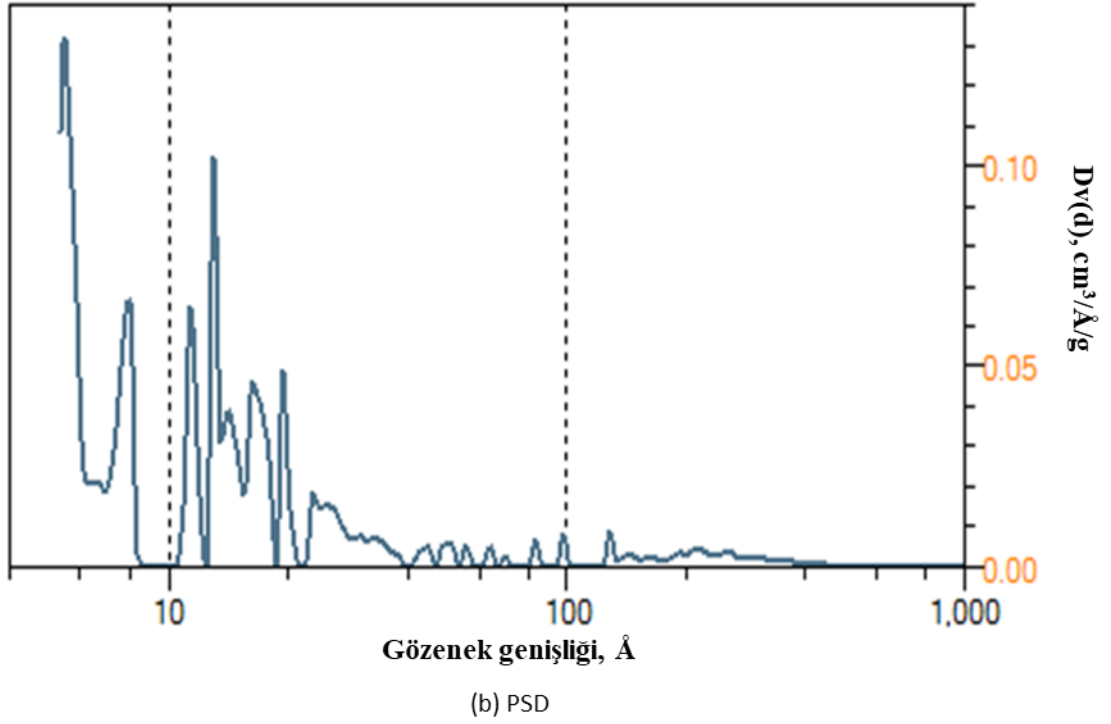
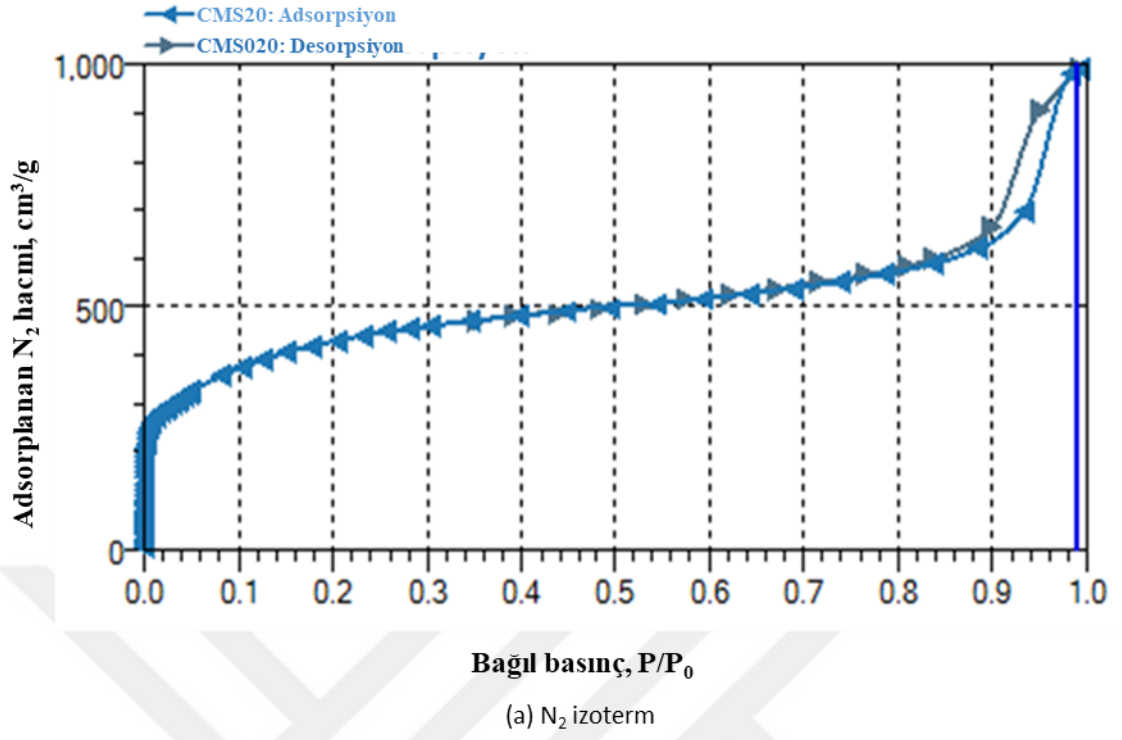
Şekil 4.24: CMS17'nin N₂ adsorpsiyonu izotermlerinden belirlenen gözenek özellikleri.



Şekil 4.25: CMS18'in N₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.



Şekil 4.26: CMS19'un N₂ adsorpsiyonu izoterminden belirlenen gözenek özellikleri.



Şekil 4.27: CMS20'nin N₂ adsorpsiyonu izotermelerinden belirlenen gözenek özellikleri.

PBKAK-CMS'den CVD yöntemiyle üretilen CMS'lerin yüzey alanı ve gözenek boyut özellikleri Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5: CMS'lerin yüzey özellikleri.

Numune kodu	S_{BET} m ² /g	$V_{mikro-CO_2}$ cm ³ /g	$V_{mikro-N_2}$ cm ³ /g	V_t cm ³ /g	Dp Å	$\frac{V_{mikro-CO_2} - V_{mikro-N_2}}{V_{mikro-N_2}}$ cm ³ /g
PBKAK-CMS	1984,0557	0,0528	0,2974	1,7206	34,688	-0,2446
CMS1	1905,2386	0,0312	0,295	1,6537	34,721	-0,2638
CMS2	1743,5926	0,0345	0,2565	1,5271	35,027	-0,222
CMS3	1870,7311	0,0312	0,301	1,632	34,893	-0,2698
CMS4	1531,9742	0,0342	0,2444	1,3751	35,904	-0,2098
CMS5	1753,3048	0,032	0,2922	1,5565	35,510	-0,2602
CMS6	1360,8495	0,0326	0,2265	1,2583	36,986	-0,1939
CMS7	1637,5302	0,0315	0,245	1,473	36,004	-0,2135
CMS8	599,8194	0,0261	0,002	0,9956	66,397	-0,0241
CMS9	1782,9383	0,0308	0,2716	1,6472	36,955	-0,2408
CMS10	1349,3108	0,0325	0,2046	1,3016	38,586	-0,1721
CMS11	1688,3064	0,0322	0,2918	1,497	35,466	-0,2596
CMS12	1502,3503	0,0325	0,2403	1,3646	36,332	-0,2078
CMS13	1728,8621	0,0316	0,295	1,5315	35,433	-0,2634
CMS14	1558,8073	0,033	0,1710	1,5302	39,266	-0,138

Tablo 4.5 (devam):

CMS15	1653,072	0,0323	0,1816	1,583	38,305	-0,1493
CMS16	1651,0782	0,0323	0,1811	1,584	38,308	-0,1493
CMS17	1651,0782	0,0323	0,1821	1,591	38,310	-0,1493
CMS18	1651,0785	0,0323	0,1815	1,584	38,305	-0,1493
CMS19	1651,0775	0,0323	0,1825	1,589	38,313	-0,1493
CMS20	1651,0778	0,0323	0,1819	1,587	38,315	-0,1493

Yukarıdaki tabloda görüldüğü üzere, CMS'lerin BET yüzey alanlarının başlangıç malzemesi olan PBKAK-CMS'nin yüzey alanından daha düşük olduğu ve bu durumun literatürde sıkça görülen veriler ile örtüştüğü saptanmıştır (Banisheykholeslami ve diğ., 2015). En yüksek BET yüzey alanı CMS1 için 1905,2386 m²/g olarak elde edilirken, CMS8 (599,8194 m²/g) için en düşük yüzey alanı elde edilmiştir. Bu durum CMS8'in gözeneklerinde daha fazla pirolitik karbonun biriktiğini açıklamaktadır.

Aktif karbon ile CMS'lerin mikro gözenek hacimleri ($V_{\text{mikro-N}_2}$) karşılaştırıldığında PBKAK-CMS'nin mikro gözenek hacminin CMS'lerinkinden daha büyük olduğu görülmüştür. . CMS1 için 0,295 cm³/g değeri ile en yüksek mikro gözenek hacmine ulaşılırken, CMS8'in 0,002 cm³/g değeri ile en düşük mikro gözenek hacmine sahip olduğu görülmektedir. Yine deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen CMS8'in $V_{\text{mikro-CO}_2}$ 'si 0,0261 cm³/g olurken, CMS4'ün 0,1784 cm³/g olmakta ve en yüksek dar mikro gözenekli ürün olduğu ortaya çıkmaktadır.

CMS üretiminde kullanılan aktif karbonun toplam gözenek hacmi her bir CMS'nin toplam gözenek hacminden büyükken, ortalama gözenek çapının ise CMS'lerinkinden daha küçük olduğu belirlenmiştir. CMS1 toplam gözenek hacmi 1,7206 cm³/g ile en yüksek V_t 'ye ulaşılırken, CMS8 0,9956 cm³/g değeri ile en düşük V_t 'ye sahiptir. CVD yönteminde kullanılan sıcaklığın, aktif karbonun üretildiği sıcaklıklardan daha yüksek olması, aktif karbonun sahip olduğu gözeneklerin bozulmasına-birleşmesine veya post-piroliz olmasına neden olmuştur. . Bu nedenle CMS'lerin toplam gözenek ve mikro gözenek hacmi ile BET yüzey alanı ve dar mikro gözenek hacmi elde edildikleri PBKAK-CMS'ye göre daha düşük

değerlere sahip oldukları (Tablo 4.5) görülmekte ve bulgular literatür ile uyuşmaktadır (Liu ve diğ., 2015). CVD yönteminin yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesinin yanı sıra metanın pirolitik karbona dönüşerek aktif karbonun çok küçük olan mikro gözeneklerinde birikmesi ve bu gözeneklerin kapanması, üretilen CMS'lerin ortalama gözenek çaplarının üretildikleri PBKAK-CMS aktif karbonundan daha yüksek olmasına neden olmuştur.

Karbonların N_2 adsorpsiyonu ile elde edilen mikro gözenek hacmi ($V_{\text{mikro-}N_2}$) ile CO_2 adsorpsiyonu ile elde edilen dar mikro gözenek hacmi ($V_{\text{mikro-}CO_2}$) değerleri birbirine yakınsa, analiz edilen karbonların yapısında dar ve homojen bir mikro gözenekli yapı olduğunu gösterir. Ancak bahsi geçen bu değerler arasındaki fark büyük ise karbonların gözenek yapısının geniş ve heterojen dağılıma sahip olduğuna işaret etmektedir (Wahby ve diğ., 2012; Wahby ve diğ., 2010; Rodríguez-Blanco ve diğ., 2010; Lillo-Ródenas ve diğ., 2010). PBKAK-CMS için dar mikro gözenek hacmi ile mikro gözenek hacmi arasındaki fark -0,2446 olup, elde edilen tüm CMS'ler için bu değer negatiftir. Toplam gözenek hacmi ile dar mikro gözenek hacmi arasındaki en düşük fark CMS8'e aittir. Bu durum CMS8'in gözenek yapısının büyük bir kısmının dar mikro gözeneklerden oluştuğunu göstermektedir.

4.2.3. CMS'lerin CO_2 Adsorpsiyon Kapasiteleri

PBKAK-CMS aktif karbonundan elde edilen CMS'lerin CO_2 ayırma potansiyelinin belirlenmesi için BET yöntemi ile CO_2 adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. CMS'lerin adsorpsiyon kapasiteleri 1 atm ve 298 K'de yapılan BET yönteminden elde edilen CO_2 adsorpsiyon izoterm verileri kullanılarak hesaplanmış olup Tablo 4.6'da verilmiştir

Tablo 4.6: CMS'lerin CO_2 adsorpsiyon kapasiteleri.

Numune kodu	Adsorpsiyon kapasitesi
	mmol CO_2 /g adsorban
PBKAK-CMS	4,05
CMS1	2,43
CMS2	2,49
CMS3	2,39

Tablo 4.6 (devam):

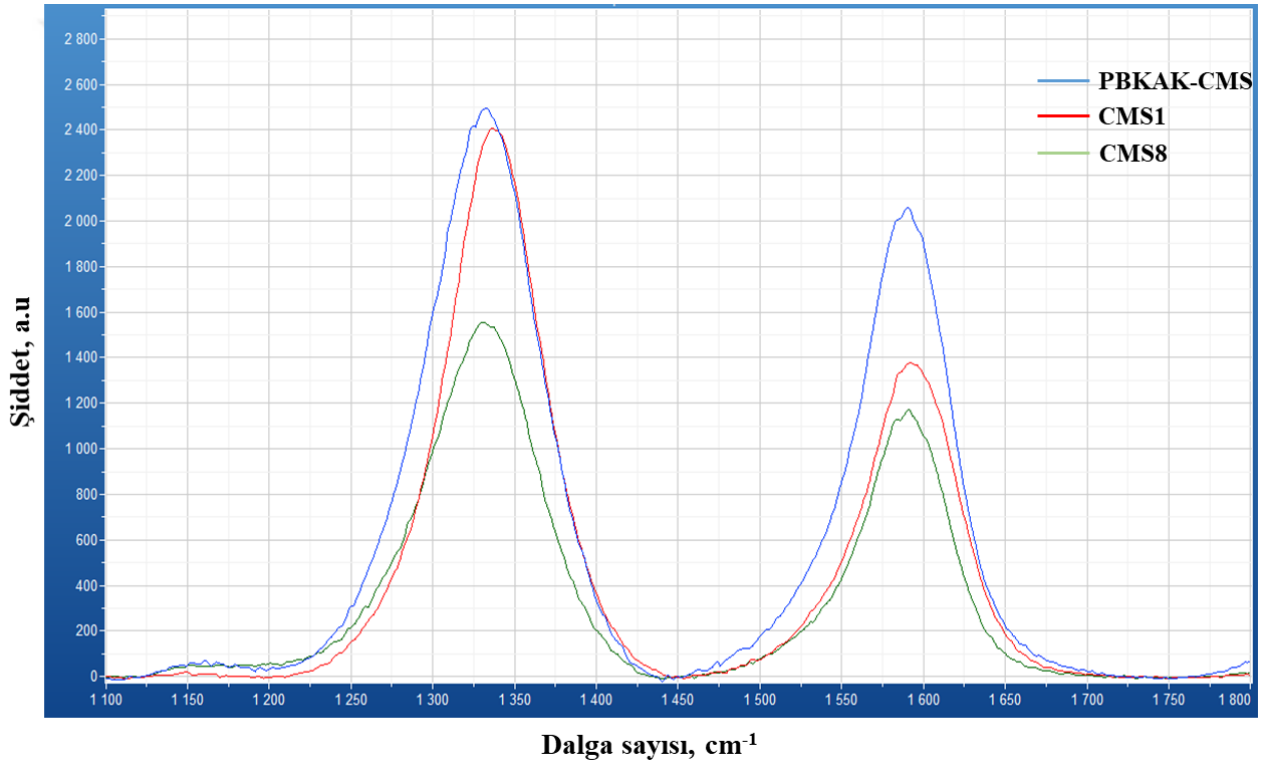
CMS4	2,52
CMS5	2,42
CMS6	2,29
CMS7	2,30
CMS8	1,77
CMS9	2,37
CMS10	2,23
CMS11	2,40
CMS12	2,30
CMS13	2,39
CMS14	2,30
CMS15	2,30
CMS16	2,28
CMS17	2,31
CMS18	2,33
CMS19	2,30
CMS20	2,31

CMS'ler arasında en yüksek CO₂ adsorpsiyon kapasitesine 2,52 mmol CO₂/g CMS ile CMS4'tür. İkinci en büyük adsorpsiyon kapasitesi 2,49 mmol CO₂/g CMS ile CMS2 olarak elde edilmiştir. CMS2 ve CMS4'ün adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki bu farkın nedeni, CMS4'ün daha düşük toplam gözenek, mikro gözenek ve dar mikro gözenek hacmine sahip olması olarak açıklanabilir. En düşük adsorpsiyon kapasitesine ise 1,77 mmol CO₂/g CMS ile

CMS8 olduğu görülmektedir. Bu durum, CMS8'in CMS'ler içerisinde en düşük dar mikro gözenek, mikro gözenek ve toplam gözenek hacmine sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

4.2.4. RAMAN Spektroskopisi ile Kimyasal Yapının Karakterizasyonu

PBKAK-CMS ve kendisinden metan öncülü kullanılarak CVD yöntemiyle gözeneklerinde pirolitik karbon biriktirilerek elde edilen CMS1 ve CMS8'e ait RAMAN spektrumları Şekil 4.28'de verilmiştir. Elde edilen spektrumlar incelendiğinde PBKAK-CMS, CMS1 ve CMS8'e ait D ve G bantları sırasıyla 1338 ve 1599 cm^{-1} , 1336 ve 1591 cm^{-1} , 1329 ve 1590 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bu değerler literatür ile karşılaştırıldığında uyumlu olduğu görülmüştür (Sisu, 2016)

