

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KSEROJEL/ TABAKALI ÇİFT HİDROKSİT
KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE CO₂ YAKALAMA
PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Dicle EREN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Müge SARI YILMAZ

Haziran, 2023

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KSEROJEL/ TABAKALI ÇİFT HİDROKSİT
KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE CO₂ YAKALAMA
PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

Dicle EREN tarafından hazırlanan tez çalışması 22.06.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Müge SARI YILMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Müge Sarı YILMAZ, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM, Üye
İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa

Prof. Dr. Emek DERUN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışmanım Doç. Dr. Müge SARI YILMAZ sorumluluğunda tarafımda hazırlanan “Kserojel/ Tabakalı Çift Hidroksit Kompozitlerin Üretimi ve CO₂ Yakalama Performanslarının İncelenmesi” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Dicle EREN

İmza



Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FYL-2022-4884 numaralı projesi ile desteklenmiştir.



Anneme
ve
İlknur'a

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın başından sonuna kadar yol göstericim olan, olumlu tavırlarıyla ve nazik tutumuyla beni cesaretlendiren, beraber çalışmış olmaktan ve her zaman öğrencisi olmaktan gurur duyacağım saygıdeğer danışman hocam sayın Doç.Dr. Müge SARI YILMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak her daim yanımda olan canım annem Dilek ALTIOKKA EREN'e ve tez sürecinde benden hiç desteğini esirgemeyen daimi dostum İlknur DEMİRHAN'a sonsuz teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Dicle EREN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
TABLO LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xiv
ABSTRACT.....	xvi
1 GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	3
2 GENEL TEORİK BİLGİLER.....	4
2.1 Küresel Isınma	4
2.2 CO ₂ Yakalama Teknolojileri.....	5
2.3 CO ₂ Ayırma Metotları.....	7
2.4 Zeolitler.....	17
2.5 Metal Organik Kafesler (MOF)	18
2.6 Amin İşlevli Malzemeler	19
2.7 Katmanlı Çift Hidroksit (LDH).....	21
2.8 Polimerik Jeller	26
3 ADSORPSİYON MODELLERİ.....	31
3.1 İzosterik Adsorpsiyon Isısı.....	32
3.2 Adsorpsiyon Kinetiği	32
3.3 Adsorpsiyon Termodinamiği	36
4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	38
4.1 Kimyasal Malzemeler	38
4.2 Kullanılan Ekipmanlar	40
4.3 Enstrümantal Analiz Cihazları	40
4.4 Deneysel Yöntem.....	41
4.5 CO ₂ Tutma Analizleri	47
5 SONUÇ.....	48
5.1 Kserojelin Analiz Sonuçları	48
5.2 M-AL Analiz Sonuçları	49
5.3 N-AL Analiz Sonuçları	51

5.4 C-AL Analiz Sonuçları	53
5.5 X@M-AL Kompozitinin Karakterizasyonu	55
5.6 X@N-AL Kompozitinin Karakterizasyonu	57
5.7 X@C-AL Kompozitinin Karakterizasyonu	59
5.8 CO ₂ Tutma Analizleri	61
5.9 Kinetik Analiz	66
KAYNAKÇA.....	76
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR.....	93



SİMGE LİSTESİ

q	Adsorban kütlesi başına adsorbe edilen madde miktarı
P	Denge basıncı
$q_{m,L}$	Langmuir izoterm parametresi
B_L	Langmuir izoterm parametresi
K_d	Dağılım Katsayısı
n	Düzeltilme Faktörü
P	Basınç
T	Sıcaklık
R	Gaz sabiti
q_{st}	Adsorpsiyonun izosterik ısı
q_e	Dengede adsorbe edilen miktar
q_t	Zamanda adsorbe edilen miktar
k_1	Denge orantı sabiti
α	Başlangıç adsorpsiyon hızı
β	Elovich sabiti
k_p	Parçacık içi difüzyon hızı sabiti
x_i	Sınır tabakası kalınlığı
k_a	A_v 'ın hız sabiti
n_a	A_v 'ın kinetik düzeni
$q_{e(exp)}$	Deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesi
$q_{e(model)}$	Modelden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi
F	t (q_t) zamanında adsorbe edilen çözünen maddenin sonsuz zamanda (q_∞) adsorbe edilen çözünen maddeye oranı
B_t	F 'nin matematiksel bir fonksiyonu
ΔG	Gibbs serbest enerji değişimi parametresi
ΔH	Entalpi değişimi parametresi
ΔS	Entropi değişimi parametresi
K_c	Denge sabiti
C_{Ae}	Dengedeki katı faz konsantrasyonu
C_e	Adsorban kütlesi başına adsorbe edilen madde miktarı

KISALTMA LİSTESİ

CO ₂	Karbondiyoksit
X@M-AL	Kserojel MgAl LDH
X@C-AL	Kserojel CoAl LDH
X@N-AL	Kserojel NiAl LDH
M-AL	MgAl LDH
C-AL	CoAl LDH
N-AL	NiAl LDH
LDH	Katmanlı Çift Hidroksitler
XRD	X-Işınlari Difraktometresi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
PFO	Sözde Birinci Dereceden Model
PSO	Sözde İkinci Dereceden Model
Av	Avrami Modeli
IEA	Uluslararası Enerji Ajansı
MOF	Metal Organik Kafesler
PEI	Polietilenimin
GWP	Küresel Isınma Potansiyeli
N ₂	Nitrojen
CH ₄	Metan
CFC	Kloroflorokarbonlar
O ₃	Ozon
CCS	Yakalama ve Depolama
MDEA	Metil dietanolamin
DEA	Dietanolamin
DIPA	Diizopropanolamin
DGA	Diglikolamin
PZ	Piperazin
DOT	2,5-dioksidotereftlat
AP	Aminopropil
DT	Dietilentriamin
Mg(OH) ₂	Bruşit

LDO	Amorf Katmanlı Çift Okside
IPN	Interpenetrating Polimer Network
DTA/TG	Diferansiyel Termal Analiz/Termogravimetri Cihazı



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Küresel ısınmasının ve fosil yakıtları tüketiminden iklim değişikliğinin evrimi	5
Şekil 2.2. Enerji sektöründe uygulanan oksî-gaz yanması, ön yakma ve yanma ...	7
Şekil 2.3. Membranların filtre görevi göstermesinin gösterimi	9
Şekil 2.7. DOT bağlayıcının $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ile reaksiyonundan Mg-MOF-74'ün tek kristal yapısının oluşumunun gösterimi	19
Şekil 2.8. LDH'nin şematik gösterimi	43
Şekil 2.9. LDH'lerin birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanması için deney düzeneği	46
Şekil 2.10. Jelleşme mekanizmasının sınıflandırılması ve ilgili örnekler	46
Şekil 2.11. Sol-jel yöntemiyle kserojel ve aerogelin hazırlanmasının şematik gösterimi	49
Şekil 4.1. Elde edilen kserojel	61
Şekil 4.2. Otoklava eklenen çözelti	64
Şekil 4.3. Elde edilen X@N-AL kompoziti	66
Şekil 4.4. Hazırlanan kserojel CAL kompoziti	69
Şekil 5.1. Kserojin XRD analizi grafiği	69
Şekil 5.2. Kserojin FTIR spektrumu	70
Şekil 5.3. M-AL'ın XRD analiz sonucu	70
Şekil 5.4. M-AL'ın FTIR analizi	71
Şekil 5.5. N-AL'ın XRD analizi	72
Şekil 5.6. N-AL'ın FTIR analizi	73
Şekil 5.7. C-AL'ın XRD analizi	74
Şekil 5.8. C-AL'ın FTIR analizi	75
Şekil 5.9. X@M-AL için XRD desenleri	77
Şekil 5.10. X@M-AL'ın FTIR spektrumu	78
Şekil 5.11. X@N-AL'ın XRD analizi	79

Şekil 5.12. X@N-AL'ın FTIR analizi	80
Şekil 5.13. X@C-AL'ın XRD analizi.....	81
Şekil 5.14. X@C-AL'ın FTIR spektrumu	82
Şekil 5.15. X@N-AL'in farklı sıcaklıklardaki CO ₂ yakalama kapasiteleri (Mavi renk:30°C, kırmızı renk: 75°C ve yeşil renk:100°C).....	83
Şekil 5.16. X@N-AL'in farklı sıcaklıklardaki CO ₂ yakalama kapasiteleri (Mavi renk:30°C, kırmızı renk: 75°C ve yeşil renk:100°C).....	84
Şekil 5.17. X@C-AL'in farklı sıcaklıklardaki CO ₂ yakalama kapasiteleri (Mavi renk:30°C, kırmızı renk: 75°C ve yeşil renk:100°C).....	85
Şekil 5.18. 30°C'de X@N-AL'de CO ₂ tutulmasının kinetik model eğrileri eğrileri (a) PFO, (b) PSO ve (c) Av	88
Şekil 5.19. 30°C'de X@C-AL'de CO ₂ tutulmasının kinetik model eğrileri eğrileri (a) PFO, (b) PSO ve (c) Av	91

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. CCS'de membranların özetlenmesi.....	31
Tablo 2.2. CCS'de membranların özetlenmesi.....	37
Tablo 4.1. Kullanılan kimyasal malzemeler ve bunların genel özelliklerinin gösterimi.....	58
Tablo 5.1. Sentezlenen adsorbanların 30°C'deki CO ₂ tutma performansları.....	82
Tablo 5.2. X@M-AL kompozitinin 30°C'deki CO ₂ yakalaması için hesaplanan kinetik parametreleri	87
Tablo 5.3. X@C-AL kompozitinin 30°C'deki CO ₂ yakalaması için hesaplanan kinetik parametreleri.....	90
Tablo 5.4. X@N-AL kompozitinin 30°C'deki CO ₂ yakalaması için hesaplanan kinetik parametreleri... ..	93

Kserojel/ Tabakalı Çift Hidroksit Kompozitlerin Üretimi ve CO₂ Yakalama Performanslarının İncelenmesi

Dicle EREN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Müge SARI YILMAZ

Çevre ve insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen iklim değişikliği “atmosferdeki sera gazları birikimlerinin insan kaynaklı etkilerle aşırı derecede artması ile birlikte küresel iklim sisteminde ve ekosistemde meydana gelen değişiklikler” olarak ifade edilmektedir. Atmosfere salınan bu sera gazlarının yaklaşık olarak %60’ı karbondioksitten (CO₂) kaynaklanmakta ve CO₂ gazının salımı ozon tabakasını inceltmektedir. Bu da küresel ısınmaya yol açmaktadır. Günümüzde atmosferdeki CO₂ gazı seviyesinin artmaya devam etmesi endişe uyandırmaya başlamıştır.

Bu nedenle bilim insanları, CO₂ gazı emisyon seviyelerini uygun ve hızlı bir şekilde düşürmek için araştırmalar yapmaya başlamıştır. Atmosferdeki CO₂’yi yakalama için birçok teknik bulunmaktadır. Maliyet düşüklüğü, enerji safiyatı ve kısa süre gibi avantajları nedeniyle adsorpsiyon en uygun CO₂ yakalama tekniği olarak görülmektedir. Ayrıca çeşitli araştırmalarda CO₂ emisyonundan kaynaklı çevre kirliliğinin azaltılmasında, katı adsorbentlerin kullanıldığı CO₂ tutma teknolojileri umut vadeden bir yaklaşımdır.

Bu tez çalışmasında literatürde ilk kez kserojel ile farklı tabakalı çift hidroksit (LDH) kompozitleri sentezlenerek CO₂ tutma performansları incelenecektir. Bu amaçla ilk olarak silika bazlı kserojel sentezlenecek daha sonra sentezlenen kserojel, MgAL LDH, CoAl LDH ve NiAl LDH üretimine eklenerek kserojel/MgAL LDH (X@M-AL), kserojel/CoAl LDH (X@C-AL) ve

kserojel/NiAl LDH (X@N-AL) kompozitleri elde edilecektir. Elde edilen kompozitlerin karakterizasyonu X-ışını kırınımı (XRD) ve Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) analizleri ile yapılacaktır. Hazırlanan kompozitlerin CO₂ tutma performansları termal analiz cihazında incelenecektir. Kserojel-LDH yapısının sinerjistik etkisini belirlemek amacıyla kserojel ve LDH'lerin ayrı ayrı CO₂ tutma performansları da incelenecektir.

Kompozitlerin CO₂ adsorpsiyon kinetiğini incelemek için sözde birinci dereceden model (PFO), sözde ikinci dereceden model (PSO) ve Avrami (Av) kinetik modelleri seçilmiştir. Kompozitlerin, 30°C'de kinetik modelleri incelendiğinde elde edilen deneysel verilerin Av kinetik modeli ile daha uyumlu olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kserojel, LDH, kompozit sentezi, CO₂ yakalama, kinetik

Production of Xerogel/Layered Double Hydroxide Composites and Investigation of CO₂ Capture Performance

Dicle EREN

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Dr. Müge SARI YILMAZ

Climate change, which adversely affects the environment and human health, is expressed as "changes in the global climate system and ecosystem with the excessive increase in greenhouse gas accumulations in the atmosphere due to human-induced effects". Approximately 60% of these greenhouse gases released into the atmosphere are caused by carbon dioxide (CO₂) and the release of CO₂ gas depletes the ozone layer. This leads to global warming. Today, the continuing increase in the level of CO₂ gas in the atmosphere has started to raise concerns.

For this reason, scientists have started to conduct research to reduce CO₂ gas emission levels appropriately and quickly. There are many techniques for capturing CO₂ in the atmosphere. Adsorption is seen as the most suitable CO₂ capture technique due to its advantages such as low cost, energy efficiency and short time. In addition, CO₂ capture technologies using solid adsorbents are a promising approach in reducing environmental pollution caused by CO₂ emissions in various studies.

In this thesis, for the first time in the literature, xerogel and different layered double hydroxide (LDH) composites will be synthesized and their CO₂ capture performances will be examined. For this purpose, silica-based xerogel will be

synthesized first, then the synthesized xerogel will be added to the production of MgAl LDH, CoAl LDH and NiAl LDH, and xerogel/MgAl LDH (X@M-AL), xerogel/CoAl LDH (X@C-AL) and xerogel/NiAl LDH. (X@N-AL) composites will be obtained. The characterization of the obtained composites will be done by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR) analysis. The CO₂ absorption performance of the prepared composites will be examined in the thermal analyzer. In order to determine the synergistic effect of the xerogel-LDH structure, the individual CO₂ capture performances of xerogel and LDH will also be examined.

Pseudo-first-order model (PFO), pseudo-second-order model (PSO) and Avrami (Av) kinetic models were chosen to examine the CO₂ adsorption kinetics of composites. When the kinetic models of the composites were examined at 30°C, it was found that the experimental data obtained were more compatible with the Av kinetic model.

Keywords: Xerogel, LDH, composite synthesis, CO₂ capture, kinetics

1.1 Literatür Özeti

Dünyanın önemli bir sorunu olarak kendisini gösteren iklim değişikliği “atmosferdeki sera gazları birikimlerinin insan kaynaklı etkilerle aşırı derecede artması ile birlikte küresel iklim sisteminde ve bunun sonucunda ekosistemlerde gerçekleşen değişiklikleri” ifade etmektedir. İklim değişikliği son yıllarda tüm dünyayı ilgilendiren küresel bir çevre sorunu olarak ortaya çıkmıştır [1, 2].

CO₂ havada en çok ısı tutma özelliği olan gazdır. Hava kirlenmesine bağlı atmosferdeki CO₂ miktarı son yıllarda hızla artmaktadır [3]. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA), CO₂ emisyonlarından kaynaklanan gelecekteki iklim değişikliğini hafifletmek için Karbon Yakalama ve Depolama (CCS) Teknolojilerini etkili çözüm alternatifi olarak ortaya koymaktadır [4].

Son yıllarda iklim değişikliğine karşı mücadelede “Metal Organik Kafesler” (MOF) olarak adlandırılan gözenekli bir katı sınıfı ön plana çıkmaktadır. MOF’lar, kullanılan bağlayıcılara ve metallere bağlı olarak değişen gözenek boyutları ve işlevselliklere sahip üç boyutlu kafesler oluşturmak için organik bağlayıcılar bağlanan metal iyonlarına sahip hibrit malzemelerdir. Bu gözenekli katılar, CO₂ depolama ve yakalamada mükemmel yetenek göstermiştir [5, 6].

Amin ile fonksiyonelleştirilmiş gözenekli silikalar, silika kserojeller, gözenekli karbonlar (mezogözenekli ve mikro gözenekli), MOFlar, mezokarbon nitrürler ve zeolitler gibi pek çok gözenekli malzeme CO₂ adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanılmaktadırlar. Son yıllarda, MCM-n, SBA-n, FDU-n ve KIT-n gibi mezogözenekli silika malzemeler yüksek yüzey alanlarına, üniform ve ayarlanabilir gözenek boyutlarına ve yüzey fonksiyonel gruplarına sahip olmaları nedeniyle CO₂ adsorpsiyon çalışmalarında sıklıkla tercih edilmektedir [7, 8].

Literatürde, silika kserojel ve LDH’nin bireysel olarak CO₂ adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanıldığı çok az çalışma mevcuttur. Deveci ve arkadaşının yaptığı çalışmada ucuz maliyetle elde edilen silika kserojel, polietilenimin (PEI) ile modifikasyon edilmiştir. Ardından CO₂ yakalama amacıyla adsorbent olarak

kullanılmıştır. FTIR analizleri PEI ile modifiye edilmiş silika kserojellerin başarılı bir şekilde hazırlandığını göstermiştir. Birkaç kez tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünün ardından modifiye edilen silika kserojellerin yüksek CO₂ adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu araştırmanın sonuçları, PEI ile modifiye edilmiş silika kserojellerin iyi bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir [9]. Witton ve arkadaşları (2011), kserojelin yüzey ve yapısal özelliklerine asetik asit miktarının etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla, ilk olarak hidroklorik asit ve asetik asit varlığında sol-jel prosesi ile silanol içeriği yüksek silika kserojeller sentezlemişlerdir. FTIR ve TGA analizleri sonucunda kserojel ürünlerinin yüzeyinde silanol gruplarının bulunduğunu ve asetik asit miktarının artmasıyla bu grupların konsantrasyonlarının arttığını belirlemişlerdir. CO₂ adsorpsiyon çalışmalarında ise kserojel ürünlerinin, 35°C'de 5 tekrarlı adsorpsiyon-desorpsiyon deneyi döngüsü sırasında güçlü bir şekilde tersine çevrilebilir adsorpsiyon kapasitesi ve kararlılık sergilediğini bulmuşlardır [10]. Haniff ve arkadaşları (2019) ise CO₂ yakalamada kullanmak amacıyla yüksek yüzey alanlı Ni-Al LDH malzemeleri hazırlamışlardır. Hazırlanan malzemelerin CO₂ yakalama ve dönüşümü için iyi performans sergiledikleri gözlenmiştir [11].

Son yıllardaki CO₂ gazının çevreye ve insan sağlığına olumsuz etkilerinin artması nedeniyle bu tür gazların kaynaktan uzaklaştırılması büyük önem kazanmaktadır. Bunun için diğer yöntemlere nazaran birçok avantajı bulunan “adsorpsiyonu” seçmek ve bu yöntem içerisinde CO₂ yakalama oranını arttırmak için farklı adsorbanlar üzerine çalışmaların yapılmasına ihtiyaç vardır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı silika kserojel ve farklı çeşitte LDH (Mg-Al, Ni-Al ve Co-Al) yapılarının birleştirilmesiyle yeni kompozitlerin elde edilmesi ve CO₂ yakalamada adsorban olarak kullanımlarının araştırılmasıdır. Ayrıca, literatürde farklı silika kserojel/LDH kompozitlerinin sentezi ve kompozitlerin CO₂ adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanıldıkları çalışmalar yoktur. Tez kapsamında gerçekleştirilecek olan çalışmalar literatürdeki bu açığı kapatacak yöndedir.

1.3 Hipotez

Tez kapsamında geliştirilecek yeni kompozitlerin, kserojel ve LDH'nin birbirleri arasındaki sinerjistik etkiler yoluyla, CO₂ yakalamada yüksek performans göstermeleri beklenmektedir.



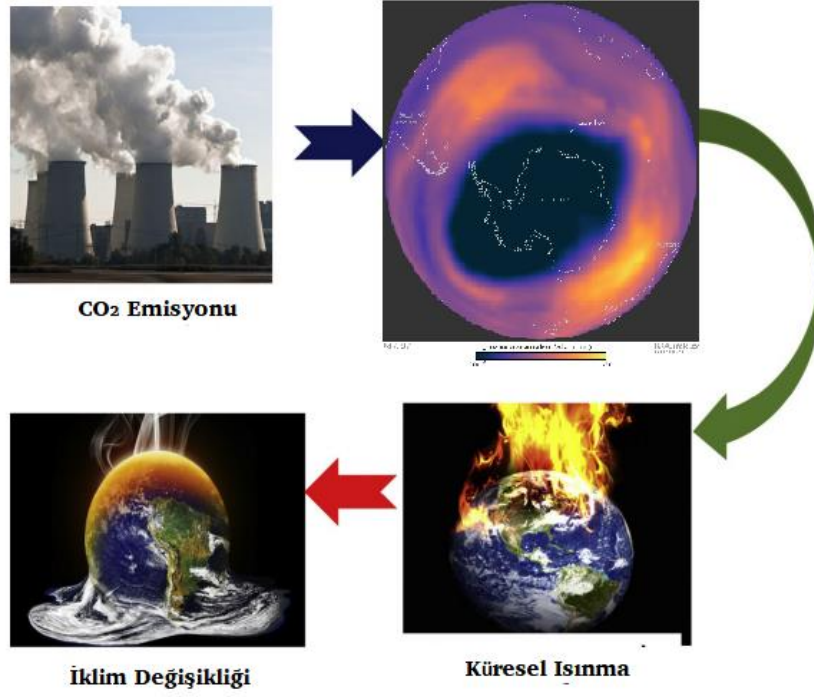
2 GENEL TEORİK BİLGİLER

2.1 Küresel Isınma

Küresel ısınma, atmosferdeki karbondioksit, kloroflorokarbonlar, metan ve nitrojen oksit gibi sera gazlarından kaynaklanan, insanoğlunun karşı karşıya kaldığı en büyük küresel ölçekli sorun olarak kabul edilmektedir [12]. Gün geçtikçe sera gazlarının atmosferde salımı yüzünden küresel ısınma tehlikesi artmaktadır. Sera gazlarının emisyonlarının yaklaşık olarak %60'ı CO₂'den kaynaklanmaktadır [13].

GWP (küresel ısınma potansiyeli) kavramı, atmosferdeki ısının, her sera gazı tarafından tutulmasının başka bir gaza göre tutulma becerisini karşılaştırmak için geliştirilmiştir [14]. CO₂'nin GWP'si geleneksel olarak 1'e eşittir. Belirli bir sera gazı için GWP, belirli bir zaman aralığında bu sera gazının bir birim kütlesi tarafından tutulan ısının CO₂'nin bir birim kütlesine oranıdır [15].

Tarım için arazi temizleme, ormancılık ve ormansızlaştırma ve toprak bozulması gibi diğer arazi kullanımı üzerindeki insan faaliyetleri, antropojenik CO₂ emisyonuna yol açmaktadır [16]. Atmosfere salınan CO₂ doğrudan iklim değişikliğine yol açmaz. Ancak, ozon tabakasını inceltmekte ve Dünya'nın yüzeyini doğrudan güneşten gelen ultraviyole ışınlarına maruz bırakmaktadır. Bu da ilk olarak Dünya'nın sıcaklığında bir artışa (küresel ısınma), ardından Dünya'nın küresel veya bölgesel iklim modellerinde sürekli bir değişime yol açmaktadır. İklim değişikliğinin şematik gösterimi Şekil 2.1'de belirtilmektedir [17].



Şekil 2.1. Küresel ısınmasının ve fosil yakıtları tüketiminden iklim değişikliğinin evrimi [17]

Küresel ısınma üzerine yapılan araştırmalarda, geçerli atmosferik CO₂ konsantrasyonunu iki katına çıkaran bir değer için 0,01–0,03 °C'lik bir maksimum sıcaklık artışı öngören, doğrulanmış bir adyabatik model oluşturulmaktadır. Bu da bilim insanlarını kaynağından CO₂ yakalama konusunda çeşitli araştırmalar yapmaya yönlendirmektedir [18].

2.2 CO₂ Yakalama Teknolojileri

Son yıllarda, sera gazları olarak bilinen karbondioksit (CO₂), nitrojen (N₂), metan (CH₄), kloroflorokarbonlar (CFC) ve ozon (O₃) türü gazlar; endüstriyel koşullar, yanma veya anaerobik bozunma gibi faaliyetlerle atmosfere salınmaktadır [19]. Bu gazların yüksek ısı tutma kapasiteleri yeryüzü sıcaklığının artmasına ve iklim değişikliklerine sebebiyet vermektedir [20]. Gün geçtikçe enerji endüstrisi, ulaşım sektörü ve insan faaliyetleri nedeniyle atmosfere CO₂ emisyonları önemli ölçüde artmaktadır [21]. Ayrıca sera gazlarının konsantrasyonundaki artışın %98'i küresel ısınmaya ve diğer çevresel etkilere neden olan fosil yakıtların yakılmasına dayalı bir enerji matrisinden kaynaklanmaktadır [22].

Bu nedenle fosil yakıtları kullanırken sera gazı emisyonlarını azaltan teknolojilerin geliştirilmesi önemlidir. Bu tür teknolojilerin süreç ekonomileri genellikle bekletme maliyetlerini karşılayacak kadar ucuz değildir. Bu nedenle, araştırmacılar tarafından geleneksel ayırma teknolojilerinden daha ziyade enerji verimli alternatifte teknolojiler arzu edilmektedir [23]. Bu bağlamda CO₂ yakalama, CCS (yakalama ve depolama) hala vazgeçilmez bir teknolojidir. Bununla birlikte, emisyon kaynaklarından CO₂ yakalama ile ilgili maliyetler, genel CCS harcamalarının büyük bir bölümünü oluşturmaktadır. Bu nedenle, CCS'nin uygulanması için yakalama maliyetlerini azaltmak önemlidir [24].

CO₂'nin yakalanması, CCS teknolojisinin ilk adımıdır. Bu yakalama adımı için öngörülen üç yaklaşım vardır:

- Sentez gazında CO₂'nin yakanmasından sonra yanma öncesi tutulması;
- Egzoz gazlarında bulunan CO₂'deki yanma sonra yakalama için önce hava, yakıt ile tamamen yakılması,
- Oksijende yanma ve CO₂ akışının saflaştırılması aşamasını kapsayan oksî-yakıt yakalama [25].

Ancak bu yaklaşımlardan oksijenle yakma seçeneği hala geliştirilme aşamasındadır ve operasyonel ve ticari hazırlığa ulaşmak için oksijenle yakmanın daha fazla araştırılması gerekmektedir [25, 13].

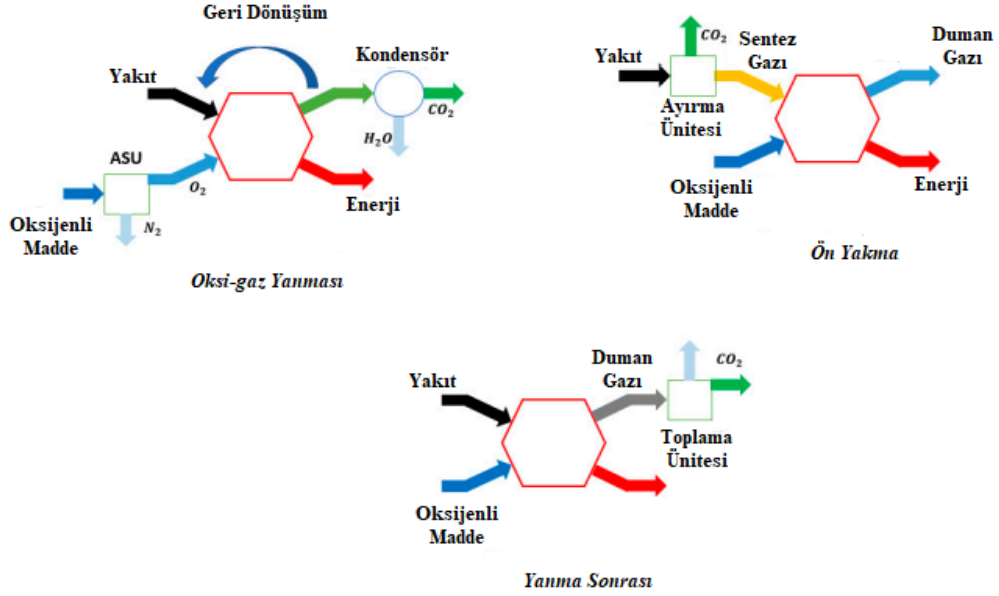
Ana karbon yakalama süreçleri Şekil 2.2'de verilmektedir. Yakalama adımından sonra aşağıdaki süreçler gerçekleşmektedir.

-Oksî-gaz yanması: Hava, saf oksijenle yakılır ve kirletici maddelerden arındırılarak ortaya çıkan baca gazı, bir su kondansatörü ile kolayca ayrılan karbondioksit ve su içermektedir.

-Ön yakma: Yakıt, zengin bir sentez gazı üretmek için (hidrojen ve karbonmonoksit bakımından) bir gazlaştırıcı reaktörde işlem görmektedir. Ardından bu zengin sentez gazı, H₂ ve CO₂ üretmek için bir su gazı kaydırma reaktörüne akmaktadır. Son işlem, genellikle fiziksel absorpsiyon yoluyla CO₂ ayrımı ve saf hidrojen üretimi sağlamaktadır.

-Yanma sonrası: Konvansiyonel yakıt yanmasıyla üretilen baca gazı, bir CO₂ ayırma ünitesine akar. CO₂'yi ayırmak için kullanılan prosedürler tipik olarak

kimyasal bir çözücü yardımıyla absorpsiyon, adsorpsiyon ve membranla ayırmadır [26].



Şekil 2.2. Enerji sektöründe uygulanan oksî-gaz yanması, ön yakma ve yanma [26]

2.3 CO₂ Ayırma Metotları

CO₂'yi gaz karışımlarından ayırmak için birçok ayırma teknolojisi mevcuttur. Bunları absorpsiyon, adsorpsiyon ve membran teknolojisi olmak üzere başlıca üç grupta toplayabiliriz [27].

