

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**SIVI YAKITLARDAN İNDOLÜN GİDERİLMESİ İÇİN METAL ORGANİK
KAFES YAPILARINDAN KARBON BAZLI ADSORBANLARIN
TÜRETİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çağla BULUT

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

ARALIK 2022

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**SIVI YAKITLARDAN İNDOLÜN GİDERİLMESİ İÇİN METAL ORGANİK
KAFES YAPILARINDAN KARBON BAZLI ADSORBANLARIN
TÜRETİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Çağla BULUT
(506191032)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Melek TÜTER
Eş Danışman: Prof. Dr. Şahika Sena BAYAZİT**

ARALIK 2022

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 506191032 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Çağla BULUT, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “SIVI YAKITLARDAN İNDOLÜN GİDERİLMESİ İÇİN METAL ORGANİK KAFES YAPILARINDAN KARBON BAZLI ADSORBANLARIN TÜRETİLMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Melek TÜTER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Prof. Dr. Sena Şahika BAYAZİT**
Beykent Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Nalan ERDÖL AYDIN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Alper SARIOĞLAN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Şeyma AYDINOĞLU
Beykent Üniversitesi

Teslim Tarihi : 22 Kasım 2022
Savunma Tarihi : 15 Aralık 2022



ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmamın hazırlanma sürecinin başından sonuna kadar her konuda bilgi ve desteğini esirgemeyen, her zaman anlayışlı ve ilgiyle yaklaşan değerli danışman hocam Prof. Dr. Melek Tüter'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmamı yönlendirilmesinde ve planlanmasında yardımlarını esirgemeyen, beni yönlendiren değerli eş danışman hocam Prof. Dr. Şahika Sena Bayazıt'e teşekkür ederim. Tez çalışmam sürecinde bana her zaman yardımcı ve destek olan Arş. Gör. Gülsüm Özçelik'e ayrıca teşekkür ederim.

İş hayatım ile eğitim hayatımı birlikte yürütmemde bana destek olan, kendimi geliştirmeme yönelik her türlü imkanı sağlamaya çalışan ve beni teşvik eden değerli yöneticilerim Kimya Mühendisi İbrahim Doğan'a, Petrol ve Doğalgaz Mühendisi Elshan Mehdiyev'e teşekkür ederim.

Laboratuvar olanakları konusunda yardımcı olan Prof. Dr. Birgül Tantekin Ersolmaz ve Yüksek Kimya Mühendisi Cansu Yıldırım'a destekleri için teşekkür ederim.

Son olarak tüm hayatım boyunca verdiğim kararlarda yanımda olan, beni destekleyen, cesaretlendiren ve hiçbir imkanını benden esirgemeyen değerli aileme teşekkür ederim.

Aralık 2022

Çağla Bulut
Kimya Mühendisi



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xv
ÖZET	xix
SUMMARY.....	xxiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
2.1 Yakıtlarda Bulunan Azotlu ve Kükürtlü Bileşikler	3
2.2 Azotlu ve Kükürtlü Bileşiklerin Uzaklaştırılmasında Kullanılan Yöntemler.....	4
2.2.1 Kükürt giderme metodları.....	5
2.2.1.1 Hidrojen ile kükürt giderme	5
2.2.1.2 Oksitleyiciler ile kükürt giderme.....	5
2.2.1.3 Biyolojik yöntemlerle kükürt giderme.....	6
2.2.1.4 Ekstraksiyon ile kükürt giderme.....	6
2.2.1.5 Adsorpsiyon ile kükürt giderme	6
2.2.2 Azot giderme metodları	7
2.2.2.1 Hidrojen ile azot giderme.....	7
2.2.2.2 Asidik iyon değiştirici ekstraksiyon	7
2.2.2.3 Karboksilik asitle sıvı-sıvı ekstraksiyon	7
2.2.2.4 Adsorpsiyon ile kükürt ve azot giderme	8
2.3 Azot ve Kükürtlü Bileşiklerin Uzaklaştırılmasında Kullanılan Yöntemlerin Avantaj ve Dezavantajları.....	8
2.4 Adsorpsiyon.....	9
2.4.1 Fiziksel adsorpsiyon	10
2.4.2. Kimyasal adsorpsiyon	11
2.4.3 İyonik adsorpsiyon	11
2.5 Adsorpsiyonda Taşıma ve Dağılma Mekanizması	11
2.5.1 Partikül içi taşınım mekanizmaları.....	12
2.5.2 Partikül dışı taşınım ve dağılım mekanizmaları.....	12

2.6 Adsorban Türleri ve Sınıflandırılması	13
2.6.1 Zeolitler	13
2.6.2 Aktif Karbon	14
2.6.3 Killer.....	14
2.7 Metal Organik Kafesler.....	15
2.7.1 Metal organik kafeslerin sınıflandırılması.....	15
2.7.2 Metal organik kafeslerin sentezlenmesi	16
2.7.3 MOF kompozitleri ve MOF türevleri.....	16
2.7.4 MOF'lar ile yapılan adsorpsiyon ve moleküler ayırma uygulamaları	17
2.7.4.1 Asidik gaz adsorpsiyonu.....	17
2.7.4.2 Toksik gazların uzaklaştırılması	17
2.7.4.3 Su adsorpsiyonu	18
2.7.4.4 Gaz depolama.....	18
2.7.4.5 Su saflaştırma.....	18
2.8 Oslo Üniversitesi (UiO) MOF'ları.....	18
2.9 Metal Organik Kafeslerden Türetilen Karbon Bazlı Adsorbanlar.....	19
2.10 Adsorpsiyon İzotermi.....	19
2.10.1 Freundlich izotermi	19
2.10.2 Temkin izotermi	20
2.10.3 Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi	20
2.11 Adsorpsiyon Kinetiği	21
2.11.1 Yalancı birinci dereceden kinetik model	21
2.11.2 Yalancı ikinci dereceden kinetik model	22
2.11.3 Partikül içi difüzyon modeli	23
2.12 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	23
2.12.1 Sıcaklık	24
2.12.2 Adsorpsiyon süresi	24
2.12.3 Adsorban özellikleri	24
2.12.4 Adsorbat özellikleri	24
2.12.5 Adsorban miktarı.....	25
2.13 Metal Organik Kafeslerle İlgili Bilimsel Çalışmalar	25
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29
3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler	29
3.2 Kullanılan Cihazlar	30
3.3 İndol Çözeltilerinin Hazırlanması.....	31
3.4 UiO67 MOF'unun Sentezlenmesi	31

3.5 Karbon Bazlı Adsorbanların Türetilmesi	31
3.6 Model Yakıt Çözeltilisinin Hazırlanması	32
3.7 Adsorpsiyon Deneylerinin Gerçekleştirileceği Dalga Boyunun Belirlenmesi.....	32
3.8 Katı-Sıvı Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Çalışmaları	33
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	35
4.1 Adsorbanların Karakterizasyonu	35
4.1.1 SEM analizleri.....	35
4.1.2 Adsorbanların FTIR analizleri	38
4.1.3 Adsorbanların TGA analizleri.....	40
4.1.4 Adsorbanların XRD analizleri	44
4.2 İndol Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi	46
4.2.1 Adsorbanların Adsorpsiyon Verimlerinin Hesaplanması.....	47
4.3 Zamanın İndol Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi	48
4.4 Sıcaklığın İndol Adsorpsiyonuna Etkisi.....	52
4.6 Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları.....	53
4.7 Adsorpsiyon İzotermi.....	59
5. YARGILAR VE ÖNERİLER.....	75
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	85



KISALTMALAR

MOF: Metal Organic Framework (Metal Organik Kafes)

SEM: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskopu)

FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)

TGA: Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)

XRD: X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınım Yöntemi)

UV: Ultraviyole

ppm: mg/L

D-R: Dubinin Radushkevich İzoterm Modeli

API: American Petroleum Institute (Amerikan Petrol Enstitüsü)

LPG: Liquefied Petroleum Gas (Sıvılaştırılmış Petrol Gazı)

AC: Activated carbon (Aktif karbon)

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)

NiMo: Nikel Molibden

CoMo: Kobalt Molibden

nm: Nanometre



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Adsorbanların sınıflandırılması.....	13
Çizelge 4.1: UiO67 adsorbanı ile indol adsorpsiyonuna sürenin etkisi (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).....	49
Çizelge 4.2: UiO67-400(2) adsorbanı ile indol adsorpsiyonuna sürenin etkisi (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).....	50
Çizelge 4.3: UiO67-400(6) adsorbanı ile indol adsorpsiyonuna sürenin etkisi (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).....	50
Çizelge 4.4: UiO67-600(2) adsorbanı ile indol adsorpsiyonuna sürenin etkisi (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).....	51
Çizelge 4.5: UiO67-600(6) adsorbanı ile indol adsorpsiyonuna sürenin etkisi (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).....	52
Çizelge 4.6: İndolün UiO67, UiO67-400(2), UiO67-400(6), UiO67-600(2) ve UiO67-600(6) üzerine adsorpsiyonu kinetik parametreleri (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).....	54
Çizelge 4.7: UiO67 üzerine indol adsorpsiyonu izoterm parametreleri (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).	62
Çizelge 4.8: UiO67-400(2) üzerine indol adsorpsiyonu izoterm parametreleri (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).....	64
Çizelge 4.9: UiO67-400(6) üzerine indol adsorpsiyonu izoterm parametreleri (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).....	67
Çizelge 4.10: UiO67-600(2) üzerine indol adsorpsiyonu izoterm parametreleri (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).....	69
Çizelge 4.11: UiO67-600(6) izoterm parametreleri (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).....	72