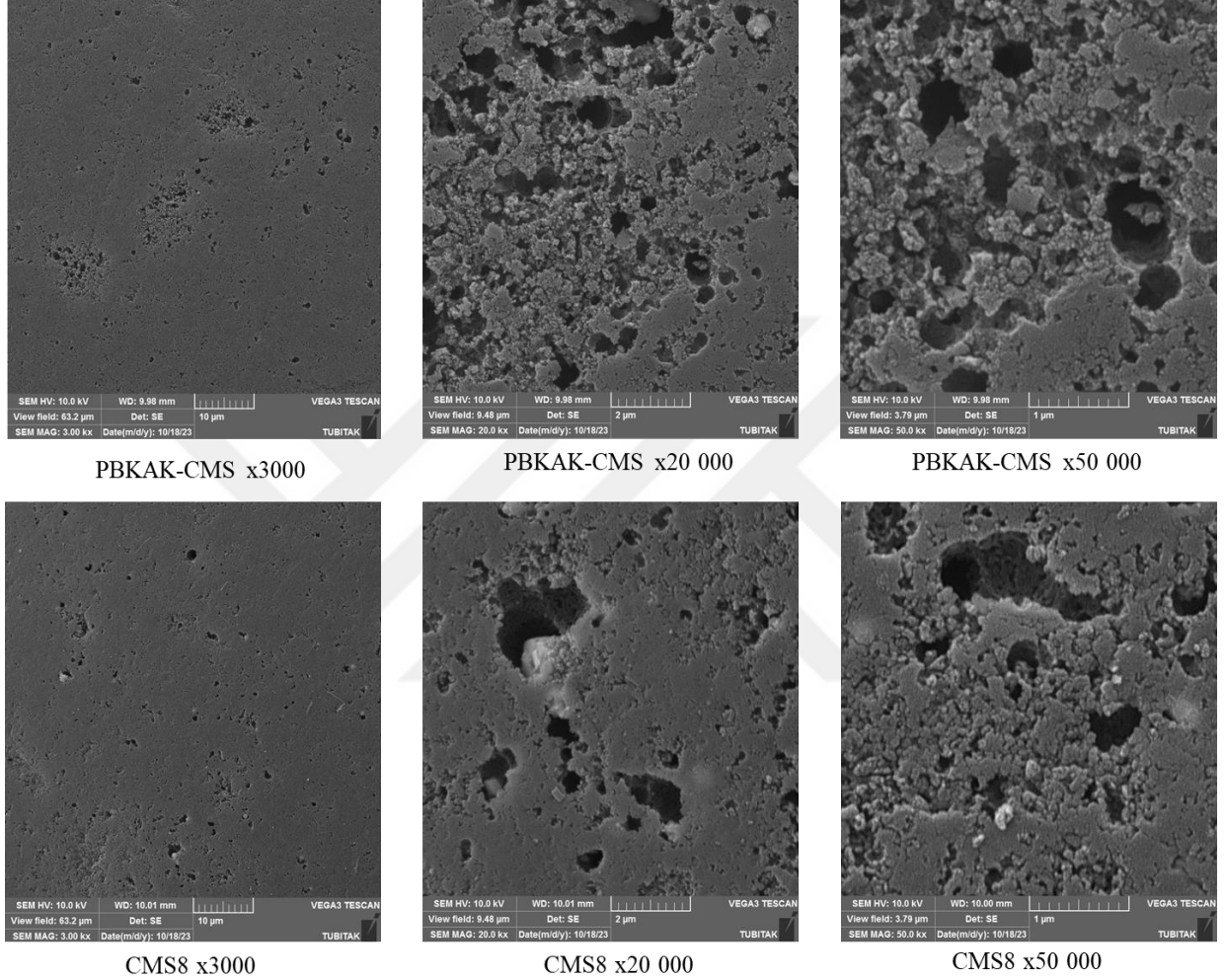


Şekil 4.28: PBKAK-CMS ve CMS'lerin RAMAN spektrumu.

4.2.5. SEM Analizi

CVD yöntemiyle PBKAK-CMS'in gözeneklerinde pirolitik karbon biriktirilerek elde edilen CMS8 karbon moleküler elek numunesinin SEM görüntüleri Şekil 4.29'da verilmiştir. PBKAK-CMS ile CMS8'in SEM görüntülerini karşılaştırdığımızda PBKAK-CMS'nin daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. CMS8 numunesinin dar mikro gözenek hacmi ile mikro gözenek hacmi arasındaki fark negatif değere sahip olması CMS8'in gözeneklerinin yüzeyde heterojen bir şekilde dağıldığının göstergesi olup bu durum Şekil

4.29’da görülmektedir. PBKAK-CMS ve CMS8 in ortalama gözenek çapı sırasıyla 34,688 Å ve 66,397 Å olarak hesaplanmış olup PBKAK-CMS’nin CMS8’e göre daha küçük gözenek boyutlarına sahip olduğu SEM analizi sonucunda elde edilen görüntülerle de ortaya konmuştur.



Şekil 4.29: x3000, x20 000 ve x50 000 büyütme oranlarındaki PBKAK-CMS ve CMS8’in SEM görüntüleri.

4.3. GRAFİTİK KARBONLARIN KARAKTERİZASYONU

4.3.1. GK’lerin N₂ Adsorpsiyon İzotermi ve Gözenek Özellikleri

PBKAK-GK aktif karbonundan yüksek sıcaklıkta grafitizasyon yöntemiyle grafitik karbon üretiminde, grafitizasyon prosesinin basınç ortamını (inert atmosferik ya da inert vakum) ve grafitizasyon süresini belirlemek için 1750 °C grafitizasyon sıcaklığında çalışmalar yapılmış ve elde edilen GK’lerin N₂ izoterm verileri Şekil 4.30-4.33’de ve BET yüzey alanı ve gözenek yapısı verileri ise Tablo 4.7’de verilmiştir. GK’ler, GK-A-5-1750, GK-V-5-1750, GK-V-10-

1750 ve GK-V-20-1750 şeklinde kodlanmış olup, A harfi atmosferik basınç ortamını, V harfi vakum ortamını, 5, 10 ve 20 süreyi (saat olarak), 1750 ise grafitizasyon sıcaklığı olarak seçilen 1750 °C'yi ifade etmektedir.

Tablo 4.7: GK'lerin yüzey alanı ve gözenek yapısı verileri.

Numune kodu	S_{BET} m^2/g	D_p $\text{\AA}$
PBKAK-GK	952,7325	16,345
GK-A-5-1750	450,6528	18,824
GK-V-5-1750	35,4918	24,453
GK-V-10-1750	34,3864	21,807
GK-V-20-1750	30,2856	21,546

Şekil 4.29 ve 4.30'da PBKAK-GK aktif karbonundan atmosferik basınç ve vakum altında yüksek sıcaklıkta grafitizasyon yöntemiyle elde edilen GK-A-5-1750 ve GK-V-5-1750 numunelerinin N_2 adsorpsiyon izoterm verileri incelendiğinde IUPAC sınıflandırmasına göre Tip I histeresis sınıfıyla uyumlu olduğu görülmektedir (Gregg ve Sing, 1982; Ateş ve diğ., 2023). Ayrıca tip I izotermi elde edilen bu GK'lerin mikro gözenekli yapıya sahip olduğunu göstermektedir. İzotermilerin bağıl basınç değerleri incelendiğinde, $P/P_0 < 0,1$ değerlerinde yüksek N_2 adsorpsiyonu GK'lerin mikro gözenek yapılar içerdiğine işaret etmektedir (Ferrera-Lorenzo ve diğ., 2014; Pezoti ve diğ., 2016). PSD grafikleri incelendiğinde de gözenek çaplarına karşılık gelen PSD piklerinin $< 200 \text{ \AA}$ bölgesinde olduğu ve mikro gözenekli yapıya sahip oldukları anlaşılmaktadır. Atmosferik basınçta ve vakumda üretilen GK'lerin yüzey alanı ve gözenek yapısı verileri (Tablo 4.6) incelendiğinde, vakumda elde edilen GK-V-5-1750'nin yüzey alanının atmosferik basınçta elde edilen GK-A-5-1750'den daha fazla düştüğü yani grafitize olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ortalama gözenek çapları incelendiğinde de vakumda elde edilen GK-V-5-1750 numunesinin D_p değerinin, atmosferik basınçta elde edilen GK-A-5-1750'nin D_p değerine göre daha fazla büyüdüğü elde edilmiştir. Bunun sonucunda grafitizasyon çalışmalarına proses ortamı olarak vakum altında çalışılmaya karar verilmiştir.

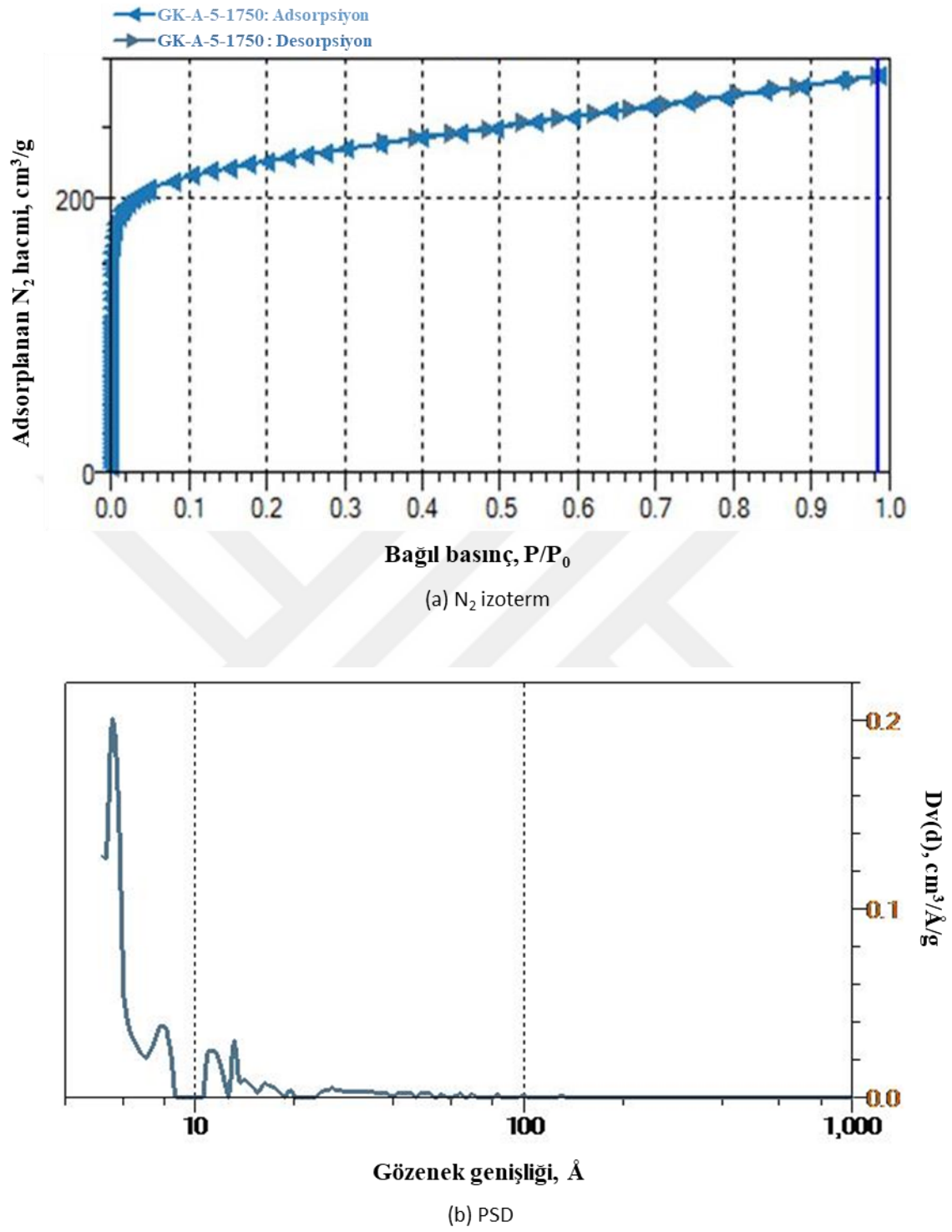
Daha sonra grafitizasyon süresinin etkisini tespit etmek amacıyla PBKAK-GK aktif karbonu vakum altında 10 ve 20 saatlik grafitizasyon sürelerinde grafitize edilmiştir. Bu prosesler

sonucunda elde edilen GK-V-10-1750 ve GK-V-20-1750 numunelerinin N₂ izoterm verileri incelendiğinde Tip I histeresis sınıfıyla uyumlu ve mikro gözenekli yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. PSD grafikleri incelendiğinde piklerin <200 Å gözenek çaplarına yani mikro gözeneklere sahip olduğu görülmüştür (Şekil 4.32-4.33). Ancak grafitizasyon süresini uzatmanın BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çapında belirgin bir değişime neden olmamasından dolayı grafitizasyon çalışmalarına 5 saatlik grafitizasyon süresi seçilerek devam edilmiştir. Böylece hem zamandan hem de elektrik enerjisinden tasarruf edilerek GK üretim maliyetinin düşmesi sağlanmıştır.

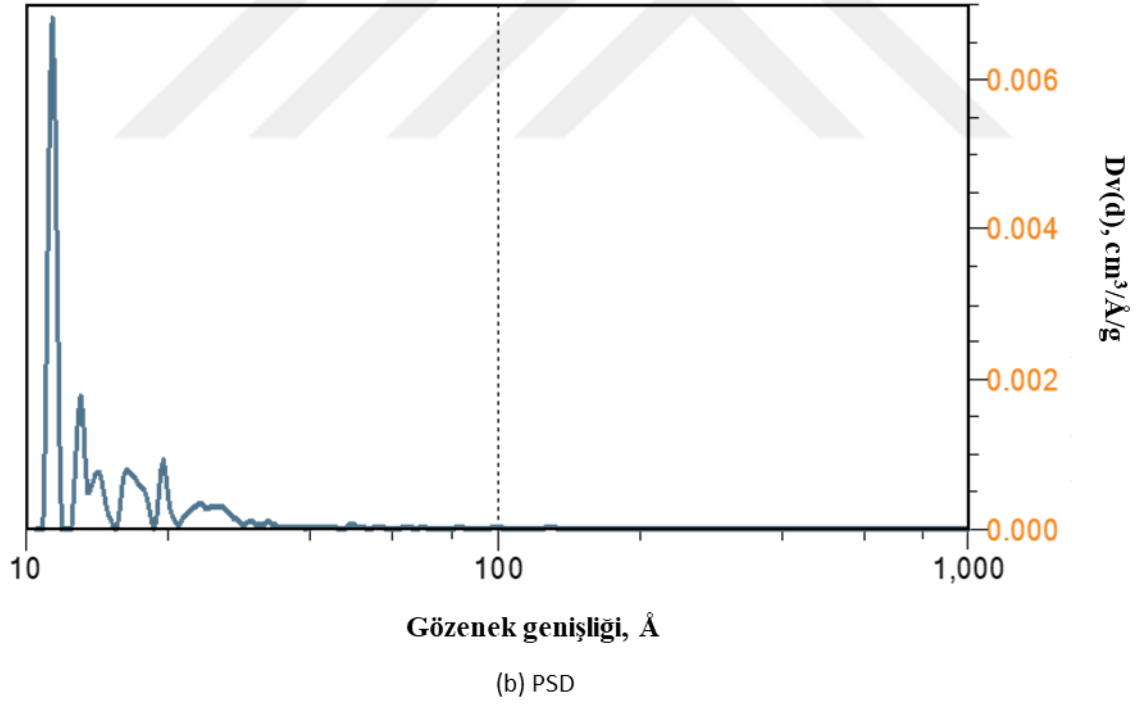
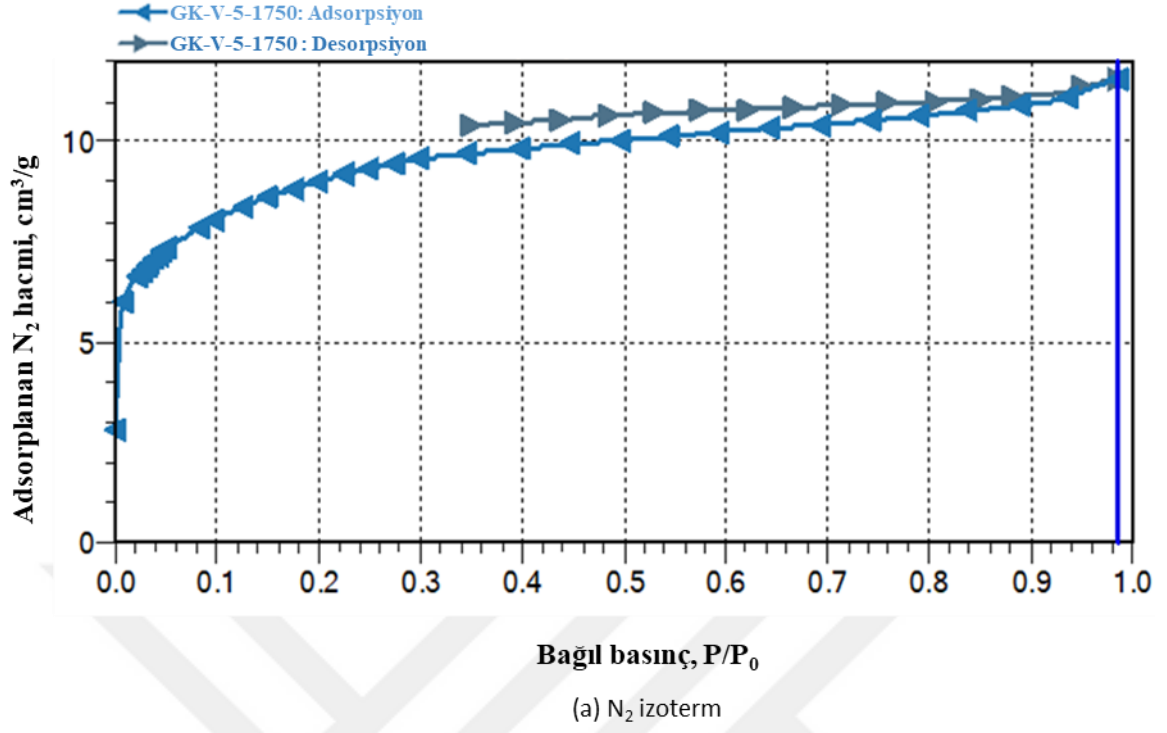
Gerek basınç ortamı gerekse grafitizasyon süresi çalışmaları tamamlandıktan sonra belirlenen vakum ortamı ve 5 saatlik grafitizasyon süresi için PBKAK-GK aktif karbonunun grafitizasyonuna sıcaklık etkisi belirleme çalışmaları yapılmıştır. Bunun için 1000, 1250, 1500 ve 1750 °C grafitizasyon sıcaklıkları seçilmiş ve yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen GK-V-5-1000, GK-V-5-1250, GK-V-5-1500 ve GK-V-5-1750 grafitik karbonlarının N₂ izoterm verileri Şekil 4.34-4.37’de gösterilmektedir. Bu izoterm verilerine göre BET yöntemiyle elde edilen yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı verileri ise Tablo 4.8’de verilmiştir.