-Membran esaslı araştırmalar, geliştirilen performans için kompozit ve hibrit membran dahil olmak üzere farklı malzemelerden membran kullanımını esas almaktadır.

-Absorpsiyon işlemi için bilim insanlarının yaptığı araştırmalar, temel olarak çeşitli solventlerin geliştirilmesi ve bu solventlerin performans artışına odaklanmaktadır.

-Adsorpsiyon teknolojisi ise özgün ve farklı malzemeler kullanılarak uygulanmaktadır [27, 28].

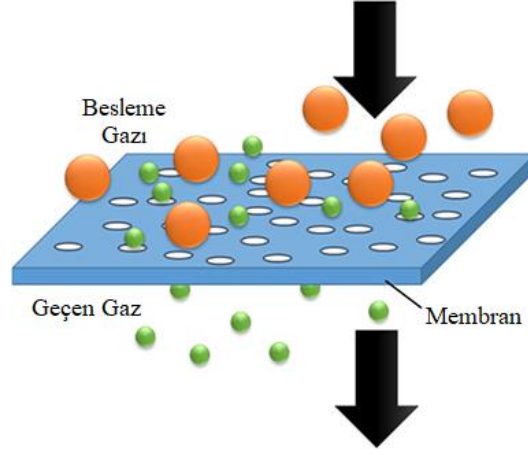
2.3.1 Membran Teknolojisi

İstenilen bazı bileşikleri diğerlerinden seçici olarak ayıran ince yarı geçirgen bariyerlere membran denmektedir [29]. Membranlar baca gazından CO₂ geri kazanımı için henüz ticari olarak kullanılmamasına rağmen, doğal gaz işlemede CO₂ geri kazanımı için yaygın olarak kullanılmaktadır ve diğer uygulamalar için umut vaat etmektedirler [30].

Bir gaz membran kullanılarak yapılan ayırma sürecinin avantajlarından birisi basit olmasıdır. Bir başka söylemle, bir emici/adsorbanı yenilemeye veya kimyasal eklemeye gerek yoktur. Bu da maliyet düşüklüğü sağlamaktadır [31]. Ayrıca, membranlar bir araya getirilen tek parçalı malzemeler yani kompakt yapıdadır. Bu nedenle çalıştırması diğer yöntemlere nazaran daha basittir. Bunun yanında elektrik santrali ve baca gazı akımlarının kuyruk ucuna karmaşık entegrasyona ihtiyaç duyulmadan kolayca takılabilmektedirler [32].

Membranlar, belirli moleküllerin geçmesine izin verirken, Şekil 2.3'de gösterildiği gibi diğer belirli moleküllerin zara girmesini engelleyen bir filtre görevi görür [32, 33]. Belirli gazların seçici olarak geçişine izin veren ince bariyerlere ayırma zarları denmektedir. Ayırma zarlarının geçirgenlik oranlarındaki farklılıklar çoğunlukla, nüfuz eden moleküllerin nispi boyutlarından, moleküllerin membran materyalindeki çözünürlüklerinden ve/veya difüzyon katsayılarından kaynaklanmaktadır [33].

Membranlar çoğunlukla, ultra filtrasyon, mikro filtrasyon, ileri ozmoz, ters ozmoz, tuzdan arındırma ve tıbbi uygulama gibi ayırtırmalarda yaygın olarak tercih edilmektedir [32] [34].



Şekil 2.3. Membranların filtre görevi göstermesinin gösterimi [32]

2015 yılında White ve arkadaşları, Membrane Technology and Research Inc.'de bir membran pilot sistemi geliştirmişlerdir. Bu sistem baca gazı kapasiteli iki aşamayı kapsamaktadır. Geliştirilen sistem, kömür yakıtıyla çalışan bir elektrik santralinin baca gazını kullanan bir süpürme işlemine ve spiral sargılı membran modüllerine dayalı olarak çalışmaktadır. Bu çalışma membran teknolojisiyle CO₂ yakalamada çok önemli bir çalışmadır [35]. Baker ve arkadaşları, CO₂ ürünü %77 saflıkta sağlamak amacıyla küçük miktarda besleme ve nüfuz girişini birleştiren iki aşamalı bir membran sistemi geliştirmişlerdir. Burada kullanılan baca gazı akımından CO₂'nin %60'ının yakalandığı rapor edilmiştir [36].

CCS teknolojisinde kullanılan farklı tipte gaz ayırma membranları vardır. Bunlar polimerler, inorganik membranlar, mikro gözenekli içi boş elyaflardır. Kullanılan membranların avantaj ve dezavantajları Tablo 2.1'de gösterilmektedir [32].

Tablo 2.1. CCS'de membranların özetlenmesi [32]

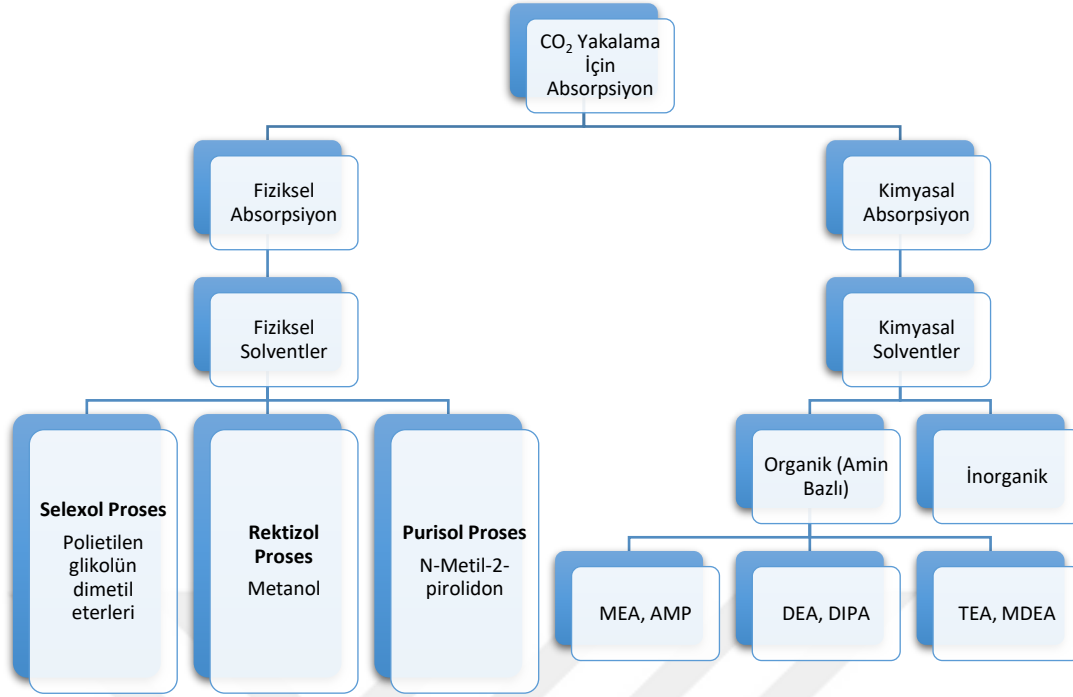
Membran Tipleri	CCS'de Uygulamaları	Avantajları	Dezavantajları
Metal Membran	Ön yakma	Sonsuz H_2/CO_2 seçiciliği	Yüksek fiyat; zehirlenme; düşük itici güç
Karbon Membran	Ön yakma	Boyut eleme etkisi; yüksek H_2/CO_2 seçiciliği	Yüksek fiyat; oksijene duyarlı; kırılabilirlik
Alümina Membran	Ön yakma	Düşük maliyetli; kimyasal ve fiziksel kararlılık	Düşük H_2/CO_2 seçiciliği
Zeolit Membran	Ön yakma ve yanma sonrası	Düşük maliyetli; kimyasal ve fiziksel kararlılık	Düşük H_2/CO_2 seçiciliği
Silika Membran	Ön yakma	Uygun gözenek boyutu; düşük maliyetli; yüksek termal kararlılık	Zayıf hidrotermal kararlılık

Tablo 2.1. CCS'de membranların özetlenmesi [32]

Polimerik Membran	Yanma sonrası	Düşük maliyetli; yüksek CO ₂ /N ₂ seçiciliği	Düşük kimyasal ve fiziksel kararlılık; çok kalın
Metal Organik İskelet (MOF) Membran	Ön yakma ve yanma sonrası	Büyük gözenek hacmi ve yüzey alanı	Yüksek fiyat
Florit Membran	Oksi-gaz yanması	Yüksek O ₂ /N ₂ seçiciliği	Enerji yoğun; mühürlenmesi (giriş yerinin kapanması) zor; zehirlenme
Perovskite Membran	Oksi-gaz yanması	Yüksek O ₂ /N ₂ seçiciliği	Enerji yoğun; mühürlenmesi (giriş yerinin kapanması) zor

2.3.2 Absorpsiyon Teknolojisi

Absorpsiyon işleminde, bir çözücü içinde fiziksel veya kimyasal olarak emilen CO₂, basınç ve ve/veya sıcaklık ile desorpsiyona uğrar. Bu işlem genel olarak fiziksel absorpsiyon ve kimyasal absorpsiyon olarak sınıflandırılır. Absorpsiyona dayalı CO₂ yakalama tekniğinin ayrıntılı bir sınıflandırılması Şekil 2.4'te gösterilmektedir [37].



Şekil 2.4. CO₂ yakalama için absorpsiyon işleminin sınıflandırılması [28]

2.3.2.1 Kimyasal Absorpsiyon

Kimyasal absorpsiyon süreci, öncelikle amin sulu çözücülerin kullanılmasıyla sağlanmaktadır. En çok kullanılan ticari amin, yüksek emme kapasitesi nedeniyle MEA (Monoetanolamin)'dir. İkincil ve üçüncül aminlere kıyasla MEA, reaksiyon oranlarındaki hızları sebebiyle baca gazındaki düşük CO₂ kısmi basınçlarında göze çarpan bir çözücü olarak kabul edilmektedir. Yaygın olarak kullanılan diğer aminler, MDEA (Metil dietanolamin), DEA (Dietanolamin), DIPA (Diizopropanolamin), DGA (Diglikolamin), PZ (Piperazin) veya amin karışımlarıdır. MEA'dan daha hızlı reaksiyon oranı değerlerine sahip olduğu için piperazin, sıklıkla bir promotör olarak değerlendirilmektedir [38].

Bu yapıdaki proseslerinin dezavantajları, kısıtlı CO₂ yüklemeleri ve sırasıyla reaksiyon stokiyometrisinden ve reaksiyon ısılarından kaynaklanan önemli enerji ihtiyaçlarıdır [39].

2.3.2.2 Fiziksel Absorpsiyon

Absorpsiyon işleminde, herhangi bir kimyasal reaksiyon gerçekleşmeden fiziksel çözücülerin kullanmasına fiziksel absorpsiyon denir. Çözücüdeki CO₂ absorpsiyonunun itici gücü, çözünürlükten kaynaklanmaktadır. Genel olarak, basınç artışı ve sıcaklık düşüşü ile çözünürlük artış göstermektedir. Bu nedenle, CO₂ absorpsiyon işlemi için en iyi koşul, yüksek basınç ve düşük sıcaklıktır. Genel olarak, CO₂ kısmi basıncı 3.5 bar'dan fazla olduğunda ve CO₂'nin toplu olarak uzaklaştırılması gerektiğinde fiziksel absorpsiyon tercih edilmektedir. Günümüzde absorpsiyon yoluyla CO₂ yakalama için mevcut olan prosesler, hem sermaye maliyeti hem de işletme maliyeti açısından oldukça maliyetlidir [40].

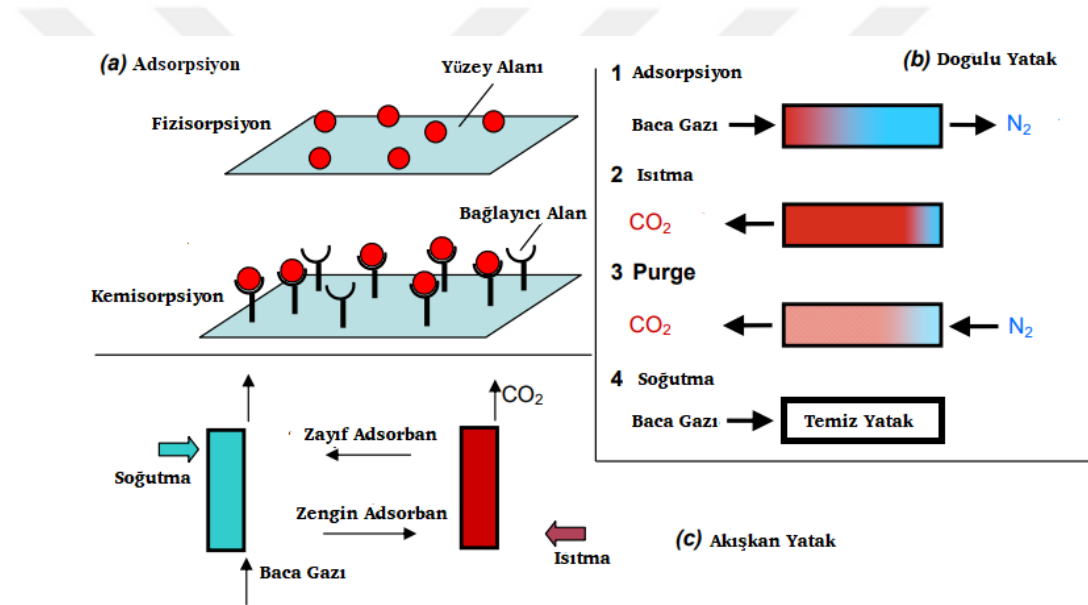
2.3.3 Adsorpsiyon Teknolojisi

CO₂'nin katı adsorbanların yüzeyine fiziksel olarak bağlanması yoluyla atmosferin CO₂ seviyesini kontrol etmek için kullanılan ayırma işlemine adsorpsiyon denmektedir. Adsorban ise (H₂, O₂ ve N₂ vb.), başka bir maddenin yüzeyinde biriken maddeye denmektedir. Adsorban (kömür, silika jel, alümina vb.), adsorbatın adsorbe olduğu yüzeydir [41].

Enerjiyi tüketen solvent rejenerasyonu ve zorlu CO₂ geri kazanımı gibi dezavantajları nedeniyle absorpsiyon işleme göre, CO₂'nin yüksek yüzey alanlı gözenekli katı malzemeler tarafından fiziksel olarak emilmesi daha iyi bir alternatiftir [37]. Endüstride bu yöntem daha az yaygın olarak uygulanmaktadır. Çeşitli proses konfigürasyonlarında kullanılabildiğinden dolayı adsorpsiyon, proses tasarımının yanında adsorban özellikleriyle bir ayırmanın etkinliğini güçlü bir şekilde etkileyebilmektedir [42].

Adsorpsiyonda, fizisorpsiyon için zayıf Van der Waals kuvvetleri gerekirken kemisorpsiyon için daha güçlü kovalent bağ gerekmektedir (Şekil 2-5a). Adsorpsiyon işlemleri, çoğunlukla dolgulu yataklarda veya akışkan yataklarda kullanılan adsorban ile gerçekleştirilmektedir. Adsorban bir kolon ve dolgulu bir yatakta (Şekil 2-5b) vardır. Baca gazı adsorban partiküller arasındaki boşluklardan aktıktan sonra CO₂ partikül yüzeylerine emilmekte ve akışkan yataklarda (Şekil 2-5c) baca gazı, adsorban partiküllerin gaz akışında asılı kalacağı hızlarda bir kolon boyunca yukarı doğru akmaktadır. Proses konfigürasyonundan ayrı olarak,

adsorban, CO₂'yi baca gazından seçici olarak adsorbe eder ve sonrasında adsorbe edilen CO₂'yi serbest bırakmak için basıncın düşürülmesi ve/veya sıcaklığın artırılması yoluyla yeniden oluşturulmaktadır. Dolgulu yatak konfigürasyonunda rejenerasyon, CO₂ yüklü adsorbanın CO₂'yi serbest bırakmak için ısıtılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Bu esnada baca gazı, gazdan CO₂'yi adsorbe etmeye devam eden ikinci bir dolgulu yatağa yönlendirilmektedir. Böylece iki paketlenmiş yatak arasında değişen baca gazı döngüsüyle CO₂, sürekli olarak baca gazından çıkarılabilmektedir. Akışkan bir yatakta, sorbent, baca gazıyla temas ettiği bir soğurucu tekne ile gaz halindeki CO₂'yi serbest bırakmak için ısıtıldığı bir rejeneratör teknesi arasında sirküle edilmektedir [43, 44].



Şekil 2.5. Fiziksel adsorpsiyon prosesi [43]

Yakma öncesi ve sonrası için kullanılan bu teknolojiye CO₂ yakalama sırasıyla fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon yöntemleriyle alınmaktadır. Seyreltilen CO₂ konsantrasyonlarıyla daha yüksek oranda yüklemeler kazanmak amacıyla CO₂ yanma sonrası yakalamasında, düşük CO₂ kısmi basınçlarından ötürü bilhassa amin bazlı solventler reaksiyona dahil edilmektedir [45].

Çeşitli CO₂ yakalama teknolojileri arasında adsorpsiyon, özellikle yanma sonrası süreçler için en umut verici olanıdır. Ayrıca amin ile CO₂ absorpsiyonu işlemlerine göre daha etkili bir alternatif olduğu kanıtlanmıştır. Adsorpsiyon işlemi sonrasında

adsorbanların rejenerasyonunu kolaylaştıran CO₂ salım kabiliyeti, adsorpsiyon proseslerinde kritik noktalardan birisidir [46].

2.3.3.1 Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon)

Aktif karbon ve kömürleşmiş yüzeylerde CO₂ tutulması öncelikle fiziksel adsorpsiyon tarafından kontrol edilmektedir. Adsorban ile CO₂ arasındaki çekim zayıf Van der Waals kuvveti gibi moleküller arası kuvvetlerle gerçekleşir. CO₂ moleküllerinin katı kömür yüzeyindeki fiziksel soğurulması dengede sıcaklığa bağlı olabilse de (sıcaklık düşürülürse daha fazla CO₂ adsorbe edilir), adsorpsiyonun gerçekleşmesi için aktivasyon enerjisi gerekmez. CO₂'nin güçlü dört kutuplu bir momenti, lineer düzlemde ve her iki ucunda da polar bağları vardır. Bu nedenle CO₂ kömür yüzeyindeki aktif bölgelerle kolayca etkileşime girebilmektedir [47].

Aminler, amid, nitril vb. gibi azotlu grupların eklenmesi de adsorpsiyon mekanizmasında yer almaktadır. Asidik CO₂ ile bazik nitrojenli yüzey fonksiyonel grupları arasında güçlü etkileşimler bulunmaktadır. Bu nedenle CO₂'nin kömür yüzeyleri üzerindeki fiziksel emilimini artırmak için yapısına azotlu fonksiyonel gruplar eklenebilmektedir [48, 49].

2.3.3.2 Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Adsorbanın yüzeyindeki aktif bölgeye, asidik CO₂ molekülü kovalent bağ yoluyla bağlanır. Farklı kemisorpsiyon mekanizmaları, farklı adsorbantlarda görülebilir. Örneğin, MOF'larda CO₂'nin adsorpsiyonu, metal bölgeler ve yüzeyde bulunan fonksiyonel gruplar aracılığıyla gerçekleşmektedir. Bu, bir zwitterion veya karbamat oluşumu ve CO₂'nin bikarbonat oluşumu ile hidrasyonu yoluyla gerçekleşmektedir [50].

Biyokömür ve hidrokömürde, CO₂'nin kimyasal olarak soğurulması kimyasal modifikasyonlarla oluşturulabilen fonksiyonel gruplarla (metal oksitlerin eklenmesi gibi) veya biyokütlerde doğal olarak olmaktadır.

Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun özellikleri Tablo 2.2'de karşılaştırılmalı olarak gösterilmektedir [51, 52].

Tablo 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özelliklerinin karşılaştırılması [52]

Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon)	Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)
Adsorban yüzeyine, adsorbat zayıf bir van der Waals çekim kuvvetiyle adsorbat tutulur.	Adsorban yüzeyinde adsorbat, güçlü bir kimyasal bağ ile tutulur.
Yeni bileşikler bu süreçte meydana gelmez.	Kimyasal adsorpsiyonda yüzey bileşikleri oluşur.
Sıcaklık düşüşü ile azalır.	Sıcaklık artışı ile artar.
Tersine çevrilebilir bir süreçtir.	Geri dönüşü olmayan bir süreçtir.
Aktivasyon enerjisi gerektirmez.	Aktivasyon enerjisi gereklidir.
Birden daha fazla tabakalı oluşumu kapsar.	Tek bir tabaka oluşur.

Adsorpsiyon oranını etkileyen faktörlerden bazıları aşağıda verilmektedir.

-Sıcaklık: Fiziksel adsorpsiyon sıcaklık artışıyla azalırken, kimyasal adsorpsiyon sıcaklık artışıyla artmaktadır.

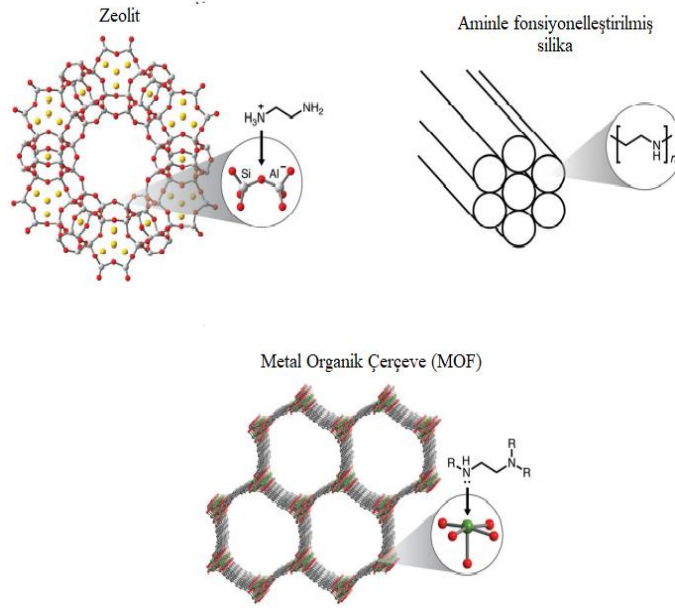
-Adsorpsiyon ve Adsorbanın Yüzey Alanı: Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir işlem olduğundan dolayı, adsorpsiyon miktarı yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Adsorbantın yüzey alanı arttıkça emilen toplam gaz miktarı artmaktadır.

-Basınç: Sabit bir sıcaklıkta artan basınçla gazın adsorpsiyonu artmaktadır.

-Gazın Doğası: Bir katının emebileceği gaz miktarı, gazın bileşimi tarafından belirlenmektedir. Genel olarak, bir gaz ne kadar sıvılaştırılabilirse, adsorbant tarafından emilmesi o kadar kolay olmaktadır [53].

Silika, metal oksitler, zeolitler, hidroksi metal karbonatlar, karbon bazlı malzemeler, MOF'lar gibi inorganik ve organik malzemelere dayalı CO₂ sorbent

çeşitleri bulunmaktadır. Bunlardan en yaygın kullanılanların yapıları Şekil 2.6’da gösterilen zeolitler, MOF ve amin bazlı silikalardır [53, 54].



Şekil 2.6. En yaygın kullanılan sorbentlerin gösterimi [53]

2.4 Zeolitler

Zeolitler mikro gözenekli alüminosilikatlardır. Bunlar, mineral olarak özütlenmeyle veya sentetik olarak üretilen kristalimsi maddelerdir. Zeolitler karbon yakalama uygulamalarında kullanıldığında düşük kısmi basınçlarda güçlü CO₂ bağlanması sağlamaktadır. Bu, zeolit gözenekleri içindeki katyonların elektrik alanıyla tercihli etkileşimine dayanmaktadır [54].

Chue ve ark., besleme hızı ve tasfiye gazı miktarının etkilerini inceleyerek zeolit 13X ile aktif karbonu karşılaştırmıştır ve 13X'in yakalama işlemlerinde daha iyi performans gösterdiğini gözlemlemiştirler. Bunların peşi sıra yapılan bir araştırmada, hem yüksek CO₂ geri kazanımı hem de CO₂ saflığı için zeolit 13X gibi CO₂ ile güçlü bir şekilde bağlanan adsorbanların CO₂ ayrımı için en uygun olduğu gösterilmiştir. Ayrıca bu araştırmada diğer adsorbanlardan daha iyi adsorpsiyon özelliklerine sahip olduğu görülmüştür [55].

Zeolitlerin adsorpsiyon verimleri, gözenekli yapılarındaki katyonların boyutlarından, yük yoğunluklarından ve kimyasal bileşimlerinden büyük ölçüde etkilenmektedir [56]. Bir dizi rapor, Si/Al oranı olarak değiştirilerek, yüksek kristal yapıya, yüksek yüzey alanına ve 3 boyutlu gözenek yapısına sahip zeolitlerin elde edilebileceğini vurgulamaktadır. Başka bir çalışmada, zeolitlerin yapısındaki alkali ve alkalın-toprak katyonlarının değiş tokuşuyla CO₂ adsorpsiyonunu arttırmayı amaçlamaktadır. Bu yaklaşımlarla CO₂ adsorpsiyonu artırılabilir de CO₂ adsorpsiyon kapasitesi ve CO₂/N₂ seçiciliğinin düşük olması gibi çeşitli dezavantajlar mevcuttur.

2.5 Metal Organik Kafesler (MOF)

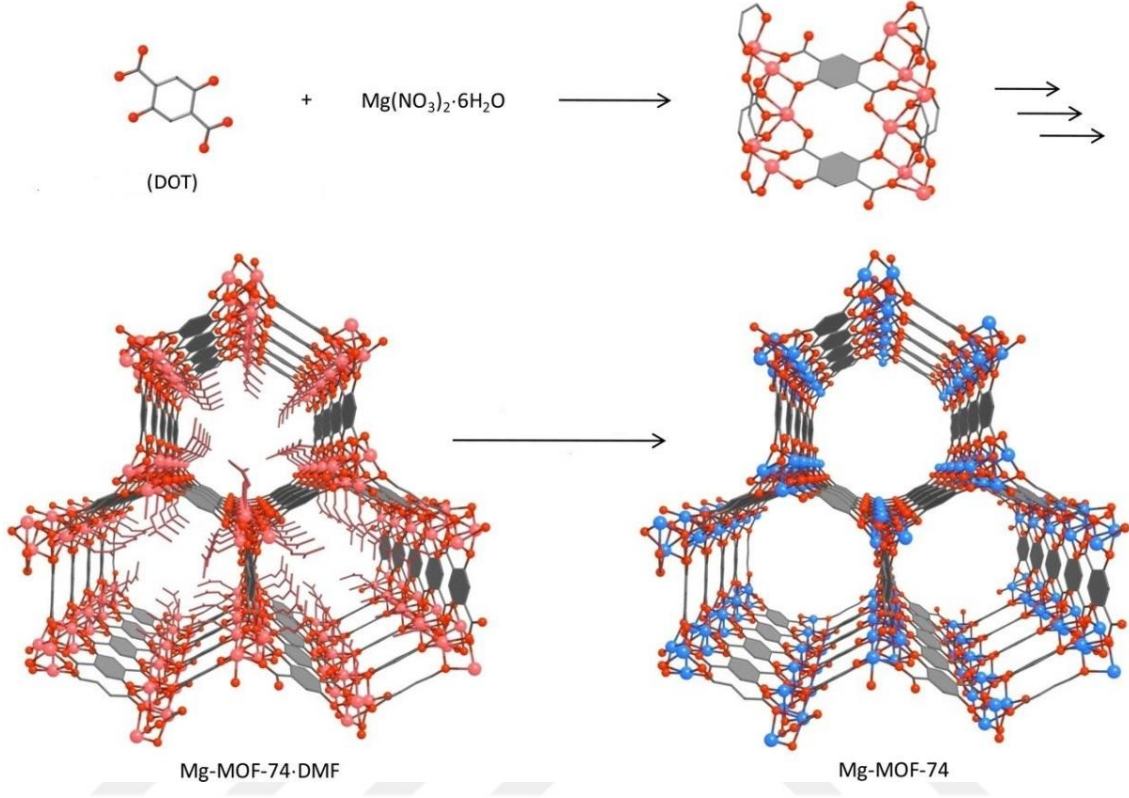
Organik ligandlar veya metalik kümeleri değiştirilerek kolayca ayarlanabilen, oldukça yüksek yüzey alanları, kontrol edilebilir gözenek yapıları ve ayarlanabilir gözenek yüzey özellikleri sebebiyle MOF'lar, son yıllarda dikkatleri üzerine çeken gözenekli katı sınıflarından birisidir. MOF'lar iyi tanımlanmış kristalografik ve geometrik üç boyutlu (3B) mikro gözenekli yapılara sahiptirler [57].

Oda sıcaklığında CO₂ tutulmasında MOF'ları ilk olarak Yaghi'nin araştırma grubu kullanmıştır. MOF'lar, bir koordinasyon ağı oluşturmak için (bir, iki veya üç boyutlu) organik bağlantı grupları tarafından ağlaştırılan metal tabanlı tek iyonlar veya kümelerden oluşmuştur [58].

Britt ve arkadaşlarının 2009'da yaptığı çalışmada, zeolitlerde, gözenekli membranlarda ve aminlerde, CO₂ tutuculuğu incelenmiştir. Yüksek miktarda CO₂ yakalayan MOF'lar adı verilen yeni bir malzeme sınıfının varlığı kanıtlanmıştır. Burada, açık magnezyum alanlarına sahip bilinen bir MOF olan Mg-MOF-74'ün, ağırlıkça %8,9 ile CO₂ yakalamada rakip malzemelerle rekabet ettiği gözlenmiştir. Bu çalışmadaki sonuçlar, açık metal alanlara sahip MOF'ların CO₂ yakalamasında yüksek potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Fakat bu tür düzeneklerin tamamı adsorplanan CO₂'nin salınması için yüksek oranda enerji gerektirdiğinden düşük enerji verimi ve yüksek maliyet problemleri ortaya çıkmıştır.

Şekil 2.7'de görülen Mg-MOF-74'ün tek kristal yapısı, DOT (2,5-dioksidotereftlat) bağlayıcının Mg(NO₃)₂·6H₂O ile reaksiyonundan oluşmaktadır. Yapı DOT ile doğrusal altıgen kanallar elde etmek için bağlanan inorganik çubuklardan (bir

boyutlu) oluşmaktadır. C atomları gri, O atomları kırmızı, 6-koordinat Mg atomları ve terminal ligandlar pembe ve 5-koordinat Mg atomları mavi ile gösterilmiştir. Sağ üstteki parçadaki H atomları ve terminal ligandları netlik için çıkarılmıştır [59].