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Yakıtlarda bulunan kükürtlü bileşikler.	4
Şekil 2.2: Yakıtlarda bulunan azotlu bileşikler.....	4
Şekil 2.3: Oksitleyiciler ile kükürt giderme genel reaksiyonu.....	5
Şekil 2.4: Adsorban partikülünde difüzyon.	10
Şekil 2.5: Adsorban yüzeyinde taşınım ve dağılım.....	12
Şekil 3.1: GFL çalkamalı inkübatör.	30
Şekil 3.2: İndol stok çözeltisi spektrumu	32
Şekil 4.1: UiO67, UiO67-400(2), UiO67-400(6), UiO67-600(2) ve UiO67-600(6) adsorbanlarının SEM görüntüleri (2500 kat büyütülmüş)...36	
Şekil 4.2: UiO67, UiO67-400(2), UiO67-400(6), UiO67-600(2) ve UiO67-600(6) adsorbanlarının SEM görüntüleri (3000 kat büyütülmüş)...37	
Şekil 4.3: UiO67 adsorbanının FTIR spektrumu.	38
Şekil 4.4: UiO67-400(2) adsorbanının FTIR spektrumu.....	38
Şekil 4.5: UiO67-400(6) adsorbanının FTIR spektrumu.....	39
Şekil 4.6: UiO67-600(2) adsorbanının FTIR spektrumu.....	39
Şekil 4.7: UiO67-600(6) adsorbanının FTIR spektrumu.....	40
Şekil 4.8: UiO67 adsorbanının TGA analizi.	41
Şekil 4.9: UiO67-400(2) adsorbanının TGA analizi.	42
Şekil 4.10: UiO67-400(6) adsorbanının TGA analizi.	42
Şekil 4.11: UiO67-600(2) adsorbanının TGA analizi.	43
Şekil 4.12: UiO67-600(6) adsorbanının TGA analizi.	44
Şekil 4.13: UiO67, UiO67-400(2) ve UiO67-400(6) adsorbanlarının XRD analizleri.	45
Şekil 4.14: UiO67-600(2) ve UiO67-600(6) adsorbanlarının XRD analizleri.	45
Şekil 4.15: Adsorban miktarının indol adsorpsiyonu üzerine etkisi (Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre:120 dakika).	46
Şekil 4.16: Adsorbaların adsorpsiyon verimleri (Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre:120 dakika).	47
Şekil 4.17: İndol adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).....	48
Şekil 4.18: Başlangıç indol konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 120 dakika).	53
Şekil 4.19: Adsorbanların yalancı birinci dereceden kinetik hız grafiği (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).....	55
Şekil 4.20: Adsorbanların yalancı ikinci dereceden kinetik hız grafiği (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).....	56

Şekil 4.21: UiO67 partikül içi difüzyon kinetik hız grafiği (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).....	57
Şekil 4.22: UiO67-400(2) partikül içi difüzyon kinetik hız grafiği (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).....	57
Şekil 4.23: UiO67-400(6) partikül içi difüzyon kinetik hız grafiği (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).....	58
Şekil 4.24: UiO67-600(2) partikül içi difüzyon kinetik hız grafiği (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).....	58
Şekil 4.25: UiO67-600(6) partikül içi difüzyon kinetik hız grafiği (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).....	58
Şekil 4.26: UiO67 Freundlich izoterm grafiği (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).....	60
Şekil 4.27: UiO67 Temkin izoterm grafiği (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).	61
Şekil 4.28: UiO67 Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm grafiği (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).	61
Şekil 4.29: UiO67-400(2) Freundlich izotermi (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).....	62
Şekil 4.30: UiO67-400(2) Temkin izotermi (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).	63
Şekil 4.31: UiO67-400(2) Dubinin-Radushkevich izotermi (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).	64
Şekil 4.32: UiO67-400(6) Freundlich izotermi (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).	65
Şekil 4.33: UiO67-400(6) Temkin izotermi (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).....	65
Şekil 4.34: UiO67-400(6) Dubinin-Radushkevich izotermi (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).	66
Şekil 4.35: UiO67-600(2) Freundlich izotermi (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).....	67
Şekil 4.36: UiO67-600(2) Temkin izotermi (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).	68
Şekil 4.37: UiO67-600(2) Dubinin-Radushkevich izotermi (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).	69
Şekil 4.38: UiO67-600(6) Freundlich izotermi (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).	70
Şekil 4.39: UiO67-600(6) Temkin izotermi (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).....	69
Şekil 4.40: UiO67-600(6) Dubinin-Radushkevich izotermi (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).	71
Şekil 4.41: UiO67-400(2), UiO67-400(6), UiO67-600(2) ve UiO67-600(6) adsorpsiyon ve desorpsiyon verimleri (Adsorban miktarı: 4 mg, Sıcaklık: 25°C Karıştırma hızı: 120 rpm, Adsorpsiyon süre: 120 dakika, Desorpsiyon süre: 16 saat).	73





SIVI YAKITLARDAN İNDOLÜN GİDERİLMESİ İÇİN METAL ORGANİK KAFES YAPILARINDAN KARBON BAZLI ADSORBANLARIN TÜRETİLMESİ

ÖZET

Dünya nüfusunun günden güne artmasıyla beraber, enerjiye olan ihtiyacımız da artmaktadır. Fosil yakıtlar ve fosil yakıtlardan üretilen, mazot, benzin, jet yakıtı gibi ürünler bu enerji kaynaklarının başında yer almaktadır. Bu yakıtlar içerisinde çeşitli azotlu ve kükürtlü kirleticiler bulunmakta ve çevre kirliliğinin önlenmesi için bu kirleticilerin yakıtlardan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Azotlu ve kükürtlü bileşiklerin yakıtlardan uzaklaştırılması için hidrojen kullanımı, ekstraksiyon, oksitleyicilerin kullanımı, adsorpsiyon, biyolojik yöntemler gibi çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemler çeşitli avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Örneğin hidrojen ile azot ve kükürt giderme yöntemi, yüksek miktarda hidrojen tüketen ve pahalı katalizörler gerektiren bir yöntemdir. Biyolojik yöntemde kullanılan bakteriler ise çevreye karşı hassas olmakla birlikte çok fazla literatür çalışması bulunmayan bir yöntemdir. Adsorpsiyon ise basit işletme teknolojisi, çevre dostu olması ve adsorban çeşitliliği sayesinde tercih edilen bir yöntemdir. Adsorban olarak, metal organik kafesler de dahil olmak üzere, killer, zeolitler, aktif karbon gibi çeşitli adsorbanlar kullanılabilmektedir. Metal organik kafeslerin, geniş yüzey alanı, farklı gözenek boyutuna sahip olabilmeleri gibi avantajları bulunmaktadır. Ayrıca, sentezlerinde kullanılan metal ve organik kısımların da çeşitli olması metal organik kafeslere olan ilgiyi arttırmaktadır.

Bu çalışmada, UiO67 metal organik kafesin farklı sıcaklık ve sürelerde azot atmosferi altında ısıtılma işleminden geçirilmesiyle türetilen adsorbanların azotlu bir bileşik olan indolün giderilmesinde kullanılması amaçlanmıştır.

UiO67 metal organik kafesi metal kısım olarak zirkonyum, bağlayıcı olarak H₂BDC (tereftalik asit), H₂PDC (4-4'-bifenil-dikarboksilik asit) ve çözücü olarak DMF (dimetil formamid) kullanılarak sentezlenmiştir. UiO67, 400°C ve 600°C'de 2 ve 6 saat süreyle kül fırınında azot atmosferi altında ısıtılma işleminden geçirilerek UiO67-400(2), UiO67-400(6), UiO67-600(2), ve UiO67-600(6) karbon bazlı adsorbanlar türetilmiştir. Elde edilen adsorbanların karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR), termogravimetrik analiz (TGA) ve X-ışını difraktometresi (XRD) analizleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemlerinde model yakıt olarak kullanılmak üzere [oktan:paraksilen(3:1)] karışımı hazırlanmıştır. Hazırlanan model yakıt içerisinde konsantrasyonu 10 mg/L olacak

şekilde indol eklenmiştir. Adsorpsiyona etki eden adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi, sıcaklık, başlangıç adsorbat konsantrasyonu parametreleri araştırılmış; kinetik ve izoterm çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

FTIR analizlerinde 400°C’de ısıtılarak geçirilerek türetilen adsorbanlarda benzen halkası bağlanma bölgesinde (C=C) şiddetli pikler gözlemlenmiştir. Bu durum 400°C’de adsorbandaki nem, organik bağlayıcılar gibi safsızlıkların uzaklaştırıldığını ve aktif bir adsorban türetildiğini göstermektedir. SEM analizlerinde UiO67 adsorbanında küçük kristal yapılar gözlemlenmiştir. Diğer türetilen adsorbanların SEM analizlerinde ise yüzeylerinin düzensiz ve heterojen bir yapıda olduğu görülmüştür. TGA analizlerinde, 500°C sıcaklıktan sonra adsorbanlarda büyük miktarda ağırlık kaybı meydana geldiği gözlemlenmiştir.