Tablo 4.8: Farklı sıcaklıklarda elde edilen GK’lerin yüzey alanı ve gözenek yapısı verileri.

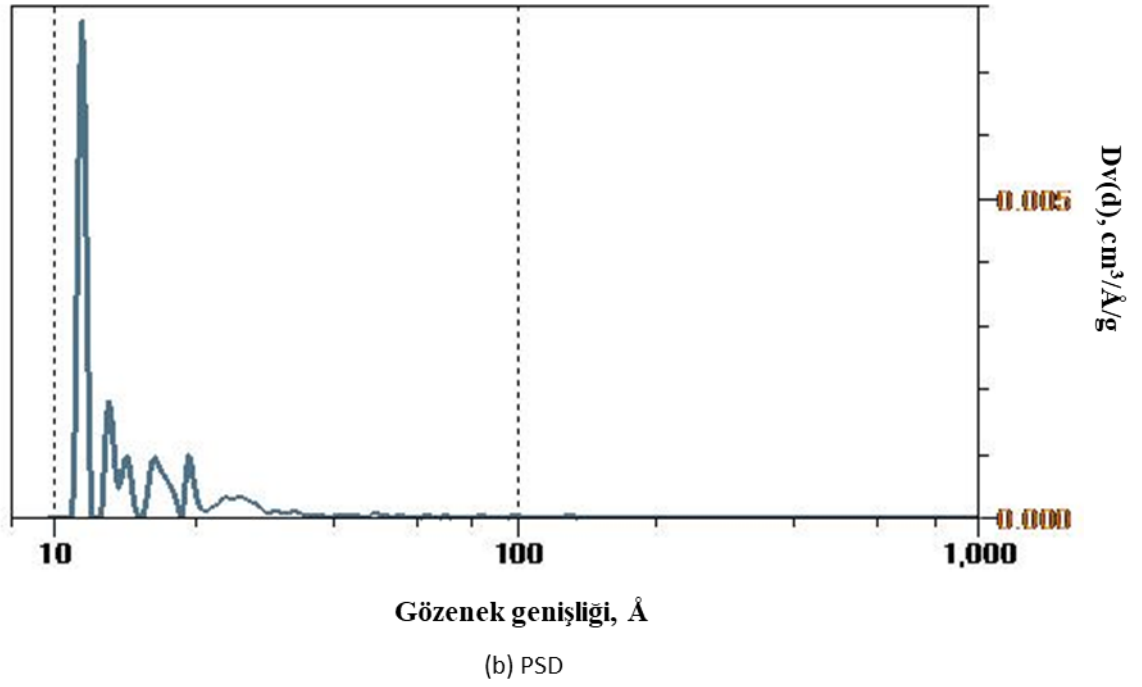
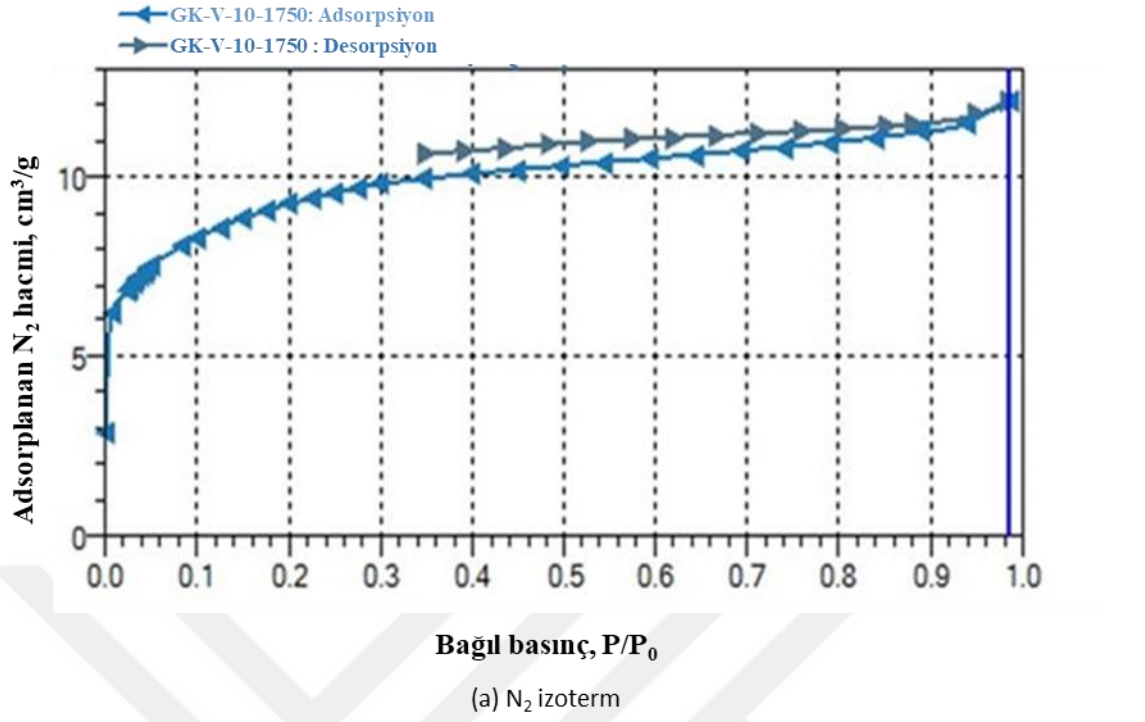
Numune kodu	S _{BET} m ² /g	V _t cm ³ /g	D _p Å
PBKAK-GK	952,7325	0,3893	16,345
GK-V-5-1000	724,2353	0,388	21,981
GK-V-5-1250	512,3628	0,1334	24,453
GK-V-5-1500	207,909	0,1284	27,505
GK-V-5-1750	35,4918	0,01795	21,439



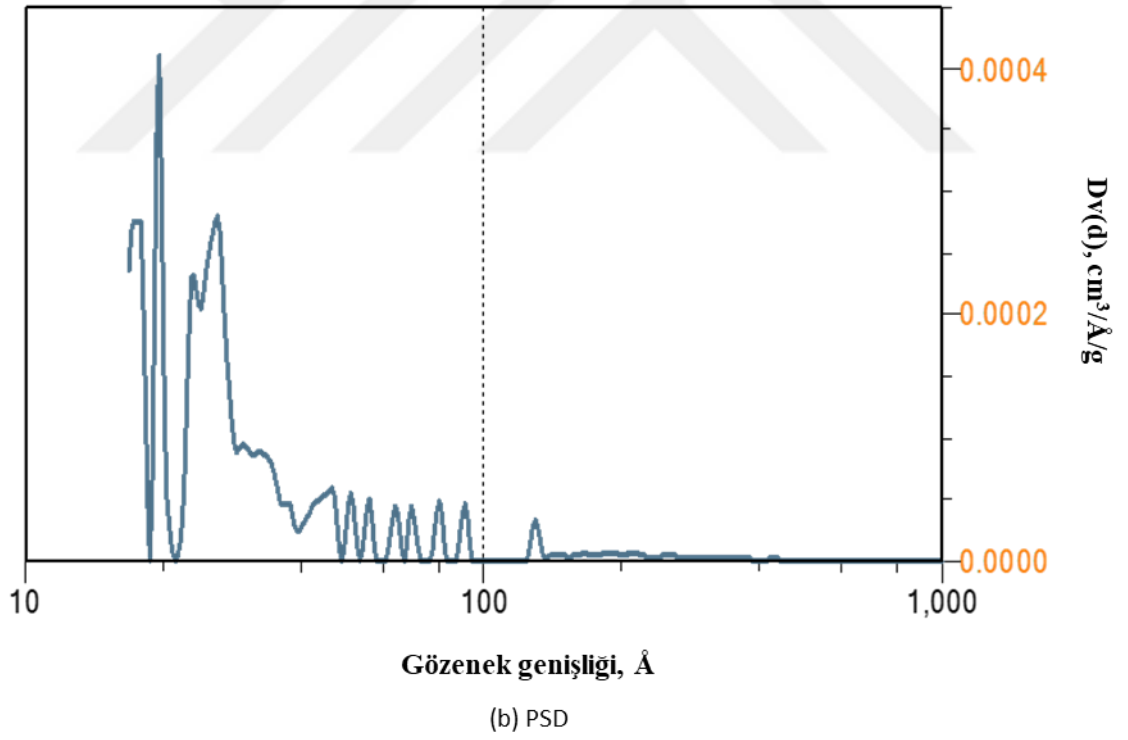
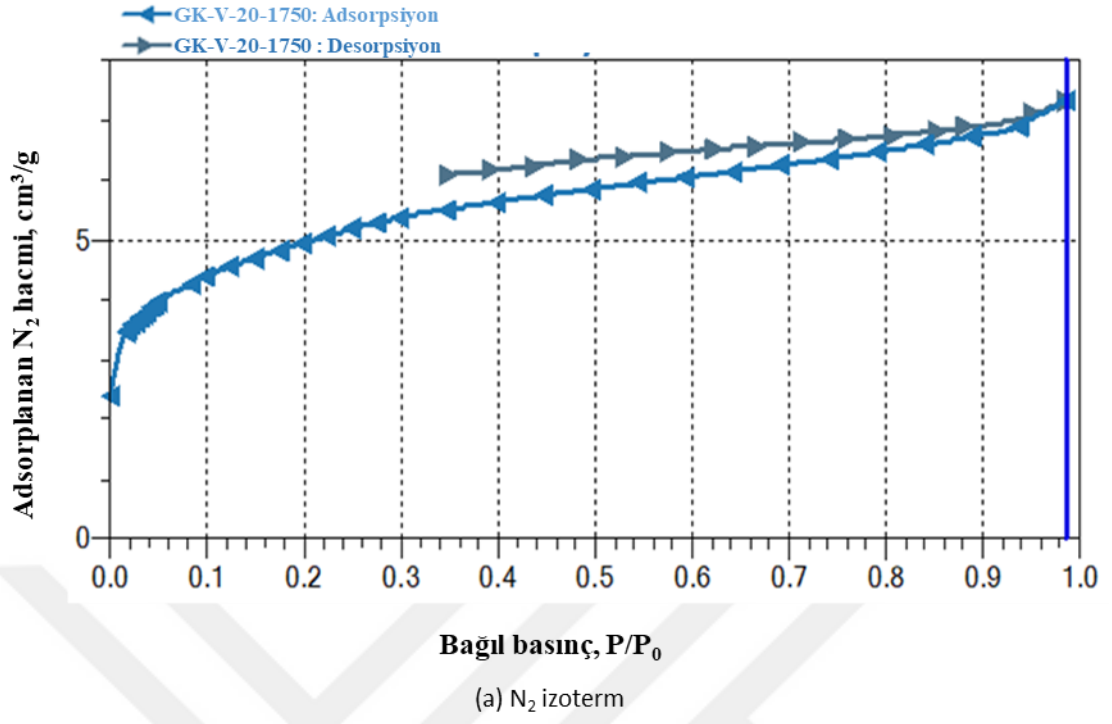
Şekil 4.30: GK-A-5-1750'nin N_2 adsorpsiyonu ile elde edilen gözenek özellikleri.



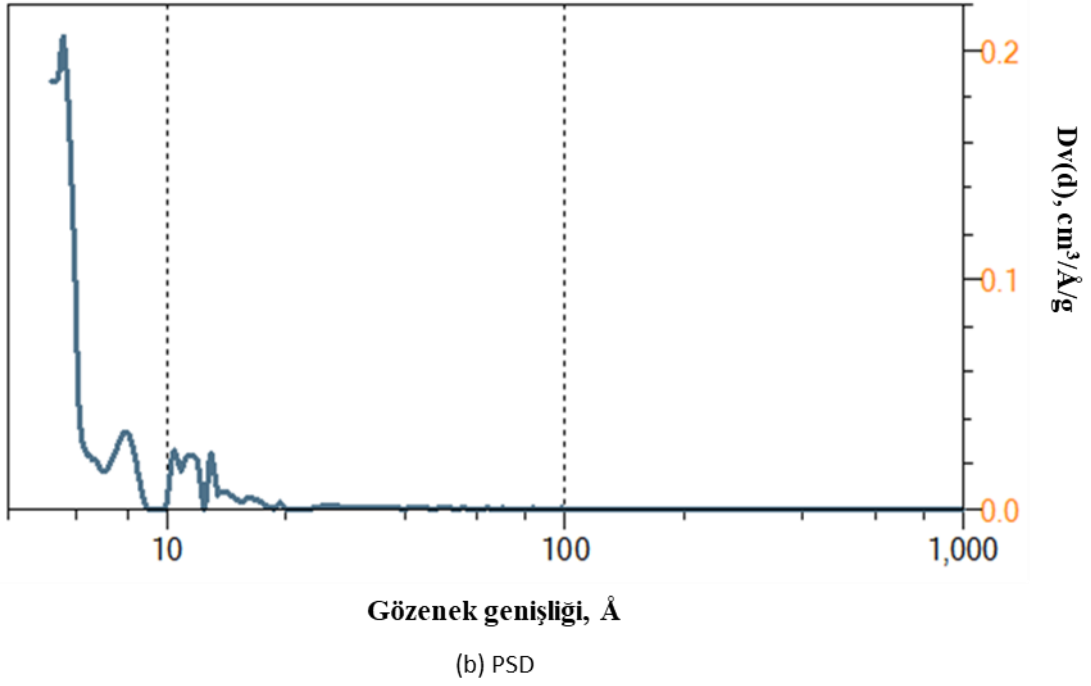
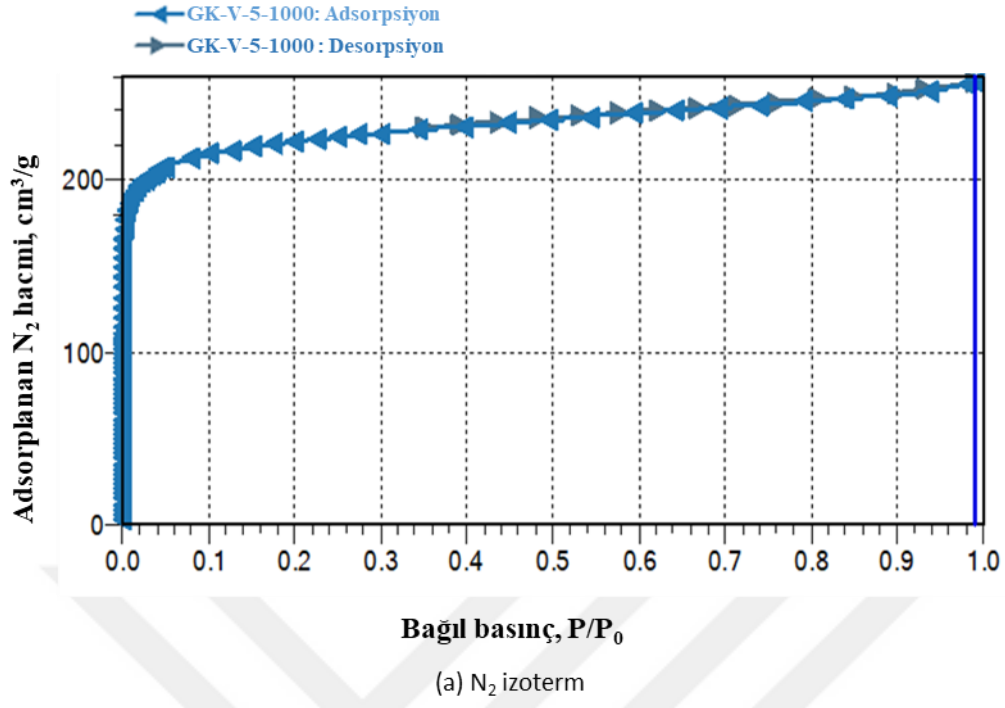
Şekil 4.31: GK-V-5-1750'nin N₂ adsorpsiyonu ile elde edilen gözenek özellikleri.