Şekil 2.7. DOT bağlayıcının $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyonundan Mg-MOF-74'ün tek kristal yapısının oluşumunun gösterimi [59]

MOF'ların gaz karışımına maruz kaldıklarında adsorpsiyon kapasitelerini düşürmeleri ve üzerlerinde yeterince araştırma yapılmaması gibi dezavantajları olduğunu ancak ileriye dönük malzemeler olduklarını belirtmişlerdir [58, 60].

2.6 Amin İşlevli Malzemeler

Aminle modifiye edilmiş gözenekli sorbentler kullanılarak karbon yakalama, CO_2 atmosferik konsantrasyonunu azaltmak için önerilen ana teknolojilerden biridir. Seçici CO_2 tutucu adsorbanlar üretmek için gözenekli silisler içindeki (poli)-aminlerin emprenye edilmesi veya kovalent aşılması iyi bir strateji olarak gösterilmiştir. Desteklenen aminlerde CO_2 yakalama için en sık tercih edilen mekanizma CO_2 ve bir amin etkileşimi yoluyla bir zwitterion oluşumunu ve ardından bir karbamat üretmek için zwitterionun bir baz tarafından deprotonasyonudur. Bu malzemeler, amonyum karbamat ve/veya karbamik asit

türleri oluşturmak için amin işlevselliklerinin özelliklerine bağlı olarak kimyasal soğurma yoluyla CO₂'yi bağlamaktadır. Tutulan CO₂ mollelerinin malzemedeki nitrojen mollelerine oranı olarak tanımlanan amin verimliliği, CO₂ tutma için adsorbanların etkinliğini ölçmek için yararlı bir ölçüdür. Su varlığında CO₂ için seçiciliği korumasını sağlamada CO₂'nin kimyasal soğurulması önemlidir. Bu, birçok aminle işlevselleştirilmiş silikanın, bikarbonat türlerinin oluşumunda geliştirilen kapasitelerle sağlanmaktadır [54, 61].

Gómez-Pozuelo ve arkadaşlarının 2009'da yaptığı çalışmada CO₂ tutulması için amin içeren sorbentlerin destekleri olarak çok çeşitli ucuz killer seçilmiştir. Seçilen montmorillonit, bentonit, saponit, sepiyolit ve paligorskit, üç yolla hidratlanmış ve işlevselleştirilmiştir. Bunlar, (a) aminopropil (AP) ve dietilentriamin (DT) organosilanlarla aşılama, (b) PEI ile emprenye etme ve (c) önceden aşılınmış numuneleri emprenye ederek çift işlevselleştirmedir. Çift işlevli numune, yüksek organik yüklemeleri ile ilgili gözenek tıkama problemlerinden dolayı zayıf CO₂ adsorpsiyon özellikleri sergilemiştir. Besleme gazında %5 H₂O bulunması, CO₂ alımını %17'den %27'ye yükseltmektedir. Numunelerin adsorpsiyon performansı üçüncü adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra sabit kalmıştır [62].

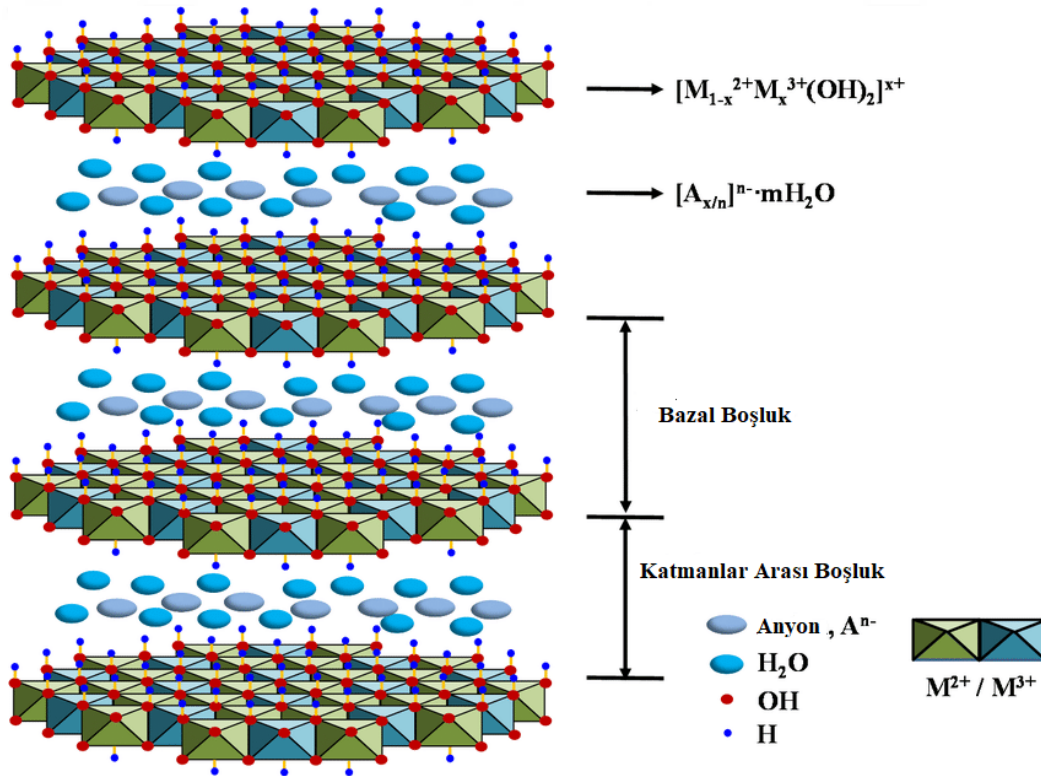
Aminle modifiye edilmiş MOF'larda gözlemlenen daha yüksek CO₂ alımı, adsorban tasarımına farklı bir yaklaşım getirmiştir. Bu malzemelerin hazırlama yöntemleri göre üç gruba ayrılmaktadır. İlk yöntemde desteğin gözeneklerine destek yüzeyi ile nispeten zayıf kovalent olmayan etkileşimlere sahip poli(etilen imin) (PEI) gibi polimerik aminler emprenye edilmektedir. İkinci yöntemde kovalent bağlar aracılığıyla aminopropil silan (APS) gibi moleküler aminler destek yüzeyine bağlanmaktadır. Üçüncü yöntemde ise amin içeren bir monomerin yerinde polimerizasyonu, poliaminlerin yüzeyle hem kovalent hem de kovalent olmayan etkileşimlerini oluşturmak için kullanılmaktadır. Aşırı dallanmış aminosilikaların oluşumu bu yöntemle olmaktadır [63].

Cabello ve arkadaşları sırasıyla etilendiamin ve N,N'-dimetiletildiamin moleküllerinin MIL-100'deki koordinatif olarak doymamış krom(III) katyonları üzerine aşılama ile amin işlevli metal-organik kafesler EN-MIL-100I(Cr) ve MMEN-MIL-100(Cr) hazırlamıştır. Saf MIL-100(Cr) ile karşılaştırıldığında amin

aşlanmış MIL-100 numunelerin yüzey alanında ve gözenek hacminde bir azalmaya neden olsada karbondioksit adsorpsiyonunu iyileştirdiği gözlenmiştir [64].

2.7 Katmanlı Çift Hidroksit (LDH)

Özel yapıları ve benzersiz uygulamaları nedeniyle, hidrotalsit benzeri bileşikler veya anyonik killeri olarak da bilinen katmanlı çift hidroksitler (LDH'ler), brüsit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) benzeri katmanlarında pozitif yük fazlası olan iki boyutlu katılardır [65]. LDH, her iki yükü de dengelemek için pozitif yüklü metal hidroksit dış tabakası ve negatif anyonların ara tabakasından oluşan doğal veya sentetik katmanlı inorganik malzemeler olarak tanımlanabilmektedir. LDH'nin yapısı Şekil 2.8'de gösterilmiştir [66].



Şekil 2.8. LDH'nin şematik gösterimi [67]

LDH'ların çoğu $[M_2^{2+}M^{3+}(\text{OH})_6]^+X_{1/n}^{n-} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ formülüyle ifade edilebilmektedir. Bu malzemelerin birçok ilgi çekici özelliği bulunmaktadır. Bunlar, katalitik aktivite, iyon değişimi ve şekil seçicilik özellikleridir [68].

Fizikokimyasal özellikleri, geniş ve çeşitli bileşimleri, hazırlama ve işleme kolaylıkları, polimer nanokompozitte dolgu maddeleri olarak, elektro/fotokimyasal

reaksiyonlarda elektrotlar ve ilaç dağıtım taşıyıcıları olarak kullanılıyor olmaları gibi avantajları LDH'ları, sorpsiyon ve katalizde umut vaat eden aday malzemeler haline getirmektedir.

CO₂ moleküllerinin LDH ara katmanına girdikten sonra CO₃²⁻'ye dönüştüğü ve mevcut CO₃²⁻'yi CO₂ molekülleri olarak salmak üzere yönlendirdiği, CO₂ moleküllerinin CO₃²⁻ ve atmosferik CO₂ arasındaki dinamik değişim davranışı sergilediği keşfedilmiştir. LDH ara katmanında karbonat iyonlarının, CO₂ taşınması için mobil taşıyıcılar olarak hizmet edebileceği bulunmuştur. Bu davranışa LDH'nin CO₂'ye doğru soluma etkisi denir. CO₂ tutucu sorbentleri olarak, LDH'lar ve bunlardan türetilen karışık metal oksitler kullanılmaktadır [69, 70].

Torres-Rodríguez ve arkadaşları kalsine edilmiş bir Mg-Al LDH'nin karbonasyon işlemi, bağıl nemi değiştirerek düşük sıcaklıklarda sistematik olarak analiz etmiş ve kalitatif kantitatif deneyler yapmıştır. Ürünlerin analiz sonucunda numunelerin, LDH yapısını geri kazanmadığı ortaya çıkmıştır. Sonuçlar, en yüksek CO₂ yakalamasının 50°C'de ve %70 bağıl nemde 2,13 mmol/g CO₂ emme kapasitesiyle elde edildiğini göstermiştir [71]. Bir başka çalışmada Ram Reddy ve arkadaşları Mg-Al-CO₃ LDH sentezlemiştir. X-ışını kırınımı FTIR teknikleri kullanılarak termal davranışı araştırmışlardır. Buna göre kristalin LDH'nin amorf katmanlı çift okside (LDO) faz dönüşümünü ortaya çıkarmıştır. Özellikle baca gazlarından yüksek sıcaklıkta CO₂ ayrımında, 400 °C'de kalsinasyondan sonra elde edilen LDO'lar CO₂ için iyi bir sorpsiyon potansiyeli göstermişlerdir [72].

2.7.1 Katmanlı Çift Hidroksitlerin Hazırlanışı

LDH'lerin hazırlanması için üre tekniği, birlikte çöktürme, iyon değiştirme ve mikrodalga ışık metotları uygulanmaktadır. Her sentezleme yönteminin, alternatif tekniklerle karşılaştırıldığında kendine özgü yeni avantajları ve sınırlamaları vardır. LDH'lerin sentezi için en sık kullanılan ve en kolay kullanılan metot birlikte çöktürmedir. Üre tekniği, daha yüksek kristallik ve molekül boyutunun gelişmiş kontrolüne izin vermektedir [73].

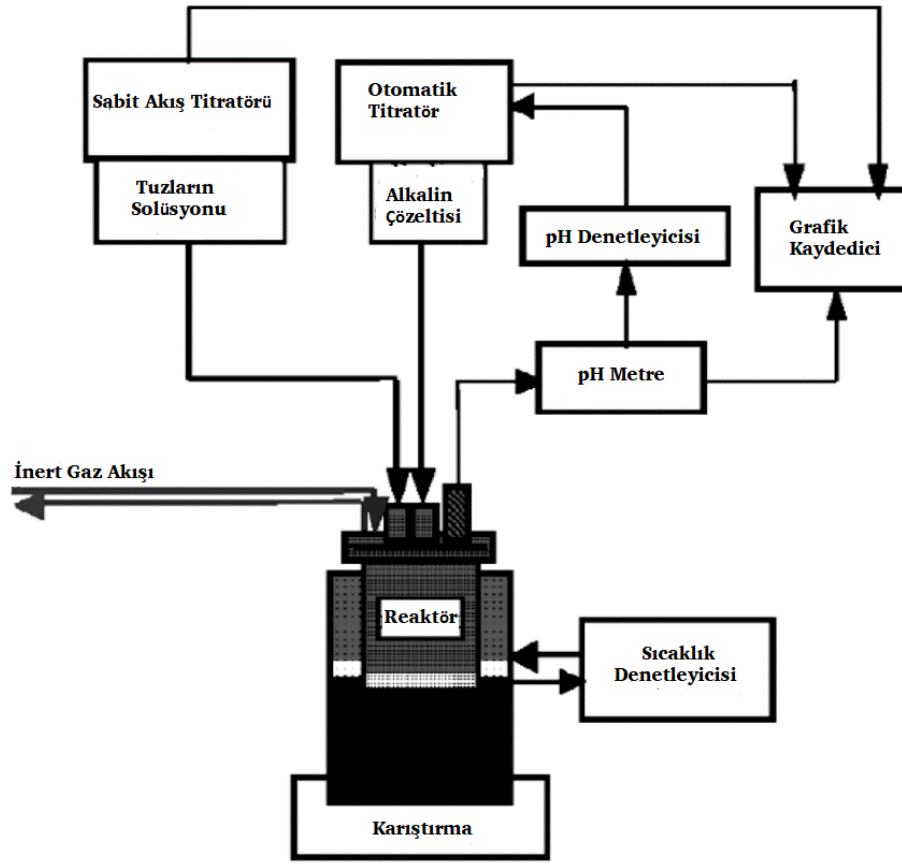
2.7.2 Katmanlı Çift Hidroksitlerin Sentezi

Saf LDH'lerin hazırlanması için doğru katyon ve anyon oranının seçilmesi gereklidir. Literatürde katmanlı çift hidroksitlerin sentezine ilişkin sayısız yöntem mevcuttur. En çok kullanılan yaklaşımlar, birlikte çöktürme, hidrotermal yaklaşım, üre hidrolizi ve sol-jel yöntemidir [74].

2.7.2.1 Birlikte Çöktürme Metodu

Birlikte çöktürme, LDH'leri hazırlamak için en sık uygulanan yöntemdir. Çöktürme aşamasında pH kontrol koşullarına göre bu yöntemin iki çeşidi kullanılabilir. Birinci durumda değişen pH değerlerine izin verilirken diğerinde ortak çöktürme süresince pH sabit tutulmaktadır [75]. LDH çözeltide bulunan metallerin en çözünür hidroksitinin çökeldiği pH'ı çözeltinin kendi pH değerini aştığında çökelecektir. Ancak birlikte çöktürme ile hazırlanan LDH'lerde zayıf kristallik ve safsızlıkların varlığı önemli bir sorundur. Bunun tersine, üre yöntemi gibi bir yöntem (birçok yönden birlikte çökeltmeye benzer), parçacık boyutunun daha iyi kontrol edilmesini ve diğer yöntemlerden daha yüksek kristalleşmeyi sağlamaktadır. Üre yöntemi, yalnızca yüksek yük yoğunluğunda olan LDH'ların hazırlanmasında uygundur. Cr^{+3} veya Cu^{+2} içeren LDH'lerin hazırlanmasında kullanılamamaktadır [76].

Sürekli bir birlikte çöktürme yöntemini, kararlı durum şartlarında Chang ve arkadaşları araştırmıştır. Buna göre nanometre boyuttunda LDH'lerin hazırlanmasında prototip olarak $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)0.5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kullanılmış ve bu LDH'lerin yapısal ve dokusal özellikleri üzerindeki etkiler çalışma şartlarının değişimiyle incelenmiştir. Sürekli birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan LDH'ler, geleneksel yığın yöntemiyle sentezlenenlerden daha zayıf bir kristallığe ve daha düşük kristalit boyutlarına sahip olduğunu bulmuşlardır [77]. LDH'lerin birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanması için deney düzeneği Şekil 2.9'da gösterilmektedir [75].



Şekil 2.9. LDH'lerin birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanması için deney düzeneği [75]

2.7.2.2 Hidrotermal metodu

LDH'ye daha az afiniteye sahip bir organik türün eklenmesi gerektiğinde, anyon değişim reaksiyonları ve birlikte çöktürme teknikleri etkisizdir. Araştırmacılar tarafından bu durumda hidrotermal sentezin etkili olduğu kanıtlanmıştır. Çünkü bu yöntem, inorganik kaynak olarak çözünmeyen hidroksitler oluşturarak amaçlanandan başka ara katmanda rekabet eden herhangi bir anyon sağlamamaktadır [78].

2006 yılında Othman ve arkadaşları hidrotermal işleminin etkisini hidrotalsitler üzerinde incelemiştirler. Bu çalışmada hidrotalsitler sırasıyla birlikte çöktürme ve sol jel yöntemleriyle hazırlanmıştır. Sol-jel ile sentezlenen numuneler üzerinde spesifik yüzey alanı ve gözenek boyutlarının daha güçlü bir etki ile önemli ölçüde arttığını göstermişlerdir [79].

2.7.2.3 Üre Hidrolizi Metodu

Yüksek oranda kristalleşmiş, büyük LDH'leri elde etmek için üre hidrolizi kullanılarak homojen çökeltme yöntemi tercih edilmektedir. Üre yönteminde, çöktürme maddesi olarak NaOH yerine üre kullanılmaktadır. Üre yönteminin tercih edilme sebepleri üre hidrolizinin yavaş ilerlemesi ve bunun çökeltme sırasında düşük derecede süper doygunluğa yol açmasıdır [80, 81].

Wang ve arkadaşları üre hidrolizini, Mg-Al LDH oluşturmak için kullanmışlardır. Hazırlanan numuneler karakterize edilmiştir. Sonuçlar, hidrotalsit topaklarının iyi kristalleştiğini ve altıgen trombosit LDH'lerin kendiliğinden bir araya gelmesiyle oluştuğunu ortaya çıkarmıştır. Mevcut çalışma, hidrotalsit topaklarının kontrollü koşullar altında tek adımlı sulu çözelti fazlı kimyasal yolla doğrudan büyütülmesinin mümkün olduğunu öne sürmektedir [82].

2.7.2.4 Sol-jel Metodu

Sol-jel yöntemi düşük maliyeti, düşük enerjisi ve sınırlı zaman harcaması, yüksek saflıkta malzemeler elde etme olasılığı ve bileşimlerini ayarlama özelliklerinden dolayı sıklıkla tercih edilmektedir. Bu süreç, reaktanların kimyasal doğasını, yaşlanma süresini basitçe değiştirerek ve reaktan türlerini çıkararak/ekleyerek nihai malzemelerin yapısal özelliklerini kontrol etmeye izin vermektedir. Bu teknik, oluşması istenen MOF'lar veya inorganik tuzların oda sıcaklığında suda çözülmesinden oluşmaktadır [83].

Smalenskaite ve arkadaşları Mg-Al LDH'lerin ince filmlerinin hazırlanması için yeni sentetik yaklaşımlar geliştirilmiştir. Deiyonize suda karışık metal oksitlerin yeniden yapılandırılmasıyla LDH'ler üretilmiştir. Bilindiği kadarıyla, ilk kez MgAl LDH kaplamaları sol-jel işleme yöntemi kullanılarak silikon ve paslanmaz çelik yüzeyler üzerinde başarıyla üretilmiştir [84].

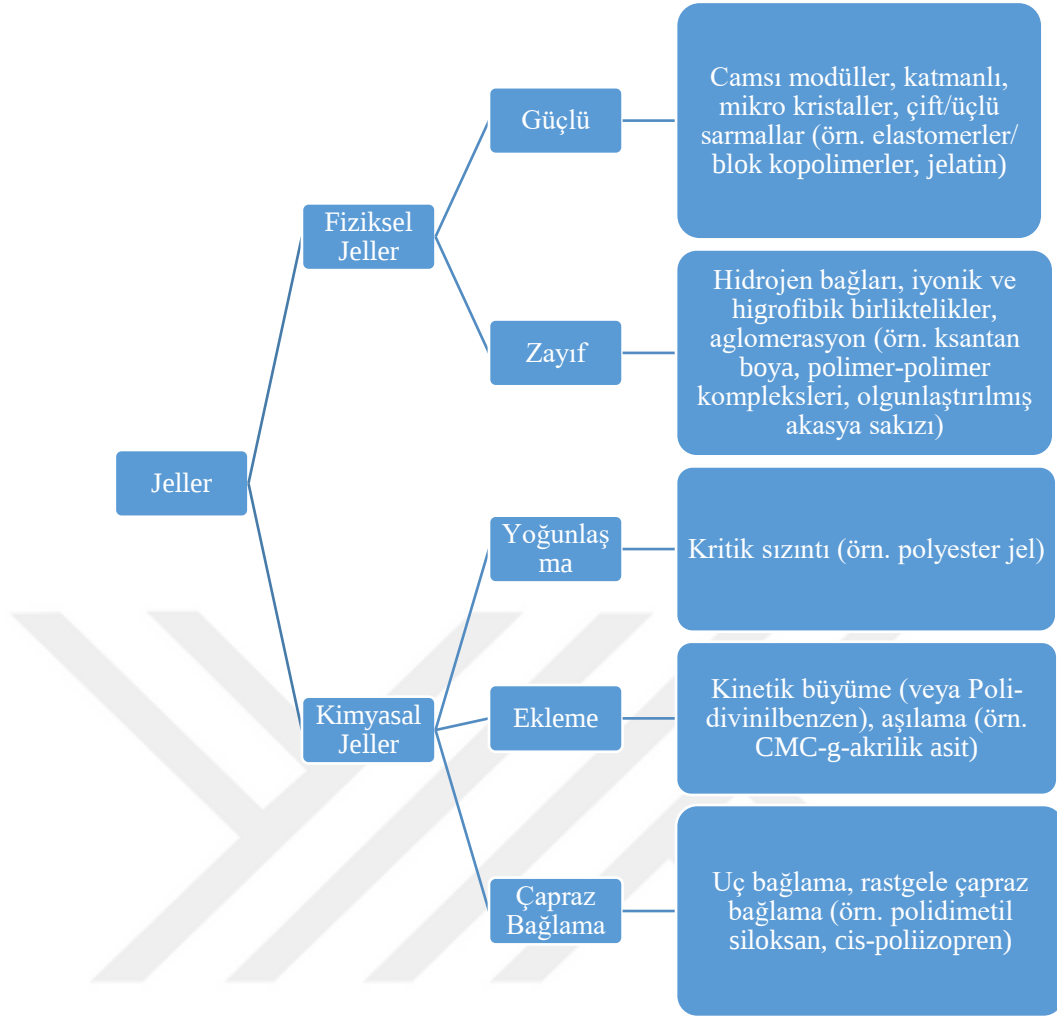
Birlikte çöktürmeden farklı olarak sol-jel yöntemi, pH veya atmosfer kontrolü gerektirmeme avantajına sahiptir [85].

2.8 Polimerik Jeller

Çapraz bağı bir ağa sahip olan ve temel iskelet ağ yapısı bozulmadan büyük miktarlarda uygun sıvıyı emebilen çok sayıda polimerik malzeme vardır. Böyle bir polimerik ağ, sıvı moleküllerle birlikte polimerik jel adı verilen şişmiş bir agregası oluşturmaktadır. Sıvı su olduğunda, jel bir hidrojel olarak bilinir [86].

Polimerik jeller, şişme-büzülme (hacim olarak 1000 kata kadar), newtonyen olmayan davranış, sinersiz ve yaşlanma, elektrostatik potansiyel dağılımı zıt yüklü yüzey aktif maddelerle etkileşim vb önemli özellikler gösterirler. Çoğunlukla bu jeller, pH, basınç, sıcaklık ve elektrik alanı gibi dış uyaranlara duyarlı davranış sergilemektedirler. Bu nedenle, polimerik jel sistemleri genellikle dış ortamda kuvvet üretebilir veya performanslarını gerçekleştirebilmektedirler [87].

Polimerik jeller kimyasal ve fiziksel jeller olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Kimyasal jeller, genellikle termal olarak tersinmez olan ve büyük miktarda çözücü içinde şişen kovalent olarak çapraz bağı ağ polimerleridir. Bu jeller, ağ polimerizasyonu ve çapraz bağlanan bir polimerin şişmesi veya polikondensasyonun yanı sıra reaktif terminal gruplarındaki oligomerlerin jel özelliklerin içeren solvent ortamında çapraz bağlanmasıyla hazırlanabilmektedirler. Fiziksel jeller ise termal olarak tersine çevrilebilir ve Van der Waals tarafından moleküller arası birleşme, elektrostatik veya hidrojen bağı etkileşimlerinin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Çözeltilerin ayarlanmasıyla ya da bir polimerin çözünürlüğünün sınırlı olduğu bir çözücü içinde şişmesiyle polimer jeller elde edilebilmektedir [87, 88]. Bu sınıflandırmanın detaylandırılması Şekil 2.10'da gösterilmektedir.



Şekil 2.10. Jelleşme mekanizmasının sınıflandırılması ve ilgili örnekler [88]

Endüstriyel uygulamalarda kullanılan bu polimerik jellerin önemli türleri hidrojel (akıllı hidrojel, süper gözenekli hidrojel, IPN (interpenetrating polimer network) hidrojel vb. dahil), makrojel, mikrojel, nanojel, organojel, emüljel, arojel, kserojel ve kriyojeldir [89].

2.8.1 Kserojel

Kserojeller, oda sıcaklığında sınırsız bir büzülme ile yavaş yavaş kurutularak hazırlanan katı formdaki bir jel türüdür. Çoğunlukla bu jeller, çok daha küçük gözenek boyutlarının yanı sıra daha yüksek gözeneklilik ve daha büyük yüzey alanı özelliklerine sahiptirler [90]. Çeşitli sistemlerden elde edilebilen kserojeller, silika kserojeller gibi inorganik malzemeleri ve fenol-formaldehit jeller gibi organik jel yapılarından kaynaklanan organik iskelet yapılarını içermektedir. Öncü jel

malzemeleri genellikle, seçilen uygulamada kullanım için pratik olmayabilecek bir sıvı matrise sahip sollarıdır [91]. Bir kserojel sudan yoksun bir polimerik ağı olarak tanımlanabilmektedir. Bir kserojelin su tutma kapasitesi, hidrofilik grupların sayısına ve çapraz bağlanma yoğunluğuna bağlıdır. Hidrofilik grupların sayısı arttıkça su tutma kapasitesi artarken çapraz bağlanma yoğunluğunun artmasıyla hidrofilik grupların azalması nedeniyle denge şişmesinde azalma olmaktadır [92].

Atmosfer altı kurutma yöntemleri kullanılarak işlenen kserojeller, arojellere göre çoğu zaman daha kullanışlı bir ürün sunmaktadır. Buna ek olarak daha ulaşılabilir ve ekonomik bir yoldan elde edilmektedir [91]. Arojeller daha fazla oranda gözenekliler ve daha az yoğunlardır. Üretiminde jelin tek bir fazın mevcut olduğu süperkritik basınç ve sıcaklık koşulları gerekmektedir. Ancak kritik üstü süreçler maliyetli, potansiyel olarak tehlikeli ve daha karmaşıktır. Bu da bu süreçleri özellikle büyük ölçekli operasyonlarda kullanışsız hale getirmektedir [93]. Bazı kimyasal sistemlerde, gözeneklerin içindeki sıvının malzemenin katı yapısı ile kayda değer bir etkileşim göstermediği durumlarda, kserojellerin gözenekliliği arojellerinkine yakın değerlere ulaşabilmektedir [94].

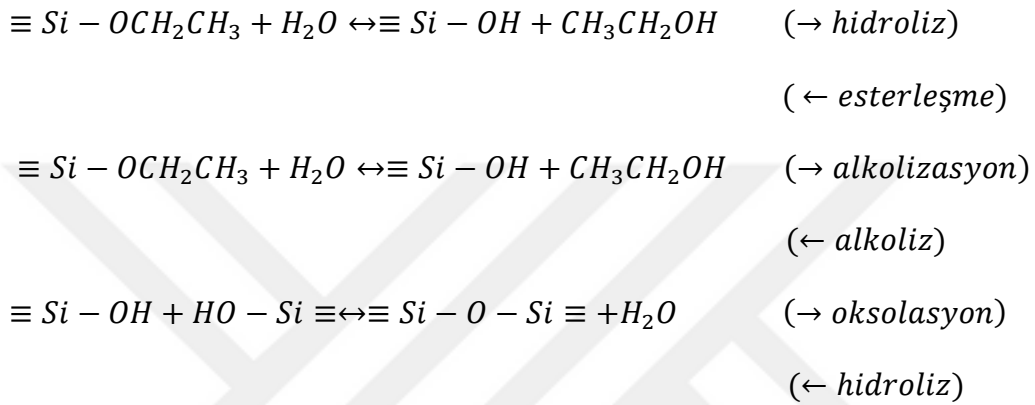
Genel olarak CO₂ adsorbantının genel özellikleri, CO₂ yakalama kapasitesinin yüksekliği, düşük maliyetli malzemelerin eldesi, seçiciliğin yüksekliği ve birkaç döngüden sonra kararlı adsorpsiyon kapasitesidir. Çeşitli gözenekli malzemelerin (zeolit 13X/4A, ZSM-5, aktif karbonlar ve gözenekli silis gibi) düşük sıcaklıkta CO₂ tutulmasında kullanılması düşünülmektedir. CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin artışının, silis yüzeyinde bulunan silanol gruplarının konsantrasyonundaki artışa bağlı olduğu yapılan araştırmalarla görülmektedir [95].

Kontrol edilebilen yüzey ve yapısal özelliklere sahip gözenekli malzemeleri sentezlemek için sol-jel metodu ilgi çeken bir yöntemdir. Kısaca bu işlem alkoksit öncüsünün hidrolizi ve yoğunlaştırılmasından oluşmaktadır [23].