Adsorban miktarı çalışmalarında, en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri 1 mg adsorban miktarında hesaplandığı için adsorpsiyon çalışmalarında 1 mg adsorban kullanılmıştır. Adsorban-adsorbat temas süresi çalışmalarında, adsorbanların adsorbat ile dengeye gelme süresi 120 dakika olarak belirlenmiş ve adsorpsiyon deneyleri 120 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık etkisi çalışmalarında, en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri 25°C’de hesaplandığı için indol adsorpsiyonu 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. İzoterm çalışmalarında, 400°C’de ısıtılarak geçirilerek elde edilen adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerinin azot atmosferi altında ısıtılarak geçirilmemiş UiO67’ye göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. 600°C’de ısıtılarak geçirilerek türetilen adsorbanlarla ise adsorpsiyonun diğer adsorbanlara göre daha yavaş dengeye geldiği gözlemlenmiştir. Kinetik çalışmalarında indolün UiO67 ve UiO67’den türetilen karbon bazlı adsorbanlar üzerine adsorpsiyonun yalancı birinci kinetik model ile; izoterm çalışmalarında Freundlich ve Dubinin Radushkevich modelleriyle uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Desorpsiyon çalışmalarında UiO67-600(6) adsorbanı üzerindeki indol %58.59 verimle giderilmiştir. Geri kazanılan UiO67-600(6) adsorbanıyla yapılan ikinci adsorpsiyonda ise başarılı bir sonuç elde edilememiştir.





DERIVATION OF CARBON BASED ADSORBENTS FROM METAL ORGANIC FRAMEWORKS TO REMOVAL OF INDOLE FROM LIQUID FUELS

SUMMARY

Energy requirement increases with increasing of world population. Fossil fuels and products such as diesel, gasoline and jet fuel produced from fossil fuels can be example of energy sources. These fuels contain nitrogenous and sulphurous components as pollutants. These components must be removed from the fuels in order to prevent environmental pollution.

There are various methods available such as denitrogenation and desulfurization with hydrogen, extraction, adsorption or biological methods. These methods have several advantages and disadvantages. For example, denitrogenation with hydrogen consumes high amounts of hydrogen and required expensive NiMo or CoMo catalysts. Bacteria used in the biological method are sensitive to the environment, also there are not many literature studies about the biological method. Adsorption method has advantages such as simple operation conditions, environmentally friendly and variety of adsorbents. Clays, zeolites, activated carbon, metal organic frameworks can be used as adsorbents in adsorption method. Metal organic frameworks have large surface area and different pore sizes. In addition, when metal organic frameworks are synthesized, various metal and organic sides can be used.

In this study, it is aimed to remove indole with adsorption method from the prepared model fuel. UiO67 metal organic framework and carbon based adsorbents derived from UiO67 with calcination are used as adsorbents.

UiO67 metal organic framework was synthesized using zirconium as a metal side, H₂BDC (terephthalic acid) as a linker, H₂PDC (4-4'-biphenyl-dicarboxylic acid) and DMF (dimethyl formamide) as solvents. The synthesized UiO67 was heated under nitrogen atmosphere in a muffle furnace at 400°C and 600°C for 2 and 6 hours. End of the heating, UiO67-400(2), UiO67-400(6), UiO67-600(2), and UiO67-600(6) derived from UiO67 as carbon based adsorbents. Totally 5 adsorbents was used in adsorption experiments. SEM, FTIR, TGA and SEM analysis were made for the characterization of the synthesized adsorbents. 10 mg/L octane: paraxylene(3:1):indole mixture was prepared to be used as adsorbate in adsorption experiments. Affecting factors such as the amount of adsorbent, contact time, adsorption temperature, initial adsorbate concentration to the adsorption were investigated. Kinetic and isotherm studies were carried out.

FTIR analyses of the derived adsorbents at 400°C, strong peaks were observed in the C=C binding region. For this reason it can be said that moisture, organic ligands was removed from adsorbent and active adsorbents are derived at 400°C. SEM analysis of UiO67 metal organic framework, small crystal structures were observed. It was observed that the surfaces of the derived adsorbents at 400°C

and 600°C were irregular and heterogeneous. In TGA analysis, it was observed that a large amount of weight loss occurred in all adsorbents after 500°C.

In adsorbent amount studies, 1 mg adsorbent was used because of the highest adsorption capacities were calculated at 1 mg adsorbent amount. In the contact time studies the time for the adsorbents to equilibrate with the adsorbate was determined as 120 minutes, for this reason adsorption experiments took place 120 minutes. In temperature studies, indole adsorption was carried out at 25°C because of the highest adsorption capacities were calculated at 25°C.

In isotherm studies, it was observed that the adsorption capacities of derived adsorbents at 400°C are higher than UiO67 metal organic framework. Also, it was observed that equilibrium time of adsorption with derived adsorbents at 600°C is longer than UiO67. In kinetic studies, adsorption of indole matches with pseudo-first kinetic model. In isotherm studies, adsorption of indole matches with Freundlich and Dubinin Radushkevich (D-R) models.

Indole is removed from the UiO67-600(6) with efficiency of 58.59% in desorption studies. In the second adsorption, indole cannot be removed from recovered adsorbent UiO67-600(6) because of pores of the UiO67-600(6) was filled quickly.



1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüz dünyasında nüfusun artması, ekonomik büyüme ve yaşam standartlarındaki artış ile beraber enerji talebi de artış göstermektedir. Enerji kaynaklarımızdan biri olan fosil yakıtlar, kükürtlü bileşikler, azotlu bileşikler ve metalik türler gibi çeşitli organik ve inorganik kirleticiler içermektedir. Fosil yakıtların arıtılmadan kullanılması, içerdiği kükürtlü ve azotlu bileşiklerden salınan kükürt ve azot oksit bileşikleri nedeniyle çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır [1].

Mazot, benzin gibi yakıtlarda birçok türde azotlu ve kükürtlü bileşik bulunmaktadır. Azotlu bileşiklere indol, piridin, kinolin; kükürtlü bileşiklere ise tiyofen ve türevleri örnek verilebilir. Sıvı yakıtlardan kükürtlü ve azotlu bileşiklerin uzaklaştırılması için katalizör kullanılan yöntemlerin yanı sıra ekstraksiyon, adsorpsiyon gibi yöntemler de bulunmaktadır. Sıvı yakıtlardan kükürtlü ve azotlu bileşiklerin uzaklaştırılmasında katalitik hidrojenasyon yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat bu yöntem hidrojen tüketimi, katalizör kullanımı gibi sebeplerden dolayı oldukça maliyetli bir yöntemdir. Ayrıca bu süreçte azotlu bileşikler çok aktif oldukları için kullanılan katalizöre zarar vererek, aktivitesini düşürebilmektedir. Azotlu bileşiklerin uzaklaştırılması sırasında açığa çıkan amonyak ise ekipmanların korozyonuna sebep olmaktadır [1]. Adsorpsiyonun düşük maliyet, basit işletme teknolojisi, daha kolay çalışma koşullarına sahip olması gibi nedenlerden dolayı yakıtlardan azotlu bileşiklerin uzaklaştırılmasında uygun yöntemlerden biri olabileceği düşünülmektedir. Literatürde adsorpsiyon yöntemiyle azotlu bileşiklerin giderilmesi üzerine yapılmış çalışmalarda adsorban olarak karbon ve mezo gözenekli pek çok malzeme kullanılmıştır.

Azotlu bileşiklerin giderilmesi için kullanılan adsorbanlardan metal organik kafesler (MOF) yüksek gözeneklilik, gözenek işlevselliği ve açık metal

alanlarına sahip olmaları nedeniyle diğer gözenekli katı adsorbanlardan farklıdır [2]. Bu gibi özelliklerinden dolayı metal organik kafesler son yıllarda gaz uzaklaştırma, ilaç taşınımı, katalizör, çeşitli ayırma işlemleri gibi birçok uygulamada kullanım alanına sahiptir [3]. Metal organik kafesler metallerin organik bağlayıcılar ile bağlanmasıyla sentezlenmektedir. Sentezlenen metal organik kafeslerin uygun sıcaklıkta azot atmosferi altında ısıtılma işleminden geçirilmesiyle daha gözenekli ve yüzey alanı geniş karbon bazlı adsorbanlar elde edilebilmektedir.