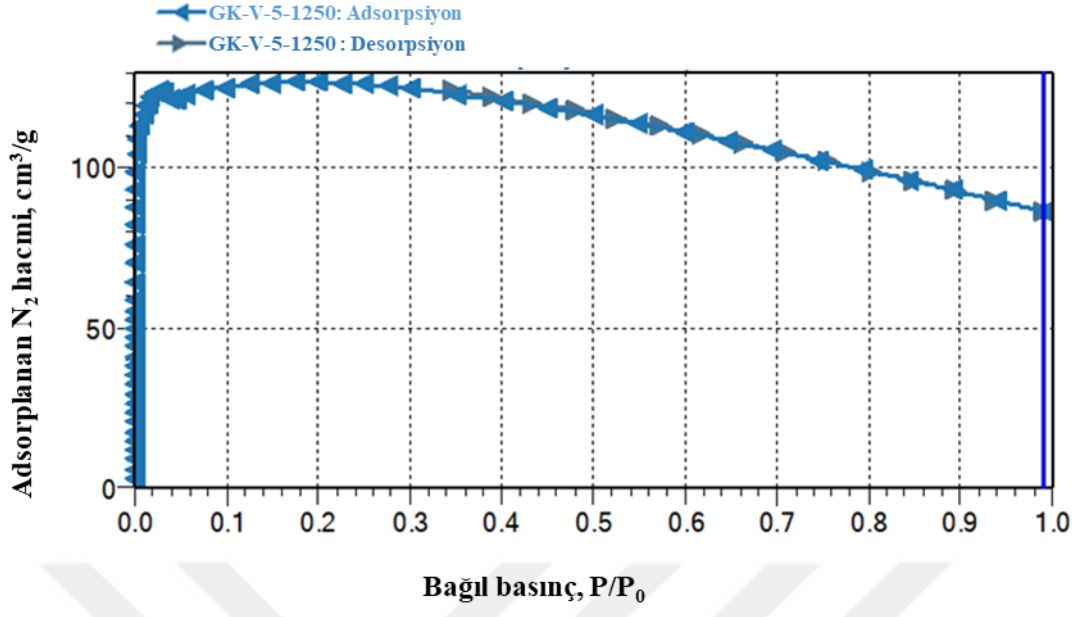
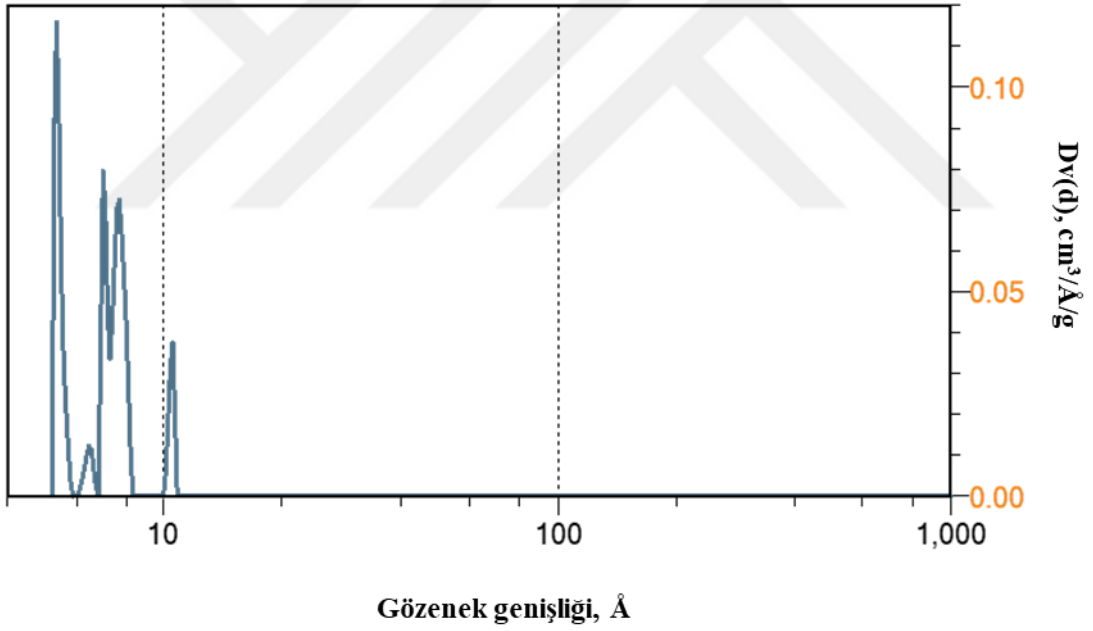
Şekil 4.32: GK-V-10-1750'nin N₂ adsorpsiyonu ile elde edilen gözenek özellikleri.



Şekil 4.33: GK-V-20-1750'nin N₂ adsorpsiyonu ile elde edilen gözenek özellikleri.

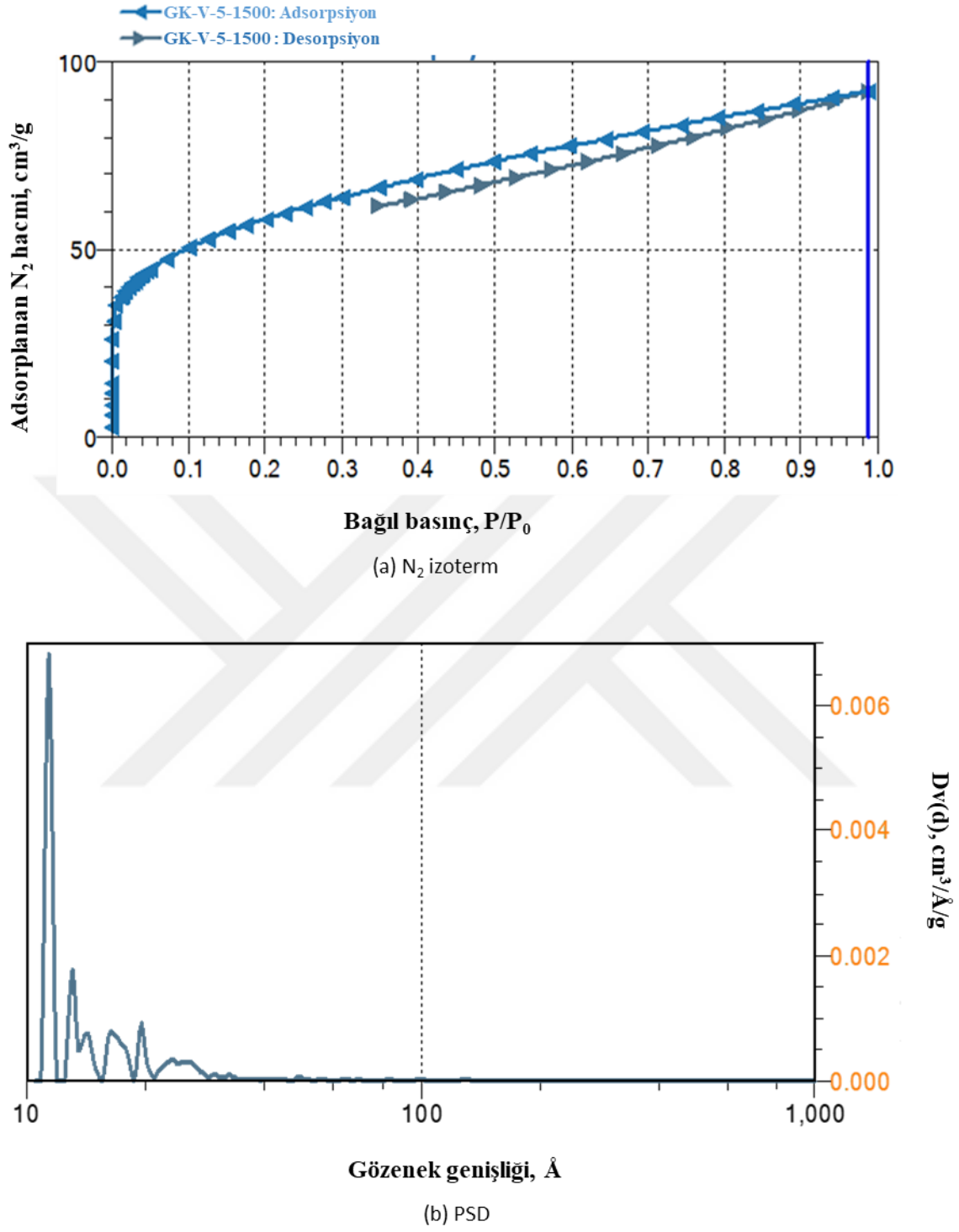


Şekil 4.34: GK-V-5-1000'in N₂ adsorpsiyonu ile elde edilen gözenek özellikleri.

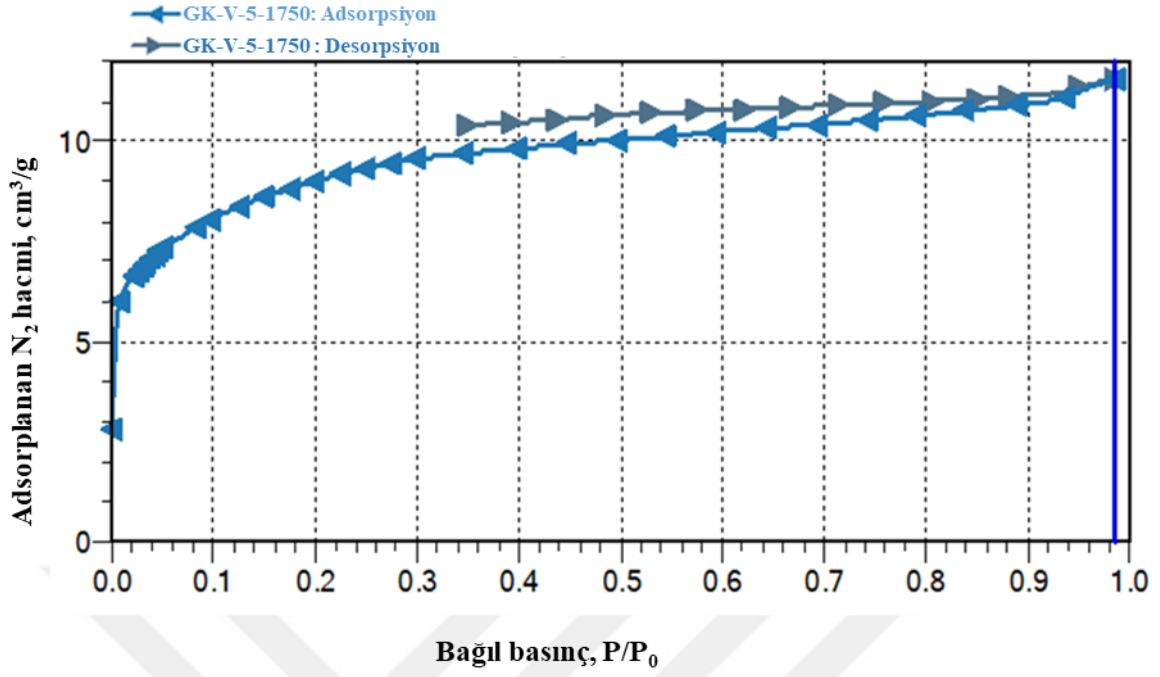
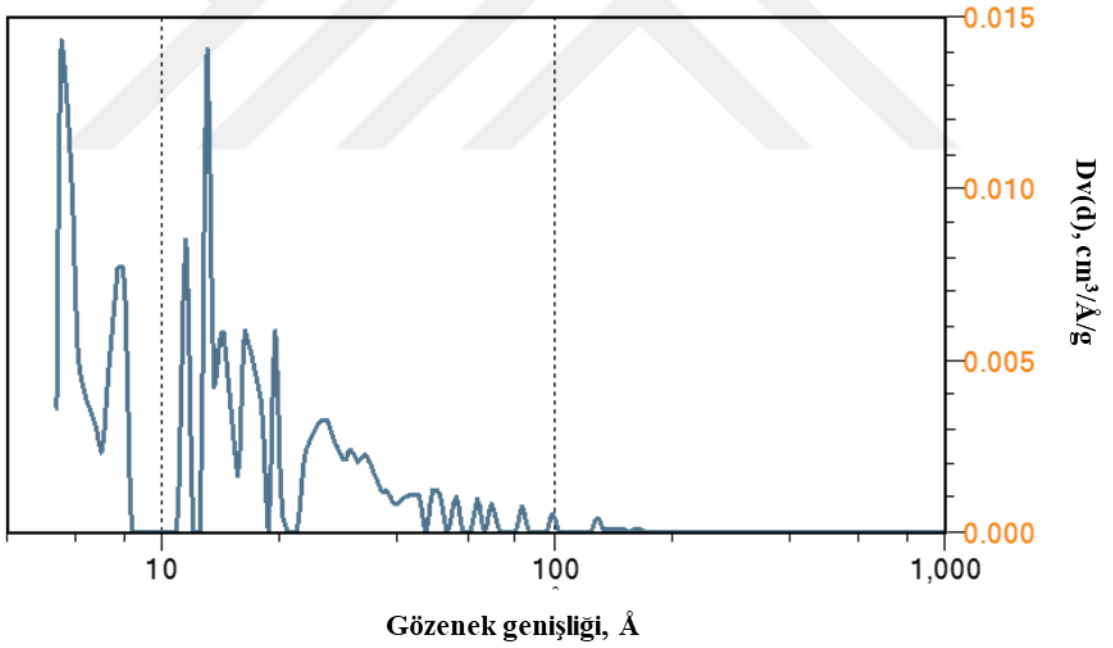
(a) N₂ izoterm

(b) PSD

Şekil 4.35: GK-V-5-1250'nin N₂ adsorpsiyonu ile elde edilen gözenek özellikleri.



Şekil 4.36: GK-V-5-1500'ün N₂ adsorpsiyonu ile elde edilen gözenek özellikleri.

(a) N₂ izoterm

(b) PSD

Şekil 4.37: GK-V-5-1750'nin N₂ adsorpsiyonu ile elde edilen gözenek özellikleri.

1000 °C'de elde edilen GK-V-5-1000 numunesinin N₂ izoterm grafiği incelendiğinde başlangıç malzemesi olan PBKAK-GK aktif karbonunda olduğu gibi eğrinin Tip I histeresis eğrisi ile uyumlu olduğu ve sıcaklık artışı ile beraber mikro gözenekli yapıda belirgin bir değişim olmadığı görülmüştür. Grafitizasyon sıcaklığı 1000 °C'den 1250 °C'ye çıkarıldığında

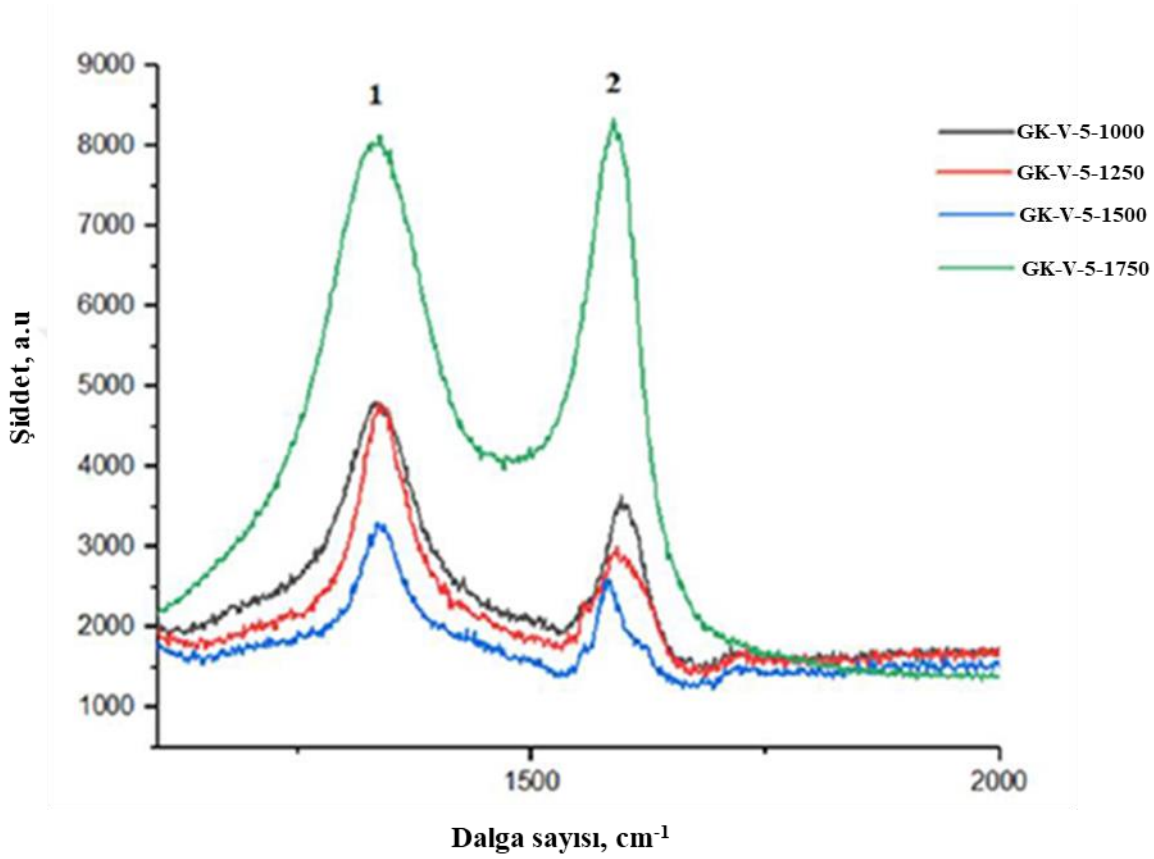
N_2 adsorplama hacminin yine $P/P_0 < 0,1$ değerlerinde olduğu ve eğrinin Tip I histeresis sınıfıyla uyumlu olduğu gözlenmiştir. 1500 °C’lik grafitizasyon sıcaklığı sonucunda elde edilen GK-V-5-1500 numunesinin N_2 izoterm grafiği incelendiğinde histeresis eğrisinin artışa geçtiği ve yine Tip I sınıfıyla uyumlu olduğu görülmüştür. Bu durum, başlangıçta (PBKAK-GK) 100 Å’dan küçük, 25 Å ve altında yoğunlaşmış olan gözenek çaplarının sıcaklığa bağlı olarak grafitizasyonun artması ve PBKAK-GK yüzeylerinde bulunan kristalit kenar sayısının azalması ve yeni mikro kristalitlerin oluşmasıyla veya malzemenin gözeneklerinde tutunan karbon olmayan malzemelerin ayrılmasıyla açıklanabilir (Gruber ve diğ., 1994; Kaneko ve diğ., 1992, Ateş ve diğ., 2023). Son olarak, 1750 °C’de yapılan grafitizasyon çalışması ile üretilen GK-V-5-1750 numunesinde düşük bağıl basınç ($P/P_0 < 0,1$) değerlerinde N_2 adsorpsiyonunun azaldığı ve $0,2 < P/P_0 < 0,9$ bölgesinde N_2 adsorpsiyonunun arttığı görülmüştür.