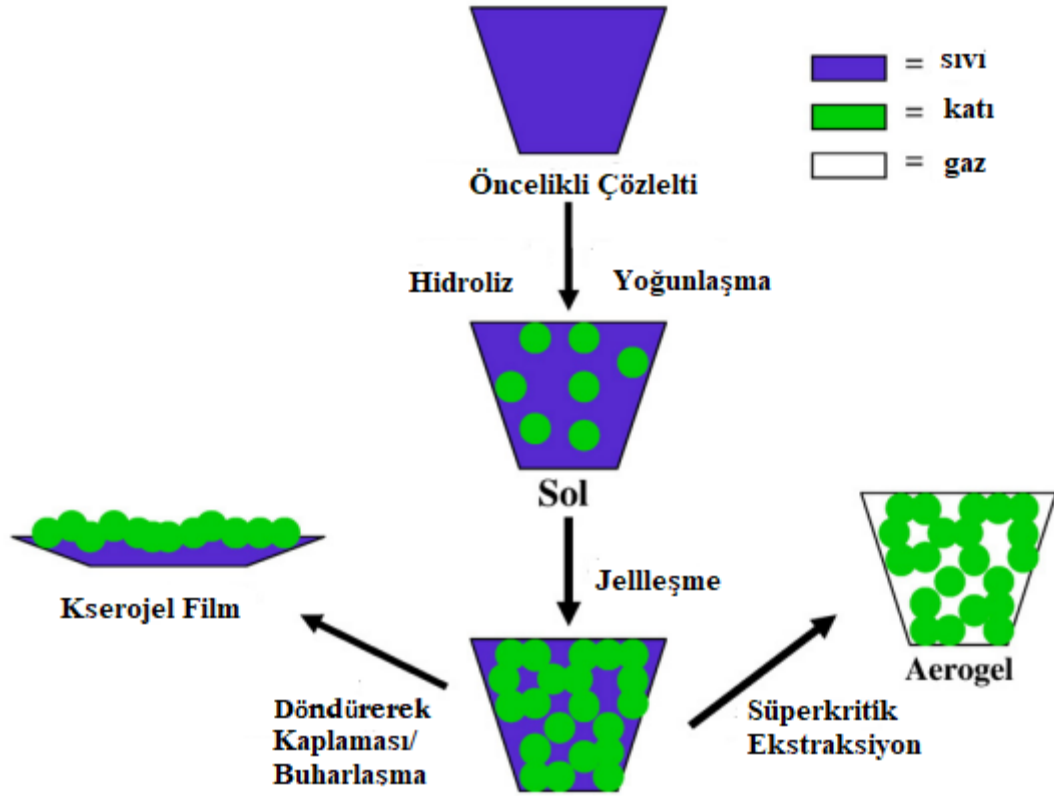
Silika jel sentezlendikten sonra gözeneklerindeki sıvı, atmosferik basınçta buharlaştırılmaktadır. İşlem sonunda oluşan gözenekli silikaya, silika kserojel adı verilmektedir. Silika kserojellerin mikro yapısı, su/silika oranları, reaksiyon sıcaklığı ve çözeltinin pH'ı olmak üzere bir veya daha fazla parametrenin değişiminden önemli ölçüde etkilenebilmektedir [96].

2.8.1.1 Silika Kserojellerin Sentezi

Silika kserojeller sol-jel yöntemi ile hazırlanmaktadır. Sol-jel yöntemi, kararlı bir kolloidin (sol) oluşumu, jelleşme adımı ve kurutma olmak üzere üç temel adımı kapsamaktadır. İnorganik oksitlerin ıslak jelleri tipik olarak alkoksitlerinin veya inorganik tuzlarının hidrolizi ve yoğunlaştırılması yoluyla hazırlamakta ve bu da üç boyutlu bir ağ oluşumuna yol açmaktadır [97].



Jelleşme işlemi sıvı dolu bir katı ağ oluşumu ile sonuçlanmaktadır. Kurutulmuş bir katı yapı üretmek için jel yapısının gözeneklerinde bulunan çözücü çıkarılmaktadır. Süperkritik sıvı işleme ve solvent buharlaşma ekstraksiyonu olmak üzere iki yöntem sol-jel malzemelerini kurutmak için kullanılabilir. Çözücü buharlaşırken, jelin küçük hücreleri ve gözeneklerinden geçen sıvı büyük kılcal kuvvetler üretilmektedir. Ortaya çıkan kılcal kuvvetler, hacimce %75'ten fazla büzülmeye neden olabilmektedir. Böyle bir durumda, jelin çatlamasına önlemek için çeşitli önlemler alınmalıdır. Kurutulma işleminin ardından katı bir ürün haline gelen kserojel %0 ile %50 arasında bir gözenekliliğe sahip olabilmektedir. Bir katının gözenekliliği, boşluk gözenek hacminin bütünü hacmine oranı şeklinde ifade edilmektedir. Gözenekli ince filmler, döndürerek kaplama (Şekil 2.11) veya solun bir substrat üzerine daldırılarak kaplanması yoluyla üretilebilmektedir [98].



Şekil 2.11. Sol-jel yöntemiyle kserojel ve aerogelin hazırlanmasının şematik gösterimi [98]

3

ADSORPSİYON MODELLERİ

Adsorbanların performanslarının belirlenmesi, miligram ölçeğinde adsorpsiyon dengelerinin ve kinetiğinin ölçülmesini gerektirmektedir. Genel olarak kullanılan izoterm modelleri Langmuir ve Freundlich modelleridir. Bu modeller sıvı veya gaz çözeltilerin fiziksel adsorpsiyonunda uygulanmaktadırlar [99, 100].

Langmuir adsorpsiyon izotermi, düşük adsorpsiyon yoğunluklarında doğrusal adsorpsiyonu öngörmektedir. Ayrıca Langmuir adsorpsiyon izotermi, adsorbe edilen türler arasında hiçbir etkileşim olmadığında uygulanabilmektedir [101]. Bu izotermin denklemi, Eşitlik (3.1)'de verilmektedir [99].

$$q = \frac{q_{m,L} B_L P}{1 + B_L P} \quad (3.1)$$

Burada, adsorbe edilen gazın molar miktarı q , denge basıncı P , Langmuir izoterm parametreleri $q_{m,L}$ ve B_L , 'dir.

Freundlich modeli, Herbert Freundlich tarafından 1909'da önerilmiştir [102]. İlk olarak gaz fazı adsorpsiyonunu ve çözünen adsorpsiyonu tanımlamak için kullanılan Freundlich denklemi, çevresel toprak kimyasında yaygın olarak kullanılan ampirik bir adsorpsiyon modelidir. Bu ilişki, Eşitlik (3.2)'de belirtildiği gibi Freundlich denklemi veya Freundlich adsorpsiyon izotermi olarak bilinmektedir [103].

$$q = K_d C^{1/n} \quad (3.2)$$

Burada adsorban kütlesi başına adsorbe edilen madde miktarı q , dengede çözeltide adsorbat konsantrasyonu C , dağılım katsayısı K_d ve düzeltme faktörü n 'dir [103, 104].

3.1 İzosterik Adsorpsiyon Isısı

Katı yüzeyde gaz adsorpsiyonunun incelenmesi, adsorban-adsorbant etkileşimini ve katı yüzeydeki enerjik bölge dağılımını belirleme amacıyla gerçekleştirilir. Bir dizi adsorpsiyon izoterminin ölçülmesi ve bunlardan adsorpsiyon ısısının elde edilmesi bu bilgiyi elde etmenin bir yoludur. İzoterm denklemlerinin herhangi birinden türetilerek veya farklı sıcaklıklarda deneysel izotermelerden izosterik adsorpsiyon ısısı, Q_{st} , hesaplanabilir. İzosterik adsorpsiyon ısısı, Clausius-Claypeyron denklemi ve Sips modeli kullanılarak denge kapasitesinin sıcaklığa bağlılığından hesaplanmaktadır;

$$\frac{\Delta Q_{st}}{RT^2} = \left[\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right]_q \quad (3.3)$$

Burada P basınç, T sıcaklık, R gaz sabiti, ve Q_{st} adsorpsiyonun izosterik ısısıdır [105, 106].

3.2 Adsorpsiyon Kinetiği

Gazın gözenekli katılara adsorpsiyon kinetiği genellikle karmaşıktır ve adsorpsiyon mekanizması adsorbanın fiziksel ve kimyasal özelliklerine olduğu kadar kütle taşıma sürecine de bağlıdır. Bugüne kadar katı sorbentler üzerindeki gaz alım oranını açıklayan çok çeşitli kinetik modeller formüle edilmiştir [107].

3.2.1 Sözde Birinci Dereceden Model (PFO)

Lagergren modeli olarak da bilinen PFO, çözünen maddenin adsorban üzerine adsorpsiyonunu birinci dereceden mekanizmayı izleyerek tanımlar. Lagergren sözde birinci dereceden model, zamanla çözünen madde alımındaki değişim oranının, doygunluk konsantrasyonundaki farkla ve zamanla katı alım miktarıyla doğru orantılı olduğu varsayımına dayanır; bu genellikle bir başlangıç adsorpsiyon işlemi aşamasında uygulanabilir [108].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_t - q_e) \quad (3.4)$$

Burada q_e ve q_t (mg/g), sırasıyla dengede ve t zamanında adsorbe edilen miktarlarıdır; k_1 , sözde birinci dereceden modelde (L/dak) denge oranı sabitidir [109].

PFO'nun doğrusal ifadesi olan Eşitlik (3.4), $t=0$ 'dan $t=t$ ve $q_t=0$ 'den $q_t=q_t$ 'ye integrasyon ve sınır koşulları Eşitlik (3.3)'e uygulandıktan sonra elde edilmektedir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.5)$$

Eşitlik 9'a göre, zamanın (t) bir fonksiyonu olarak $\ln(q_e - q_t)$ grafiği, kesişme ve eğim terimlerinden sırasıyla q_e ve k_1 tahminlerini sağlar [110].

3.2.2 Sözde İkinci Dereceden Model (PSO)

PSO kinetik modeli, hız belirleme adımı adsorbant ile adsorban arasındaki kimyasal reaksiyon olarak düşünüldüğünde, adsorpsiyon mekanizması için deneysel verilerin en iyi korelasyonunu sağlar ve bu genellikle kimyasal adsorpsiyonu tanımlamak için kullanılır.

Bu mekanizmada, sorpsiyon işleminin kinetiği, daha yüksek sorbat/sorbent oranlarında iki rekabetçi tersinir ikinci dereceden reaksiyon ve düşük sorbat/sorbent oranlarında tersinir bir ikinci dereceden reaksiyon ile ilişkilidir [111].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.6)$$

k_2 , PSO oran sabitidir. t (0, t) ve q_t (0, q_t) için integral limitleri uygulanarak, PSO'nun doğrusallaştırılmış formu;

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (3.7)$$

Eşitlik (3.6) farklı şekillerde yeniden düzenlenmiştir, Eşitlik (3.8)–(3.11).

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{t}{q_e} \quad (3.8)$$

$$\frac{1}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (3.9)$$

$$q_t = q_e - \left[\frac{1}{k_2 q_e} \right] \frac{q_t}{t} \quad (3.10)$$

$$\frac{q_t}{t} = k_2 q_e^2 - k_2 q_e q_t \quad (3.11)$$

Hem PSO hem de PFO, çözünen maddenin adsorbana difüzyonunu açıklamaz; bu nedenle, adsorpsiyon mekanizması hakkında herhangi bir sonuca varılmadan önce difüzyon modelleri araştırılmalıdır [112].

3.2.3 Elovich Kinetik Adsorpsiyon Modeli

1934 yılında Roginsky ve Zeldovich tarafından önerilen ve CO'nun MgO üzerindeki adsorpsiyonunu açıklamak için uyguladıkları “Roginsky-Zeldovich kinetik modeli veya Elovich kinetik adsorpsiyon modeli” kimyasal adsorpsiyon işlemleri için daha uygundur. Sonraki zamanlarda Elovich ve Zhabrova, aynı denklemi izleyerek etilen ve hidrojenin adsorpsiyonunu araştırdılar. Elovich denklemi, desorpsiyon olmadan adsorpsiyon kinetiğinin kimyasal doğasını açıklar ve aşağıdaki Eşitlik 16 olarak ifade edilebilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (3.12)$$

Burada, α ve β sırasıyla başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g/dak) ve Elovich sabitidir (g/mg) [113].

t (0,t) ve q_t (0, q_t) için limitleri entegre ederek ve uygulayarak, Elovich modeli şu şekilde doğrusallaştırılabilir;

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \left[t + \frac{1}{\alpha\beta} \right] - \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) \quad (3.13)$$

Sistem $t \gg \frac{1}{\alpha\beta}$ dengesine yaklaştıkça, Eşitlik 12 elde edilir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (3.14)$$

Elovich kinetik modelini izleyen herhangi bir adsorpsiyon işlemi, adsorpsiyon verilerinin Q_t 'ye karşı $\ln t$ ile çizilmesinde düz bir çizgi sağlamaktadır. β değeri,

grafiğin eğiminden üretilir ve α değeri, β değeri ve grafiğin kesişme noktasından hesaplanabilir [114].

3.2.4 Partikül İçi Difüzyon

Metal iyonlarının çözeltiden arayüzeye taşınma özelliğini tanımlamak için genellikle parçacık içi difüzyon modeli kullanılmıştır ve bu model şu şekilde ifade edilebilir:

$$q_t = x_i + k_p t^{0.5} \quad (3.15)$$

Burada q_t (mg/g), t (sa) anında emilen miktardır, k_p ($\text{mg g}^{-1} \text{sa}^{-1/2}$) parçacık içi difüzyon hızı sabitidir ve x_i (mg/g) sınır tabakası kalınlığı ile ilgili düz çizginin kesişme noktasıdır.

q_t 'ye karşı $t^{0.5}$ 'nin grafiği düz bir çizgi veriyorsa, adsorpsiyon prosesinin yalnızca partikül içi difüzyon tarafından kontrol edildiği öne sürülmektedir. Ancak grafik, çok lineer eğriler sergiliyorsa, iki veya daha fazla adım adsorpsiyon sürecini etkileyecektir [115].

3.2.5 Avrami Yöntemi (Av)

Avrami yöntemi, partikül çekirdeklenmesi için birinci dereceden bir fraksiyonel kinetiktir. Son zamanlarda katı adsorbanlar üzerinde CO_2 tutulmasını tanımlamak için kullanılmaktadır. Bu model Eşitlik (3.16)'da denklem kullanılarak ifade edilebilir.

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_a t)^{n_a}] \quad (3.16)$$

Burada k_a ve n_a sırasıyla Av'ın hız sabiti ve kinetik düzenidir [116, 117].

Kinetik modelin doğruluğunu belirlemek için “hata” Eşitlik (3.17) kullanılarak belirlenir.

$$Hata(\%) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p \left[\frac{q_e(\text{exp}) - q_e(\text{model})}{q_e(\text{exp})} \right]^2}{p-1}} \times 100\% \quad (3.17)$$

Burada $q_{e(exp)}$ ve $q_{e(model)}$, sırasıyla deneysel olarak ve modelden elde edilen adsorpsiyon kapasitelerinin değerleridir. p ise toplam deneysel veri sayısıdır [117, 118].

3.2.6 Body Modeli

Hız kontrol basamağını belirlemek için Boyd (1947) modeli adsorpsiyon kinetik verilerine de uygulanmıştır. Bu model genel olarak aşağıdaki eşitlikle verilmektedir;

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \left(\frac{1}{n^2} \right) \exp(-n^2 B_t) \quad (3.18)$$

Burada F , t (q_t) zamanında adsorbe edilen çözünen maddenin sonsuz zamanda (q_{∞}) adsorbe edilen çözünen maddeye oranıdır. F 'nin matematiksel bir fonksiyonu B_t 'dir. Farklı temas sürelerindeki B_t değerleri, t , $F > 0,85$ durumunda aşağıdakiler kullanılarak hesaplanabilir. Bu denklem aşağıdaki gibi yazılabilir ve basitleştirilebilir.

$$B_t = -\ln(1 - F) - 0.4977 \quad (0.86 \leq F \leq 1) \quad (3.19)$$

Aktif karbon durumunda şu şekilde yazılabilir;

$$B_t = -\ln(X') - 0.4977 \quad (3.20)$$

B_t 'ye karşı t 'nin çizimi, orijinden geçen düz bir çizginin, adsorpsiyon sürecinin partikül içi difüzyon tara fından kontrol edildiği anlamına geldiği Boyd grafiği olarak adlandırılmaktadır [119].

3.3 Adsorpsiyon Termodinamiği

Herhangi bir kimyasal sistem, dengesiz bir durumdan bir denge durumuna ulaşma eğilimindedir. Gibbs serbest enerji değişimi ΔG , entalpi değişimi ΔH ve entropi değişimi ΔS , sistemin dengesini oluşturan termodinamik parametrelerdir. Aşağıda belirtilen ilişkiler kullanılarak bu parametreler belirlenmiştir [120].

$$K_c = C_{Ae}/C_e, G = -RT \ln K_c, \log K_c = \Delta S/2.303R - \Delta H/2.303RT \quad (3.21)$$

Burada, denge sabiti K_c , dengedeki katı faz konsantrasyonu C_{Ae} , dengedeki kalıntı konsantrasyonu C_e , gaz sabiti R (J/mol) ve sıcaklık T (Kelvin)'dir [121].



DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Kimyasal Malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler ve bunların genel özellikleri Tablo 4.1’de verilmektedir.

Tablo 4.1. Kullanılan kimyasal malzemeler ve bunların genel özelliklerinin gösterimi

KİMYASAL MALZEME	MARKASI	SAFLIĞI	KULLANILDIĞI AŞAMA
Tetraetil Ortosilikat (TEOS, $C_8H_{20}O_4Si$)	Merck	%99	Kserojel Üretiminde
Hidroklorik Asit (HCl)	Merck	%37	Kserojel Üretiminde
Etanol (C_2H_5OH)	Merck	%96	Kserojel ve Kserojel/LDH Kompozitlerinin Üretimlerinde
Amonyak Çözeltisi (NH_3)	Merck	%25	Kserojel/LDH Kompozitlerinin Üretiminde
Toluen	Merck	>99	Kserojel/LDH Kompozitlerinin Üretiminde
Sodyum Karbonat (Na_2CO_3)	Merck	$\geq$ %99	Kserojel/LDH Kompozitlerinin Üretiminde

Tablo 4.1. Kullanılan kimyasal malzemeler ve bunların genel özelliklerinin gösterimi

Magnezyum Nitrat Hekzahidrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Merck	%99.0	Kserojel/MgAl LDH Kompozit Üretiminde
Alüminyum Nitrat Nonahidrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	Merck	$\geq$ %98.5	Kserojel/ LDH Kompozitlerinin Üretiminde
Nikel(II) nitrat heksahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Carlo Erba	%98	Kserojel/NiAl LDH Kompozit Üretiminde
Kobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Carlo Erba	%98	Kserojel/CoAl LDH Kompozit Üretiminde
Sodyum Hidroksit (NaOH)	IsoLAB	%99	Kserojel/LDH Kompozitlerinin Üretiminde

4.2 Kullanılan Ekipmanlar

4.2.1 Ultrasonik Banyo

Kserojel ve kserojel/LDH temelli adsorbanların üretimlerinde Bandelin marka paslanmaz metal ceketli ultrasonik banyo kullanılmıştır.

4.2.2 Çalkalamalı İnkubatör

Zhicheng marka çalkalamalı inkubatör kserojel üretiminde oda sıcaklığında ve 150-rpm hızda kullanılmıştır.

4.2.3 Hidrotermal Kap (Otoklav)

MgAL, NiAl ve CoAl /LDH maddelerinin üretiminde, Parr Instrument Company (Illinois, USA)’den alınan politetrafloroetilen (PTFE) kaplı, paslanmaz metal ceketli otoklav kullanılmıştır.

4.2.4 Vakum Etüv

Nüve marka vakum etüvü kserojel/LDH kompozitlerinin sentezinde kurutma aşamasında kullanılmıştır.

4.2.5 Etüv

Binder marka etüv üretilen kserojel numunesinin kurutma aşamasında kullanılmıştır.

4.3 Enstrümantal Analiz Cihazları

4.3.1 X-Işınları Difraktometresi (XRD)

Silika kserojelin, LDH’ların ve deneysel çalışmalar sonucu elde edilen kompozit ürünlerin kristalografik faz özellikleri, X ışınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuK α tüpünde üretildiği Panalytical X’Pert-Pro marka XRD cihazı ile incelenmiştir. Toz haldeki numuneler, alüminyum numune kabına boşaltılmış ve düz bir yüzey elde edilmesine dikkat edilerek analize hazırlanmışlardır. Üretilen ürünlerin XRD ölçümleri, 5° ila 80° arasındaki 2 θ aralığında değişen difraksiyon açılarında kaydedilmiştir. Elde edilen XRD diyagramları deneysel sonuçlar bölümünde yer almaktadır.

4.3.2 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR)

Silika kserojelin, LDH'ların ve elde edilen kompozit ürünlerin fonksiyonel bağ grup özellikleri, Perkin Elmer Spectrum One marka FTIR spektrometresinde kızılötesi spektrumlar, 4000 ila 450 cm^{-1} aralığındaki dalga boylarında KBr pelet tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Örnekler 1/100 oranında KBr ile karıştırılarak hidrolik preste 3 dakika boyunca 10 ton basınç uygulanarak pellet haline getirilmişlerdir. Analiz sonuçları, deneysel sonuçlar bölümünde verilmektedir.

4.3.3 Diferansiyel Termal Analiz/Termogravimetri Cihazı (DTA/TG)

Silika kserojelin, LDH'ların ve elde edilen kompozitlerin CO_2 yakalama performansları, Perkin Elmer Pyris Diamond marka DTA/TG termogravimetri cihazında incelenmiştir. CO_2 yakalama analizinde yüksek saflıkta CO_2 (>%99,99) gazı kullanılmıştır.

4.4 Deneysel Yöntem

4.4.1 Kserojel Üretimi

Silika bazlı kserojel üretimi, Sezgin ve Sarı Yılmaz tarafından yapılan çalışma temel alınarak sol-jel yöntemiyle gerçekleştirilmiştir [122]. Bu amaçla A ve B adı verilen iki farklı karışım oluşturulmuştur.

A Maddesinin Hazırlanışı:

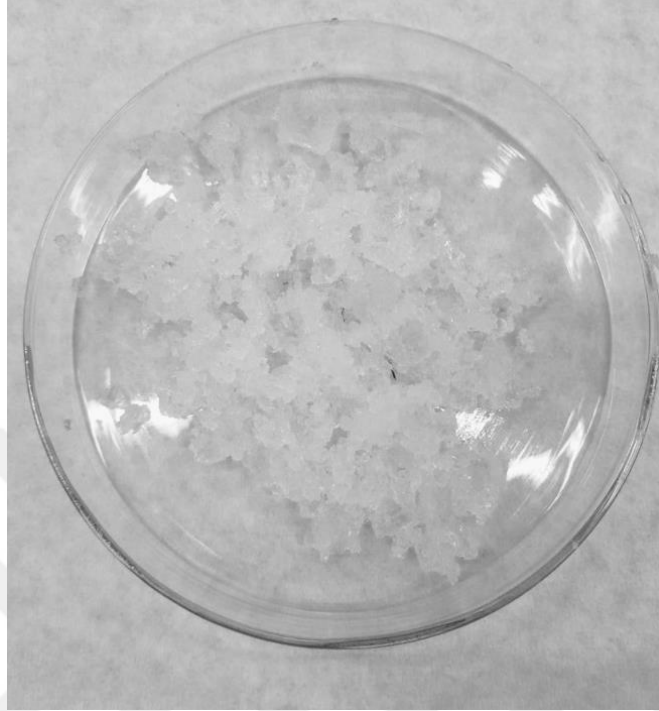
A maddesi TEOS:Etanol: H_2O :HCl/0,067:0,260:0,066:0,001 şeklindeki molar bileşime sahip çözeltilerin karışımı ile hazırlanmıştır. Elde edilen karışım ultrasonik banyoda 5 dakika bekletilerek çözdürülmüştür. Daha sonrasında karışım 60°C'de 1 saat süresince çalkalamalı inkübatörde karıştırılmıştır.

B Maddesinin Hazırlanışı:

Distile su ve NH_3 belirli oranlarda karıştırılarak B maddesi hazırlanmıştır.

A ve B maddeleri hazırlandıktan sonra, oda sıcaklığına gelen A maddesinin içerisine B maddesi damla damla eklenmiştir. Sonrasında tüm karışım, ultrasonik banyoda 5 dakika süresince çözülmüş ve 50°C etüvde 1 gün boyunca bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan madde, jelleşme gözlenene kadar karanlık ortamda oda sıcaklığında bekletilmiştir. Oluşan jeller erlen içerisinden alınarak Şekil 4.2'de

gösterildiği gibi petri kabına transfer edilmiştir. Elde edilen jel 30 dk aralıklarla, sırasıyla 50°C’de etanol ve tolüenle dört kez yıkanmıştır. Hazırlanan jelin özellikleri, XRD ve FTIR analizleriyle belirlenmiştir.



Şekil 4.1. Elde edilen kserojel

4.4.2 MgAl LDH’nin Sentezi

MgAl LDH birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. Belirli miktarlarda $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ damıtılmış suda çözündürülerek hazırlanan sulu NaOH ve Na_2CO_3 çözeltisine ilave edilmiştir. Elde edilen çözelti oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı altında bir süre daha karıştırıldıktan sonra 110°C’de 9 saat bekletilmek üzere otoklava eklenmiştir. Otoklavdan çıkan çözelti saf su ve etanolle yıkandıktan sonra kuruması için 24 saat boyunca vakumlu etüvde bekletilmiştir. Elde edilen numuneye M-AL adı verilmiştir.

4.4.3 NiAl LDH’nin Sentezi

NiAl LDH’nin sentezi için A ve B olarak adlandırılan iki farklı solüsyon hazırlanmıştır.

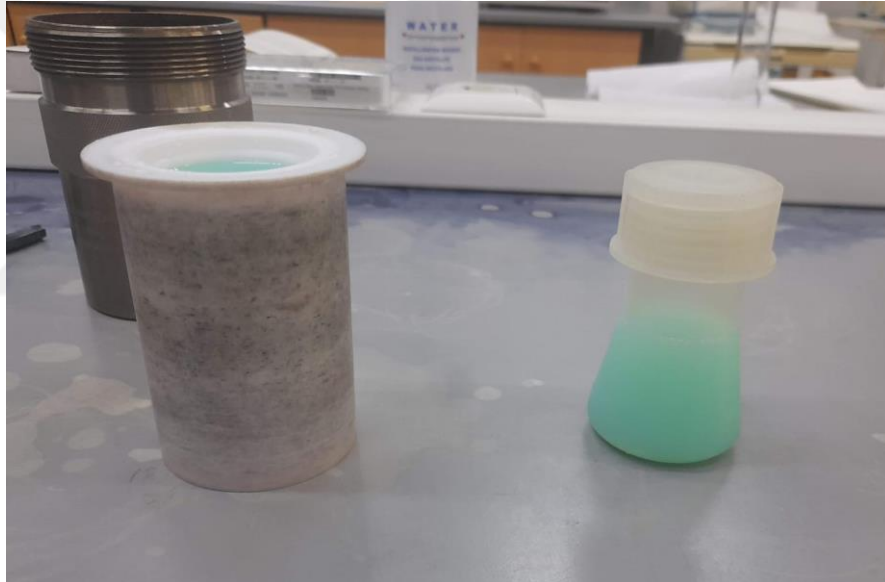
A Maddesinin Hazırlanışı:

A maddesi $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} / 0,040 : 0,066 : 4,44$ şeklindeki molar bileşime sahip çözeltilerin karışımı ile hazırlanmıştır. Elde edilen karışım ultrasonik banyoda 5 dakika bekletilerek çözdürülmüştür.

B Maddesinin Hazırlanışı:

0,024 mol NaOH ve 0,002 mol Na_2CO_3 'ün distile suda çözdürülmesiyle B çözeltisi hazırlanmıştır.

Çözeltiler hazırlandıktan sonra B çözeltisi içerisine A çözeltisi yavaş yavaş eklenmiştir. Çözelti oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı altında bir süre karıştırıldıktan sonra Şekil 4.2'de gösterildiği gibi 110°C 'de 9 saat bekletilmek üzere otoklava eklenmiştir.



Şekil 4.2. Otoklava eklenen çözelti

Otoklavdan çıkan çözelti saf su ve etanolle yıkandıktan sonra kuruması için 24 saat boyunca vakumlu etüvde bekletilmiştir. Elde edilen numuneye N-AL adı verilmiştir.

4.4.4 CoAl LDH'nin Sentezi

CoAl LDH'nin sentezi için A ve B olarak adlandırılan iki farklı solüsyon hazırlanmıştır.

A Maddesinin Hazırlanışı:

A maddesi $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}/0,040:0,066:4,44$ şeklindeki molar bileşime sahip çözeltilerin karışımı ile hazırlanmıştır. Elde edilen karışım ultrasonik banyoda 5 dakika bekletilerek çözündürülmüştür.

B Maddesinin Hazırlanışı:

0,024 mol NaOH ve 0,002 mol Na_2CO_3 'ün distile suda çözündürülmesiyle B çözeltisi hazırlanmıştır.

Çözeltiler hazırlandıktan sonra B çözeltisi içerisine A çözeltisi yavaş yavaş eklenmiştir. Çözelti oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı altında bir süre karıştırıldıktan sonra otoklava alınmış ve 110°C 'de 9 saat bekletilmiştir. Otoklavdan çıkan çözelti, saf su ve etanolle yıkandıktan sonra kuruması için 24 saat boyunca vakumlu etüvde bekletilmiştir. Elde edilen numuneye C-AL adı verilmiştir.

4.4.5 Kserojel MgAl LDH Kompozitinin Sentezi

Kserojel MgAl LDH kompozitinin sentezi için A ve B olarak adlandırılan iki farklı solüsyon hazırlanmıştır.

A Çözeltisinin Hazırlanışı:

Başlangıçta, 0,2 g kserojel belirli miktarda distile su ile ultrasonik banyoda çözündürülmüştür. Daha sonra elde edilen kserojel solüsyonuna Na_2CO_3 ilave edilerek bir süre daha karıştırmaya devam edilmiştir. Çözeltinin pH'ı 10'a ayarlanmıştır.

B Çözeltisinin Hazırlanışı:

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}/0,010:0,007:2,22$ molar bileşime sahip karışım ultrasonik banyo altında çözülmüştür.

Çözeltiler hazırlandıktan sonra B çözeltisi, A çözeltisine oda sıcaklığında yavaş yavaş ilave edilmiştir. Nihai çözeltinin karıştırılmasına oda sıcaklığında 1 saat daha devam edilmiştir. Süre sonunda santrifüj ile çökelti toplanmış ve bu çökelti distile su ve etanol ile ayrı ayrı yıkanmıştır. Son olarak tekrar santrifüjlenme işlemi

yapılmıştır. Ardından madde vakum altında kurutulmaya bırakılmıştır. Elde edilen kserojel MgAl LDH kompozitine X@M-AL adı verilmiştir.