Yapılan literatür araştırmaları sonucunda bu çalışmada, yukarıda bahsedilen avantajlarından dolayı adsorban olarak metal organik kafes kullanılması planlanmıştır. Metal organik kafes olarak, daha önceki bilimsel çalışmalarda indolün uzaklaştırılmasında kullanılmamış olan, zirkonyum metali ve iki bağlayıcı içeren UiO67 sentezlenmiştir. Sentezlenen UiO67 farklı sıcaklık ve sürelerde azot atmosferi altında kül fırınında ısıtılma işleminden geçirilerek karbon üzeri zirkonyum metali dizili karbon bazlı adsorbanlar üretilmiştir. Daha sonra UiO67 ve UiO67'den üretilen karbon bazlı adsorbanlarla hazırlanan model yakıttan, indolün adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılması amacıyla deneyler yürütülmüştür. Adsorpsiyon kinetiği ve izotermi araştırılmış, adsorpsiyona en uygun kinetik ve izoterm modelleri belirlenmiştir. Çalışmada, giderilmesi oldukça zor olan indolün model yakıttan uzaklaştırılması ve indolün emisyonu nedeniyle meydana gelen çevre kirliliğinin önlenmesine yönelik katkı sağlanması amaçlanmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Yakıtlarda Bulunan Azotlu ve Kükürtlü Bileşikler

Rafineri süreçleri, kükürt ve azot içeren bileşiklerin, özellikle de kükürt giderme işleminde kullanılan katalizörün aktivitesinin azalmasına neden olan azotlu bileşiklerin varlığından etkilenmektedir [4].

Genellikle "siyah altın" olarak adlandırılan ham petrol, çözünmüş gazlar, eser miktarda su, inorganik tortular ve asfalt gibi ağır kimyasallarla birlikte hidrokarbonları da içeren petrol ürünlerinin işlenmemiş karışımı olan fosil bir yakıttır. Ham petrol, genellikle yüksek viskoziteye, düşük Amerikan Petrol Enstitüsü (API) gravitesine, düşük hidrojen-karbon oranına ve yüksek metal, kükürt ve azot içeriğine sahip olması ile karakterize edilmektedir [4].

Ham petrol, API gravitesi 31.1°'den yüksek ise hafif ham petrol; 22.3° ile 31.1° arasında ise orta ham petrol; ve 22,3°'ün altında ise ağır ham petrol olarak sınıflandırılmaktadır [4].

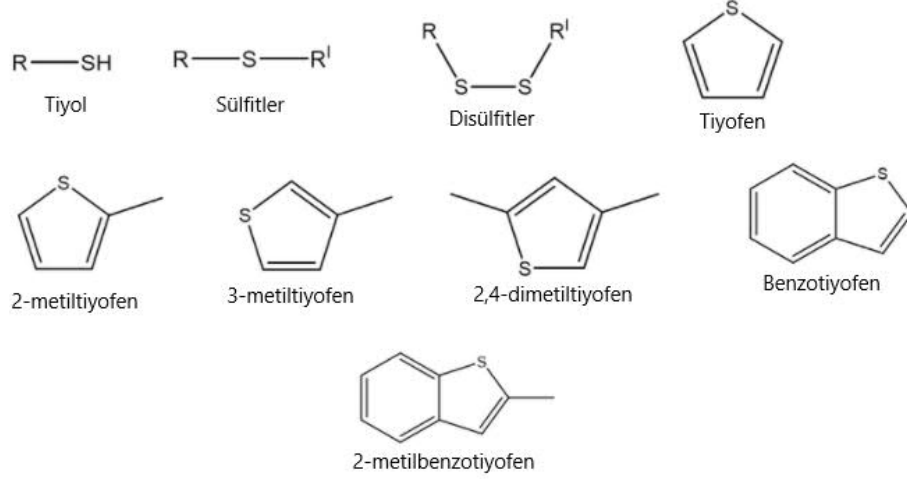
Ham petroldeki element yüzdesi genelde %93-97 karbon, %10-14 hidrojen, %0.02-6 kükürt, %0.1-2 azot olarak değişmektedir. Geri kalan kısım ise eser miktarda vanadyum, bakır, nikel ve oksijen gibi bileşiklerdir. Ağırlıkça %0.5'ten fazla kükürt içeren ham petrolün diğer petrokimyasallara dönüşümünün zor olması ve kükürtlü bileşiklerin üretimde zorluklara neden olması nedeniyle ham petrolden uzaklaştırılması gerekmektedir [4].

Ham petrolde azot içeren bileşikler temel azot türevleri olan piridin, kinolin ve azapirin; temel azot içermeyen indol, karbazol, tetraپیrol gibi bileşikler olarak sınıflandırılabilir [5]. Kükürtlü ve azotlu bileşiklerin, yüzeydeki iyonik sıvıların neden olduğu engelleme nedeniyle hidrojen ile kükürt (HDS) ve azot giderme (HDN) gibi geleneksel yöntemlerle uzaklaştırılması oldukça zordur [4].

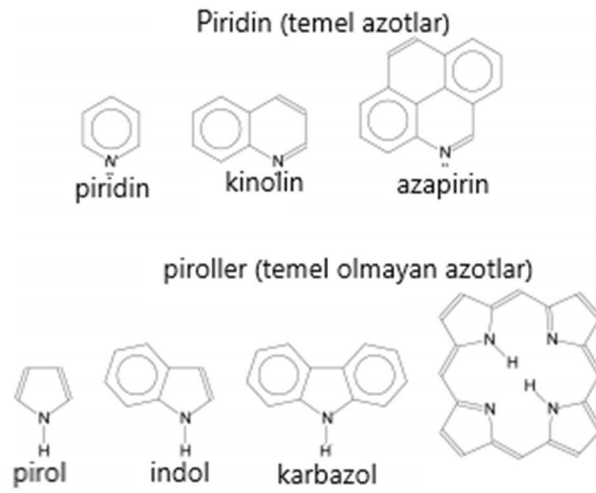
Ham petrol, benzin, jet yakıtı kükürtlü ve azotlu bileşikleri içeren fosil yakıtlardan bazılarıdır. Bu yakıtlar yanma sırasında kükürt ve azot oksit gazları

üretilmektedir. Üretilen bu gazlar hava kirliliğine, su kirliliğine ve küresel ısınmaya neden olmaktadır [6].

Yakıtlarda bulunan kükürtlü ve azotlu bileşikler Şekil 2.1 ve Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.1: Yakıtlarda bulunan kükürtlü bileşikler [7].



Şekil 2.2: Yakıtlarda bulunan azotlu bileşikler [5].

2.2 Azotlu ve Kükürtlü Bileşiklerin Uzaklaştırılmasında Kullanılan Yöntemler

Kükürtlü ve azotlu bileşiklerin sıvı yakıtlardan giderilmesi için birçok yöntem mevcuttur. Bu yöntemler aşağıda açıklanmıştır.

2.2.1 Kükürt giderme metodları

Kükürt giderimi için geliştirilen yöntemler, hidrojen ile (HDS), oksitleyiciler ile (ODS), biyolojik yöntem ile (BDS), ekstraksiyon ile (EDS) ve adsorpsiyon ile kükürt giderme (ADS) olarak gruplandırılabilir [6].

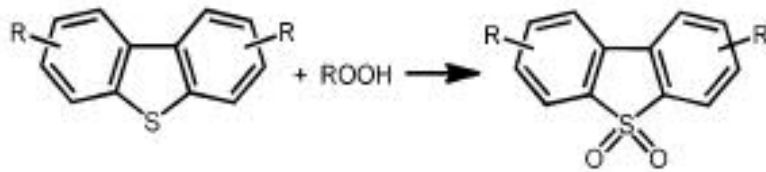
2.2.1.1 Hidrojen ile kükürt giderme

Hidrojen ile kükürt giderme yöntemi kükürt giderimi için rafinerilerde kullanılan geleneksel bir yöntemdir. Hidrojen ile kükürt giderme ilk olarak 1950 yılında Union Rafinerisi'nde Raymond Fleck ve Paul Nahin tarafından patentlenmiştir. İşletme koşulları 200-300°C sıcaklık ve 20-130 atm basınçtır. Besleme ağırlaştıkça işletme koşulları da ağırlaşmaktadır [8]. Bu yöntemde katalizör olarak NiMo (Nikel-Molibden) veya CoMo (Kobalt-Molibden) katalizörleri kullanılmaktadır [9]. Bu metotta yüksek sıcaklık ve kısmi hidrojen basıncında, kükürt içeren bileşikler hidrojen sülfüre (H_2S) dönüştürülerek yakıttan uzaklaştırılmaktadır [10].

2.2.1.2 Oksitleyiciler ile kükürt giderme

Oksitleyiciler ile kükürt giderme yönteminde kükürt içeren bileşikler H_2O_2 (hidrojen peroksit), H_2SO_4 (sülfürik asit) gibi oksitleyiciler kullanılarak kimyasal reaksiyonlarla uzaklaştırılmaktadır. Bu yöntemde hidrojen peroksit yaygın olarak kullanılan yükseltgendir. Oksitleyiciler ile kükürt giderme işlemi oksidasyon ve sıvı ekstraksiyonu olmak üzere iki adımdan oluşmaktadır. İlk adımda kükürtler, bir oksitleyici tarafından sülfoksitlere veya sülfonlara oksitlenmektedir. İkinci adımda ise sülfoksitler veya sülfonlar artan polaritelerine bağlı olarak çözücü ekstraksiyonu ile yakıttan ayrılmaktadır. Kullanılan çözücü ise distilasyon ile geri kazanılabilmektedir [11].