1500 °C’de yapılan grafitizasyon sonucu elde edilen GK-V-5-1500 numunesinin gözenek çapı büyüklüğü 50 Å ve altında iken, 1750 °C’de grafitizasyon sonucu elde edilen GK-V-5-1750 numunesinin gözenek çapı büyüklüğünün 50-100 Å aralığında ve mikro gözeneklerin arttığı tespit edilmiştir (Şekil 4.37 (b)).

Farklı sıcaklıklarda elde edilen GK’lerin yüzey alanı ve gözenek yapısı verileri incelendiğinde sıcaklığın artışı ile beraber SBET yüzey alanlarının düştüğü, gözenek çaplarının büyüdüğü ve V_t toplam gözenek hacminin düştüğü görülmüştür. Bu durum ısıtılma işleminin doğrudan bir sonucu olan grafitizasyon, grafitizasyon aşamasında kullanılan malzemeden karbon olmayan partiküllerin atılması, amorf karbonun grafit tabaka düzlemlerine organizasyonunu, malzemede mevcut olan mikro kristallerin tek tabaka düzlemlerinin birleşmesi yoluyla yeni mikro kristalitlerin oluşumu ve büyümesi ile açıklanabilir. Malzemede var olan kristalitler grafitizasyon aşamasında her zaman daha küçük birimler oluşturmak için büyüdüklerinden, malzemenin parçacık yüzeyindeki kristal kenarlarının sayısı artan sıcaklıkla azalır. Parçacık çapından ve ortalama kristalitin yanal boyutundan, yüzeydeki kristalin kenarlarının sayısı belirlenebilir. Örneğin, 20 nm parçacık başına yaklaşık 600 kristalit varsa ve 2726,85 °C’ye ısıtıldıktan sonra bu kristalitlerin sayısı azalır. Bu, parçacık yüzeyindeki kristalit kenarlarının sayısının da azaldığı anlamına gelir. Kristalit kenarları, partikül yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerini temsil eder. Yeni mikro kristalitler oluşurken var olan kristalit kenarlarının yok olmasıyla BET yüzey alanının düşüşüne neden olmaktadır (Gruber ve diğ., 1994; Ateş ve diğ., 2023).

4.3.2. RAMAN Spektroskopisi ile Kimyasal Yapının Karakterizasyonu

Farklı grafitizasyon sıcaklıklarında PBKAK-GK aktif karbonundan inert vakum ortamında ve 5 saatlik grafitizasyon prosesi sonrasında elde edilen GK'lerin RAMAN spektrumları Şekil 4.38'de verilmiştir.

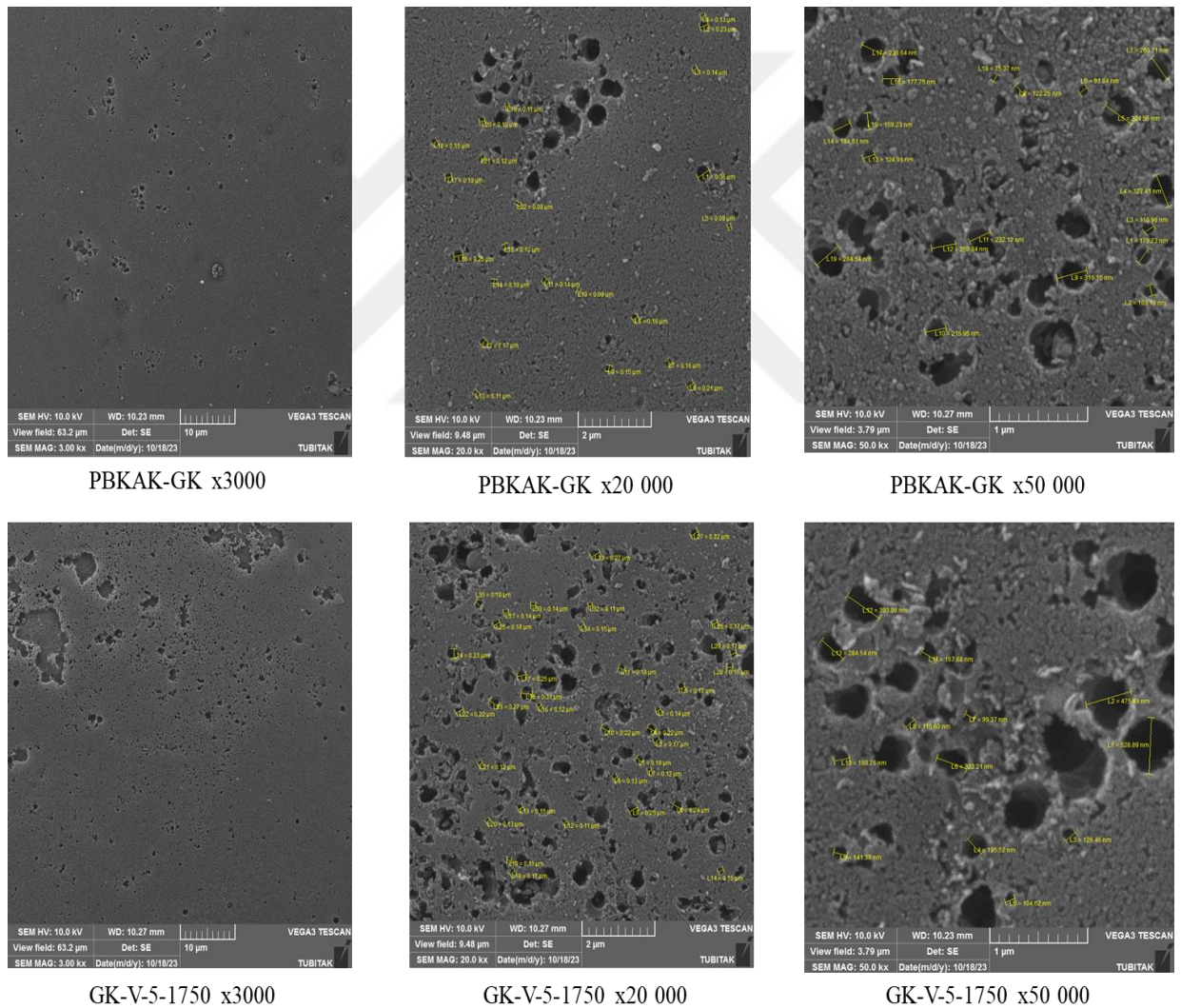


Şekil 4.38: Farklı sıcaklıklarda yüksek sıcaklıkta grafitizasyon yöntemiyle elde edilen GK'lerin RAMAN spektrumları.

Spektrum grafiğinde yer alan 1 numaralı pik karbon malzemer için bozukluğa bağlı D bandı, 2 numaralı pik ise grafit kaynaklı G bandını göstermektedir. PBKAK-GK aktif karbonundan 1000, 1250 ve 1500 °C'de elde edilen GK-V-5-1000, GK-V-5-1250 ve GK-V-5-1500 numunelerinin spektrumları incelendiğinde, 1500 °C'de yapılan grafitizasyon proselinin sonucunda elde edilen GK numunesinde grafitizasyonun daha etkili olduğu, D bandının kısalıp daralması ve G bandının yükselip uzamasından anlaşılmaktadır (dalga sayıları?). GK-V-5-1750'nin spektrumu incelendiğinde ise spektrumun G bandının GK-V-5-1500'ün G bandına göre daha da yükseldiği ve D bandının düştüğü görülmüştür. Bu sonuçlar bize sıcaklık artışının grafitleşmeyi arttırdığını göstermektedir.

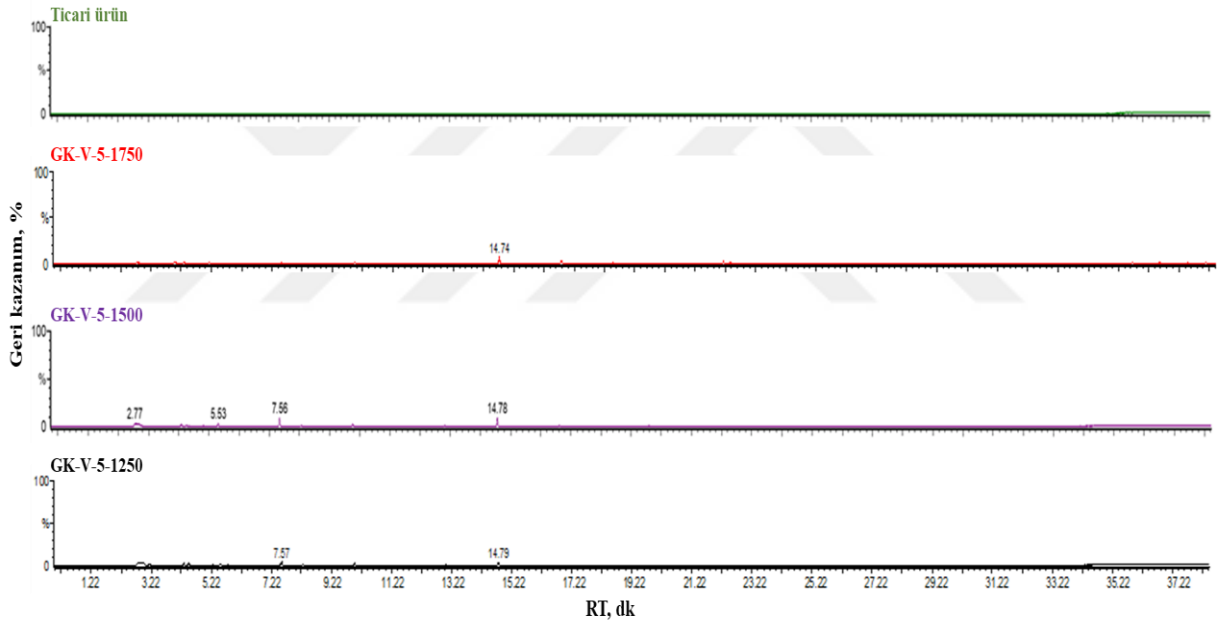
4.3.3. SEM Analizi

GK üretiminde kullanılan aktif karbon PBKAK-GK ve bu aktif karbondan yüksek sıcaklıkta (1750 °C) grafitizasyon yöntemiyle elde edilip TD-GC-MS sisteminde BTEX analizleri yapılan ve en yüksek BTEX adsorplama ve desorplama kapasitesine sahip olduğu tespit edilen GK-V-5-1750'ye ait SEM görüntüleri Şekil 4.39'de verilmiştir. GK-V-5-1750'nin ortalama gözenek çapı PBKAK-GK'ye göre daha büyüktür. Şekil 4.37'de PBKAK-GK ile GK-V-5-1750'nin SEM görüntülerini karşılaştırdığımızda GK-V-5-1750'de gözenek sayısının arttığı ve gözenek çaplarının büyüdüğü elde edilen görüntülerle de ortaya konmuştur.



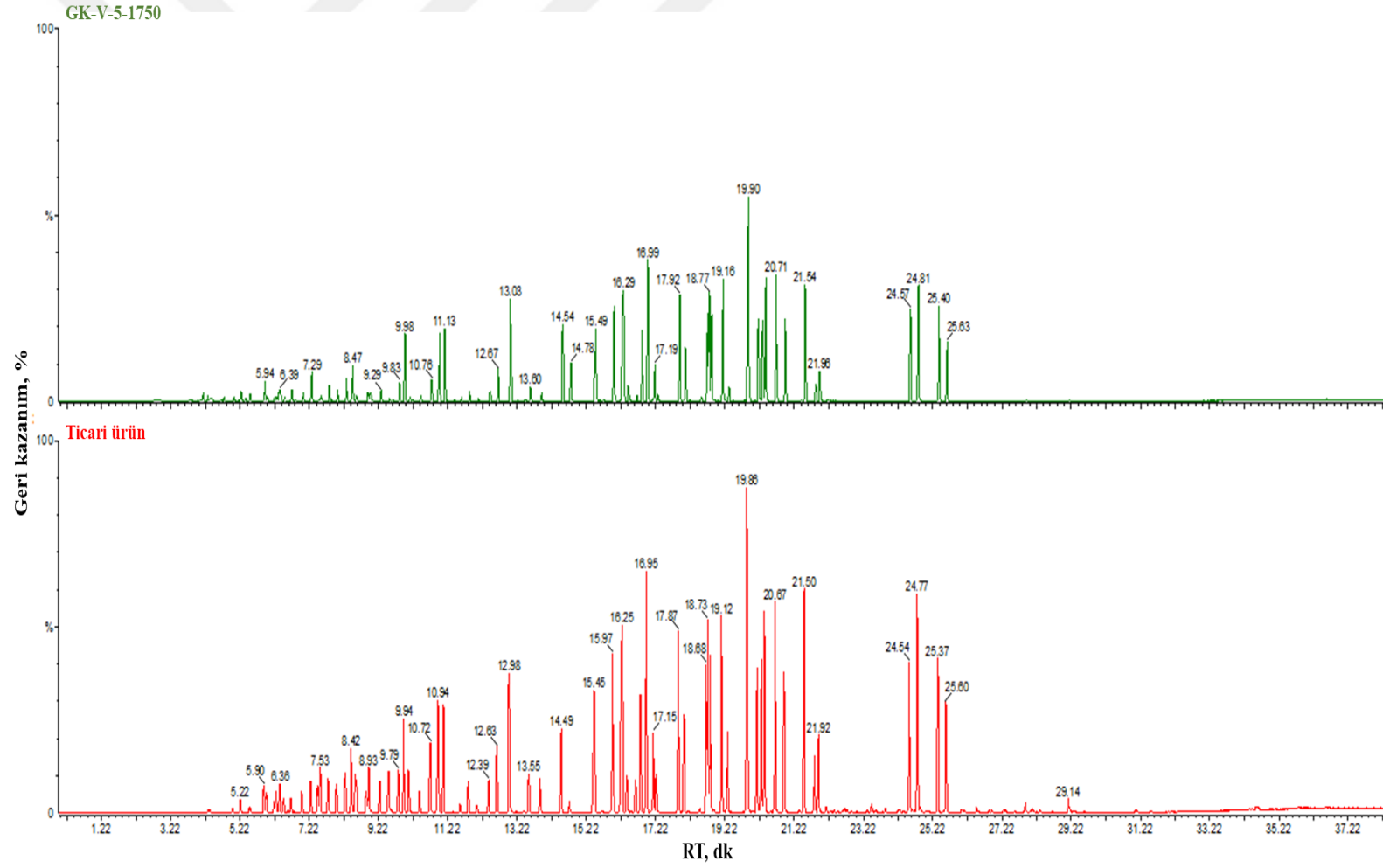
4.3.4. Termal Desorpsiyon-Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi Analizi

Geliştirilen grafitik karbonların BET yüzey alanı ve gözenek yapısı, RAMAN kimyasal yapı analizi ve SEM analizi sonuçları incelenmiştir. İncelenen bu veriler ile ticari malzemenin literatürde yer alan BET, SEM ve RAMAN analiz sonuçları karşılaştırılarak TD-GC-MS analizi yapılmak üzere GK-V-5-1250, GK-V-5-1500 ve GK-V-5-1750 numuneleri seçilmiştir. Seçilen GK-V-5-1250, GK-V-5-1500, GK-V-5-1750 ve ticari ürün (Tenax 60/80) ile hazırlanan ve şartlanan malzemelerin TD-GC-MS ile ölçülen baseline grafikleri Şekil 4.40'ta verilmiştir. Baseline grafiklerinden, kimyasalların enjeksiyonundan tespitine kadar geçen süre olan Retention Time'ları (RT) incelendiğinde, tüp şartlandırma ünitesinden bulaştığı düşünülen çok minik pikler haricinde bir kirlilik olmadığı yani malzemelerin düzgün bir şekilde şartlandığı ve temizlendiği anlaşılmaktadır.