4.4.6 Kserojel NiAl LDH Kompozitinin Sentezi

Kserojel NiAl LDH kompozitinin sentezi için A ve B olarak adlandırılan iki farklı solüsyon hazırlanmıştır.

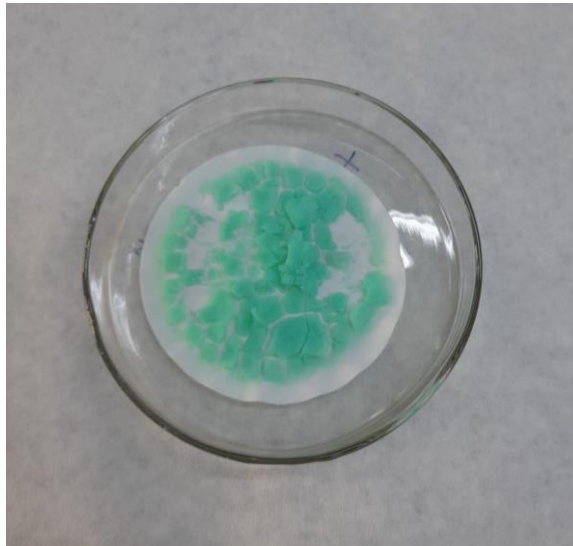
A Çözeltisinin Hazırlanışı:

Başlangıçta, 0,2 g kserojel belirli miktarda distile su ile ultrasonik banyoda çözülmüştür. Daha sonra kserojel solüsyonuna Na_2CO_3 ilave edilerek bir süre daha karıştırmaya devam edilmiştir. Çözeltinin pH'ı 10'a ayarlanmıştır.

B Çözeltisinin Hazırlanışı:

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}/0,010:0,007:2,22$ molar karışıma sahip çözelti ultrasonik banyo altında çözülmüştür.

Çözeltiler hazırlandıktan sonra B çözeltisi, A çözeltisine oda sıcaklığında yavaş yavaş ilave edilmiş ve çözeltinin karıştırılmasına 1 saat daha devam edilmiştir. Süre sonunda santrifüj ile çökelti, sıvısından ayrılarak toplanmıştır. Daha sonra bu çökelti distile su ve etanol ile ayrı ayrı yıkanmıştır ve elde edilen madde vakum altında kurutulmaya bırakılmıştır (Şekil 4.3). Oluşturulan kserojel NiAl LDH kompozitine X@N-AL adı verilmiştir.



Şekil 4.3. Elde edilen X@N-AL kompoziti

4.4.7 Kserojel CoAl LDH Kompozitinin Sentezi

Kserojel CAL LDH kompozitinin sentezi için A ve B olarak adlandırılan iki farklı solüsyon hazırlanmıştır.

A Çözeltisinin Hazırlanışı:

Başlangıçta, 0,2 g kserojel belirli miktarda distile su ile ultrasonik banyoda çözülmüştür. Daha sonra kserojel solüsyonuna Na_2CO_3 ilave edilerek bir süre daha karıştırmaya devam edilmiştir. Çözeltinin pH'ı 10'a ayarlanmıştır.

B Çözeltisinin Hazırlanışı:

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}/0,010:0,007:2,22$ molar bileşime sahip karışım ultrasonik banyo altında çözülmüştür.

Çözeltiler hazırlandıktan sonra B çözeltisi, A çözeltisine oda sıcaklığında yavaş yavaş ilave edilmiştir. Şekil 4.4'de gösterildiği gibi hazırlanan çözelti oda sıcaklığında 1 saat daha karıştırılmıştır. Süre sonunda santrifüj ile çökelti toplanmış ve bu çökelti distile su ve etanol ile ayrı ayrı yıkanmıştır. Elde edilen madde vakum altında kurutmaya bırakılmıştır. Nihai ürüne X@C-AL adı verilmiştir.



Şekil 4.4. Hazırlanan kserojel CAL kompoziti

4.5 CO₂ Tutma Analizleri

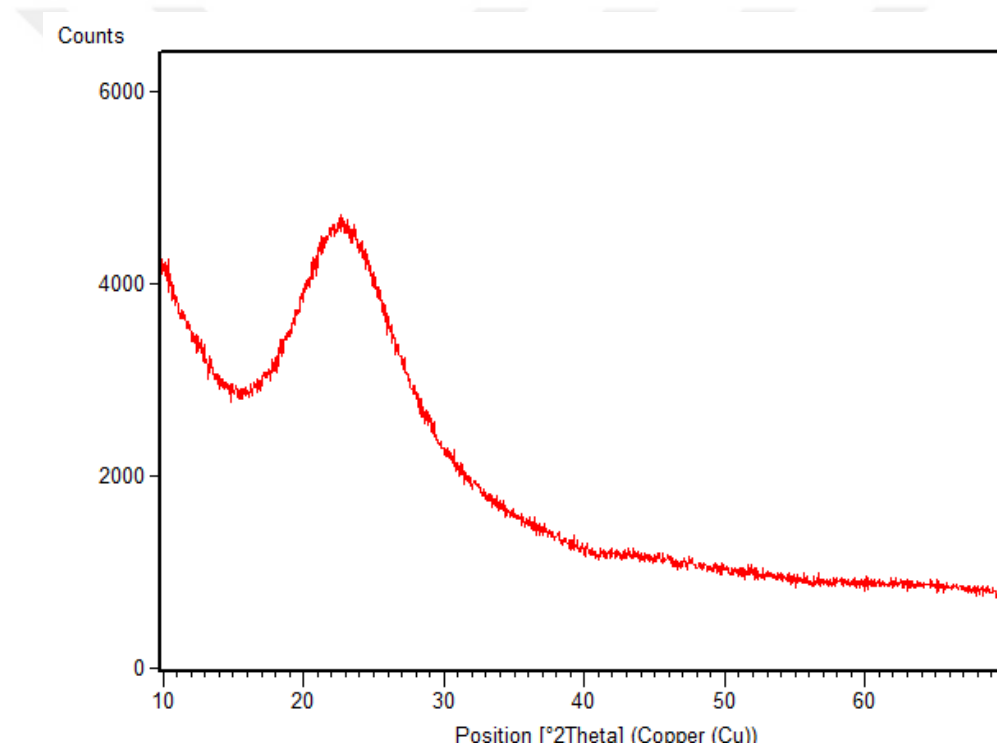
Kompozitlerin farklı sıcaklıklarda CO₂ yakalama performansları, DTA/TG cihazında incelenmiştir. İlk olarak numune yapısından nemi çıkarmak için yaklaşık 9 mg numune azot atmosferi altında 105 °C'de tutulmuştur. Daha sonrasında 10 °C/dk'lık soğuma hızı ile sıcaklık istenilen sıcaklığa ayarlanarak gaz akışı CO₂'ye (saflık > %99,99) geçirilerek belli bir süre bekletilmiştir. Numunelerin CO₂ tutma kapasiteleri, numunedeki ağırlık artışı üzerinden hesaplanmıştır. Kompoziti oluşturan kserojel ve LDH'lerin bireysel olarak CO₂ tutma analizleri aynı yöntemle gerçekleştirilerek sonuçlar karşılaştırılmıştır.

4.5.1 Kinetik Analiz

Kompozitlerin CO₂ tutma mekanizması PFO, PSO ve Av kinetik modelleri kullanılarak incelenmiştir. Farklı modellerle CO₂ tutma verileri kullanılarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle uygunluğu belirlenecektir.

5.1 Kserojelin Analiz Sonuçları

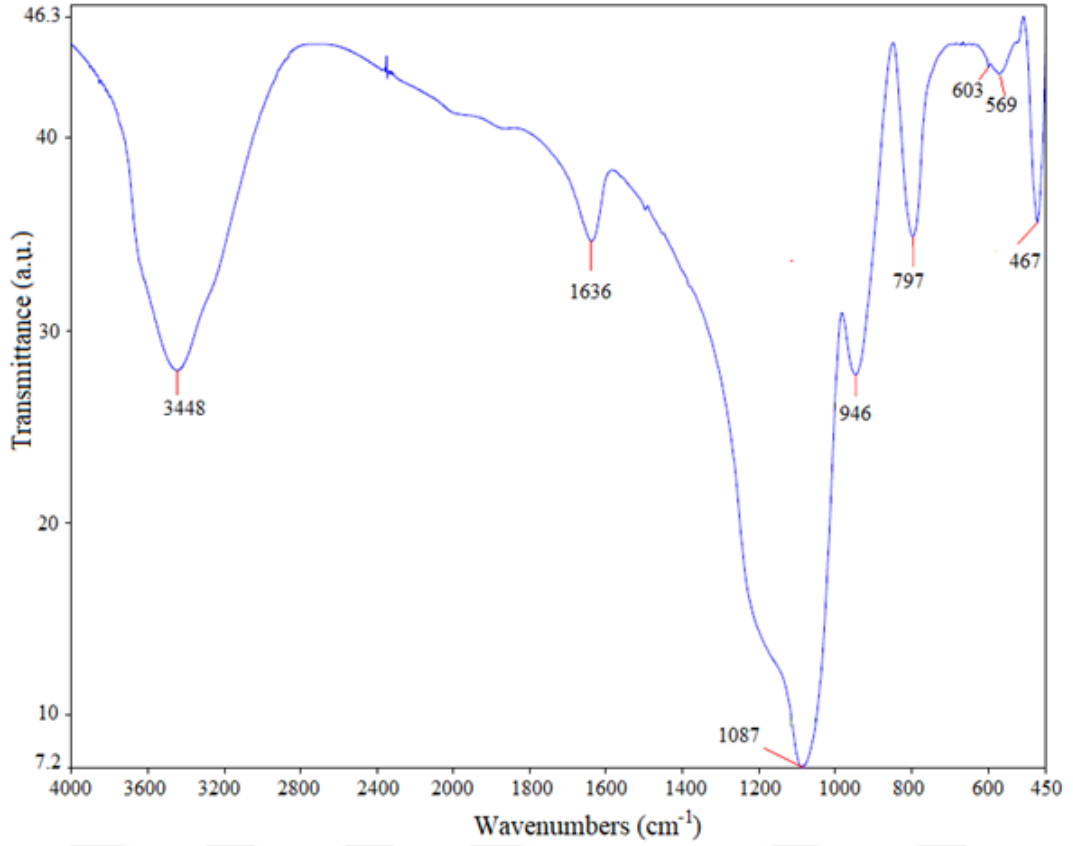
Silika bazlı kserojelin XRD grafiği Şekil 5.1’de verilmiştir. Kserojelin 20° ile 30° arasında geniş bir tepe noktasına sahip olduğu görülmüştür. Bu geniş pik, amorf bir yapıya sahip silika bazlı numunenin karakteristik özelliğidir. Buna göre, silika bazlı kserojelin başarı ile sentezlendiği gözlemlenmiştir.



Şekil 5.1. Kserojelin XRD grafiği

Kserojele ait FTIR spektrumu Şeki 5.2'de verilmektedir. Buna göre, 3448 cm^{-1} ve 1636 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla fiziksel olarak absorbe edilen su veya yapısal -OH grupları ve adsorbe edilmiş su molekülleri ile ilişkilidir. 1087 cm^{-1} 'deki karakteristik pik, Si-O-Si gruplarının asimetrik gerilmesine karşılık gelmektedir. 946 cm^{-1} 'deki pik Si-OH gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 797 cm^{-1} ve 467

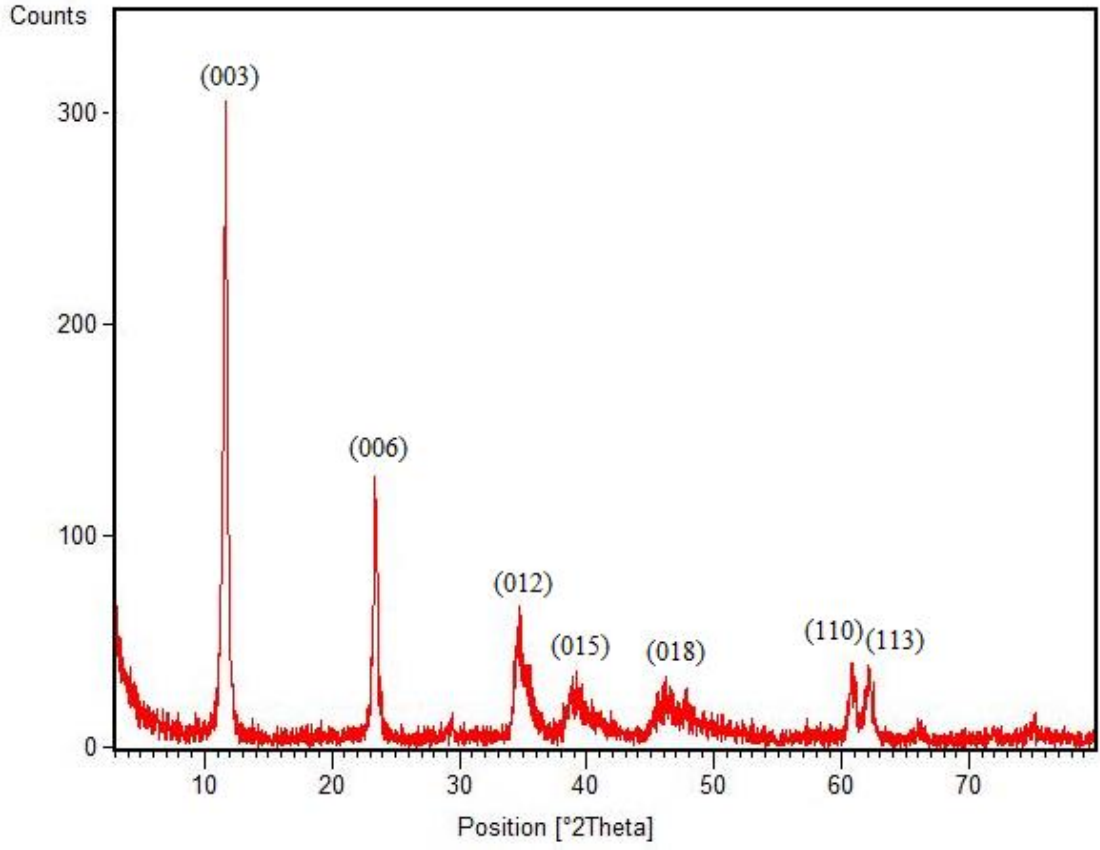
cm⁻¹'deki pikler, sırasıyla Si-O-Si simetrik gerilme titreşimleri ve eğilme modunu ifade etmektedir [122].



Şekil 5.2. Kserojelin FTIR spektrumu

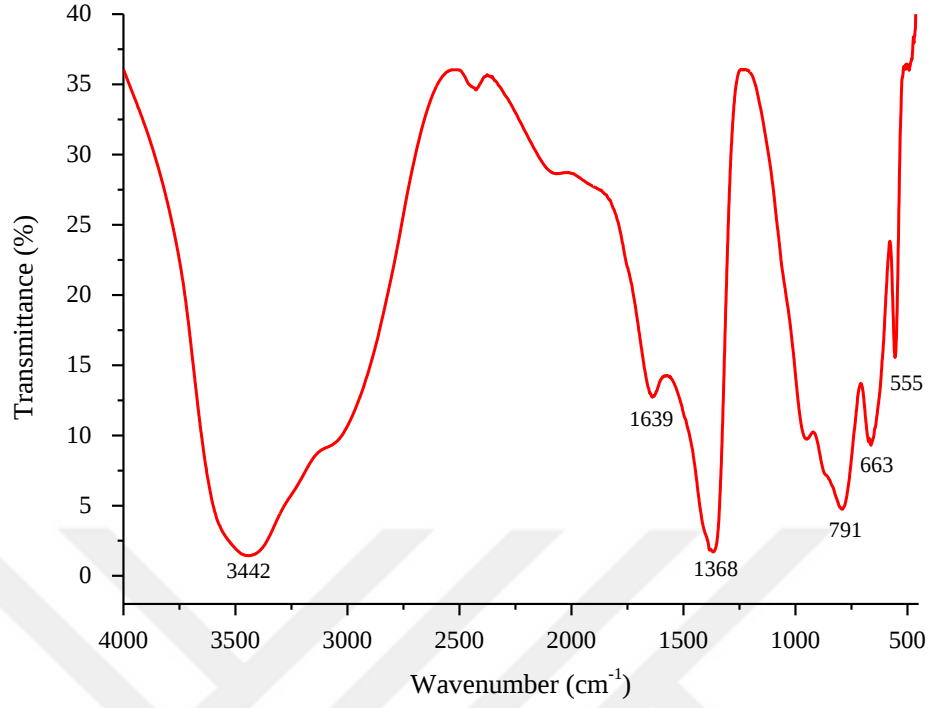
5.2 M-AL Analiz Sonuçları

Şekil 5.3'te M-AL'e ait XRD grafiği verilmektedir. Buna göre (003), (006), (012), (015), (018), (110) ve (113) düzlemlerine karşılık gelen keskin pikler, tipik bir LDH yapısının karakteristik difraksiyonunu sergilemektedir [124].



Şekil 5.3. M-AL'ın XRD grafiği

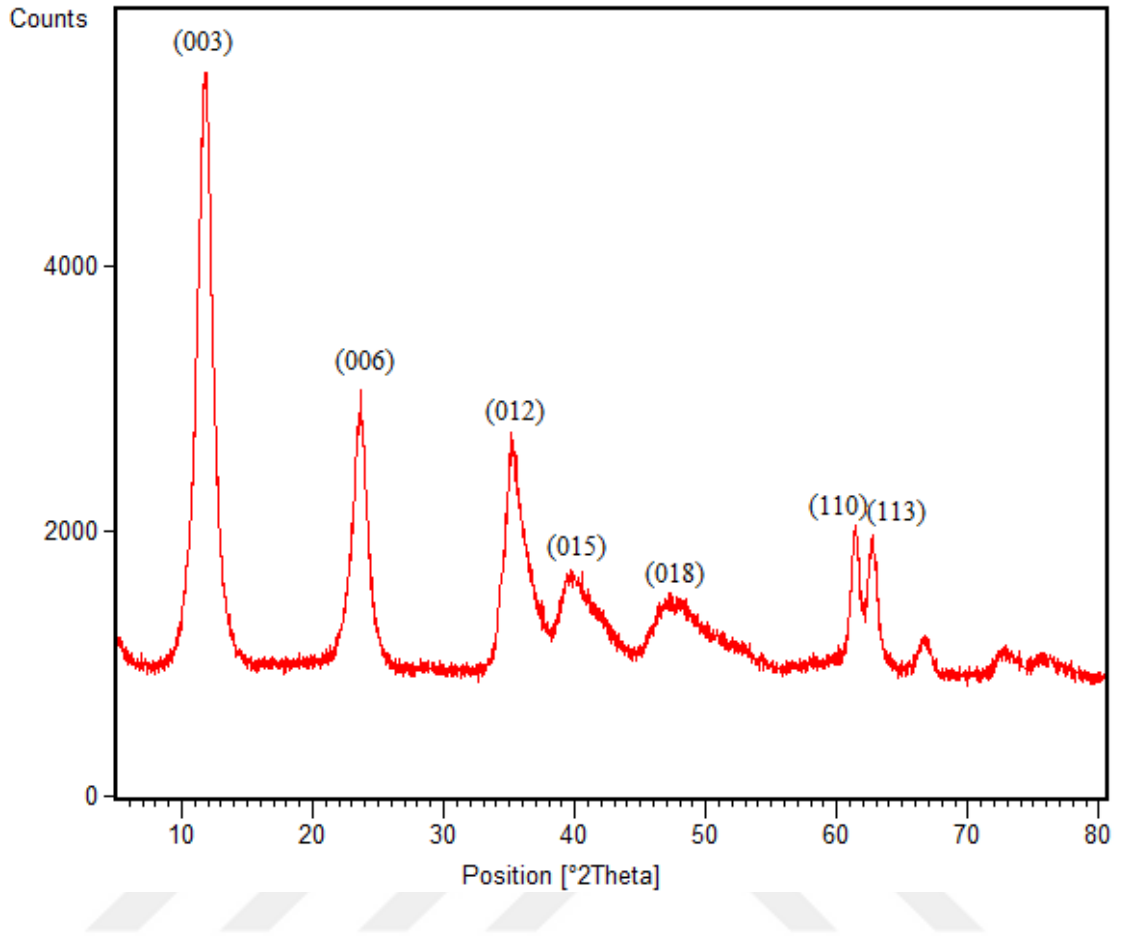
M-AL'a ait FTIR spektrumu Şeki 5.4'de verilmektedir. Buna göre, 3442 cm^{-1} ve 1639 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla fiziksel olarak absorbe edilen su veya yapısal -OH grupları ve adsorbe edilmiş su molekülleri ile ilişkilidir [123]. 1368 cm^{-1} 'deki keskin pik hidrotalsit yapısındaki karbonat iyonlarının gerilim titreşim modları ile ilişkilidir [124]. $800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ arasındaki band bölgesinde bulunan pikler, Al-OH ve M-O ile ilgili titreşimlerdir; burada M, sırasıyla katyonlar ve oksijen arasındaki bağları karakterize eden Mg veya Al esnemesi olabilir [125].



Şekil 5.4. M-AL'ın FTIR analizi

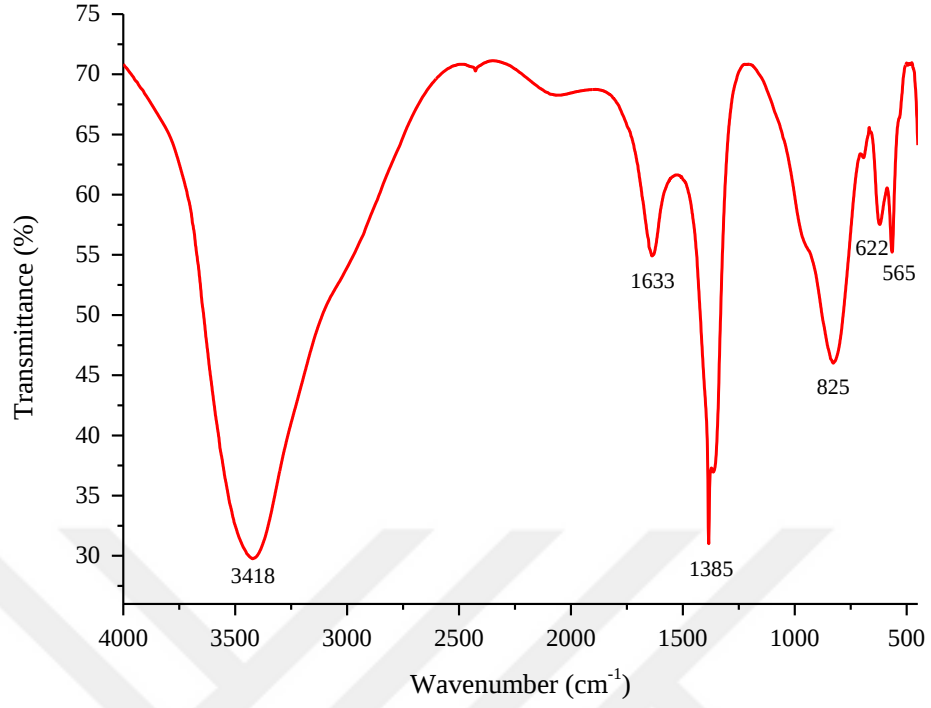
5.3 N-AL Analiz Sonuçları

Şekil 5.5'de N-AL'e ait XRD grafiği verilmektedir. Buna göre (003), (006), (012), (015), (018), (110) ve (113) düzlemlerine karşılık gelen keskin pikler, tipik bir LDH yapısının karakteristik difraksiyonunu sergilemektedir [126].



Şekil 5.5. N-AL'ın XRD grafiği

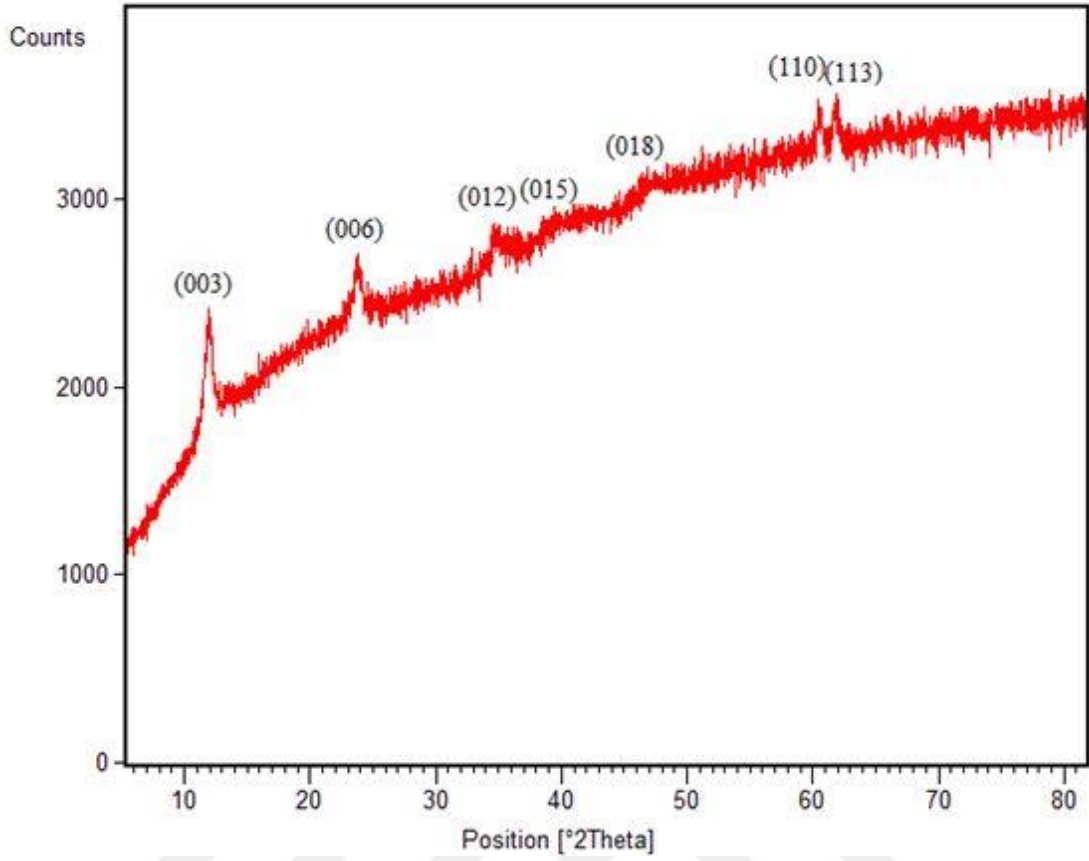
N-AL'ın FTIR analizi Şekil 5.6'da gösterilmektedir. Buna göre, 3418 cm^{-1} ve 1633 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla fiziksel olarak absorbe edilen su veya yapısal -OH grupları ve adsorbe edilmiş su molekülleri ile ilişkilidir [123]. 1385 cm^{-1} 'deki keskin pik hidrotalsit yapısındaki karbonat iyonlarının gerilim titreşim modları ile ilişkilidir [124]. 825 cm^{-1} 'in altındaki pikler metal-oksijen (Al-O veya Ni-O)/metal-hidroksil (Al-OH veya Ni-OH) gerilimi ve eğilme titreşimleri ile ilişkilidir [127].



Şekil 5.6. N-AL'ın FTIR analizi

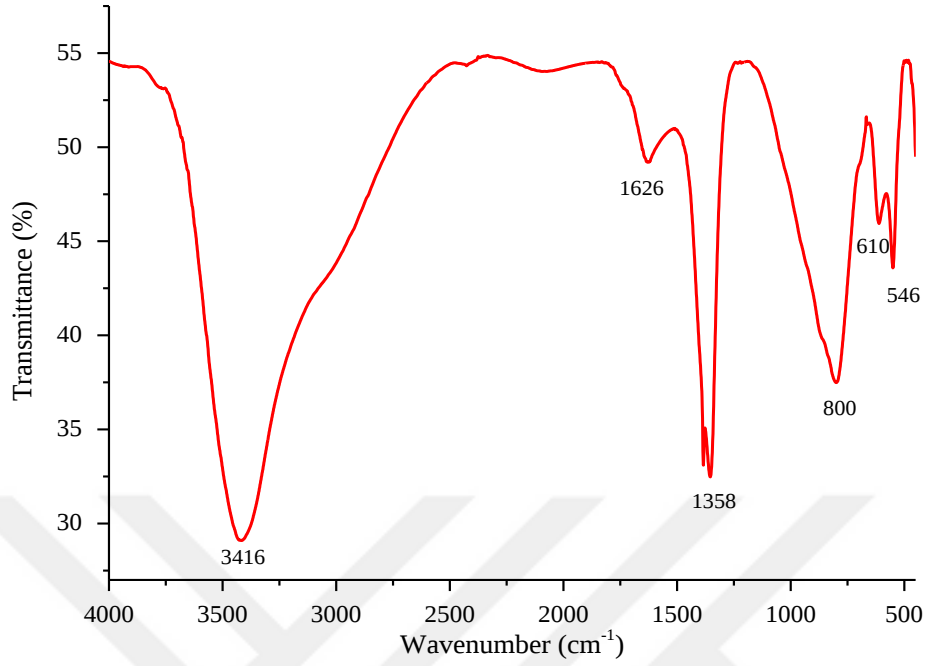
5.4 C-AL Analiz Sonuçları

Şekil 5.7'de C-AL'ye ait XRD grafiği verilmektedir. N-AL'a göre daha düşük şiddetteki (003), (006), (012), (015), (018), (110) ve (113) düzlemlerine karşılık gelen pikler, tipik bir LDH yapısının karakteristik difraksiyonunu sergilemektedir [128].