Oksitleyiciler ile kükürt giderme yönteminin genel reaksiyonu Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3: Oksitleyiciler ile kükürt giderme genel reaksiyonu [11].

2.2.1.3 Biyolojik yöntemlerle kükürt giderme

Mikroorganizmaların büyümesi ve biyolojik aktiviteleri için kükürt gerekmektedir. Bazı mikroorganizmaların, DBT (dibenzotiyofen) gibi tiyofenik bileşiklerdeki kükürdü tüketme ve yakıttaki kükürt içeriğini azaltabilme potansiyeli bulunmaktadır. Bu konuda yayınlanan araştırma sayısı çok fazla değildir [12]. Ayrıca literatürde benzotiyofen ve tiyofen giderimi için araştırılan çok az bakteri mevcuttur [13].

2.2.1.4 Ekstraksiyon ile kükürt giderme

Ekstraksiyon ile kükürt giderme yöntemi düşük sıcaklık ve basınçta gerçekleşmesi, hidrojen, katalizör gerektirmemesi gibi nedenler göz önünde alındığında avantajlı bir yöntemdir. EDS yönteminde sıvı yakıtlardan kükürtlü bileşikler seçici olarak ayrıştırılabilirken, yakıtlarda bulunan diğer bileşikler yakıt içerisinde kalabilmektedir. Ekstrakte edilen bileşikler ise diğer sektörler için ham madde olarak kullanılabilir. Ekstraksiyon ile kükürt giderme yönteminde uygun çözücünün seçimi en önemli faktörlerden biridir. Çözücünün ideallığı verimliliğine, geri dönüştürülebilirliğine ve yeniden kullanılabilirliğine bağlıdır [11].

Hidrojen ile kükürt giderme yönteminde tiyofenik kükürtler zarar görürken ekstraksiyon ile kükürt giderme yönteminde ise korunmaktadır [14].

2.2.1.5 Adsorpsiyon ile kükürt giderme

Adsorpsiyon ile kükürt giderme yönteminde yakıtlarda bulunan kükürtlü bileşikler reaktif olmayan, gözenekli bir adsorban üzerine adsorpsiyon yolu ile uzaklaştırılmaktadır. Adsorban seçimi, adsorpsiyon verimini etkileyen ana faktörlerden biridir [15]. Bu yöntem için aktif karbon, silika jel, alümina, zeolit gibi çeşitli adsorbanlar araştırılmıştır. Bu adsorbanlardan aktif karbon verimli yüzey alanı ve iyi gözenekliliği nedeniyle üzerine en çok çalışılmış adsorbandır. Adsorpsiyon ile kükürt giderme yöntemindeki zorluklardan biri hidrokarbonları ve olefinleri adsorbe etmeyen, kükürtlü bileşiklere karşı en seçici ve verimli adsorbani bulmaktır. Aromatik kükürtlü bileşikler, ikiden fazla çift bağın varlığı gibi bazı özellikleri ile olefenik bileşiklere benzemektedir [11].

İdeal bir adsorban kükürtlü bileşikleri hızla adsorbe etmeli, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmalı ve kolayca yenilenmelidir. Adsorpsiyon oldukça

verimli olsa da adsorbanların rejenerasyonu, çözücüyle yıkanması ve kalsinasyonu gibi sınırlayıcı adımlar mevcuttur. Yüksek yüzey alanına sahip, düşük maliyetli adsorbanların üretilmesi için bilimsel çalışmalar devam etmektedir [8].

Adsorpsiyon ile kükürt giderme yöntemi, geleneksel hidrojen ile kükürt gidermeye göre düşük enerji tüketimi ve hafif reaksiyon koşullarına sahip bir yöntemdir. Gözenekli malzeme sınıfının bir üyesi olan metal organik kafesler adsorpsiyon ile kükürt giderme uygulaması için önemli özelliklere sahiptir [16].

2.2.2 Azot giderme metodları

Azotlu bileşikler, hidrojen ile kükürt giderme yönteminde kullanılan katalizöre zarar vermekte ve aktivitesini düşürmektedir. Bu yüzden kükürtlü bileşikler uzaklaştırılmadan önce azot içeren bileşiklerin uzaklaştırılması önerilmektedir. Azotlu bileşiklerin uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemin verimli, güvenilir ve endüstride uygulanabilir olması gerekmektedir. Bu yöntemlere hidrojen ile azot giderme, asidik iyon değiştirici ekstraksiyonu, karboksilik asitle sıvı-sıvı ekstraksiyon ve adsorpsiyon ile azot giderme örnek verilebilir [17].

2.2.2.1 Hidrojen ile azot giderme

Sıvı yakıtlardan azotlu bileşiklerin uzaklaştırılması için bilinen en yaygın yöntemdir. Katalizör varlığında azot, amonyak gazı olarak uzaklaştırılır. Bu işlem yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleştiği için pahalı olmakla birlikte fazla miktarda hidrojen tüketimi gerektirmektedir [17].

2.2.2.2 Asidik iyon değiştirici ekstraksiyon

Bu yöntemde katyonik ve anyonik taraflar içeren iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. Hidrojen ile azot giderme yöntemiyle karşılaştırıldığında azotlu bileşik uzaklaştırma kapasitesi çok daha düşüktür [17].

2.2.2.3 Karboksilik asitle sıvı-sıvı ekstraksiyon

Karboksilik asitle sıvı-sıvı ekstraksiyonla ilgili literatürde çok az çalışma bulunmaktadır. Bu yöntemde çözücüyle daha iyi bir ekstraksiyon için yonteme oksidasyon adımı dahil edilmektedir. Karmaşık, fazla miktarda oksitleyici ve çözücü gerektiren, birden fazla adım içeren ve pek kullanılmayan bir yöntemdir [17].

2.2.2.4 Adsorpsiyon ile kükürt ve azot giderme

Adsorpsiyon ile kükürt ve azot giderme yöntemleri mümkün olabilecek en düşük seviyeye kadar kükürtlü ve azotlu bileşik giderme için uygulanabilen rekabetçi yöntemlerdir. Adsorpsiyon yönteminin başarısı adsorbanın performansına bağlı olmakla beraber uygun adsorbanın seçilmesi son derece önemlidir. Kükürtlü ve azotlu bileşikleri yakıtlardan uzaklaştırmada çeşitli adsorban türleri bulunmaktadır. Bu adsorbanlara aktif karbonlar, mezogözenekli silika, alümina, zeolitler, iyon değiştirici reçineler ve metal organik kafesler örnek verilebilir [17].

Adsorpsiyon ile kükürt giderme yönteminde olduğu gibi adsorpsiyon ile azot giderme yönteminde de metal organik kafesler son yıllarda çalışılan önemli bir adsorban türüdür.

2.3 Azot ve Kükürtlü Bileşiklerin Uzaklaştırılmasında Kullanılan Yöntemlerin Avantaj ve Dezavantajları

Hidrojen ile azot ve kükürt giderme yöntemleri, pahalı katalizörlerden olan NiMo ve CoMo katalizörlerinden yüksek miktarda kullanılmasını gerektirmektedir. Ayrıca bu yöntemlerle kükürt ve azot giderimi yüksek sıcaklık (350-400°C) ve basınçta (8-10 MPa) gerçekleşmektedir. Bu gibi sebeplerden dolayı HDS ve HDN yöntemleri ekonomik değildir [18].

Adsorpsiyon ile kükürt ve azot giderme yöntemleri kimyasal dönüşüm olmadan fiziksel olarak gerçekleşmektedir [19]. Bu yöntemler mazot, benzin gibi sıvı yakıtlardan; doğal gaz gibi gaz yakıtlardan ve LPG'den kükürt ve azot içeren bileşikler uzaklaştırma potansiyeline sahiptir [20]. Yüksek sıcaklık, basınç gibi zor koşullar gerektirmemekle birlikte çevre dostu ve ekonomiktir [21].

Oksitleyiciler ile kükürt giderme yöntemi geleneksel organik uçucular kullanılarak da gerçekleştirilebilir. Ancak işlem sonucu oluşan yan ürünlerin uzaklaştırılması bu yöntem için bir problemdir. Oksitleyiciler ile azot giderme yöntemi de pahalı oksitleyiciler gerektiren bir yöntemdir [22].

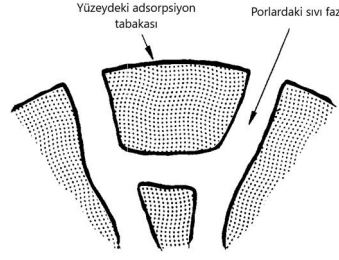
Biyolojik yöntemlerle kükürt ve azot giderme, mikroorganizmaların kullanıldığı hafif koşullarda gerçekleşen çevre dostu yöntemlerdir. Fakat mikroorganizmaların kükürt giderme oranı çok yüksek olmamakla beraber çevreye karşı hassasiyetleri oldukça fazladır [8].