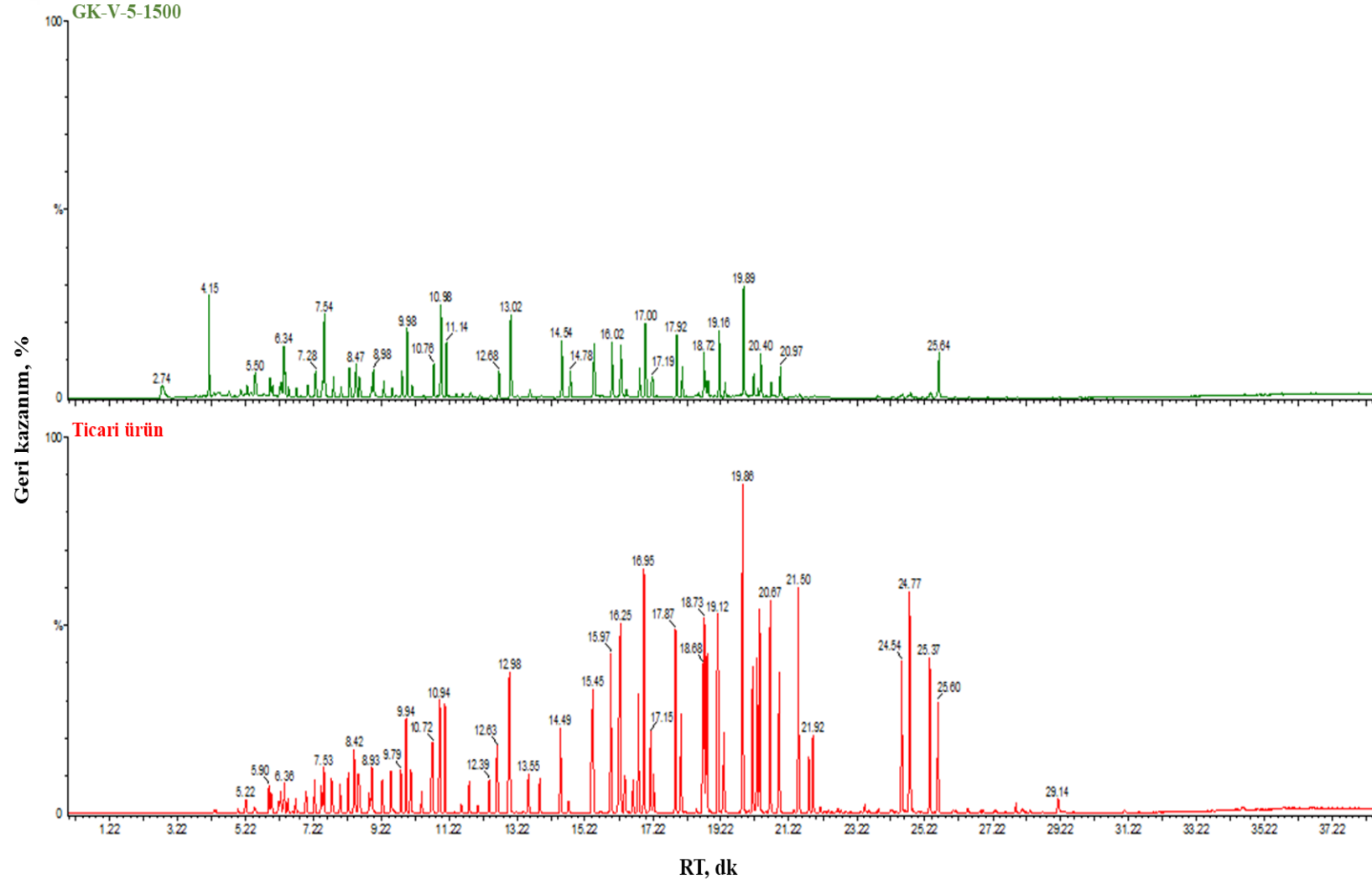


Şekil 4.40: TD-GC-MS ile analizi yapılacak malzemelerin baseline grafikleri.

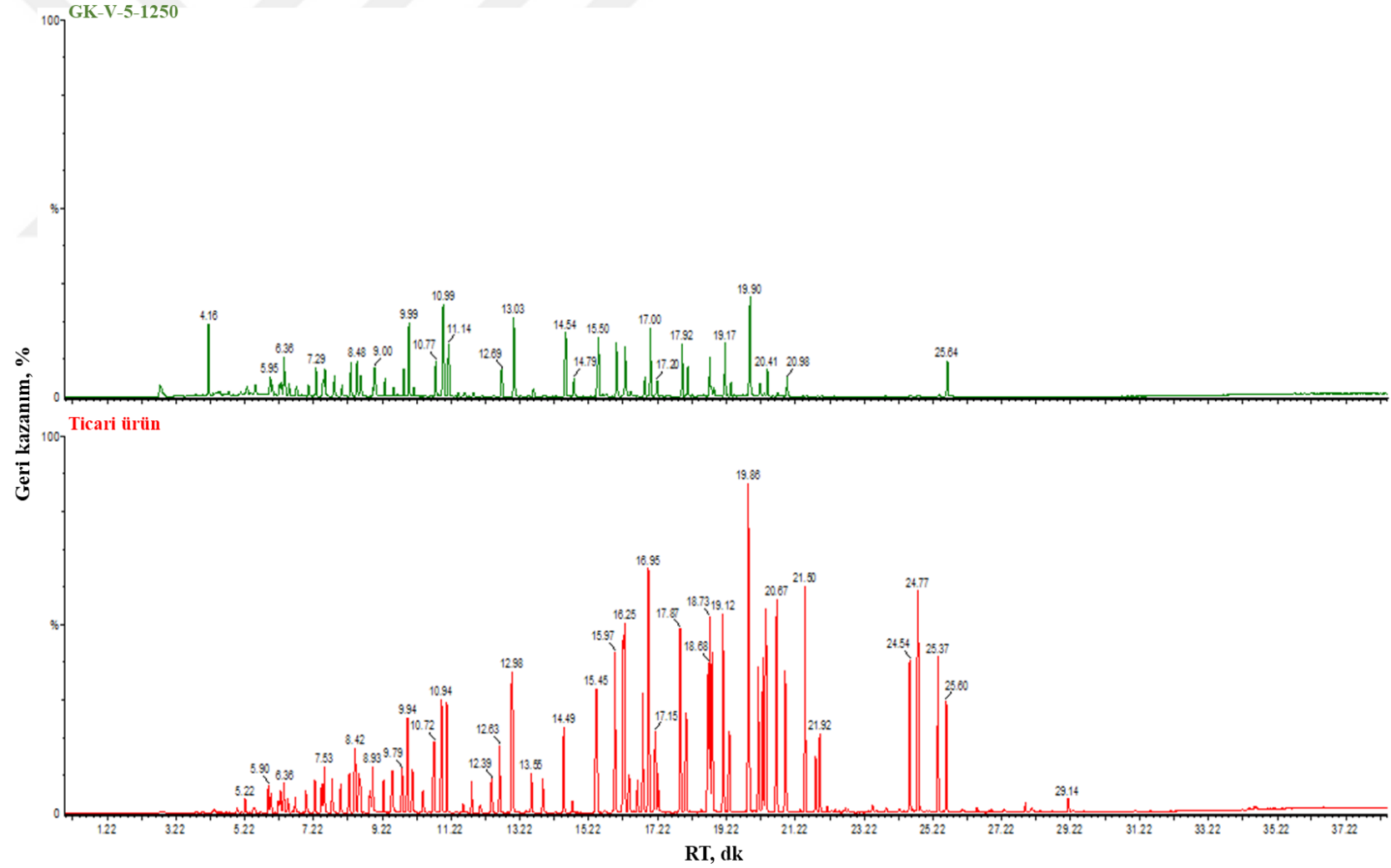
Şartlanmış GK numuneleri ve ticari ürüne 0,5 µg referans malzeme olan VOC/8260B MegaMix Calibration, P&T Metanol 2000 µg/mL'lik karışımı enjekte edildikten sonra TD-GC-MS ile elde edilen karşılaştırmalı spektrumları GK-V-5-1750-Ticari ürün, GK-V-5-1500-Ticari ürün, GK-V-5-1250-Ticari ürün için sırasıyla Şekil 4.41-43'te gösterilmiştir. Bu spektrumlara göre hesaplanan BTEX geri kazanım %'leri Tablo 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.41: Ticari ürün ve GK-V-5-1750'nin TD-GC-MS spektrumları.



Şekil 4.42: Ticari ürün ve GK-V-5-1500'ün TD-GC-MS spektrumları.



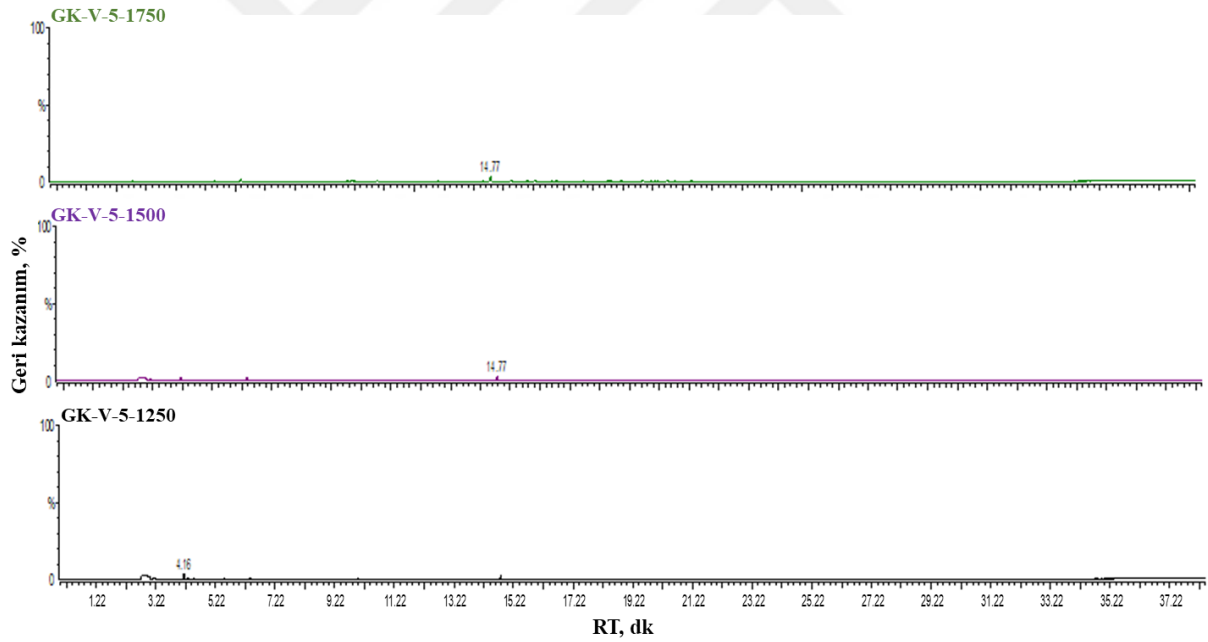
Şekil 4.43: Ticari ürün ve GK-V-5-1250'nin TD-GC-MS spektrumları.

Tablo 4.9: Ticari ürün ve GK'lerin TD-GC-MS spektrumlarına göre hesaplanan geri kazanım yüzdeleri.

Ticari Ürün + 0,5 µg spike referans malzeme						
#	Adı	RT	Alan	Yükseklik	Konsantrasyon (µg)	Geri Kazanın (%)
1	Benzen	9,942	8420310	219185088	0,547	109,4
2	Toluen	12,977	17836884	432788416	0,576	115,2
3	Etil benzen	15,973	17983634	461557696	0,606	121,2
4	mp-Ksilen	16,246	33839648	496221024	0,601	120,2
5	o-Ksilen	16,953	17733560	439892064	0,603	120,6
GK-V-5-1750 kodlu ürün + 0.5 µg spike referans malzeme						
#	Adı	RT	Alan	Yükseklik	Konsantrasyon (µg)	
1	Benzen	9,979	6308486	162867520	0,456	91,2
2	Toluen	13,024	14671686	358651232	0,474	94,8
3	Etil benzen	16,016	11487397	290317344	0,458	91,6
4	mp-Ksilen	16,29	22014990	313309216	0,495	99,0
5	o-Ksilen	16,997	11575465	292179648	0,469	93,8
GK-V-5-1500 kodlu ürün + 0.5 µg spike referans malzeme						
#	Adı	RT	Alan	Yükseklik	Konsantrasyon (µg)	
1	Benzen	9,976	6020327	158498224	0,394	78,8
2	Toluen	13,024	11700100	286907232	0,389	77,8
3	Etil benzen	16,02	6371418	161855152	0,239	47,8
4	mp-Ksilen	16,263	8595693	142362864	0,178	35,6
5	o-Ksilen	16,997	6303388	159308784	0,237	47,4
GK-V-5-1250 kodlu ürün + 0.5 µg spike referans malzeme						
#	Adı	RT	Alan	Yükseklik	Konsantrasyon (µg)	
1	Benzen	9,986	6537467	172180800	0,427	85,4
2	Toluen	13,031	11083654	270403936	0,370	74,0
3	Etil benzen	16,026	5929250	152685600	0,225	45,0
4	mp-Ksilen	16,27	7774334	133935304	0,164	32,8
5	o-Ksilen	17,004	6060925	152216592	0,229	45,8

Şekil 4.41'deki ticari ürünün spektrumuna göre hesaplanan Tablo 4.9'daki Benzen, Toluen, Etil benzen, mp-Ksilen ve o-ksilen'in TD ile 340 °C'de desorplanması sonucunda GC-MS analizi ile elde edilen konsantrasyon verileri incelendiğinde, bu miktarların sırasıyla 0,547,

0,576, 0,606, 0,601, 0,603 μg olduğu görülmektedir. GK-V-5-1750, GK-V-5-1500 ve GK-V-5-1250'nin Tablo 4.8'de verilen konsantrasyon değerleri yani desorplanan BTEX madde miktarları ve geri kazanım yüzdeleri incelendiğinde, GK-V-5-1750 ürünü için desorplanan BTEX miktarlarının ve bu miktarlara göre hesaplanan geri kazanım yüzdelerinin sırasıyla 0,456, 0,474, 0,458, 0,495, 0,469 μg ve %91,2, 94,8, 91,6, 99,0 olarak tespit edilmiştir. Buna göre referans BTEX malzemesini en fazla adsorplayan ve desorplayan malzemenin GK-V-5-1750 olduğu saptanmıştır. Tablo 4.8'deki GK-V-5-1500'ün desorpladığı BTEX miktarları ve geri kazanım yüzdeleri incelendiğinde, bu malzemenin benzen ve toluen için geri kazanım yüzdelerinin sırasıyla %78,8 ve %77,8 olduğu, etil benzen, mp-ksilen ve o-ksilen için geri kazanım yüzdelerinin sırasıyla %47,8, 35,6 ve 47,4 olduğu görülmüştür. GK-V-5-1250'nin ise benzen ve toluen desorplama kapasitesi %70'in üzerinde olduğu için iyi bir oran olarak kabul edilirken, etil benzen, mp-ksilen ve o-ksilen için geri kazanım yüzdeleri %70'in altında kaldığı için düşük kabul edilmiştir.



Şekil 4.44: TD-GC-MS analizleri tamamlanan GK'lerin baseline grafikleri.

Geliştirilen GK'lerin TD-GC-MS analizlerinin ardından yapılan temizleme/şartlandırma aşaması sonrasında elde edilen baseline spektrumları Şekil 4.44'te verilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde GK'lerin BTEX adsorplama ve TD-GC-MS ile yapılan desorplama analizlerinin ardından malzemelerin başlangıçtaki gibi olduğu yani adsorplanan BTEX'i tamamen desorpladığı ve tekrar kullanıma hazır olduğu tespit edilmiştir.

5. TARTIŞMA

Bu tez çalışmasının amacı, süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle polimer bazlı küresel aktif karbonun elde edilmesi (Tahtasakal ve diğ., 2010), üretilen aktif karbondan yola çıkılarak karbon moleküler elek ve grafitik karbon malzemelerinin geliştirilmesidir. Bu kapsamda, ilk olarak süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle karbon moleküler elek ve grafitik karbon malzeme geliştirilmesinde kullanmak üzere sırasıyla yüzey alanları 1984,0557 m²/g ve 952,7325 m²/g, ortalama gözenek çapları 34,688 ve 16,345 Å olan PBKAK-CMS ve PBKAK-GK aktif karbonları elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbonların yapısı ve morfolojisi BET, SEM ve RAMAN cihazları ile analiz edilmiştir.

PBKAK-CMS aktif karbonundan metan öncülü kullanılarak CVD yöntemiyle aktif karbonların gözeneklerinde pirolitik karbon biriktirilerek karbon moleküler elek malzeme geliştirilmiştir. Karbon moleküler elek üretimine ait süreç parametreleri literatür çalışmaları değerlendirilerek FCCD yöntemi ile optimize edilmiştir. Optimizasyon için belirlenmiş olan bağımsız değişkenler biriktirme sıcaklığı (800, 850 ve 900 °C), metan akış hızı (100, 200 ve 300 mL/dk) ve biriktirme süresi (15, 30 ve 45 dk) olmakla beraber karbon moleküler elek üretiminde kontrol edilmesi gereken önemli parametrelerdir (David ve diğ., 2004; Wahby ve diğ., 2012). Karbon moleküler eleklerin N₂ gazı adsorpsiyon kapasitesi ile belirlenen mikro gözenek hacimleri cevap değişkeni olarak seçilmiştir. Buna göre mikro gözenek hacmi en düşük olan yani gözeneklerinde en çok pirolitik karbon biriken numune CMS8, en yüksek mikro gözenek hacmine sahip numune ise CMS1 numunesi olmuştur (Moralı, 2017). Buna göre CMS8 ve CMS1'in yüzey alanları sırasıyla 599,8194 ve 1905, 2386 m²/g, mikro gözenek hacimleri sırasıyla 0,002 ve 0,295 cm³/g ve ortalama gözenek çapları sırasıyla 66,397 ve 34,721 Å olarak bulunmuştur. CO₂ gazı ile adsorplama kapasitesi en yüksek numune ise V_{mikro-CO₂} ile CMS4 olmuştur. CMS8 ve elde edildiği PBKAK-CMS aktif karbonunun BET, SEM ve RAMAN analizlerinin sonuçları incelendiğinde CMS8'in heterojen gözenek dağılımına sahip olduğu tespit edilmiştir (Wahby ve diğ., 2012; Wahby ve diğ., 2010; Rodríguez-Blanco ve diğ., 2010; Lillo-Ródenas ve diğ., 2010).