Şekil 5.7. C-AL'ın XRD grafiği

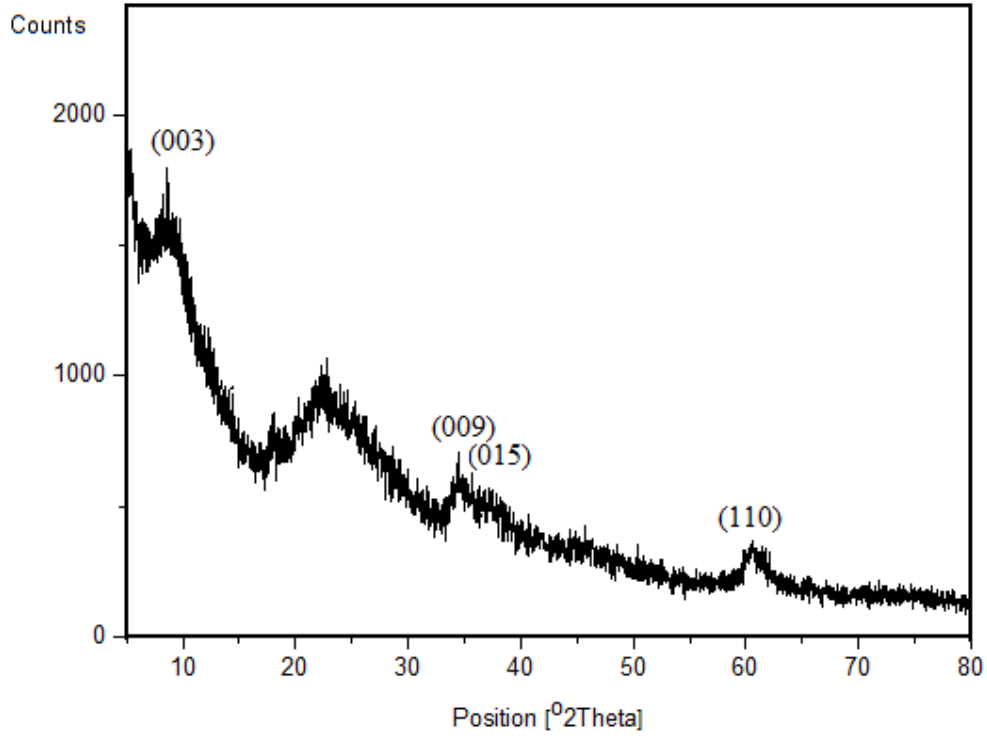
C-AL'a ait FTIR spektrumu Şekil 5.8'de verilmektedir. Buna göre, 3416 cm^{-1} ve 1626 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla fiziksel olarak absorbe edilen su veya yapısal -OH grupları ve adsorbe edilmiş su molekülleri ile ilişkilidir [123]. 1358 cm^{-1} 'deki keskin pik hidrotalsit yapısındaki karbonat iyonlarının gerilim titreşim modları ile ilişkilidir [124]. 800 cm^{-1} 'in altındaki pikler metal-oksijen (Al-O veya Co-O)/metal-hidroksil (Al-OH veya Co-OH) gerilimi ve eğilme titreşimleri ile ilişkilidir [127, 129].



Şekil 5.8. C-AL'ın FTIR analizi

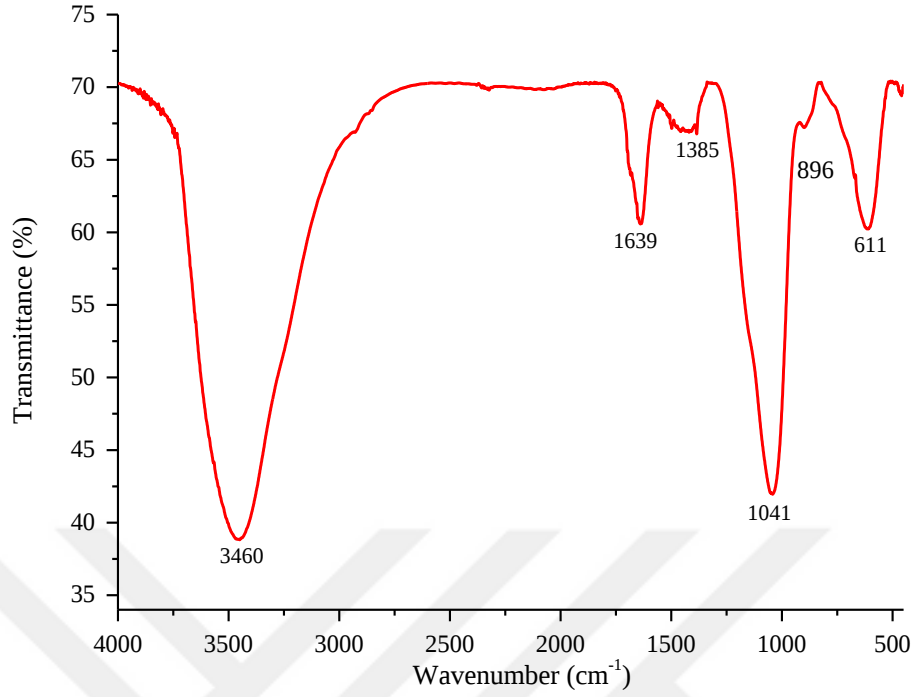
5.5 X@M-AL Kompozitinin Karakterizasyonu

X@M-AL kompozitinin XRD modeli Şekil 5.9'da gösterilmektedir. Buna göre 20-30° arasında kserojele ait karakteristik amorf piki ve yeni oluşan karakteristik LDH (003), (012), (015), (110) ve (113) difraksiyon pikleri görülmektedir [130, 126]. Bu da kserojel yapısında Mg-Al LDH'in başarıyla oluştuğunu kanıtlamaktadır. X@MAL kompozitinde LDH'ye ait (006) piki kserojelin geniş amorf piki ile çakıştığından gözlenememiştir.



Şekil 5.9. X@M-AL için XRD grafiği

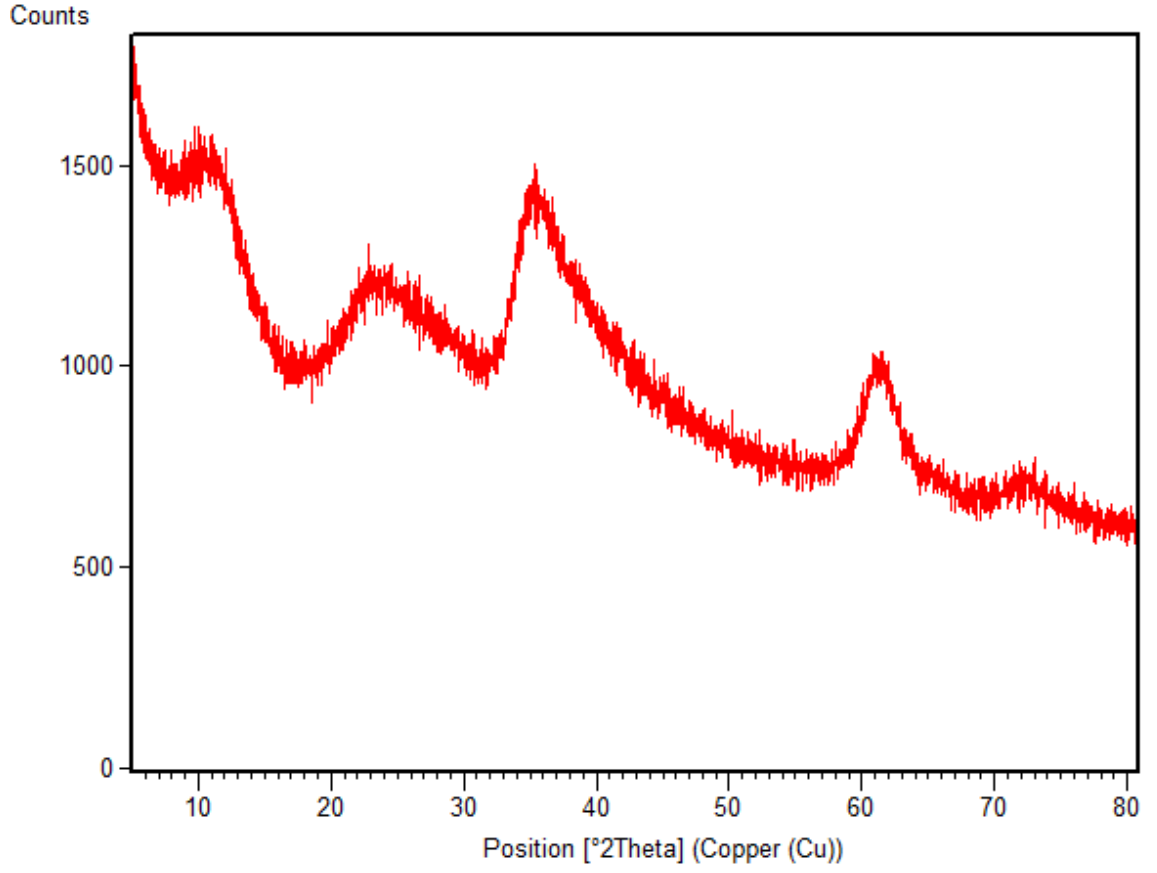
Şekil 5.10’da X@M-AL kompozitinin FTIR spektrumu verilmektedir. Buna göre, 3460 cm^{-1} ve 1639 cm^{-1} ’deki pikler sırasıyla fiziksel olarak absorbe edilen su veya yapısal -OH grupları ve adsorbe edilmiş su molekülleri ile ilişkilidir [123]. 1041 cm^{-1} ’deki güçlü band Si–O–Si gruplarının asimetrik geriliminden kaynaklanmaktadır [131]. Si-OH gerilim titreşimi 896 cm^{-1} ’de gözlenmektedir [132]. Kserojel ile karşılaştırıldığında, kompozitte 1385 cm^{-1} civarında yeni pikler gözlenmiştir. Bu pikler LDH yapısından kaynaklanan karbonat türlerinin titreşimlerine atfedilebilir. Ayrıca Al-O ve Mg-O metal-oksijen bağlarının gerilmesinden dolayı $1000\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde farklılıklar gözlenmiştir [133, 134].



Şekil 5.10. X@M-AL'ın FTIR spektrumu

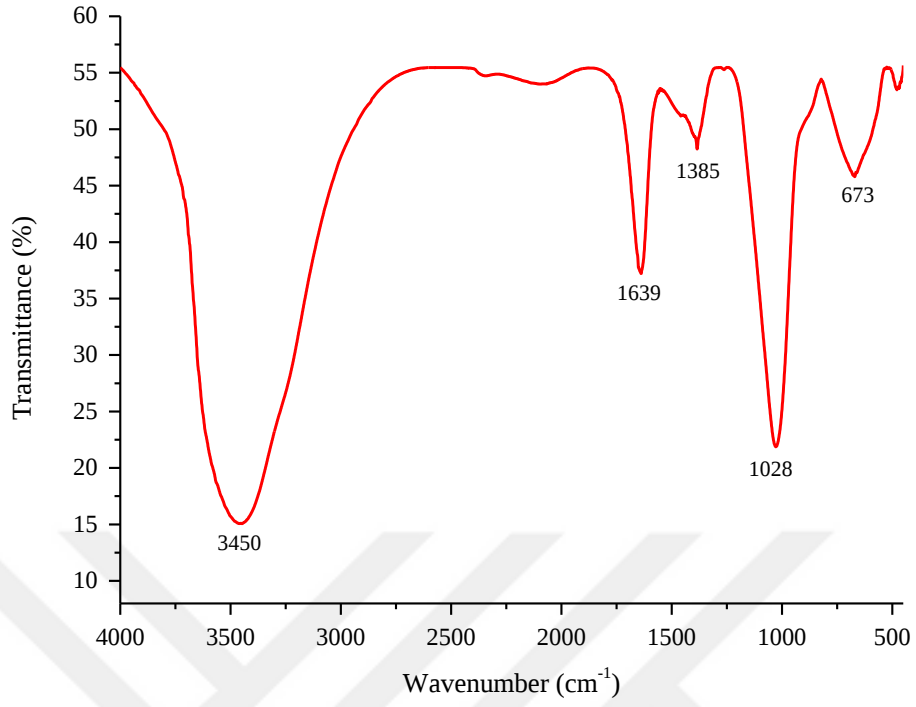
5.6 X@N-AL Kompozitinin Karakterizasyonu

X@N-AL kompozitinin XRD grafiği Şekil 5.11'de gösterilmektedir. Kserojel yapısı ile birleştirildikten sonra N-AL'a ait (003) pikinin genişliğinin arttığı, (012), (015) ve (018) piklerinin tek bir pike, (110) ve (113) piklerinin de tek bir pik olarak oluştuğu gözlenmiştir [126]. Ayrıca, X@NAL kompozitinde LDH'ye ait karakteristik (006) piki, kserojelin geniş amorf piki ile çakıştığından gözlenememiştir.



Şekil 5.11. X@N-AL'ın XRD grafiği

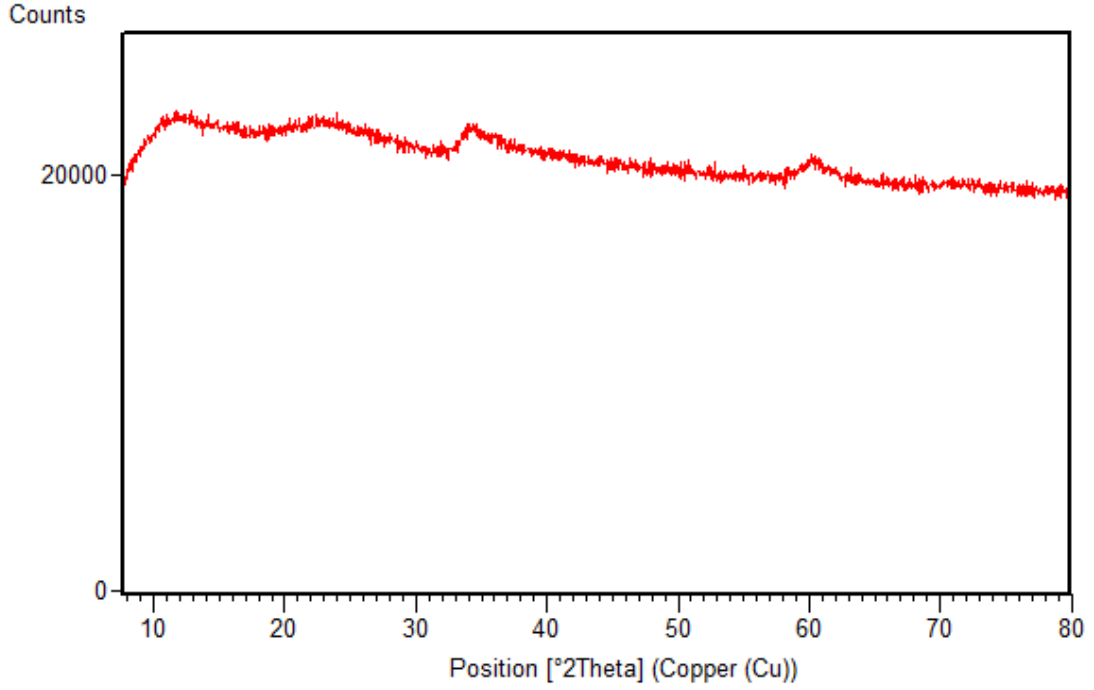
Şekil 5.12'de X@NAL kompozitinin FTIR spektrumu verilmektedir. Buna göre, 3450 cm^{-1} ve 1639 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla fiziksel olarak absorbe edilen su veya yapısal -OH grupları ve adsorbe edilmiş su molekülleri ile ilişkilidir [123]. 1028 cm^{-1} 'deki güçlü band Si-O-Si gruplarının asimetrik geriliminden kaynaklanmaktadır [131]. Kserojel ile karşılaştırıldığında, kompozitte 1385 cm^{-1} civarında yeni pikler gözlenmiştir. Bu pikler LDH yapısından kaynaklanan karbonat türlerinin titreşimlerine atfedilebilir. Ayrıca Al-O ve Ni-O metal-oksijen bağlarının gerilmesinden dolayı $1000\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde farklılıklar gözlenmiştir [133, 134].



Şekil 5.12. X@N-AL'ın FTIR analizi

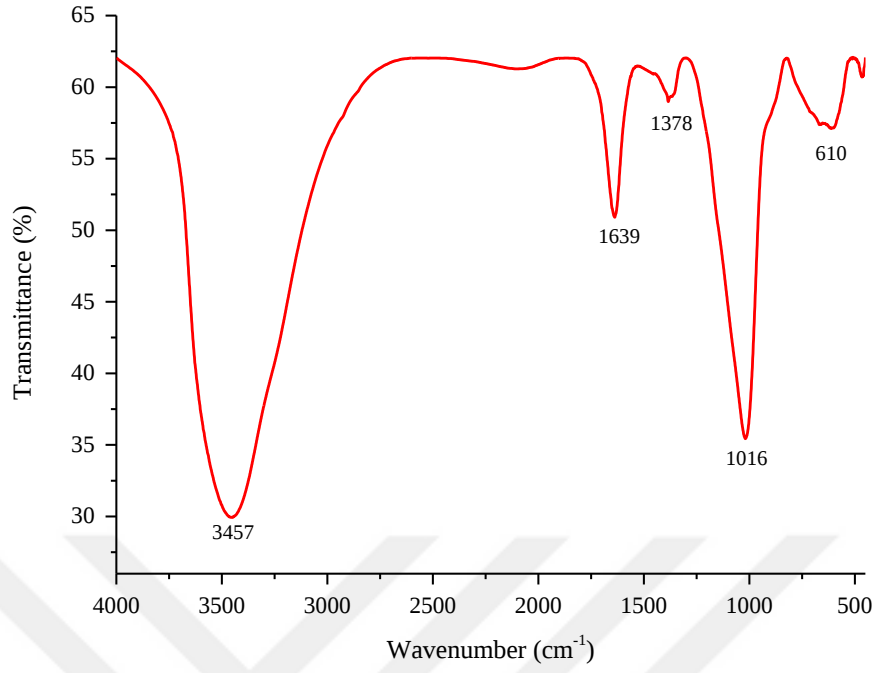
5.7 X@C-AL Kompozitinin Karakterizasyonu

X@C-AL kompozitinin XRD karakterizasyon grafiği Şekil 5.13'de gösterilmektedir. CoAl LDH'nin (015), (018) ve (113) karakteristik pikleri, kserojel ile birleştirildikten sonra kaybolmaktadır. Ayrıca, CoAl LDH'nin diğer (003), (006), (012) ve (110) karakteristik piklerinin yoğunluğunun, kserojel kombinasyonu nedeniyle azaldığı gözlemlenmektedir [126].



Şekil 5.13. X@C-AL'ın XRD grafiği

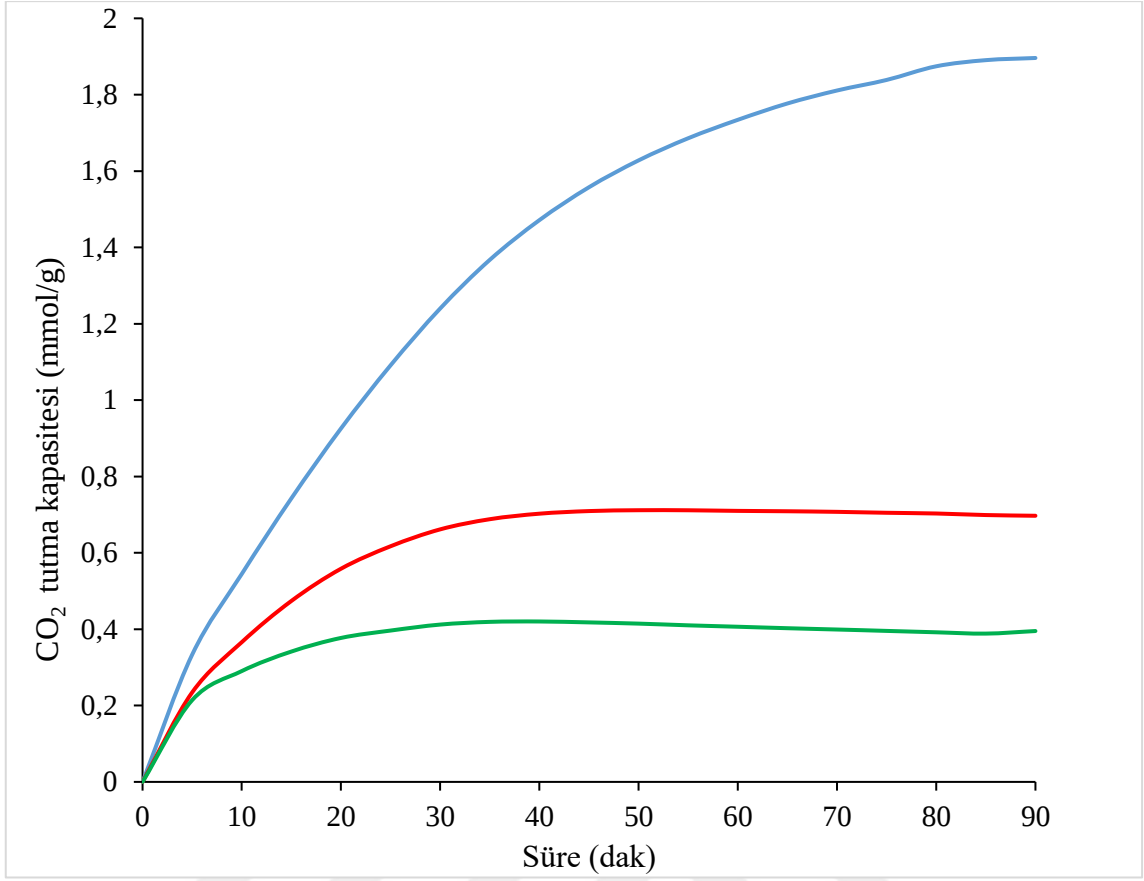
Şekil 5.14'de X@C-AL'ın FTIR analiz sonucu verilmektedir. Buna göre, 3457 cm^{-1} ve 1639 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla fiziksel olarak absorbe edilen su veya yapısal -OH grupları ve adsorbe edilmiş su molekülleri ile ilişkilidir [123]. 1016 cm^{-1} 'deki güçlü band Si-O-Si gruplarının asimetric geriliminden kaynaklanmaktadır [131]. Kserojel ile karşılaştırıldığında, kompozitte 1378 cm^{-1} civarında yeni pikler gözlenmiştir. Bu pikler LDH yapısından kaynaklanan karbonat türlerinin titreşimlerine atfedilebilir. Ayrıca Al-O ve Co-O metal-oksijen bağlarının gerilmesinden dolayı $1000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde farklılıklar gözlenmiştir [133, 134].



Şekil 5.14. X@C-AL'ın FTIR spektrumu

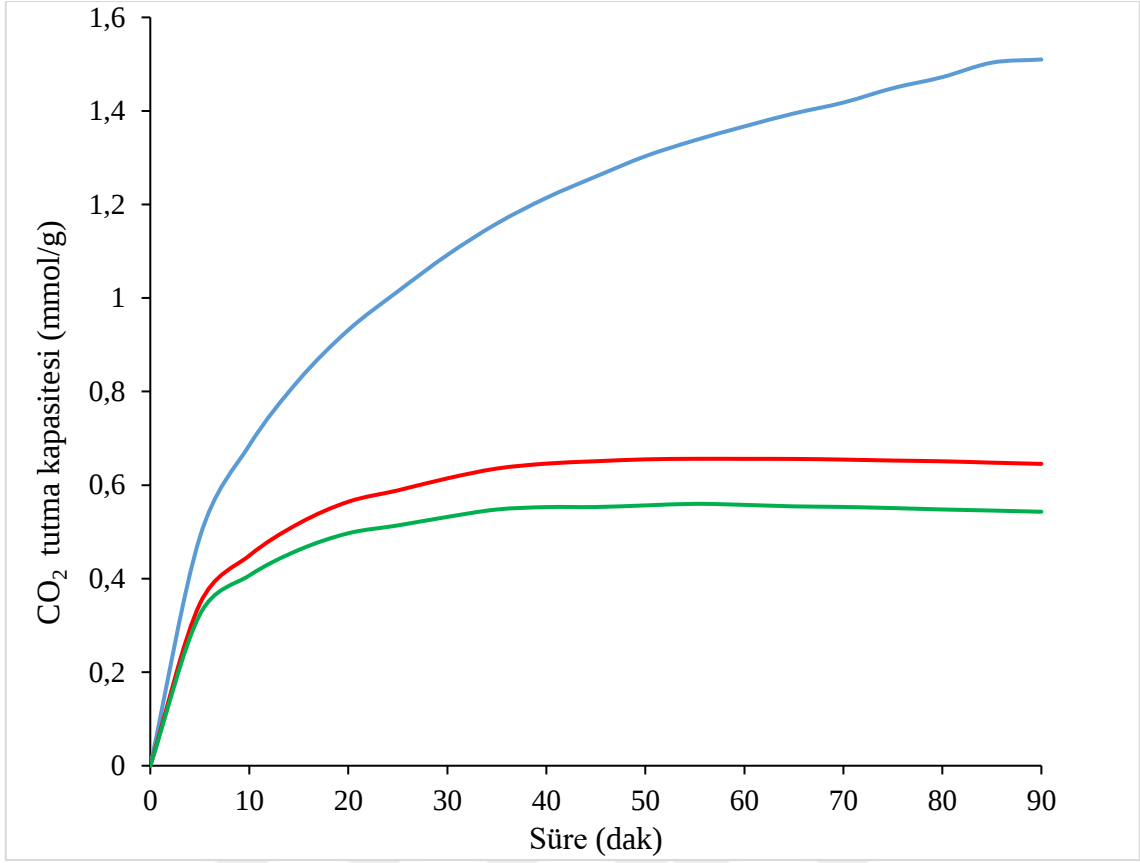
5.8 CO₂ Tutma Analizleri

Şekil 5.15'de X@M-AL'ın farklı sıcaklıklardaki CO₂ tutma kapasitesinin zamanla değişim grafikleri verilmiştir. Her üç sıcaklıkta da zamanla numunenin CO₂ tutma kapasitesi artmış daha sonra da sabitlenmiştir. Kompozit için CO₂ tutma kapasitesi şu şekilde gözlenmiştir: 100 °C (0,40 mmol/g) < 75 °C (0,70 mmol/g) < 30°C(1,90 mmol/g). Sıcaklıkla beraber CO₂ tutma kapasitesindeki artış, CO₂'nin kompozite adsorpsiyonunun ekzotermik bir süreç olduğunu göstermektedir.