Ekstraksiyon ile kükürt giderme yönteminde asetonitril, pirolidon, dimetilformamid gibi çeşitli organik çözücüler kullanılmaktadır. Ekstraksiyon ile azot gidermede ise aseton, pirimidinon, dimetil sülfoksit, polietilen glikol gibi çözücüler kullanılmaktadır. Araştırmalar, ekstraksiyon ile kükürt ve azot gidermenin kolay işletme şartları nedeniyle daha çok tercih edilen bir yöntem olduğunu göstermektedir. Fakat organik çözücü kullanarak azot ve kükürt gidermenin düşük seçicilik, toksisite, yanıcılık ve uçuculuk gibi dezavantajları da bulunmaktadır [4].

Son zamanlarda iyonik sıvılar kullanılarak azotlu ve kükürtlü bileşiklerin uzaklaştırılması üzerine de çalışılmaktadır. İyonik sıvılar, ekstraksiyonla kükürt ve azot gideriminde kullanılan organik çözücülere alternatif olarak geliştirilmektedir. İyonik sıvılar benzin ve mazottan, kükürtlü ve azotlu bileşiklerin giderilmesinde geleneksel çözücülere göre daha iyi performans göstermektedir [4].

2.4 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon organik veya inorganik kirleticilerin uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılan bir ayırma yöntemidir. Çözücü içerisinde dağılabilir bir çözünen içeren çözelti yüksek gözenek yapısına sahip katı ile temas ettiğinde; sıvı-katı moleküller arasında oluşan çekim kuvveti çözelti içerisinde çözünen moleküllerin katı yüzeyde birikmesini sağlar. Adsorpsiyon işlemlerinde katı yüzeyde tutunan, çözelti içerisinde çözünen maddeye adsorbat, üzerinde tutunduğu katı yapıya ise adsorban veya adsorbent denilmektedir. Gaz, buhar veya çözünmüş madde gibi adsorbatların adsorban yüzeyindeki birikimine ise adsorpsiyon denir. Adsorbatların adsorban yüzeyinden ayrılmasına desorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon, sıvı-sıvı, gaz-katı veya sıvı-katı yüzeylerde gerçekleşebilmektedir [23].



Şekil 2.4: Adsorban partikülünde difüzyon [24].

Katı-sıvı adsorpsiyon işlemi temel olarak üç adımda gerçekleşmektedir [25].

- (1) Adsorbe edilecek türlerin (adsorbat) yığın sıvı fazdan katı dış yüzeyine kütle transferi (film difüzyon)
- (2) Adsorbanın hem adsorplanan faza hem de adsorban gözeneklerine kütle transferi (partikül içi difüzyon)
- (3) Türlerin fiziksel veya kimyasal mekanizma ile katının aktif bölgelerine adsorpsiyonu

Son yıllarda adsorpsiyon endüstride ayırma ve saflaştırma yöntemi olarak önem kazanmıştır. Adsorpsiyon, sıvı çözeltilerden ve gaz karışımlarından zararlı bileşiklerin geri kazanılması, uzaklaştırılması, saflaştırılması, renk giderme, koku giderme, ayırma ve konsantre etme gibi işlemler için kullanılmaktadır [26].

Adsorpsiyon mekanizması, etkili olan kuvvetler bakımından fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üçe ayrılmaktadır.

2.4.1 Fiziksel adsorpsiyon

Van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanan adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) denilmektedir. Van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle moleküller adsorban yüzeyine tutunurlar [27]. Adsorban ve adsorbat çekim kuvveti, çözücü ve adsorbat arasındaki çekim kuvvetinden fazla olduğu zamanda adsorbat, adsorban yüzeyine adsorplanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon termodinamik açıdan tersinir bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklık ve basınçta gerçekleşebilir, ayrıca adsorbanların rejenere edilmesi kolaydır [28]. Fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyonun aksine çok tabakalı olarak gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon gazlar için gazın kritik sıcaklığına yakın bir noktada etkili iken; kimyasal adsorpsiyon genellikle gazın kritik sıcaklığından çok daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelmektedir [29]. Fiziksel olarak adsorbe edilmiş bir molekül yapısını korur ve desorpsiyonda orijinal haliyle sıvı

faza geri döner. Fiziksel adsorpsiyon her zaman ekzotermiktir. Bununla birlikte, fiziksel adsorpsiyon hızı çok dar gözeneklerde gerçekleştiğinde önemli ölçüde artmaktadır [30].

2.4.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda adsorbe olan molekülleri tutan çekim kuvvetleri fiziksel adsorpsiyona göre daha büyüktür. Adsorbatlar, adsorban yüzeyine kovalent bağ ile tutunurlar ve bu bağlar Van der Waals bağlarına göre daha güçlüdür. Kimyasal adsorpsiyon tersinmez bir süreçtir ve fiziksel adsorpsiyona göre daha yüksek aktivasyon enerjisi gerektirmektedir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle sıcaklık arttıkça artmaktadır. Kimyasal olarak adsorbe edilmiş bir molekül reaksiyona girerse veya ayrışmaya uğrarsa molekülün yapısı bozulur ve desorpsiyon ile geri kazanılamaz [31].

2.4.3 İyonik adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetleri sayesinde çözelti içerisinde bulunan anyonik ve katyonik iyonların adsorban yüzeyine tutunması sağlanmaktadır [32].

2.5 Adsorpsiyonda Taşıma ve Dağılıma Mekanizması

Şekil 2.5'te gözenekli adsorban partiküllerinin, adsorpsiyon yatağında taşınım ve dağılım mekanizması açıklanmaktadır [33].

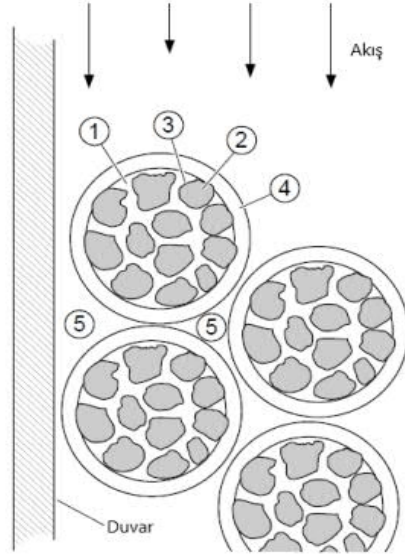
1 numaralı kısım sıvı ve adsorban porları arasındaki por difüzyonunu göstermektedir.

2 numaralı kısım adsorplanan maddenin adsorban içindeki transferini göstermektedir ve buna katı difüzyonu denilmektedir.

3 numaralı kısım adsorbanla adsorbat arasındaki faz sınırlarında reaksiyon kinetiklerini temsil etmektedir.

4 numaralı kısım adsorban partiküllerinin dış yüzeyi ile akışkan faz çevresindeki dış kütle transferini göstermektedir.

5 numaralı kısım ise adsorpsiyon işleminin gerçekleştirildiği ekipmanın farklı kısımlarında akışkanın karışma durumunu göstermektedir.



Şekil 2.5: Adsorban yüzeyinde taşınım ve dağılım [33].

2.5.1 Partikül içi taşınım mekanizmaları

- Sıvı dolu gözeneklerde gözenek difüzyonu: Bu gözenekler adsorplanan molekülün, adsorban yüzeyinin kuvvet alanından kaçmasına yetecek kadar büyüktür. Bu nedenle bu işlem genellikle makro gözenek difüzyonu olarak adlandırılmaktadır.
- Adsorplanmış fazda katı difüzyon: Bu gözenekler adsorplanan molekülün adsorban yüzeyindeki kuvvet alanından asla kaçamayacağı ölçüde küçüktür. Böyle bir difüzyona yüzey difüzyonu veya zeolitler söz konusu olduğunda mikro gözenekli ya da kristal içi difüzyon denmektedir.
- Faz sınırlarında reaksiyon kinetikleri: Adsorbanlarda, adsorpsiyon/desorpsiyon hızları genellikle porlar içerisindeki kütle transferiyle kontrol edilmektedir [33].

2.5.2 Partikül dışı taşınım ve dağılım mekanizmaları

- Adsorban partiküllerinin dış yüzeyi ve sıvı fazın çevresi arasındaki kütle transferi: Buradaki itici güç her bir partikülü çevreleyen sınır tabakadaki konsantrasyon farkıdır ve bu güç partiküllerin dışındaki hidrodinamik koşullardan etkilenmektedir [33].

2.6 Adsorban Türleri ve Sınıflandırılması

Adsorban olarak kullanılan katı malzemeler kimyasal yapıları ve farklı geometrik yapıları ile çeşitliliğe sahiptir [34].

Adsorbanları beş katagoride sınıflandırmak mümkündür:

- (1) Kömür, kil, odun gibi doğal malzemeler
- (2) Aktif karbon, aktifleştirilmiş alümina, zeolitler, silika jel gibi yapılarını ve işlevlerini geliştirmek için işlenmiş doğal malzemeler
- (3) Polimerik reçineler, MOF'lar gibi üretilmiş malzemeler
- (4) Tarım ürünleri, evsel, endüstriyel atıklardan sentezlenen sentetik adsorbanlar
- (5) Kitosan, fungi, bakteriler gibi biyoadsorbanlar

Doğal adsorban malzemeler ucuzdur ve bol miktarda bulunmaktadır. Ayrıca adsorpsiyon kapasitelerinin geliştirilmesi için modifikasyona oldukça uygundurlar. Her adsorbanın gözeneklilik, gözenek yapısı ve adsorbe eden yüzeyin tipi gibi kendine has özellikleri vardır [34].