Diğer yandan PBKAK-GK aktif karbonunun yüksek sıcaklıkta ısıtılması yani grafitizasyonu sonucunda grafitik karbon üretimi yapılmıştır. Öncelikle grafitizasyon prosesinin basınç ortamını belirlemek amacıyla grafitizasyon sıcaklığı 1750 °C ve süresi 5 saat sabit tutularak atmosferik basınç ve vakum altında grafitizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışma ile elde

edilen GK-A-5-1750 (S_{BET} 450, 6528 m²/g, ve D_p 18,824 Å) ve GK-V-5-1750 (S_{BET} 35, 4918 m²/g ve D_p 24,453 Å) grafitik karbonlarının yüzey alanı ve gözenek yapısı verileri ticari malzemenin özellikleri (S_{BET} 24 m²/g) ile karşılaştırıldığında, ticari malzemeye benzer özelliklerde ürün elde etmek için vakum ortamında çalışılmaya karar verilmiştir. Belirlenen proses ortamı ile grafitizasyonda geçirilen sürenin etkisini belirlemek için vakum ortamında ve 1750 °C’de 5, 10 ve 20 saatlik grafitizasyon çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen GK’lerin S_{BET} ve D_p ’leri incelendiğinde değişimin çok düşük olduğu tespit edilmiş olup, grafitizasyon süresi olarak 5 saat seçilmiştir. Son olarak grafitizasyona sıcaklığın etkisini tespit etmek amacıyla 1000, 1250, 1500 ve 1750 °C’lerde vakumda ve 5 saatlik grafitizasyon süresinde GK üretimi çalışmaları yapılmıştır. Üretilen GK’lerin ve ticari ürünün N₂ gazı adsorpsiyon verilerine göre belirlenen S_{BET} ve D_p özellikleri karşılaştırıldığında vakum ortamında, 1750 °C’de, 5 saatlik grafitizasyon süresinde üretilen GK-V-5-1750’nin en fazla grafitize olan malzeme olduğu görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda elde edilen GK ürünlerinin RAMAN ve SEM analizleri karşılaştırıldığında grafitizasyonun sıcaklığın artması ile doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür (Gruber ve diğ., 1994; Ateş ve diğ., 2023). Ayrıca grafitizasyon oranı yüksek olan GK-V-5-1750 ve ticari ürünün BTEX ile adsorpsiyon ve desorpsiyon analizleri TD-GC-MS ile yapılarak karşılaştırıldığında benzer özelliklere sahip oldukları belirlenmiştir (Buckendahl ve diğ., 2015).

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma ile;

CVD yöntemiyle CMS üretiminde ve grafitizasyon yöntemiyle GK üretiminde kullanmak üzere, süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle PBKAK-CMS ve PBKAK-GK aktif karbonları sentezlenmiştir. Sentezlenen aktif karbonların yüzey alanları, gözenek yapısı ve morfolojisi BET, SEM ve RAMAN analizleriyle belirlenmiştir. Bu analizler, aktif karbonlardan PBKAK-CMS'nin mikro ve mezo gözeneklere aynı anda sahip olduğunu gösterirken, PBKAK-GK'nin sadece mikro gözeneklere sahip olduğunu göstermiştir ve tüm analizlerin sonucu bu bilgiyi destekler niteliktedir.

PBKAK-CMS aktif karbonundan, pirolitik kaynağı olarak metan öncülü kullanılarak CVD yöntemiyle karbon moleküler elekler üretilmiştir. CMS'lerin üretiminde birikme sıcaklığı, metan akış hızı ve birikme süresi bağımsız değişkenler olarak seçilmiş ve CMS'lerin dar mikro gözenek hacmi üzerindeki etkileri elde edilen CMS'lerin N₂ ve CO₂ adsorpsiyon izoterm verileri incelenerek cevap verileri ve ANOVA analizleri ile tespit edilmiştir. FCCD yöntemine göre birikme sıcaklığı, metan akış hızı ve birikme süresi için belirlenen optimum seviyeler sırasıyla 893,636 °C, 145 mL/dk ve 25 dk'dır. Ayrıca elde edilen CMS'lerin dar mikro gözenek hacmi ile mikro gözenek hacmi arasındaki farkın negatif çıkması CMS'lerin heterojen gözenek dağılımına sahip olduğunu göstermiştir.

CMS'lerin adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek amacıyla, yüzey alanı ve gözenek yapısı analiz cihazı ile 1 atm basınçta ve 298 K sıcaklığında CO₂ gazı kullanılarak adsorpsiyon testleri gerçekleştirilmiştir. Bu test sonucu elde edilen adsorpsiyon izoterm verileri kullanılarak ürünlerin adsorplama kapasiteleri belirlenmiştir. Buna göre 2,52 mmol CO₂/g CMS ile CMS4 en yüksek CO₂ adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

PBKAK-CMS ve CMS8'in SEM görüntüleri ve N₂ izoterm verileri karşılaştırıldığında CMS8'deki dar mikro gözenek hacmi ile mikro gözenek hacmi arasındaki farkın negatif olduğu, böylece ürünün yüzeyinde mikro ve mezo gözenek dağılımının olduğu ortaya konmuştur.

PBKAK-GK aktif karbonunun yüksek sıcaklıkta grafitizasyonu sonucu grafitik karbonlar üretilmiştir. Farklı grafitizasyon sıcaklıkları (1000, 1250, 1500 ve 1750 °C) ve grafitizasyon sürelerinde yapılan çalışmalar sonucunda, ticari ürüne benzer nitelikte en uygun grafitizasyon parametreleri sırasıyla vakum ortamı, 5 saat grafitizasyon süresi ve 1750 °C olarak tespit edilmiştir. Bu koşullarda elde edilen GK-V-5-1750 numunesi ile ticari ürünün BTEX testleri yapılarak TD-GC-MS analiz sonuçları karşılaştırıldığında, elde edilen grafitik karbon ile ticari ürünün geri kazanım yüzdelerinin yakın olmasından dolayı benzer özellikte olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca grafitizasyon sıcaklığının artması ile PBKAK-GK'den elde edilen GK'lerin yapısında bulunan kristalit kenarların daha küçük birimler oluşturmak için azalması sonucunda BET yüzey alanında meydana gelen düşüşten grafitizasyonun arttığı anlaşılmıştır. Ayrıca, grafitizasyon sıcaklığının artması ile elde edilen GK'lerde yapılan RAMAN analizleri sonucunda D bantlarının kısalıp daraldığı ve G bantlarının yükselip genişlediği, dolayısı ile grafitizasyonun arttığı tespit edilmiştir.

Bu çalışmalarda başlangıç malzemesi olarak PBKAK kullanılmıştır. Ayrıca literatürde farklı başlangıç malzemeleri ile 2000 °C ve üzerinde grafitizasyon çalışmaları yapılmasına rağmen, bizim çalışmamızda 1750 °C'de vakum atmosferinde grafitizasyon yöntemiyle GK üretimi çalışmaya özgünlük kazandırmakla beraber maliyet ve enerji tasarrufu sağlanmasına da sebep olmuştur.

Son olarak yapılan bu çalışmaların devamı olarak CMS'ler ve GK'ler için farklı gazların adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi ve çeşitli gaz karışımlarının ayrılması için seçicilik özelliklerinin artırılması önerilebilir. Ayrıca adsorbanların tekrar kullanılabilirlik ve rejenerasyonu sonrasında adsorpsiyon kapasitelerindeki değişimin belirlenmesi faydalı olacaktır.

KAYNAKLAR

Adinata, D., Wan Daud, W. M. A., Aroua, M. K., 2007, Production of carbon molecular sieves from palm shell based activated carbon by pore sizes modification with benzene for methane selective separation, *Fuel processing technology*, 88 (6), 599–605.

Alcañiz-Monge, J., Marco-Lozar, J. P., Lillo-Ródenas, M. A., 2011, CO₂ separation by carbon molecular sieve monoliths prepared from nitrated coal tar pitch, *Fuel processing technology*, 92 (5), pp. 915–919.

Alcañiz-Monge, J., Marco-Lozar, J. P., Lozano-Castelló, D., 2012, Monolithic carbon molecular sieves from activated bituminous coal impregnated with a slurry of coal tar Pitch, *Fuel processing technology*, 95, 67–72.

Allinger, N. L., Cava, M. P., Jongh, D. C., Johnson, C. R., Lebel, N. A., 1978, *Química orgânica*, Editora guanabara dois, 2., Rio de Janeiro, Brasil, 155-182.

Alyüz, B., Veli, S., 2006, İç ortam havasında bulunan uçucu organik bileşikler ve sağlık üzerine etkileri, *Trakya Üniversitesi fen bilimleri dergisi*, 7(2), 109-116.

Arami-Niya, A., Wan Mohd, A. W. D., Farouq, S. M., Faisal, A., Mohammad, S. S., 2012, Production of microporous palm shell based activated carbon for methane adsorption: Modeling and optimization using response surface methodology, *chemical engineering research and design*, 90 (6), 776–784.

Arash, A.-N., Wan Daud, W. M. A., Mjalli, F. S., Abnisa, F., Shafeeyan, M. S., 2012, Production of microporous palm shell based activated carbon for methane adsorption: Modeling and optimization using response surface methodology, *Chemical engineering research and design*, 90 (6), 776–784.

Aresta, M., Dibenedetto, A., Fragale, C., Giannocaro, P., Pastore, C., Zmmiello, D., Ferragina, C., 2008, Thermal desorption of polychlorobiphenyls from contaminated soils and their hydrodechlorination using Pd- and Rh-supported catalysts, *Chemosphere*, 70 (6), 1052-1058.

Arslan, Ö. and Özdalyan, B., 2020, Influence of fuel types and combustion environment on emission of vocs from combustion sources: A Review, *Milli Savunma Üniversitesi fen bilimleri dergisi*, 8 (1), 747-756.

Ashford, N.A. and Miller, C.S., 1998, Low-level chemical exposures: a challenge for science and policy, *Environmental science and technology*, 32 (21), 508A-509A.

Ateş, F., 2017, *Çeşitli yöntemlerle elde edilen mandalina kabuk ve yaprak ekstraktlarının incelenmesi*, Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Ateş, F., Tahtasakal, E., Şahin, S., 2023, Küresel yapıda grafitik karbon sentezi ve karakterizasyonu, *Journal of characterization*, 3 (1), 37-46.

Aydın, Ö. B., 2013, *İç ortam havasında uçucu organik bileşiklerin derişimlerinin belirlenmesi ve maruziyet risklerinin değerlendirilmesi*, Doktora, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Banisheykholeslami, F., Ghoreyshi, A. A., Mohammadi, M., Pirzadeh, K., 2015, Synthesis of a carbon molecular sieve from broom corn stalk via carbon deposition of methane for the selective separation of a CO₂/CH₄ mixture, *Clean - soil, air, water*, 43 (7), 1084–1092.

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

Bikshapathi, M., Sharma, A., Sharma, A., Verma, N., 2011, Preparation of carbon molecular sieves from carbon micro and nanofibers for sequestration of CO₂, *Chemical engineering research and design*, 89 (9), 1737–1746.

Box, G.E.P. and Wilson, K.B., 1951, On the experimental attainment of optimum conditions, *Journal of the royal statistical society. Series B (methodological)*, 13, 1-45.

Böhringer, B., Gonzalez, O. G., Eckle, I., Müller, M., Giebelhausen, J. M., Schrage, C., Fichtner, S., 2011, Polymer-based spherical activated carbons – from adsorptive properties to filter performance, *Chemie ingenieur technik*, 83 (1-2), 53-60.

Buckendahl, K. and Brown, J., 2015, Adsorbents and carbon technology for air sampling & thermal desorption, Sigma-Aldrich.

Buczynska, A. J., Krata, A., Stranger, M., Godoi, A. F. L., Kontozova, V. D., 2009, Atmospheric BTEX-concentrations in an area with intensive street traffic, *Atmospheric environment*, 43, 311–318.

Casa-Lillo, M. A de la, Moore, B. C., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., 2002, Molecular sieve properties obtained by cracking of methane on activated carbon fibers, *Carbon*, 40 (13), 2489–2494.

Zhao, C., Dong, Y., Feng, Y., Li, Y., Dong, Y., 2019, Thermal desorption for remediation of contaminated soil: A review, *Chemosphere*, 221, 841-855.

Cho, S., Dayoung, L., Young-Seak, L., 2015, Separation of biomass using carbon molecular sieves treated with hydrogen peroxide, *Journal of industrial and engineering chemistry*, 21, 278–282.

Cho, S., Hye-Ryeon, Y., Ki-Dong, K., Kwang, B. Y., Young-Seak, L., 2012, Surface characteristics and carbon dioxide capture characteristics of oxyfluorinated carbon molecular sieves, *Chemical engineering journal*, 211-212, 89–96.

Cho, S., Yu, H.-R., Kim, K.-D., Yi, K. B., Lee, Y.-S., 2012, Surface characteristics and carbon dioxide capture characteristics of oxyfluorinated carbon molecular sieves, *Chemical engineering journal*, 211-212, 89–96.

Creamer, A. E. and Gao, B., 2016, Carbon-Based Adsorbents for Postcombustion CO₂Capture: A Critical Review, *Environmental Science and Technology*, 50 (14), 7276–89.

Danish, Mohammed, Hashim, Rokiah, Mohamad M. N. I., Sulaiman, O., 2014, Optimized preparation for large surface area activated carbon from date (*Phoenix dactylifera* L.) stone biomass, *Biomass and bioenergy*, 61, 167–178.

Daud, W. M. A., Wan, Ahmad, M. A., Aroua, M. K., 2007, Carbon molecular sieves from palm shell: Effect of the benzene deposition times on gas separation properties, *Separation and purification technology*, 57 (2), 289–293.

David, E., Talaie, A., Stanciu, V., Nicolae, A. C., 2004, Synthesis of carbon molecular sieves by benzene pyrolysis over microporous carbon materials, *Journal of materials processing technology*, 157-158, 290–296.

De Sousa, F. W., de Araujo, A. M., Ribeiro, J. P., Bertoncini, B. V., do Nascimento, R. F., 2017, Advanced chromatographic analyzes applied to air pollution by volatile organic compounds (VOCs), *Advances in chromatographic analysis*, 5, 307-342.

Díez, N., Álvarez, P., Granda, M., Blanco, C., Santamaría, R., Menéndez, R., 2015, A novel approach for the production of chemically activated carbon fibers, *Chemical engineering journal*, 260, 463–468.

Dizbay-Onat, M., Uday, K. V., Claudiu, T. L., 2017, Preparation of industrial sisal fiber waste derived activated carbon by chemical activation and effects of carbonization parameters on surface characteristics, *Industrial crops and products*, 95, 583–590.

Egirani, D. E., Poyi, N. R., Shehata, N., 2020, Preparation and characterization of powdered and granular activated carbon from *Palmae* biomass for cadmium removal, *International journal of environmental science and technology*, 17, 2443-2454.

Elkaya, A., 2022, *Giresun ilinde pasif örnekleme ile farklı özelliklere sahip (odun, kömür, hindistan cevizi bazlı) aktif karbon kullanarak havadaki Btek-UOB miktarının belirlenmesi*, Doktora, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Eser, B. and Sepici Dinçel, A., A., 2018, Kromatografiye giriş, yüksek performanslı sıvı kromatografi kullanımında basit ipuçları, *Journal of health services and education*, 2 (2), 51-57.

Ferrera-Lorenzo, N., Fuente, E., Suárez-Ruiz, I., Ruiz, B., 2014, KOH activated carbon from conventional and microwave heating system of a macroalgae waste from the Agar–Agar industry, *Fuel processing technology*, 121, 25–31.

Fichtner, S., 2009, Fachinformationen-kugelformige adsorbentien für vielfältigste anwendungen optimiert, *Filtrieren und separieren*.

Gao, Y., Yue, Q.-Y., Sun, Y.-Y., Xiao, J.-N., Gao, B.-Y., Zhao, P., Yu, H., 2015, Optimization of high surface area activated carbon production from *Enteromorpha prolifera* with low-dose activating agent, *Fuel processing technology*, 132, 180–187.

Giasafaki, D., Charalambopoulou, G., Tampaxis, C., Stubos, A., Steriotis, T., 2014, Hydrogen sorption properties of Pd-doped carbon molecular sieves, *International journal of hydrogen energy*, 39 (18), 9830–9836.

Giesy, T. J. and LeVan, M. D., 2013, Carbon molecular sieve membranes for air separation, *Industrial and engineering chemistry research*, 52 (24), 7999-8006.

Gitipour, S., Farvash, E. S., Keramati, N., Yaghoobzadeh, P., Rezaee, M., 2015, Remediation of petroleum contaminated soils in urban area using thermal desorption, *Journal of environmental studies*, 41 (3), 643-652.

Gregg, S.J., Sing, K.S.W., 1982, Adsorption, Surface area and porosity, *Academic press*, 303.

Gross, J. H., 2010, Mass spectrometry: A textbook, Springer.

Gruber, T., Zerda, T. W., Gerspacher, M., 1994, Raman studies of heat-treated carbon blacks, *Carbon*, 32, 1377-1382.

Hoque, R.R., Khillare, P.S., Agarwal, T., Shridhar, V., Balachandran, S., 2008, Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi, India, *Science of the total environment*, 392 (1), 30-40.

Horikawa, T., Hayashi, J., Muroyama, K., 2002, Preparation of molecular sieving carbon from waste resin by chemical vapor deposition, *Carbon*, 40 (5), 709–714.

Hu, Z. and Srinivasan, M. P., 2001, Mesoporous high-surface-area activated carbon, *Microporous and mesoporous materials*, 43 (3), 267–75.

IARC, 1982, www.cdc.gov.tr, [11.04.2024].

İlalan Yıldırım, İ., 2022, *Metal oksitlerin sentezi ve akrilik asit adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin incelenmesi*, Doktora, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü.

Kacan, E., 2016, Optimum BET surface areas for activated carbon produced from textile sewage sludges and its application as dye removal, *Journal of environmental management*, 166, 116–123.