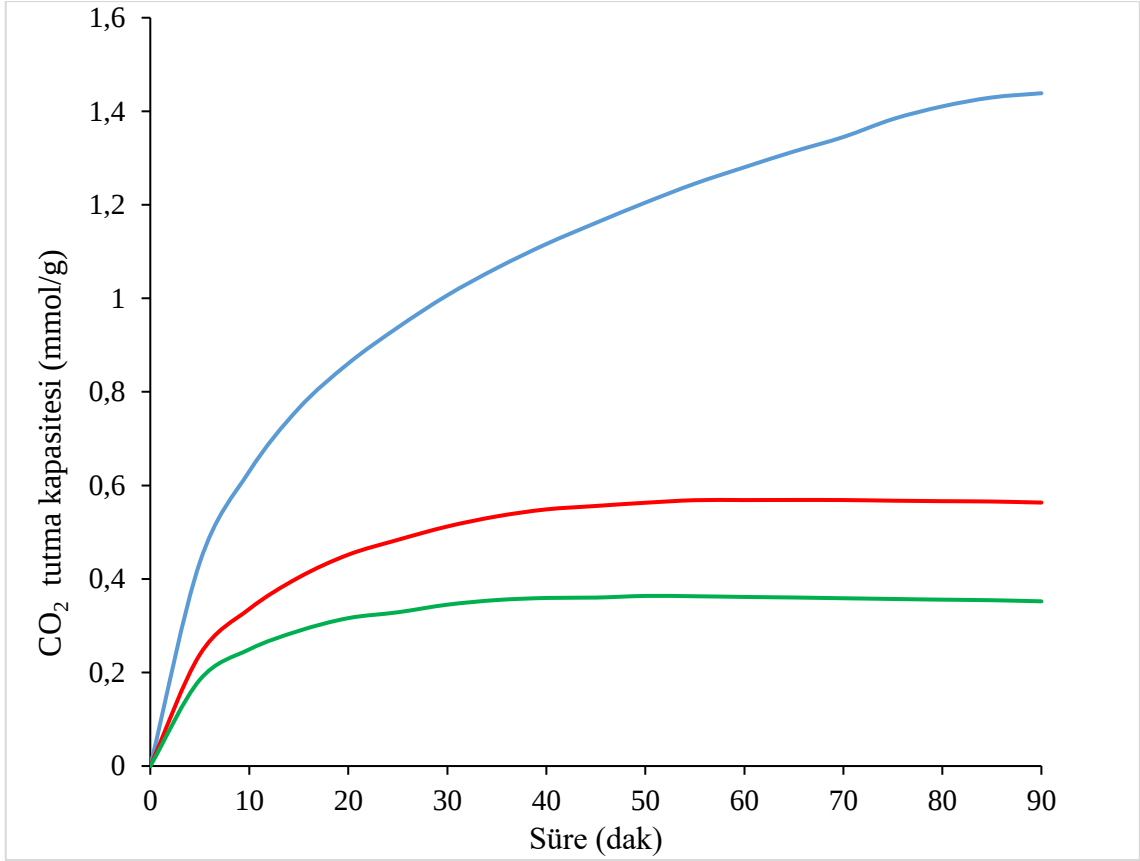
Şekil 5.15. X@M-AL'in farklı sıcaklıklardaki CO₂ yakalama kapasiteleri (Mavi renk:30°C, kırmızı renk: 75°C ve yeşil renk:100°C)

Şekil 5.16'da X@N-AL'in farklı sıcaklıklardaki CO₂ tutma kapasitesinin zamanla değişim grafikleri verilmiştir. Her üç sıcaklıkta da zamanla numunenin CO₂ tutma kapasitesi artmış daha sonra da sabitlenmiştir. Kompozit için CO₂ tutma kapasitesi şu şekilde gözlenmiştir: 100 °C (0,54 mmol/g) < 75 °C (0,65 mmol/g) < 30°C(1,51 mmol/g). Sıcaklıkla beraber CO₂ tutma kapasitesindeki artış, CO₂'nin kompozite adsorpsiyonunun ekzotermik bir süreç olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.16. X@N-AL'in farklı sıcaklıklardaki CO₂ yakalama kapasiteleri (Mavi renk:30°C, kırmızı renk: 75°C ve yeşil renk:100°C)

Şekil 5.17'de X@C-AL'in farklı sıcaklıklardaki CO₂ tutma kapasitesinin zamanla değişim grafikleri verilmiştir. Her üç sıcaklıkta da zamanla numunenin CO₂ tutma kapasitesi artmış daha sonra da sabitlenmiştir. Kompozit için CO₂ tutma kapasitesi şu şekilde gözlenmiştir: 100 °C (0,35 mmol/g) < 75 °C (0,56 mmol/g) < 30°C(1,44 mmol/g). Sıcaklıkla beraber CO₂ tutma kapasitesindeki artış, CO₂'nin kompozite adsorpsiyonunun ekzotermik bir süreç olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.17. X@C-AL'in farklı sıcaklıklardaki CO₂ yakalama kapasiteleri (Mavi renk:30°C, kırmızı renk: 75°C ve yeşil renk:100°C)

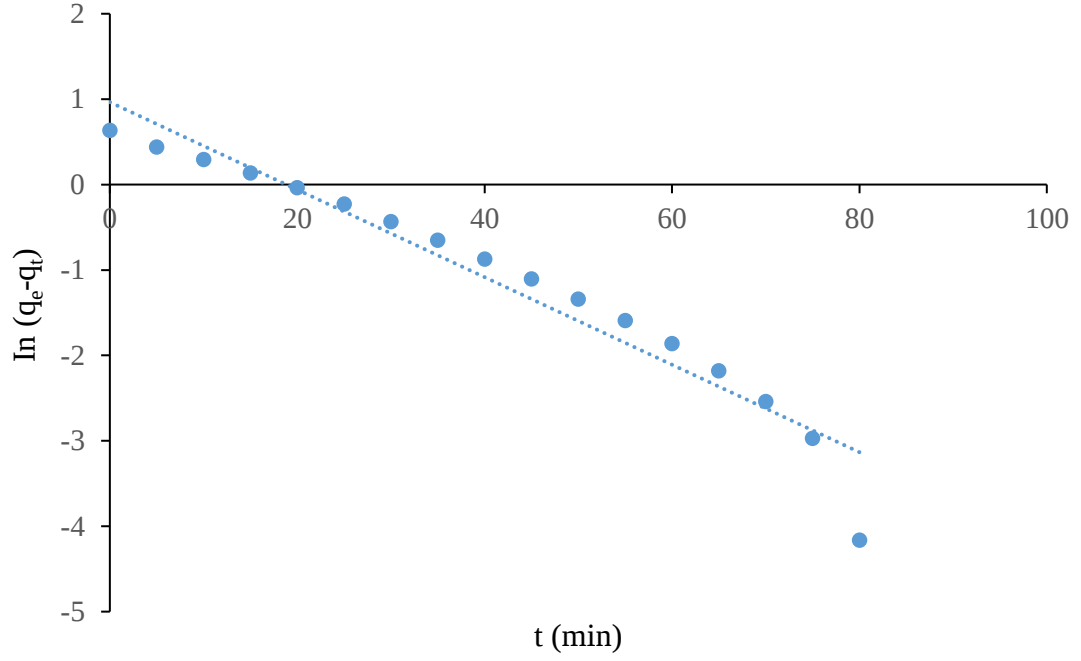
Kompoziti oluşturan kserojel ve LDH'lerin bireysel olarak 30°C'deki CO₂ tutma performansları kompozitlerinki ile karşılaştırılmalı olarak Tablo 5.1'de verilmiştir. Buna göre kompozitler içerisinde en yüksek CO₂ tutma performansına X@M-AL'in en düşük performansa ise C-AL'in sahip olduğu görülmektedir. Kserojel ve LDH'lerin bireysel CO₂ tutma performanslarının kompozitlerin performanslarından daha düşük olduğu bulunmuştur. Bu durum kserojel ve LDH'lerin sinerjistik etkisinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 5.1. Sentezlenen adsorbanların 30°C’deki CO₂ tutma performansları

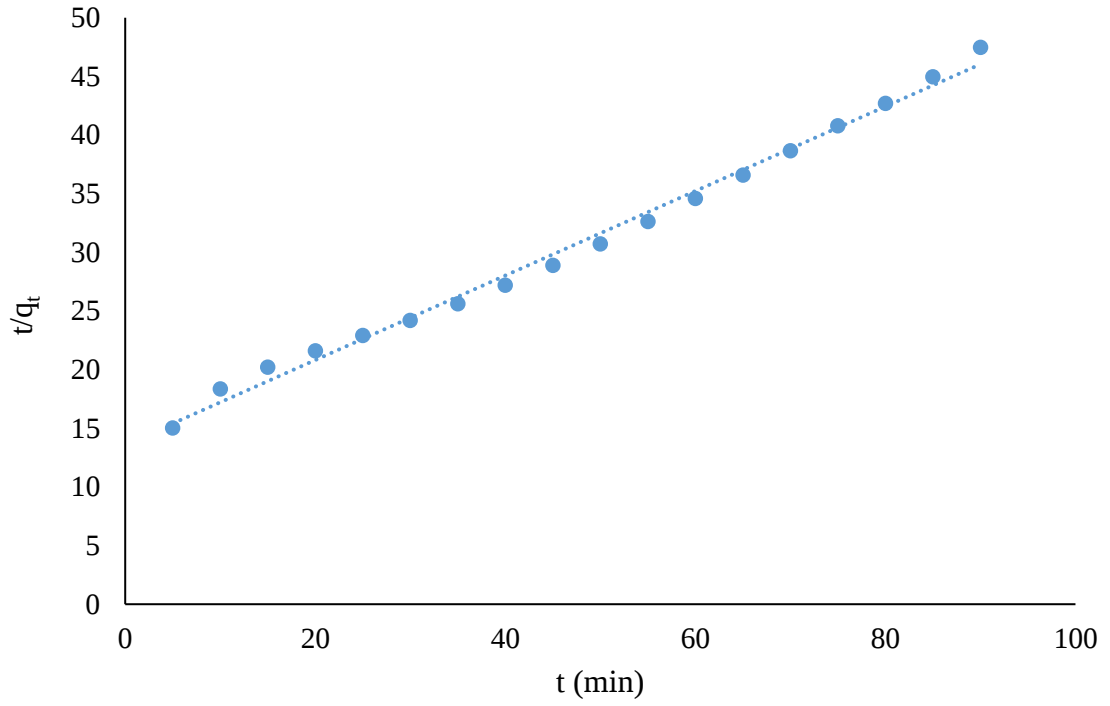
Malzeme	CO ₂ Tutma Kapasitesi (mmol/g)
Kserojel	1.02
X@M-AL	1.90
M-AL	0.50
X@CAL	1.44
C-AL	0.38
X@N-AL	1.51
N-AL	0.67

5.9 Kinetik Analiz

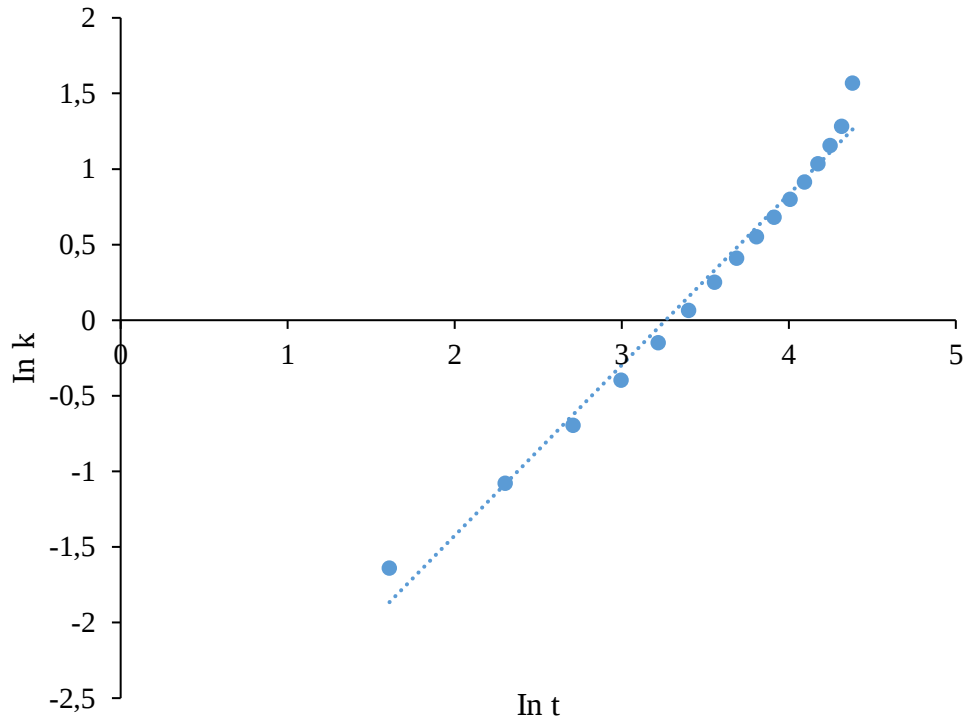
X@M-AL kompozitinin CO₂ tutma kinetikleri sözde birinci dereceden (PFO), sözde ikinci dereceden (PSO) ve Avrami (Av) kinetik modelleri uygulanarak incelenmiştir. Kinetik modellere göre 30°C'de X@M-AL'de CO₂ adsorpsiyonun grafikleri Şekil 5.18'de gösterilmektedir.



a)



b)



c)

Şekil 5.18. 30°C'de X@M-AL'de CO₂ tutulmasının kinetik model eğrileri (a) PFO, (b) PSO ve (c) Av

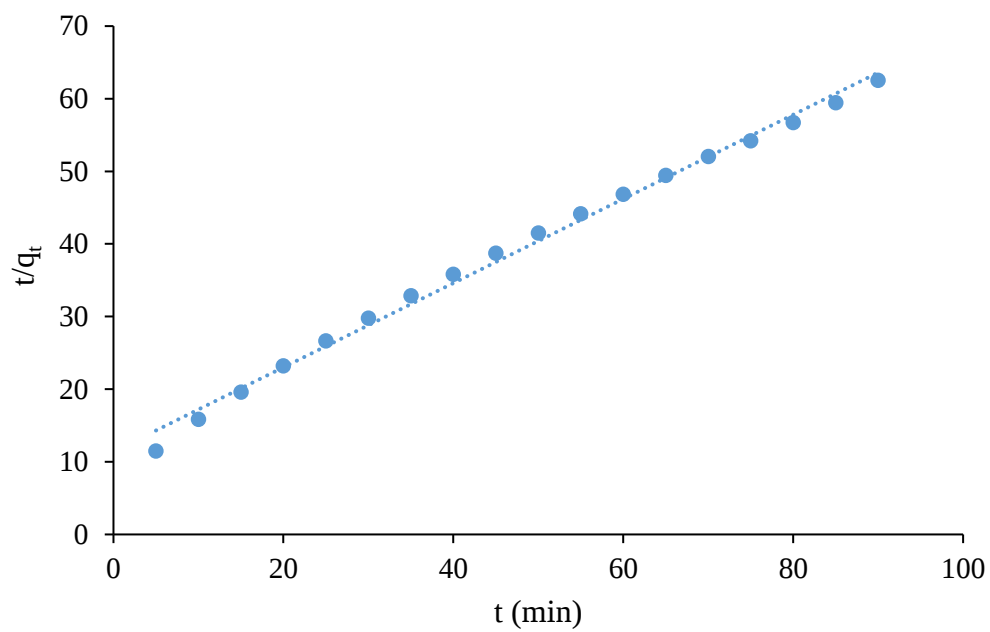
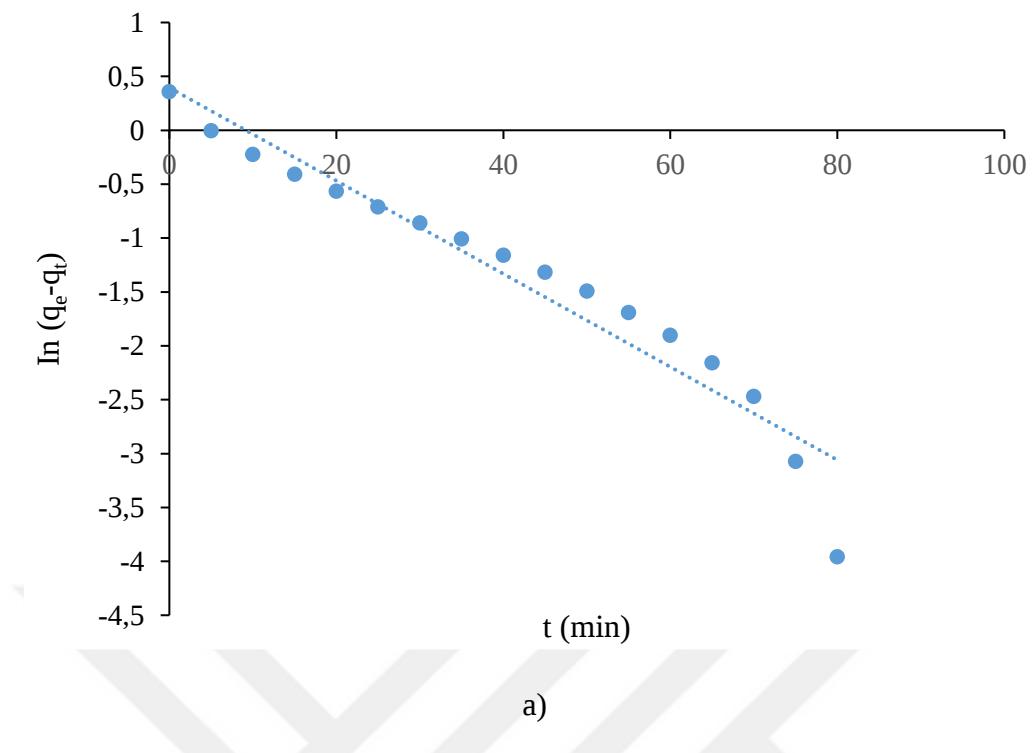
Kinetik modellerin eşitliklerine göre hesaplanan kinetik parametreler Tablo 5.2'de gösterilmektedir.

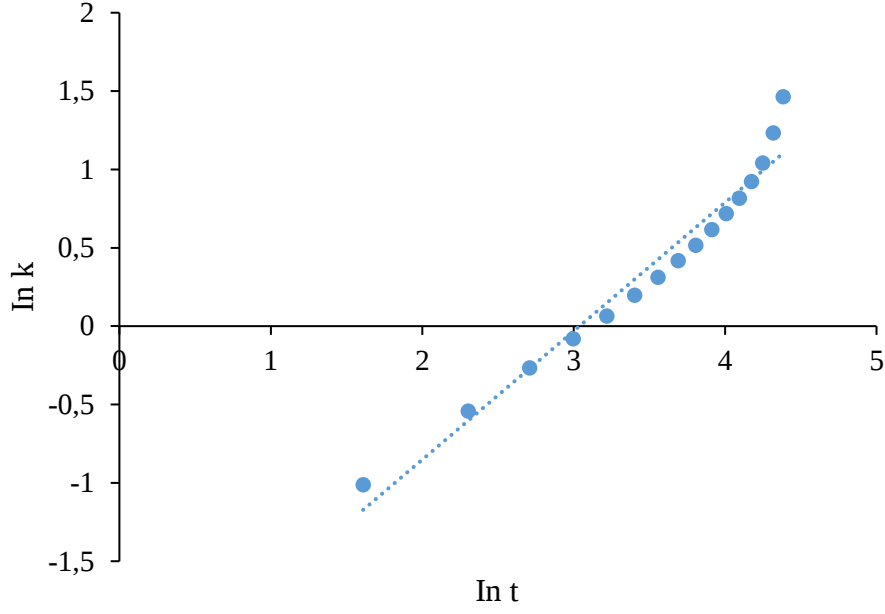
Tablo 5.2. X@M-AL kompozitinin 30°C'deki CO₂ yakalaması için hesaplanan kinetik parametreleri

Kinetik Modeller	Parametreler	Değerler
	$q_{e, \text{exp}}$ (mmol.g ⁻¹)	1.890
PFO	q_e (mmol.g ⁻¹)	2.624
	k_1	0.051
	R^2	0.941
	Hata (%)	9.712
PSO	q_e (mmol.g ⁻¹)	2.776
	k_2	0.010
	R^2	0.994
	Hata (%)	11.363
Av	q_e (mmol.g ⁻¹)	1.934
	k_a	0.038
	n_a	1.128
	R^2	0.983
	Hata (%)	0.600

Bu verilere göre X@M-AL için korelasyon katsayısı (R^2) değerlerine göre PSO'nun üç kinetik model arasında en iyi uyumu sağladığı görülmektedir. Ancak Av kinetik modelinin PFO ve PSO'dan hesaplanan hata değerlerinden daha düşük bir hata değeri sunduğu görülmüştür. Av kinetik modeli ile elde edilen R^2 değeri de iyi olduğu için X@M-AL kompozitinin 30°C'deki CO₂ yakalaması için elde edilen verilerin Av kinetik modeli ile uyumlu olduğu bulunmuştur.

X@C-AL kompozitinin CO₂ tutma kinetikleri PFO, PSO ve Av kinetik modelleri uygulanarak incelenmiştir. Kinetik modellere göre 30°C'de X@C-AL'de CO₂ adsorpsiyonun grafikleri Şekil 5.19'da gösterilmektedir.





c)

Şekil 5.19. 30°C'de X@C-AL'de CO₂ tutulmasının kinetik model eğrileri (a) PFO, (b) PSO ve (c) Av

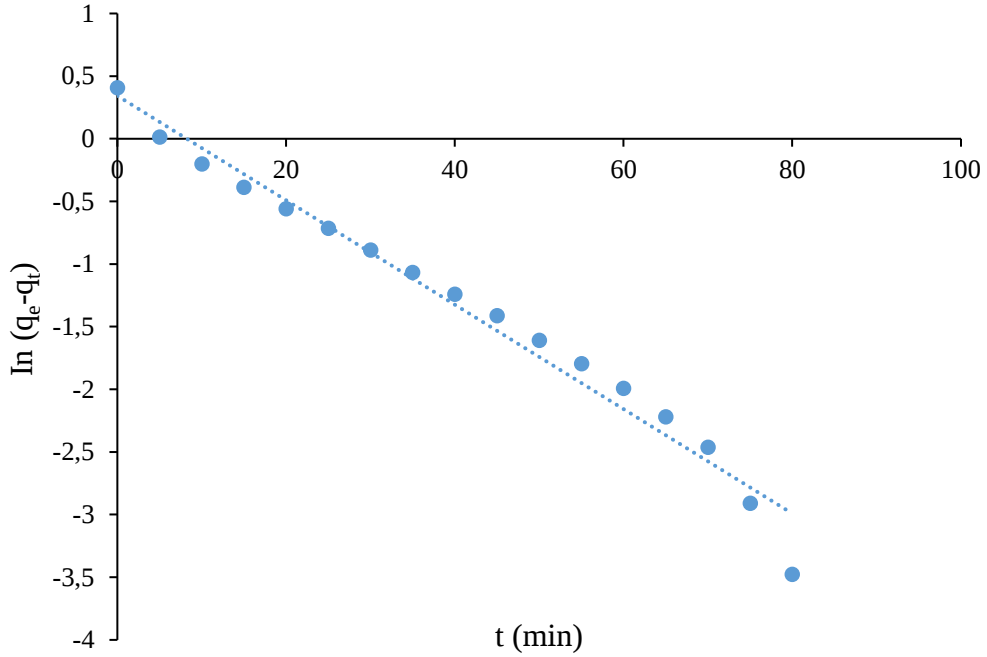
Kinetik modellerin eşitliklerine göre hesaplanan kinetik parametreler Tablo 5.3'de gösterilmektedir.

Tablo 5.3. X@C-AL kompozitinin 30°C'deki CO₂ yakalaması için hesaplanan kinetik parametreleri

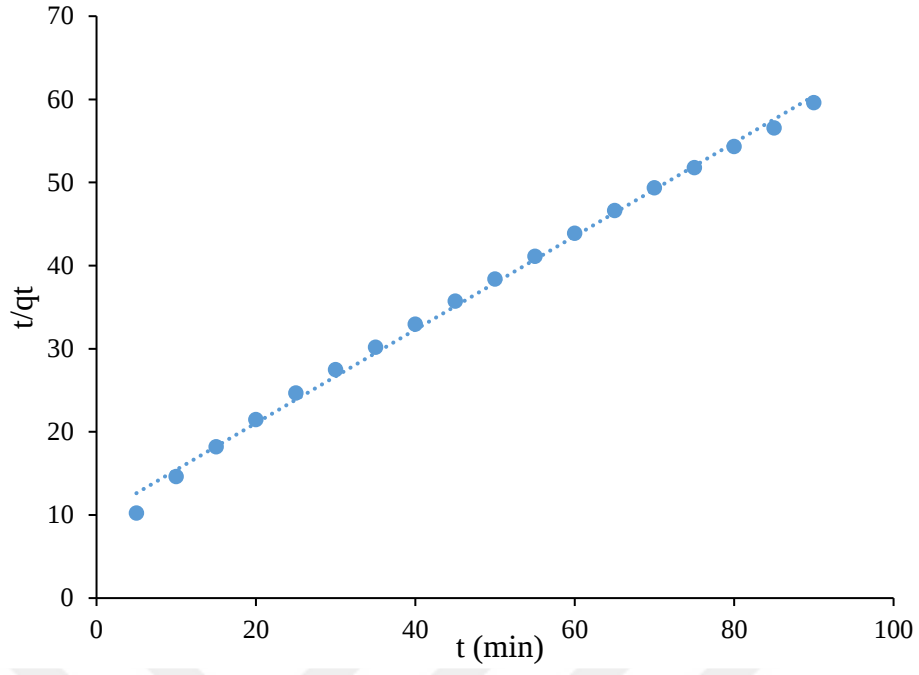
Kinetik Modeller	Parametreler	Değerler
PFO	$q_{e, \text{exp}} (\text{mmol.g}^{-1})$	1.430
	$q_e (\text{mmol.g}^{-1})$	1.485
	k_1	0.043
	R^2	0.932
	Hata (%)	0.965
PSO	$q_e (\text{mmol.g}^{-1})$	1.725
	k_2	0.030
	R^2	0.994
	Hata (%)	5.001
Av	$q_e (\text{mmol.g}^{-1})$	1.493
	k_a	0.050
	n_a	0.820
	R^2	0.959
	Hata (%)	1.138

Bu verilere göre X@C-AL için korelasyon katsayısı (R^2) değerlerine göre PSO'nun üç kinetik model arasında en iyi değere sahip olduğu görülmektedir. Av ve PFO'dan hesaplanan hata değerlerinin ise PSO'ya göre daha düşük olduğu görülmüştür. Fakat Av kinetik modeli ile elde edilen R^2 değerinin PFO ile elde edilen R^2 değerine göre daha iyi olduğu için, kompozitin 30°C'deki CO₂ yakalaması için elde edilen verilerin Av kinetik modeli ile daha uyumlu olduğu bulunmuştur.

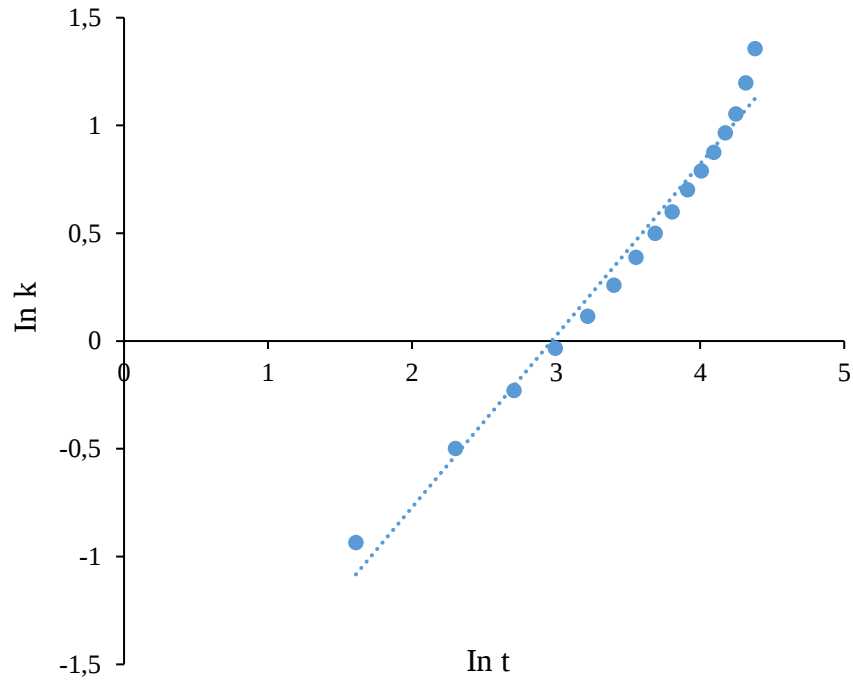
X@N-AL kompozitinin CO₂ tutma kinetikleri PFO, PSO ve Av kinetik modelleri uygulanarak incelenmiştir. Kinetik modellere göre 30°C'de X@N-AL'de CO₂ adsorpsiyonun grafikleri Şekil 5.20'de gösterilmektedir.



a)



b)



c)

Şekil 5.20. 30°C'de X@N-AL'de CO₂ tutulmasının kinetik model eğrileri (a) PFO, (b) PSO ve (c) Av

Kinetik modellerin eşitliklerine göre hesaplanan kinetik parametreler Tablo 5.4'de gösterilmektedir.

Tablo 5.4. X@N-AL kompozitinin 30° C'deki CO₂ yakalaması için hesaplanan kinetik parametreleri

Kinetik Modeller	Parametreler	Değerler
PFO	$q_{e, \text{exp}} (\text{mmol.g}^{-1})$	1.503
	$q_e (\text{mmol.g}^{-1})$	1.409
	k_1	0.042
	R^2	0.976
	Hata (%)	1.571
PSO	$q_e (\text{mmol.g}^{-1})$	1.779
	k_2	0.032
	R^2	0.997
	Hata (%)	4.446
Av	$q_e (\text{mmol.g}^{-1})$	1.565
	k_a	0.051
	n_a	0.797
	R^2	0.978
	Hata (%)	1.057

Bu verilere göre X@N-AL için korelasyon katsayısı (R^2) değerlerine göre PSO'nun üç kinetik model arasında en iyi değere sahip olduğu görülmektedir. Ancak Av kinetik modeli ile hesaplanan hata değerinin PFO ve PSO'ya göre daha düşük sahip olduğu görülmüştür. Bu nedenle kompozitin 30°C'deki CO₂ yakalaması için elde edilen verilerin Av kinetik modeli ile daha uyumlu olduğu bulunmuştur.

Atmosferdeki sera gazı yoğunluğu çevre ve insan sağlığı açısından problem oluşturmaktadır. Sera gazlarının yaklaşık olarak %60'ını oluşturan CO₂'nin geri kazanılması için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Son yıllarda ucuz olması, zaman kazandıran bir işlem olması ve düşük maliyet sağlaması gibi avantajları nedeniyle adsorpsiyon en çok tercih edilen yöntemdir. Bu da araştırmacıları yeni adsorban malzemelerin arayışına yöneltmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında, literatürde ilk kez silika bazlı kserojel ile farklı LDH kompozitleri sentezlenerek CO₂ tutma performansları incelenmiştir. Bu amaçla, ilk olarak kserojel sol-jel yöntemi ile sentezlenerek M-AL, C-AL ve N-AL üretimine eklenip birlikte çöktürme yöntemiyle X@M-AL, X@C-AL ve X@N-AL kompozitleri hazırlanmıştır. Kompozitlerin karakterizasyonu XRD ve FTIR analizleri ile yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre kompozitlerin karakteristik kserojel ve LDH piklerini içerdiği gözlenmiş ve başarıyla sentezlendikleri görülmüştür.

Hazırlanan kompozitlerin CO₂ tutmada adsorban olarak kullanılabilirlikleri farklı sıcaklıklarda termal analiz cihazında yapılan CO₂ adsorpsiyon çalışmaları ile araştırılmıştır. Ayrıca, kserojel-LDH yapısının sinerjistik etkisini belirlemek amacıyla kserojel ve LDH'lerin de ayrı ayrı CO₂ tutma performansları incelenmiştir. Yapılan CO₂ adsorpsiyon sonuçlarına göre X@M-AL'in farklı sıcaklıklardaki kapasiteleri şu şekildedir: 100 °C (0,40 mmol/g) < 75 °C (0,70 mmol/g) < 30°C(1,90 mmol/g). X@N-AL için 100 °C (0,54 mmol/g) < 75 °C (0,65 mmol/g) < 30°C(1,51 mmol/g) ve X@C-AL için ise 100 °C (0,35 mmol/g) < 75 °C (0,56 mmol/g) < 30°C(1,44 mmol/g)'dir. Her üç kompozitin CO₂ tutma kapasitelerinin sıcaklık artışı ile azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, CO₂'nin kompozitlere adsorpsiyonunun ekzotermik bir proses olduğunu göstermektedir. Buna ek olarak, kserojel ve LDH'lerin ayrı ayrı CO₂ tutma performansları incelendiğinde kserojel ve LDH'lerin bireysel CO₂ tutma performanslarının kompozitlerinkine göre daha düşük olduğu bulunmuştur. Bu durum kserojel ve LDH'lerin sinerjistik etkisinden kaynaklanmaktadır.

Kompozitlerin 30°C'deki CO₂ adsorpsiyon kinetikleri PFO, PSO ve Av kinetik modelleri ile incelenmiştir. Buna göre, her üç kompozit için elde edilen deneysel verilerin Av kinetik modeli ile daha uyumlu olduğu bulunmuştur.

Deneyisel sonuçlara göre sentezlenen kompozitlerin düşük basınç ve sıcaklıkta elde edilen CO₂ tutma kapasitelerinin yüksek olması karbon yakalama teknolojileri için umut vericidir.



- [1] K. G. Gillingham ve J. H. Stock, «The Cost of Reducing Greenhouse Gas,» *Journal of Economic Perspectives*, cilt 32, no. 4, pp. 53-72, 2018.
- [2] M. Herrero ve vd., «Greenhouse gas mitigation potentials in the livestock sector,» *Natural Climate Change*, cilt 6, pp. 452-461, 2016.
- [3] C. Nullis, «World Meteorological Organization,» 26 Ekim 2022. [Çevrimiçi]. Available: <https://public.wmo.int/en/media/press-release/more-bad-news-planet-greenhouse-gas-levels-hit-new-highs>. [1 Kasım 2021 tarihinde erişilmiştir].
- [4] A. Thorbjörnsson ve vd., «Carbon capture and coal consumption: Implications of energy penalties and large scale deployment,» *Energy Strategy Reviews*, cilt 7, pp. 18-28, 2015.
- [5] S. Kaushal ve vd., «First transition series metal–organic frameworks: synthesis, properties and applications,» *Mater. Adv.*, cilt 2, pp. 7308-7335, 2021.
- [6] J. Souza ve vd., «A Comprehensive Review on the Use of Metal–Organic Frameworks (MOFs) Coupled with Enzymes as Biosensors,» *Electrochem*, cilt 3, no. 1, pp. 89-113, 2022.
- [7] N. Alıyeva, «Synthesis and characterization of boron-acrylate/SBA-15 polymer composites / Bor-akrilat/SBA-15 polimer kompozitlerinin sentez ve karakterizasyonu,» Ulusal Tez Merkezi, İstanbul, 2019.
- [8] P. Kelut, K. Kulkarni ve A. D. Kulkarni, «CO₂ Adsorption By Various Catalysts,» *Chemical and Process Engineering Research*, cilt 18, pp. 7-9, 2014.