Adsorbanlar yüzey tipleri (amorf/yapılandırılmış) ve su adsorpsiyonu karakteristiklerine (hidrofobik/hidrofilik) göre de sınıflandırılabilirler. Çoğu adsorbanlar, özellikle amorf adsorbanlar, gözenek boyutu dağılımı ile karakterize edilirler. Adsorbanların gözenek dağılımı genellikle azot adsorpsiyon izotermi yöntemi ile belirlenebilmektedir.

IUPAC sınıflandırılması temelli gözenek boyutuna göre adsorbanların sınıflandırılması Çizelge 2.1'de verilmiştir [35].

Çizelge 2.1: Adsorbanların sınıflandırılması [35].

Tip	Yarık genişliği (y)
Mikropor	$y < 2 \text{ nm}$
Mezopor	$2 \text{ nm} < y < 50 \text{ nm}$
Makropor	$y > 50 \text{ nm}$

2.6.1 Zeolitler

Zeolitler iyi tanımlanmış gözenek yapısına sahip inorganik kristalli alüminasilikatlardır. Zeolit, silika $[\text{SiO}_4]^-$ ve alümina tetrahedralin $[\text{AlO}_4]^-$

ortak oksijen atomu ile bağlantılı olduğu üç boyutlu bir yapıya sahiptir. Günümüzde 200'den fazla doğal ve sentetik zeolit kafesleri mevcuttur [36]. Genellikle volkanik kayaçların metamorfizması sonucu oluşurlar. Metamorfizmanın yanı sıra denizdeki birikintiler veya sulu ortamlardaki volkanik olmayan materyallerden de oluşabilirler. Zeolitleri ilk olarak 1756 yılında İsveçli minerolog Baron Axel Fredrik Cronstedt tanımlamıştır. Zeolit, silika $[SiO_4]_4^-$ ve alümina tetrahedralin $[AlO_4]_5^-$ ortak oksijen atomu ile bağlantılı olduğu üç boyutlu bir yapıya sahiptir. Günümüzde 200'den fazla doğal ve sentetik zeolit kafesleri mevcuttur. Zeolitlerin gazdan karbon dioksit ayırma, alkan veya aromatik izomerlerin ayrılması, atık ve içme sularından kirleticilerin uzaklaştırılması gibi birçok uygulama alanı bulunmaktadır [37]. Zeolitler, petrokimya endüstrisinde katalizör olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Zeolit temelli katalizörler, hidrojenle parçalama süreçlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [38].

2.6.2 Aktif Karbon

Aktif karbon (AC), çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılan benzersiz kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip gözenekli bir malzemedir. AC'nin üretim süreci, öncül safsızlaştırma işlemleri, karbonizasyonu ve fiziksel ve/veya kimyasal aktivasyonu gibi adımlar içermektedir. AC, yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve yüzey alanına sahip bir adsorbandır [39].

AC, çevresel atıklardan yüksek karbon miktarıyla üretilebilir. Aktif karbon üretimi için hammadde olarak lignoselülozik maddeler ve kömür kullanılmaktadır. AC, geniş yüzey alanı ve mikrogözenekliliği sayesinde ağır metalleri adsorbe etme özelliğine sahiptir. AC, fiziksel görünümüne göre toz, granül, lifli gibi formlarda bulunabilir. Aktif karbon, gıda ve içme suyu endüstrisinde, H_2S , klor uzaklaştırma gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır [40].

2.6.3 Killer

Killer, toprak, kaya ve tortu gibi minerallerden elde edilen sulu alüminasilikatlardır. Killer az miktar suyla karıştırıldıklarında plastiğe dönüşümleri ile bilinirler. Aremik, simektit ve kalolinit olmak üzere üç tür kil bulunmaktadır. Killer de zeolitler gibi petrokimya sektöründe katalizör veya

adsorban olarak kullanılabilir. Farklı ısı işlemleriyle katalizör olarak kullanılmadan önce killerin asitliği ayarlanmaktadır. İlk hidrojen ile parçalama süreci asitle modifiye edilmiş killere dayanmaktadır. Killer, kağıt kaplama, seramik ve yapı malzemeleri, farmasötik gibi birçok endüstride; katalizör, adsorban veya iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır [41].

2.7 Metal Organik Kafesler

1990'ların başından bu yana metal iyonlarına ve organik bağlayıcılara dayanan polimerik, gözenekli yapılara sahip malzemeler üzerinde yapılan araştırmalar büyük ölçüde artmıştır. Metal organik kafesler (MOF), organik köprü bağlayıcıları ile birbirine bağlanan metal iyonlarından oluşan, yakın zamanda tanımlanmış gözenekli polimerik malzeme sınıfıdır. Geniş ölçüde metal ve organik bağlayıcıların seçim imkanı metal organik kafeslere olan ilgiyi artırmaktadır. MOF malzemelerinin seçiminin çok çeşitli olması, MOF'ların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin diğer adsorbanlara göre çeşitli olmasını sağlamaktadır [18]. İnorganik kısmın bağlanabilirliği ve organik kısmın türü değiştirilerek MOF'ları mikro gözenekten mezo gözeneğe kadar çeşitli gözenek boyutlarında elde etmek mümkündür. Bu durum MOF'lara olan ilgiyi artırmaktadır [42]. Zararlı gazların uzaklaştırılması, ilaç taşınımı, katalizör, ayırma işlemleri gibi birçok uygulamada metal organik kafesler kullanılmaktadır [3].

2.7.1 Metal organik kafeslerin sınıflandırılması

- **Rijit kafesler**

Kararlı ve sağlam gözenekli kafeslerdir. Moleküllerin adsorpsiyonu veya desorpsiyonu sırasında gözenekli kafes yapılarını korurlar [43].

- **Esnek/dinamik kafesler**

Esnek kafesler, partiküllerin uzaklaştırılmasında şekil değişikliği gösterirler ve basınç, sıcaklık gibi dış faktörlerden etkilenirler. Yüksek basınçta gaz moleküllerinin adsorpsiyonu sırasında gözenekli yapılarını korurlar [43]. Literatürde esnek MOF'lar yumuşak gözenekli, kristal, süngerimsi, dinamik ve yay benzeri MOF'lar olarak bilinirler [44].

- **Açık metal alanı içeren kafesler**

MOF'ların performansı, açık metal kısmının varlığı ile artırılabilir. Metal organik kafeslere açık metal sahaları dahil etmek, katalizör ve ayırma işlemleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olan, seçici moleküler adsorpsiyon için uygun bağlanma sahalarının tasarımına olanak sağlar. Mohamed ve arkadaşları sentezledikleri metal organik kafese dahil edilen bakır (Cu (I)) bölgelerinin, parafinler yerine olefinlerin adsorbe edilmesinde etkili olduğunu gözlemlemişlerdir [45].

- **Yüzey fonksiyonelleştirilmiş kafesler**

MOF yapılarının adsorpsiyon yeteneği, fonksiyonel grupların MOF'ların yüzeyine dahil edilmesiyle artırılabilir. Cabello ve arkadaşları MIL-100(Cr) MOF'una amin gruplarının dahil edilmesiyle türetilen yeni MOF'un fonksiyonel grubu bulunmayan MIL-100(Cr)'a göre yüzey alanının ve gözenek hacminin azalmasına rağmen, karbondioksit adsorpsiyon kapasitesinin geliştiğini gözlemlemişlerdir [46].

2.7.2 Metal organik kafeslerin sentezlenmesi

MOF'lar metal iyonu ve organik bağlayıcı olmak üzere iki ana bileşenden oluşmaktadır. Geleneksel olarak MOF'lar, kristalli ve gözenekli bir ağ elde etmek için metal iyonları ve organik bağlayıcıların birleştirilmesiyle hazırlanır. Metal olarak zirkonyum, alüminyum, krom, bakır; organik bağlayıcı olarak dikarboksilik asitler, imidazol, tetra ftalik asit kullanılabilir.



MOF'lar adsorpsiyon ile kükürt ve azotlu bileşikler giderme dahil olmak üzere farklı süreçlerde zararlı bileşiklerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır [47].

MOF'ların adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon işlemleri zeolit, aktif karbon gibi diğer adsorbanlarla aynı mekanizmayı takip etmektedir [48].

2.7.3 MOF kompozitleri ve MOF türevleri

MOF'ların çeşitli fonksiyonel malzemelerle bütünleşmesi, MOF performansını geliştirmek veya pratik kullanımda yeni işlevsellik getirmek için çok etkili ve uygulanabilir bir yöntemdir. Şimdiye kadar, grafen, karbon nanotüpler, metal nanoparçacıklar ve nanoçubuklar, metal oksitler ve enzimler dahil olmak üzere

MOF'lar ve fonksiyonel türler bir araya getirilerek çok sayıda kompozit başarıyla hazırlanmıştır [49].