Kaneko, K., Ishii, C., Ruike, M., Kuwabara, H., 1992, Origin of superhigh surface area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons, *Carbon*, 30 (7), 1075F-1088.

Kaur, G., Sharma, S., 2018, Gas chromatography-A brief review, *International journal of information and computing science*, 5(7).

Koç, B. and Ertekin, F.K., 2010, Yanıt yüzey yöntemi ve gıda işleme uygulamaları, *Gıda*, 35, 63-70.

Krkljus, I., Steriotis, T., Charalambopoulou, G., Gotzias, A., Hirscher, M., 2013, H₂/D₂ adsorption and desorption studies on carbon molecular sieves with different pore structures, *Carbon*, 57, 239–247.

Kundu, A., Gupta, B. S., Hashim, M. A., Redzwan, G., 2015, Taguchi optimization approach for production of activated carbon from phosphoric acid impregnated palm kernel shell by microwave heating, *Journal of cleaner production. Decision-support models and tools for helping to make real progress to more sustainable societies*, 105, 420–427.

Küçükaçıl, G., 2016, *Kütahya bölgesinde uçucu organik bileşiklerin alansal dağılımlarının ve kaynaklarının pasif örnekleme metodu ile belirlenmesi*, Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Lee, S.C., Lam, S., Fai, H.K., 2001, Characterization of UOBs, ozone, and PM10 emissions from office equipment in an environmental chamber, *Building and environment*, 36, 837-842.

Leovic, K.W., Whitaker, D.A., Norheim, C., Sheldon, L.S., 1998, Evaluation of test method for measuring indoor air emission from dry-process photocopiers, *Journal of air waste management association*, 48, 915-923.

Li, J.-R., Ma, Y., Colin McCarthy, M., Sculley, J., Yu, J., Jeong, H.-K., Balbuena, P. B., Zhou, H.-C., 2011, Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, *Coordination Chemistry Reviews*, 255 (15-16), 1791–1823.

Lillo-Ródenas, M. A., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., 2010, Benzene and toluene adsorption at low concentration on activated carbon fibres, *Adsorption*, 17 (3), 473–481.

Liu, H., Ma, S., Zhang, X., Yu, Y., 2019, Application of thermal desorption methods for airborne polycyclic aromatic hydrocarbon measurement: A critical review, *Environmental pollution*, 254A, 113018.

Liu, J., Han, C., McAdon, M., Goss, J., Andrews, K., 2015, High throughput development of one carbon molecular sieve for many gas separations, *Microporous and mesoporous materials*, 206, 207–216.

Liu, J., Han, C., McAdon, M., Goss, J., Andrews, K., 2015, High throughput development of one carbon molecular sieve for many gas separations, *Microporous and mesoporous materials*, 206, 207–216.

Liu, J., Han, S. 2015, 2015, A scalable and high-yield synthesis of graphene oxide via electrochemical exfoliation of pencil core, *Journal of materials chemistry A*, 3 (3), 1193–1200.

Liu, J., Li, Ye, Li, K., 2013, Optimization of preparation of microporous activated carbon with high surface area from *Spartina alterniflora* and its p-nitroaniline adsorption characteristics, *Journal of environmental chemical engineering*, 1 (3), 389–397.

Liu, S.-L., Ya-Nan, W., Kun-Tsung, L., 2014, Preparation and pore characterization of activated carbon from Ma bamboo (*Dendrocalamus latiflorus*) by H₃PO₄ chemical activation, *Journal of porous materials*, 21 (4), 459–466.

Liu, Z., Sun, Y., Xu, X., Meng, X., Qu, J., Wang, Z., Liu, C., Qu, B., 2020, Preparation, characterization and application of activated carbon from corn cob by KOH activation for removal of Hg(II) from aqueous solution, *Bioresource technology*, 306, 219–225.

Lozano-Castello, D., Alcaniz-Monge, J., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., Zhu, W., Kapteijn, F., Moulijn, J. A., 2005, Adsorption properties of carbon molecular sieves prepared from an activated carbon by pitch pyrolysis, *Carbon*, 43 (8), 1643–1651.

Lu, W. and Chung, D. D. L., 1997, Mesoporous activated carbon filaments, *Carbon*, 35 (3), 427–430.

Ludwinowicz, J., and Mietek, J., 2015, Potassium salt-assisted synthesis of highly microporous carbon spheres for CO₂ adsorption, *Carbon*, 82, 297–303.

Ma, X. and Ouyang, F., Adsorption properties of biomass-based activated carbon prepared with spent coffee grounds and pomelo skin by phosphoric acid activation, *Applied surface science*, 268, 566–570.

Macías-García, A., Gómez Corzo, M., Alfaro Domínguez, M., Franco, M. A., Martínez Naharro, J., 2017, Study of the adsorption and electroadsorption process of Cu (II) ions within thermally and chemically modified activated carbon, *Journal of hazardous materials*, 328, 46–55.

Martins, E. M., Arbilla, G., Bauerfeldt, G. F., Paula, M., 2007, Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area, *Chemosphere*, 67, 2096–2103.

McCauley, M., 2005, Concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in ambient air Christchurch, 2004/2005, Report No. R05/21.

Meneses-Ruiz, E., Laredo, G. C., Jesús Castillo, Marroquin, J. O., 2014, Comparison of different molecular sieves for the liquid phase separation of linear and branched alkanes, *Fuel processing technology*, 124, 258–266.

Mohamed, A. R., Mohammadi, M., Darzi, G. N., 2010, Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review, *Renewable and sustainable energy reviews*, 14 (6), 1591–1599.

Moralı, U., 2017, *Ayçiçeği küspesinden karbon moleküler elek eldesi ve gaz adsorpsiyon potansiyelinin belirlenmesi*, Doktora, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Myers, H. R., Montgomery, D. C., Anderson-Cook, C. M., 2008, *Response surface methodology*, John Wiley and Sons, Canada.

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), 2003, *Hydrocarbons and aromatic method 1501*, Method for determination of Hydrocarbons and Aromatics in ambient using CSC anasorb adsorption and gas chromatography/FID, Manual of Analytical Methods (NMAM), 94-113.

Nayak, A., Brij, B., Vartika, G., Sharma, P., 2017, Chemically activated carbon from lignocellulosic wastes for heavy metal wastewater remediation: Effect of activation conditions, *Journal of colloid and interface science*, 493, 228–240.

Neé Som, D. M., Dutta, C., Mukherjee, A. K., Sen, S., 2008, Source apportionment of VOCs at the petrol pumps in Kolkata, India; exposure of workers and assessment of associated health risk, *Transportation research*, 13, 524–530.

NOAA Global Monitoring Laboratory/Earth System Research Laboratories, *The NOAA annual greenhouse gas index – An Introduction*, <https://web.archive.org/web/20201127013113/https://www.esrl.noaa.gov/gmd/aggi/>, [10.04.2024].

Noked, M., Avraham, E., Bohadana, Y., Soffer, A., Aurbach, D., 2009, Development of anion stereoselective, activated carbon molecular sieve electrodes prepared by chemical vapor deposition, *The journal of physical chemistry C*, 113 (17), 7316–7321.

O. Berlin, 1984, Carbonization and graphitization, *Carbon*, 22 (6), 521-541.

Onyancha, D., Mavura, W., Ngila, J.C., Ongoma, P., Chacha, J., 2008, Studies of chromium removal from tannery wastewaters by algae biosorbents, *Spirogyra condensata* and *Rhizoclonium hieroglyphicum*. , *Journal of hazardous materials*, 158, 605–614.

Orfanoudaki, T., Skodras, G., Dolios, I., Sakellaropoulos, G. P., 2003, Production of carbon molecular sieves by plasma treated activated carbon fibers, *Fuel*, 82 (15-17), 2045-2049, 2003.

Pekey, B. and Yılmaz, H., 2011, The use of passive sampling to monitor spatial trends of volatile organic compounds (VOCs) at an industrial city of Turkey, *Microchemical journal*, 97 (2), 213-219.

Pérez-Rial, D., López-Mahía, P., Tauler, R., 2010, Investigation of the source composition and temporal distribution of volatile organic compounds (VOCs) in a suburban area of the northwest of Spain using chemometric methods, *Atmospheric environment*, 44, 5122-5132.

Pezoti, O., Cazetta, A. L., Karen, C. B., Lucas, S. S., Alessandro, C. M., Taís, L. S., Oscar, O. S. J., Jesuí, V. V., Vitor, C. A., 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, *Chemical engineering journal*, 288, 778–788.

Qasim, A., Nisar, S., Shah, A., Khalid, M. S., Sheikh, M. A., 2015, Optimization of process parameters for machining of AISI-1045 steel using Taguchi design and ANOVA, *Simulation modelling practice and theory*, 59, 36–51.

Qin, C., Chen, Y., Gao, J., 2014, Manufacture and characterization of activated carbon from marigold straw (*Tagetes erecta* L.) by H₃PO₄ chemical activation, *Materials letters*, 135, 123–126.

Reddy, M., Amar K. Mohanty, M., Misra, M., 2012, Optimization of tensile properties thermoplastic blends from soy and biodegradable polyesters: Taguchi design of experiments approach, *Journal of materials science*, 47 (6), 2591–2599.

Rodríguez-Blanco, G., Giraldo, L., Moreno-Piraján, J. C., 2010, Carbon molecular sieves from carbon cloth: Influence of the chemical impregnant on gas separation properties, *Applied surface science*, 256 (17), 5221–5225.

Rodríguez-Blanco, G., Giraldo, L., Moreno-Piraján, J. C., 2010, Carbon molecular sieves from carbon cloth: Influence of the chemical impregnant on gas separation properties, *Applied surface science*, 256 (17), 5221–5225.

Romero-Anaya, A. J., Ouzzine, M., Lillo-Ródenas, M. A., Linares-Solano, A., 2014, Spherical carbons: Synthesis, characterization and activation processes, *Carbon*, 68, 296–307.

Rufford, T. E., Denisa, H.-J., Kiran, K., Zhonghua, Z., Gao, Q. L., 2010, Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse, *Journal of power sources*, 195, 912–918.

Saucier, C., Adebayo, M. A., Lima, E. C., Cataluña, R., Thue, P. S., Prola, L. D. T., Puchana-Rosero, M. J., Machado, Fernando M., Pavan, F. A., Dotto, G. L., 2015, Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents, *Journal of hazardous materials*, 289, 18–27.

Selvaraju, G. and Abu Bakar, N. K., 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, *Journal of cleaner production*, 141, 989–999.

Sevilla, M. and Fuertes, A. B., 2012, CO₂ adsorption by activated templated carbons, *Journal of colloid and interface science*, 366 (1), 147–54.

Shafeeyan, M. S., Wan Daud, W. M. A., Houshmand, A., Arami-Niya, A., 2011, Ammonia modification of activated carbon to enhance carbon dioxide adsorption: Effect of pre-oxidation, *Applied surface science*, 257 (9), 3936–3942.

Singh, G., In, Y. K., Kripal, S. L., Prashant, S., Ravi, N., Ajayan, V., 2017, Single step synthesis of activated bio-carbons with a high surface area and their excellent CO₂ adsorption capacity, *Carbon*, 116, 448–455.

Sisu, C., Iordanescu, R., Stanciu, V., Stefanescu, I., Vlaicu, A. M., Grecu, V. V., 2016, Raman spectroscopy studies of some carbon molecular sieves, *Journal of nanomaterials and biostructures*, 11 (2), 435–442.

Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R., 2017, Principles of instrumental analysis, Cengage Learning.

Song, J., Shen, W., Wang, J., Fan, W., 2014, Superior carbon-based CO₂ adsorbents prepared from poplar anthers, *Carbon*, 69, 255–263.

Srivastava, A., Joseph, A.E., Devotta, S., 2006, Volatile organic compounds in ambient air of Mumbai-India, *Atmospheric environment*, 40(5), 892–903.

Stuart, B.H., 2007, Analytical techniques in materials conservation, 1st edition, John Wiley&Son Ltd., England.

Sych, N. V., Trofymenko, S. I., Poddubnaya, O. I., Tsyba, M. M., Sapsay, V. I., Klymchuk D. O., Puziy, A. M., 2012, Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob, *Applied surface science*, 261, 75–82.

Şencan, A., Karaboyacı, M., Kılıç, M., 2015, Determination of lead (II) sorption capacity of hazelnut shell and activated carbon obtained from hazelnut shell activated with ZnCl₂, *Environmental science and pollution research*, 22 (5), 3238–3248.

Tahtasakal, E., Güneş, M., Yenisoy Karakaş, S., Aygün, A., Arpaç, E., Özbek, S., Keleş, E., Ballı, F., Emre, E., 2010, Mekanik dayanımı yüksek sentetik küresel aktif karbon, TR 2002 01741 B, Türk Patent Enstitüsü.

Tchoua Ngamou, P. H., Ivanova, M. E., Guillon, O., Meulenberg, W. A., 2019, High-performance carbon molecular sieve membranes for hydrogen purification and pervaporation dehydration of organic solvents, *Royal society and chemistry*, 52 (25), 8540-8552.

Tecer, L.H., Tagıl, S., Fıçıcı, M., 2017, Ergene Havzası'nda uçucu organik kirleticilerin mevsimsel ve mekansal değişkenliğinin modellenmesi, VII. Ulusal hava kirliliği ve kontrolü sempozyumu, Antalya.

Tongur, Y. S., 2010, *Konya ve çevresi linyitlerinin aktifleştirilmesi ve organik bileşiklerin adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin araştırılması*, Doktora, Fen Bilimleri Enstitüsü.

United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1988a, *Compendium Method TO-1*, Method for the determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using TENAX adsorption and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), Center for environmental research information, Cincinnati, OH 45268.

United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1988b, *Compendium Method TO-2*, Method for the determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air by carbon molecular sieve and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), Center for environmental research information, Cincinnati, OH 45268.

Üzmez, Ö. Ö., 2013, *Atmosferik uçucu organik bileşiklerin ölçümü için pasif örnekleyci geliştirilmesi ve kullanımı*, Doktora, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Villar-Rodil, S., Navarrete, R., Denoyel, R., Albinia, A., Paredes, J. I., Martínez-Alonso, A., Tascón, J. M. D., 2005, Carbon molecular sieve cloths prepared by chemical vapour deposition of methane for separation of gas mixtures, *Microporous and mesoporous materials*, 77 (2-3), 109–118.

Wahby, A., Ramos-Fernandez, J. M., Martinez-Escandell, M., Sepulveda-Escribano, A., Silvestre-Albero, J., Rodriguez-Reinoso, F., 2010, High-surface-area carbon molecular sieves for selective CO₂ adsorption, *Journal of chemistry and sustainability*, 3 (8), 974–81.

Wahby, A., Silvestre-Albero, J., Sepúlveda-Escribano, A., Rodríguez-Reinoso, F., 2012, CO₂ adsorption on carbon molecular sieves, *Microporous and mesoporous materials*, 164, 280–287.

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

Wei, H., Deng, S., Hu, B., Chen, Z., Wang, B., Huang, J., Yu, G., 2012, Granular bamboo-derived activated carbon for high CO₂ adsorption: the dominant role of narrow micropores, *Journal of chemistry and sustainability*, 5 (12), 2354–60.

Wei, W., Hu, H., You, L., Chen, G., 2022, Preparation of carbon molecular sieve membrane from phenol–formaldehyde Novolac resin, *Carbon*, 40 (3), 465–467.

Wickramaratne, N. P. ve Jaroniec, M., 2013, Activated carbon spheres for CO₂ adsorption, *Applied materials and interfaces*, 5(5), 1849–1855.

www.epa.gov.tr, [11.04.2024].

Xu, J., Chen, L., Qu, H., Jiao, Y., Xie, J., Xing, G., 2014, Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H₃PO₄, *Applied surface science*, 320, 674–680.

Yang, H. N., 2013, Highly ordered porous carbon films as low-cost, high-performance, and renewable sorbents for CO₂ capture, *Energy and environmental science*, 6 (6), 1930-1936.

Yu, H.-R., Cho, S., Bai, B. C., Yi, K. B., Lee, Y.-S., 2012, Effects of fluorination on carbon molecular sieves for CH₄/CO₂ gas separation behavior, *International journal of greenhouse gas control*, 10, 278–284

Zabiegaj, D., Buscaglia, M. T., Giuranno, D., Liggieri, L., Ravera, F., 2017, Activated carbon monoliths from particle stabilized foams, *Microporous and mesoporous materials*, 239, 45–53.

Zhang, T., Walawender, W. P., Fan, L. T., 2005, Preparation of carbon molecular sieves by carbon deposition from methane, *Bioresource technology*, 96 (17), 1929–35.

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

Fadime ATEŞ Doktora Tezi

ORİJİNALLIK RAPORU

% **14**

BENZERLİK ENDEKSİ

% **12**

İNTERNET KAYNAKLARI

% **4**

YAYINLAR

% **8**

ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	www.openaccess.ogu.edu.tr:8080 İnternet Kaynağı	% 4
2	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	% 3
3	Submitted to Eskisehir Osmangazi University Öğrenci Ödevi	% 2
4	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Öğrenci Ödevi	% 2
5	Caliskan, Elif Gokturk, Sinem. "Sulu ocozeltillerden Sulfametoksazolun Uzaklastirilmesi.", Marmara Universitesi (Turkey), 2021 Yayın	<% 1
6	avesis.istanbulc.edu.tr İnternet Kaynağı	<% 1
7	Jorge Ramirez, Tatyana Klimova, Yadira Huerta, Jose Aracil. "Control of porosity and surface area in TiO2—Al2O3 mixed oxides	<% 1

KURUM İZNİ YAZILARI

Uyarı: Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

☐ Kurum izni gerekmektedir.

☒ Kurum izni gerekmemektedir.

Fadime ATEŞ
(İmza)