- [9] H. Deveci ve G. GÜZEL KAYA, «CO₂ CAPTURE USING POLYETHYLENEIMINE FUNCTIONALIZED SILICA XEROGELS,» *Konya Journal of Engineering Sciences*, cilt 9, no. 4, pp. 1109-1118, 2021.
- [10] T. Witoon ve vd., «Preparation of silica xerogel with high silanol content from sodium silicate and its application as CO₂ adsorbent,» *Ceramics International*, cilt 37, no. 7, pp. 2297-2303, 2011.
- [11] A. Haniff ve vd., «Exfoliated Ni-Al LDH 2D nanosheets for intermediate temperature CO₂ capture,» *Journal of Hazardous Materials*, cilt 374, pp. 365-371, 2019.
- [12] A. Kumar, «Global Warming, Climate Change and Greenhouse Gas Mitigation,» %1 içinde *Biofuels: Greenhouse Gas Mitigation and Global Warming*, Y. Yeu-Yau, Dü., Springer, 1988, pp. 1-16.
- [13] K. O. Yoro ve M. O. Daramola, «CO₂ emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect,» %1 içinde *Advances in Carbon Capture*, Elsevier Inc., 2020, pp. 1-26.
- [14] K. P. Shine ve vd., «Alternatives to the Global Warming Potential for Comparing Climate Impacts of Emissions of Greenhouse Gases,» *Climatic Change*, cilt 68, p. 281–302, 2005.
- [15] A. Silva ve vd., «Comparison of a R744 cascade refrigeration system with R404A and R22 conventional systems for supermarkets,» *Applied Thermal Engineering*, cilt 41, pp. 30-35, 2012.
- [16] W. B. Meyer ve B. L. Turner, «Human Population Growth and Global Land-Use/Cover Change,» *Annu. Rev. Ecol. Syst.*, cilt 23, pp. 39-61, 1992.
- [17] «Modified from How Carbon Capture Works,» 9 Temmuz 2008. [Çevrimiçi]. Available:

<https://science.howstuffworks.com/environmental/green-science/carbon.capture.htm>. [%1 tarihinde erişilmiştirKasım 2022].

- [18] J. E. Szulejko ve vd., «Global warming projections to 2100 using simple CO₂ greenhouse gas modeling and comments on CO₂ climate sensitivity factor,» *Atmospheric Pollution Research*, pp. 1-5, 2016.
- [19] B. Yay ve N. Gizli, «A review on silica aerogels for CO₂ capture applications,» *Pamukkale Univ Muh Bilim Derg.*, cilt 25, no. 7, pp. 907-913, 2019.
- [20] A. Albo, P. Luis ve A. Irabin, «Carbon dioxide capture from flue gases using a cross-flow membrane contactor and the ionic liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, cilt 49, no. 21, pp. 11045-11051, 2010.
- [21] S. Loganathan ve vd., «CO₂ adsorption Kinetics on Mesoporous Silica under Wide Range of Pressure and Temperature,» *Chemical Engineering Journal*, cilt 256, no. 15, pp. 1-8, 2014.
- [22] A. S. Aquino ve vd., «Hybrid Ionic Liquid–Silica Xerogels Applied in CO₂ Capture,» *MDPI*, cilt 9, no. 2614, pp. 2-11, 2019.
- [23] T. Witoon ve vd., «Preparation of silica xerogel with high silanol content from sodium silicate and its application as CO₂ adsorbent,» *Ceramics International*, cilt 37, no. 2011, pp. 2797-2030, 2011.
- [24] S. Nakao ve vd., «Absorption, Adsorption, and Membrane,» %1 içinde *Advanced CO₂ Capture*, Kyoto, SpringerBriefs in Energy, 2019, pp. 9-90.
- [25] T. Durmaz ve F. Schroyen, «Evaluating Carbon Capture and Storage in a Climate Model with Directed Technical Change,» *Climate Change Economics*, cilt 11, no. 01, 2020.

- [26] S. F. Cannone, A. Lanzini ve M. Santarelli, «A Review on CO₂ Capture Technologies with Focus on CO₂-Enhanced Methane Recovery from Hydrates,» *MDPI*, cilt 14, no. 387, pp. 2-32, 2021.
- [27] A. Özkan ve vd., «KARBON NANOTÜPLERİN KARBONDİOKSİT TUTUCU OLARAK KULLANIMI ÜZERİNE BİR DERLEME,» *Journal of Engineering Sciences and Design*, cilt 10, no. 4, pp. 1484-1494, 2022.
- [28] N. S. Sifat ve Y. Haseli, «A Critical Review of CO₂ Capture Technologies and Prospects for Clean Power Generation,» *MDPI*, cilt 12, no. 4143, pp. 2-32, 2019.
- [29] D. Dortmund ve K. Doshi, «Recent Developments in CO₂ Removal Membrane,» *UOP LLC*, pp. 1-32, 1991.
- [30] H. K. Lonsdale, «The growth of membrane technology,» *Journal of Membrane Science*, cilt 10, no. 2-3, pp. 81-18, 1982.
- [31] M. T. Ho, G. W. Allinson ve D. E. Willey, «Reducing the Cost of CO₂ Capture from Flue Gases Using Pressure Swing Adsorption,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, cilt 47, pp. 4783-4890, 2008.
- [32] G. Ji ve M. Zhao, «Membrane Separation Technology in Carbon Capture,» %1 içinde *Recent Advances in Carbon Capture and Storage*, Y. Yun, Dü., Intechopen, 2017.
- [33] I. Hinkov ve vd., «CARBON DIOXIDE CAPTURE BY ADSORPTION,» *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, cilt 51, no. 6, pp. 609-626, 2016.
- [34] S. R. Farheen, «Membrane Processing Technology: A Review Article,» *IJERT*, cilt 9, no. 11, pp. 377-379, 2020.

- [35] L. S. White ve vd., «xtended flue gas trials with a membrane-based pilot plant at a one-ton-per-day carbon capture rate,» *J. Membr. Sci.*, cilt 496, pp. 47-58, 2015.
- [36] R. W. Baker ve vd., «Large pilot testing of the MTR membrane post-combustion CO₂ capture process,» National Energy Technology Laboratory project Kickoff Meeting, 2018.
- [37] A. Sattari ve vd., «The application of polymer containing materials in CO₂ capturing via absorbtion and adsorption methods,» *Journal of CO₂ Utilization*, cilt 48, no. 101526, pp. 1-30, 2021.
- [38] I. P. Koronaki, L. Prentza ve V. Papaefthimiou, «Modeling of CO₂ capture via chemical absorption processes-An extensive literature review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, cilt 50, pp. 547-566.
- [39] A. Meisen ve X. Shuai, «RESEARCH AND DEVELOPMENT ISSUES IN CO₂ CAPTURE,» *Energy Convers. Mgrnt*, cilt 38, pp. 37-42, 1997.
- [40] B. Zhenhong, L. Kokkeong ve A. Mohdshariff, «Physical Absorption of CO₂ Capture: A Review,» *Advanced Materials Research*, cilt 917, pp. 134-143, 2014.
- [41] P. A. Webley, «Adsorption technology for CO₂ separation and capture: a perspective,» *Adsorption*, cilt 20, pp. 225-231, 2014.
- [42] A. S. Bhowan, «Status and analysis of next generation post-combustion CO₂ capture technologies,» *Energy Procedia*, cilt 63, pp. 542-549, 2014.
- [43] G. C. C. a. S. Institute, «POST COMBUSTION CAPTURE (PCC),» *CO₂ CAPTURE TECHNOLOGIES* , Canberra, GLOBAL CCS INSTITUTE, 2012, pp. 3-17.

- [44] H. Yang ve vd., «Adsorbents for capturing mercury in coal-fired boiler flue gas,» *Journal of Hazardous Materials*, cilt 146, no. 1-2, pp. 1-11, 2007.
- [45] A. S. Bhowan, «Status and analysis of next generation post-combustion CO₂ capture technologies,» *Energy Procedia*, cilt 63, pp. 542-549, 2014.
- [46] M. Pellerano ve vd., «CO₂ capture by adsorption on activated carbons using pressure modulation,» *Energy Procedia*, cilt 1, pp. 647-653, 2009.
- [47] M. Thommes ve K. A. Cychoz, «Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges,» *Adsorption*, cilt 20, no. 2-3, pp. 233-250, 2014.
- [48] N. Sandhyarani, «Chapter 3 - Surface modification methods for electrochemical biosensors, *Electrochemical Biosensors*, A. A. Ensafi, Dü., Elsevier, 2019, pp. 45-75.
- [49] A. E. Creamer, B. Gao ve M. Zhang, «Carbon dioxide capture using biochar produced from sugarcane bagasse and hickory wood,» *Chemical Engineering Journal*, cilt 249, pp. 174-179, 2014.
- [50] Q. Liu ve vd., «Strong CO₂ Chemisorption in a Metal–Organic Framework with Proximate Zn–OH Groups,» *Inorg. Chem.*, cilt 61, no. 46, p. 18710–18718, 2022.
- [51] S. Kwon ve vd., «Chapter 10 - CO₂ Sorption,» %1 içinde *Coal Gasification and Its Applications*, William Andrew, 2010, pp. 293-339.
- [52] B. Raut, «Chemist Notes,» 29 Nisan 2019. [Çevrimiçi]. Available: <https://chemistnotes.com/physical/adsorption-mechanism-types-of-adsorption-and-applications/>. [2 Aralık 2023 tarihinde erişilmiştir].

- [53] V. Zelenak ve I. Saldan, «Factors Affecting Hydrogen Adsorption in Metal–Organic Frameworks: A Short Review,» *MDPI*, cilt 11, no. 1638, pp. 2-33, 2021.
- [54] R. L. Siegelman ve vd., «Challenges and opportunities for adsorption-based CO₂ capture from natural gas combined cycle emissions,» *Energy Environ. Sci.*, cilt 12, pp. 2161-2173, 2019.
- [55] K. Chue ve vd., «Comparison of activated carbon and zeolite 13X for CO₂ recovery from flue gas by pressure swing adsorption,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995.
- [56] G. Wang ve vd., «Decreased dopamine activity predicts relapse in methamphetamine abusers,» *Mol Psychiatry*, cilt 17, no. 9, pp. 918-925, 2012.
- [57] Y. Cu, C. Huang ve C. Tan, «A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption,» *Aerosol and Air Quality Research*, cilt 12, no. 5, pp. 745-769, 2012.
- [58] K. Sumida ve vd., *Chemical Reviews*, cilt 112, no. 2, pp. 724-781, 2011.
- [59] D. Britt ve vd., «Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites,» *PNAS*, cilt 106, no. 49, pp. 20637-20640, 2009.
- [60] C. Xin, S. Wang ve Y. Yan, «Research on Metal-organic Frameworks for CO₂ Capture,» %1 içinde *7th International Conference on Mechatronics, Computer and Education Informationization*, Weifang, 2017.
- [61] R. W. Flaig ve vd., «The Chemistry of CO₂ Capture in an Amine-Functionalized Metal–Organic Framework under Dry and Humid Conditions,» *J. Am. Chem. Soc.*, cilt 139, p. 12125–12128, 2017.

- [62] F. Collins ve vd., «A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA,» *Microporous and Mesoporous Materials*, cilt 291, no. 109667, pp. 1-14, 2019.
- [63] L. A. Darunte ve vd., «CO₂ capture via adsorption in amine-functionalized sorbents,» *Current Opinion in Chemical Engineering*, cilt 12, pp. 82-90, 2016.
- [64] C. P. Cabello ve vd., «Enhanced CO₂adsorption capacity of amine-functionalized MIL-100(Cr),» *CrystEngComm*, cilt 17, no. 2, pp. 430-437, 2015.
- [65] D. Zhao ve vd., «The adsorption of Pb(II) on Mg₂Al layered double hydroxide,» *Chemical Engineering Journal*, cilt 171, pp. 167-174, 2011.
- [66] A. Chatterjee, P. Bharadiya ve D. Hansora, «Layered double hydroxide based bionanocomposites,» *Applied Clay Science*, cilt 177, pp. 19-36, 2019.
- [67] A. E. Stamate ve vd., «Highlights on the Catalytic Properties of Polyoxometalate-Intercalated Layered Double Hydroxides: A Review,» *MDPI*, cilt 10, no. 57, pp. 2-41, 2020.
- [68] G. R. Williams ve D. O'Hare, «Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry,» *J. Mater. Chem.*, cilt 16, pp. 3065-6074, 2006.
- [69] L. A. Chea ve vd., «Layered Double Hydroxide (LDH)-Derived Mixed Metal Oxides (MMOs): A Systematic Crystal-Chemical Approach to Investigating the Chemical Composition and its Effect on High Temperature CO₂ capture,» *ChemistrySelect*, cilt 5, pp. 5587-5594, 2020.
- [70] Y. Liu ve vd., «2D layered double hydroxide membranes with intrinsic breathing effect toward CO₂ for efficient carbon capture,» *Journal of Membrane Science*, cilt 598, no. 117663, pp. 3-28, 2019.

- [71] D. A. Torres-Rodríguez ve vd., «CO₂ Capture at Low Temperatures (30-80 C) and in the Presence of Water Vapor over a Thermally Activated Mg-Al Layered Double Hydroxide,» *J. Phys. Chem. A*, cilt 115, p. 12243–12250, 2011.
- [72] M. K. Ram Reddy ve vd., «Influence of Water on High-Temperature CO₂ Capture Using Layered Double Hydroxide Derivatives,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, cilt 47, pp. 2630-2635, 2008.
- [73] G. Giphin ve M. P. Saravanakumar, «Synthesising methods of layered double hydroxides and its use in the fabrication of dye Sensitised solar cell (DSSC): A short review,» %1 içinde *14th ICSET*, 2017.
- [74] S. Jamil ve vd., «Layered Double Hydroxides(LDHs): Synthesis & Applications,» *Progress in Chemistry*, cilt 31, no. 2/3, pp. 394-412, 2019.
- [75] E. L. Crepaldi, P. C. Pavan ve J. B. Valim, «Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides,» *J. Braz. Chem. Soc.*, cilt 11, no. 1, pp. 64-70, 2000.
- [76] F. L. Theiss, «This thesis is submitted as part of the assessment requirements of the Master of Applied Science Degree at the Queensland University of Technology,» Brisbane Queensland, 2012.
- [77] Z. Chang ve vd., «Synthesis of [Zn–Al–CO₃] layered double hydroxides by a coprecipitation method under steady-state conditions,» *Journal of Solid State Chemistry*, cilt 178, no. 9, pp. 2766-2777, 2015.
- [78] M. Bukhtiyarova, «A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides,» *Journal of Solid State Chemistry*, cilt 269, pp. 494-506, 2019.

- [79] I. Othman ve vd., «Synthesis and modification of ZSM-5 with manganese and lanthanum and their effects on decolorization of indigo carmine dye,» *Applied Catalysis A: General*, cilt 299, pp. 95-102, 2017.
- [80] T. Hibino ve H. Ohya, «Synthesis of crystalline layered double hydroxides: Precipitation by using urea hydrolysis and subsequent hydrothermal reactions in aqueous solutions,» *Applied Clay Science*, cilt 45, no. 3, pp. 123-132, 2009.
- [81] J. Liu ve vd., «Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis,» *Powder Technology*, cilt 253, pp. 41-45, 2014.
- [82] J. Wang ve vd., «Fabrication of layered double hydroxide spheres through urea hydrolysis and mechanisms involved in the formation,» *Colloid and Polymer Science*, cilt 288, p. 1411–1418, 2010.
- [83] D. Chaillot, S. Bennici ve J. Brendlé, «Layered double hydroxides and LDH-derived materials in chosen environmental applications: a review,» *CNRS*, pp. 2-82, 2020.
- [84] A. Smalenskaite ve vd., «Sol-gel synthesis and characterization of hybrid inorganic-organic Tb(III)-terephthalate containing layered double hydroxides,» *Optical Materials*, cilt 80, pp. 186-196, 2018.
- [85] V. Prevot, C. Forano ve J. P. Besse, «Reactivity of oxalate with Zn–Al layered double hydroxides through new materials,» *J. Chem. Mater.*, cilt 9, pp. 155-160, 1998.
- [86] S. H. Mao, «Study the inflammatory mechanism of *Pinellia ternata* and *pinella pedatisecta* and the detoxification mechanism of ginger based on ROS-MAPK/NLRP3-IL-1 β signaling pathway,» Nanjing: Nanjing University of Chinese Medicine, 2018.

- [87] K. Pal, A. K. Banthia ve D. K. Majumdar, «Polymeric Hydrogels: Characterization and Biomedical Applications –A mini review,» *Designed Monomers and Polymers*, cilt 12, pp. 197-220, 2009.
- [88] P. A. Hassan , G. Verma ve R. Ganguly, «1 - Soft Materials — Properties and Applications,» %1 içinde *Functional Materials*, Elsevier, 2012, pp. 1-59.
- [89] M. Chelu ve A. M. Musuc, «Polymer Gels: Classification and Recent Developments in Biomedical Applications,» *MDPI*, cilt 9, no. 161, 2023.
- [90] A. K. Nayak ve B. Das, «1 - Introduction to polymeric gels,» %1 içinde *Polymeric Gels Characterization, Properties and Biomedical Applications*, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 2018, pp. 3-27.
- [91] G. Cruz-Quesada ve vd., «Novel Silica Hybrid Xerogels Prepared by Co-Condensation of TEOS and ClPhTEOS: A Chemical and Morphological Study,» *MDPI*, cilt 8(10), no. 677, pp. 2-19, 2022.
- [92] A. Bordbar-Khiabani ve M. Gasik, «Smart Hydrogels for Advanced Drug Delivery Systems,» *Int. J. Mol. Sci.*, cilt 23(7), no. 3665, pp. 2-23, 2022.
- [93] G. A. Sigel ve vd., «XEROGELS AND THEIR PREPARATION». Amerika Birleşik Devletleri Patent 6,156,223, 5 Aralık 2000.
- [94] M. Perdigoto ve vd., «Application of hydrophobic silica based aerogels and xerogels for removal of toxic organic compounds from aqueous solutions,» *Journal of Colloid and Interface Science*, cilt 380, pp. 134-140, 2012.
- [95] G. Calleja, J. Pau ve J. A. Calles, «Pure and multicomponent adsorption equilibrium of carbon dioxide, ethylene. and propane on ZSM-5 zeolites with different Si/Al ratios,» *J. Chem. Eng. Data*, cilt 43, pp. 994-1003, 1998.

- [96] S. Sert Çok ve vd., «The Methyl Functionality of Monolithic Silica Xerogels Synthesized via the Co-Gelation Approach Combined with Surface Silylation,» *Gels*, cilt 9, no. 33, pp. 2-18, 2023.
- [97] B. C. Dave ve S. B. Lockwood, «Encyclopedia of Nanotechnology, *Sol–Gel Method*, SpringerReference, 2016, p. 3748–3761.
- [98] E. I. Göksu ve vd., «Silica xerogel/aerogel-supported lipid bilayers: Consequences of surface corrugation,» *Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes*, cilt 1798, pp. 719-729, 2010.
- [99] Y. Park ve vd., «Adsorption Equilibria and Kinetics of CO₂, CO, and N₂ on Carbon Molecular Sieve,» *Separation and Purification Technology*, pp. 1-46, 2018.
- [100] G. P. Jeppu ve T. P. Clement, «A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects,» *Journal of Contaminant Hydrology*, Cilt %1 / %2129-130, pp. 46-53, 2011.
- [101] Mahgu, «Diference.Between.Com,» 2020 Şubat 2020. [Çevrimiçi]. Available: <https://www.differencebetween.com/difference-between-freundlich-and-langmuir-adsorption-isotherms/>. [5 Mayıs 2023 tarihinde erişilmiştir].
- [102] B. Raut, «CHEMISTNOTES,» 30 Nisan 2022. [Çevrimiçi]. Available: <https://chemistnotes.com/physical/freundlich-adsorption-isotherm-equation-and-limitations/>. [1 Mayıs 2023 tarihinde erişilmiştir].
- [103] D. L. Sparks, «5 - Sorption Phenomena on Soils,» %1 içinde *Environmental Soil Chemistry (Second Edition)*, Academic Press, 2003, pp. 183-186.
- [104] A. K. Singh, «Chapter 8 - Nanoparticle Ecotoxicology,» %1 içinde *Engineered Nanoparticles*, Academic Press, 2016, pp. 343-350.

- [105] Y. Huang, «The temperature dependence of isosteric heat of adsorption on the heterogeneous surface,» *Journal of Catalysis*, cilt 25, no. 1, pp. 131-138, 1972.
- [106] S. Sircar ve vd., «Isosteric Heat of Adsorption: Theory and Experiment,» *J. Phys. Chem. B*, cilt 103, no. 31, p. 6539–6546, 1999.
- [107] D. D. Do, «Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics: (With CD Containing Computer Matlab Programs),» *World Scientific*, 1998.
- [108] J. Bujdák, «Adsorption kinetics models in clay systems. The critical analysis of pseudosecond order mechanism,» *Applied Clay Science*, cilt 191, pp. 1-7, 2020.
- [109] E. D. Revellame ve vd., «Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review,» *Cleaner Engineering and Technology*, cilt 1, no. 100032, 2020.
- [110] H. K. Agbovi ve L. D. Wilson, «1 - Adsorption processes in biopolymer systems: fundamentals to practical applications, *Natural Polymers-Based Green Adsorbents for Water Treatment*, Elsevier, 2021, pp. 1-51.
- [111] T. R. Sahoo ve B. Prelot, «Chapter 7 - Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology,» %1 içinde *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*, Elsevier, 2020, pp. 161-222.
- [112] S. Azizian, «Kinetic models of sorption: A theoretical analysis,» *Journal of Colloid and Interface Science*, cilt 276(1), pp. 47-52, 2004.
- [113] F. Wu, R. Tseng ve R. Juang, «Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems,» *Chemical Engineering Journal*, cilt 150, no. 2-3, pp. 366-373, 2009.

- [114] N. Onursal ve vd., «Adsorption of nickel(II) ions from aqueous solutions using Malatya clay: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies,» %1 içinde *Environmental Progress & Sustainable Energy*, cilt 42, M. Abraham, Dü., American Institute of Chemical Engineers, 2023.
- [115] C. Obi ve I. P. Okoye, «Kinetic Evaluation of Naphthalene Removal using Acid - Modified and Unmodified,» *J. Appl. Sci. Environ. Manage*, cilt 18(1), pp. 143-149, 2014.
- [116] J. Browne, «TA Instruments Discovery DSC X3®: Three-fold Improvement in the Efficiency of the Nonisothermal,» *TA Instruments*.
- [117] R. Serna-Guerrero ve A. Sayari, «Modeling adsorption of CO₂ on amine-functionalized mesoporous silica. 2: Kinetics and breakthrough curves,» *Chem. Eng. J.*, cilt 161, no. 1-2, p. 182, 2010.
- [118] M. Songolzadeh, M. Soleimani ve M. Takht Ravanchi, «: Using modified Avrami kinetic and two component isotherm equation for modeling of CO₂/N₂ adsorption over a 13X zeolite bed,» *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, cilt 27, p. 831, 2015.
- [119] G. W. Kajjumba ve vd., «Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application, *Advanced Sorption Process Applications*, S. Edebali, Dü., Intechopen, 2018.
- [120] A. N. Ebelegi, N. Ayawei ve D. Wankasi, «Interpretation of Adsorption Thermodynamics and Kinetics,» *Open Journal of Physical Chemistry*, cilt 10, no. 3, pp. 166-182, 2020.
- [121] S. Raghav ve D. Kumar, «Adsorption Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamic Studies of Fluoride Adsorbed by Tetrametallic Oxide Adsorbent,» *J. Chem. Eng. Data*, cilt 63, no. 5, p. 1682–1697, 2018.

- [122] D. Sezgin ve M. Sarı Yılmaz, «Xerogel of fast kinetics and high adsorption capacity for cationic dye removal,» *Sigma J. Eng. Nat. Sci.*, cilt 5, no. 1, pp. 93-99, 2022.
- [123] M. Sarı Yılmaz ve vd., «Synthesis and characterization of MCM-41 with different methods and adsorption of Sr^{2+} on MCM-41,» *Res. Chem. Intermed.*, cilt 41, no. 1, pp. 199-211, 2015.
- [124] J. S. Valente ve vd., «Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg–Zn–Al layered double hydroxides,» *Applied Catalysis B: Environmental*, cilt 90, no. 3-4, pp. 330-338, 2009.
- [125] L. Meili ve vd., «MgAl-LDH/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption,» *Applied Clay Science*, cilt 168, pp. 11-20, 2019.
- [126] G. Cui ve vd., «Catalytic performance of layered double hydroxide nanosheets toward phenol hydroxylation,» *RSC Adv.*, cilt 6, p. 105406–105411, 2016.
- [127] H. A. Zadeh ve S. Kohansal, «Determination of mesalamine by spectrofluorometry in human serum after solid-phase extraction with Ni–Al layered double hydroxide as a nanosorbent,» *J. Braz. Chem. Soc.*, cilt 23, no. 3, pp. 473-481, 2012.
- [128] Q. Liu ve vd., «Synthesis of uniform Ni–Al layered double hydroxide via a novel reduction–oxidation route,» *MDPI*, cilt 82, pp. 4-6, 2012.
- [129] L. Zhang ve vd., «3D porous layered double hydroxides grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials,» *Journal of Materials Chemistry A*, cilt 1, no. 32, p. 9046, 2013.

- [130] W. Hu ve vd., «Preparation of hydrophobic silica aerogel with kaolin dried at ambient pressure,» *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, cilt 501, p. 83, 2016.
- [131] J. Estella ve vd., «Effects of aging and drying conditions on the structural and textural properties of silica gels,» *Micropor. Mesopor. Mat.*, cilt 102, no. 1-3, pp. 274-282, 2003.
- [132] M. Sarı Yılmaz ve M. Pişkin, «: Evaluation of novel synthesis of ordered SBA-15 mesoporous silica from gold mine tailings slurry by experimental design,» *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, cilt 46, pp. 176-182, 2015.
- [133] F. Barahuie ve vd., «Drug delivery system for an anticancer agent, chlorogenate-Zn/Al-layered double hydroxide nanohybrid synthesised using direct co-precipitation and ion exchange methods,» *J. Solid State Chem.*, cilt 217, p. 31, 2014.
- [134] A. R. Auxilio ve vd., « The adsorption behavior of C.I. Acid Blue 9 onto calcined Mg-Al layered double hydroxides,» *Dye. Pigment.*, cilt 81, no. 2, p. 103, 2009.
- [135] Y. Park ve vd., «Adsorption Equilibria and Kinetics of Six Pure Gases on Pelletized Zeolite 13X up to 1.0 MPa: CO₂, CO, N₂, CH₄, Ar and H₂,» *Chemical Engineering Journal*, pp. 2-51, 2016.
- [136] M. Karimi, A. E. Rodrigues ve J. A. C. Silva, «Designing a simple volumetric apparatus for measuring gas adsorption equilibria and kinetics of sorption. Application and validation for CO₂, CH₄ and N₂ adsorption in binder-free beads of 4A zeolite,» *Chemical Engineering Journal*, cilt 425, no. 130538, pp. 1-11, 2021.
- [137] S. Gholitabar ve H. Tahermansouri, «Kinetic and multi-parameter isotherm studies of picric acid removal from aqueous solutions by carboxylated multi-

- walled carbon nanotubes in the presence and absence of ultrasound,» *Carbon Letters*, cilt 22, pp. 14-24, 2017.
- [138] A. E. Rodrigues ve C. M. Silva, «What's wrong with Lagergreen pseudo first order model for adsorption kinetics?,» *Chemical Engineering Journal*, cilt 306, pp. 1138-1142, 2016.
- [139] A. E. Rodrigues ve C. M. Silva, «What's wrong with Lagergreen pseudo first order model for,» *Chemical Engineering Journal*, 1148, p. 306, 2016.
- [140] A. Gündoğdu ve vd., «A new low-cost activated carbon produced from tea-industry waste for removal of Cu(II) ions from aqueous solution: Equilibrium, kinetic and thermodynamic evaluation,» *Karadeniz Chem. Sci. Tech.*, cilt 2, pp. 1-10, 2018.
- [141] B. Guo ve vd., «Study on CO₂ Capture Characteristics and Kinetics of Modified Potassium-Based Adsorbents,» *MDPI*, cilt 13(4), p. 877, 2020.
- [142] D. B. Mawhinney ve vd., «FTIR Study of the Oxidation of Porous Silicon,» *J. Phys. Chem. B*, cilt 101, pp. 1202-1206, 1997.
- [143] J. Liu ve vd., «Synthesis and Surface Properties of Low Surface Free Energy Silane-Functional Polybenzoxazine Films,» *Langmuir*, cilt 29, p. 411–416, 2013.
- [144] M. SARI YILMAZ ve D. SEZGİN, «Xerogel of fast kinetics and high adsorption capacity for cationic dye removal,» *Sigma J. Eng. Nat. Sci.*, cilt 5, no. 1, pp. 93-99, 2022.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. International Conference on Emerging Sources in Science, 26-27 Mayıs 2022, (çevrimiçi sunum), İSTANBUL

Makaleler

1. Eren, D. ve Sarı Yılmaz, M., «Synthesis of Silica Xeorogel@Mg-Al layered double hydroxide composite for CO₂ capture,» *Sigma*, cilt 42 (4), p. 93-101, 2024.

Projeler

1. Kserojel/Çift Tabakalı Hidroksit Kompozitlerin Üretimi Ve CO₂ Yakalama Performanslarının İncelenmesi, YTU-BAPK, FYL-2022-4884, 2022-2023 Araştırmacı.