MOF'lar oldukça düzenli bir gözenek yapısına ve çok miktarda organik bileşene sahip olduklarından, karbonizasyonları ile başarılı bir şekilde yüksek yüzey alanı ve dar gözenek boyutu dağılımına sahip nanogözenekli karbon malzemeler elde edilmektedir. İkincil bir karbon kaynağı olan veya olmayan MOF karbonizasyon sürecinde ısıtma hızı ve sıcaklık ayarlanarak yüksek karbon içerikli, kristal boyutu ve bileşenleri ayarlanabilir işlevselliğe sahip MOF'lar türetilbilir [49].

2.7.4 MOF'lar ile yapılan adsorpsiyon ve moleküler ayırma uygulamaları

2.7.4.1 Asidik gaz adsorpsiyonu

- **Karbon dioksit (CO₂) adsorpsiyonu**

MOF'lar ile karbon dioksit adsorpsiyonu, baca gazından veya havadan karbon dioksit yakalama uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda amaç ortam basıncında, seyreltik veya çok seyreltik akışlarda azottan karbon dioksiti ayırmaktır. Bu nedenle, kemisorpsiyon önemli bir rol oynamaktadır ve doymamış metalik kısımların ve/veya aminler gibi fonksiyonel grupların kullanımı tercih edilmektedir [49].

- **Kükürt ve azot dioksit adsorpsiyonu**

Özellikle enerji ve ulaşım sektörleri kükürt ve azot dioksit gazlarının başlıca yayıcılarıdır. MOF'lar doymamış metal bölgelerin varlığı sayesinde önemli kükürt ve azot dioksit adsorbanlarıdır. Fakat geri döndürülemez adsorbat-metal bağlanması gerçekleşebileceği ve MOF yapısı tahrip olabileceği için çoğu çalışma adsorpsiyon mekanizmasını ve MOF stabilitesini anlamaya odaklanmaktadır [49].

2.7.4.2 Toksik gazların uzaklaştırılması

- **Karbon monoksit adsorpsiyonu**

Karbon monoksit adsorpsiyonu esas olarak karbon monoksit ve doymamış metal kısımlar arasındaki koordinasyon tarafından yönetilir. Literatürde bu kategori içinde, kapasite açısından en iyi performans gösteren MOF, kullanılan metalin değiştirilmesiyle adsorpsiyon gücü ayarlanabilen MOF-74 olarak bilinmektedir [49].

- **Amonyak ve H₂S gazlarının uzaklaştırılması**

MOF'lar ile amonyak ve hidrojen sülfür adsorpsiyonu, her iki molekülün de malzemelerin doymamış metal kısımlarına kalıcı olarak bağlanıp, malzemelerin geri dönüşümlerini sınırlandırabilmesi açısından benzerlik taşımaktadır. Bu yüzden bu konuda metal organik kafeslerin stabilitesi dikkatlice incelenmelidir [50].

2.7.4.3 Su adsorpsiyonu

Su adsorpsiyonu, metal organik kafesler için oldukça yeni bir alandır. Nem kontrolü amacıyla ve su sıkıntısı çeken bölgelerde ortam havasından su elde etme çalışmaları yürütülmektedir [49].

2.7.4.4 Gaz depolama

- **Hidrojen ve metan depolama**

MOF'ların adsorpsiyon özelliği, önemli enerji taşıyıcıları olan hidrojen ve metan depolamada kullanılmaktadır. Mg-MOF-74'ten türetilen farklı adsorbanlar ile yapılan karbon dioksit depolama çalışmaları başarılı sonuçlar vermiştir [50].

2.7.4.5 Su saflaştırma

MOF'lar ile su arıtma uygulamaları son yıllarda hız kazanmıştır. MOF'ların kullanılarak suyun arıtılması, organiklerin (örneğin boyalar, herbisitler, pestisitler ve ortaya çıkan kirleticiler) uzaklaştırılması ve ağır metallerin uzaklaştırılması olarak iki gruba ayrılabilir [49].

2.8 Oslo Üniversitesi (UiO) MOF'ları

UiO (Oslo Üniversitesi) temelli MOF'lar zirkonyum (Zr) ailesine ait bir MOF sınıfıdır. Yüksek stabilite, ayarlanabilirlik, gözeneklilik ve fonksiyonlara sahip olan UiO-66, -67 ve -68'i içeren UiO serisi, 2008 yılından bu yana metal organik kafeslerde hızla genişlemektedir. UiO temelli MOF'lar 4,4-bifenil dikarboksilik asit (BPDC), 2,2-bipiridin-5,5-dikarboksilik asit (BİPİDC) ve 2-fenilpiridin-5,4-dikarboksilik asit olmak üzere üç farklı bağlayıcıdan oluşmaktadır. UiO tipi MOF'lar 500°C'ye kadar termal, kimyasal ve mekanik stabiliteye sahiptir. Yapılan çalışmalarda UiO67'nin UiO-66'ya göre daha geniş yüzey alanına ve mikropor hacmine sahip olduğu görülürken, yoğunluğunun daha düşük olduğu gözlemlenmiştir [51].

UiO-66 MOF’u zirkonyum ve teraftalik asit temelli olup bağlayıcı olarak 1,4-benzen-dikarboksilat (BDC) kullanılmaktadır. UiO67 MOF’unda ise bağlayıcı olarak BPDC (bifenil dikarboksilik asit) kullanılmaktadır [52].

2.9 Metal Organik Kafeslerden Türetilen Karbon Bazlı Adsorbanlar

Karbon bazlı adsorbanlar fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle ilgi görmektedir. Metal organik kafeslerden türetilmiş malzemeler tek aşamalı karbonizasyonla uygun şekilde hazırlanabilmektedir. Karbonizasyon işlemin verimliliği metal organik kafesin kimyasal bileşimi (kullanılan metal ve bağlayıcı tipi) ve işlem sıcaklığına bağlıdır [53].

Daha iyi gözenekli yapıya ve zengin karbon içeriğine sahip adsorbanların türetilmesi için metal organik kafesler, ikincil karbon kaynağı eklenmeden daha yüksek sıcaklıkta ısıtılabilirler. Bu yöntem gözenekli yapıyı, gözenek hacmini ve yüzey alanını ayarlamak için basit ve kolaydır. Literatürde MOF-5’in 900°C’de ısıtılma işleminden geçirilerek yüksek yüzey alanına ve ultra gözenekliliğe sahip süper mikro gözenekli yapılar elde edilmesiyle ilgili çalışmalar bulunmaktadır [54].

2.10 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıdır. Denge adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için çok önemlidir. Katı-sıvı sistemleri için birkaç izoterm denklemi mevcuttur. Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (R-D) bu izoterm denklemlerindendir [55].

2.10.1 Freundlich izotermi

Freundlich izotermi genellikle heterojen adsorban yüzeylerinin adsorpsiyon karakteristiklerini tanımlamaktadır. Freundlich izotermine uyan adsorpsiyonlar çok katmanlı adsorpsiyona örnek verilebilir. Bu izoterm, öncelikle güçlü bağlanma bölgelerinin işgal edildiği kısımlardan başlayıp adsorpsiyon enerjisinin katlanarak azaldığı tüm bölgelerdeki adsorpsiyonun toplamıdır [55]. Freundlich izoterminin doğrusal olmayan hali eşitlik (2.1)’de verilmiştir.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.1)$$

C_e : adsorplanan maddenin dengedeki konsantrasyonu (mg/L)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu

K_F adsorpsiyon kapasitesini ifade ederken, n adsorpsiyon gücünü ifade eden bir göstergedir.

n , 2-10 aralığında ise iyi, 1-2 ise orta derecede zor ve 1'den az ise kötü adsorpsiyon karakteristiğini temsil eder [55].

2.10.2 Temkin izotermi

Temkin izotermi, asidik çözeltilerdeki hidrojenin platin elektrotlar üzerine adsorpsiyonunu tanımlayan ilk modeldir [56]. Temkin izotermi, adsorpsiyon ısısının etkilerini dikkate alır ve adsorplanan madde-adsorban etkileşimlerini açıkça hesaba katan bir faktör içerir [55].

Temkin denklemi, gaz fazı dengesini ifade etmek için oldukça uygundur fakat sıvı faz adsorpsiyon izotermelerini içeren karmaşık adsorpsiyon sistemlerini temsil etmek için genellikle uygun değildir [56].

Temkin izoterminin doğrusal olmayan hali eşitlik (2.2)'de verilmiştir [57].

$$q_e = \frac{RT}{B} \ln(K_T C_e) \quad (2.2)$$

R : ideal gaz sabiti (8.314 J/mol K)

T : mutlak sıcaklık (K)

K_T : Temkin izoterm bağlanma sabiti (L/g)

B : Temkin izoterm sabiti

C_e : adsorplanan maddenin dengedeki konsantrasyonu (mg/L)

q_e : dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

2.10.3 Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

Bu model gözenek doldurma mekanizmasını takiben subkritik buharların mikro gözenekli katılar üzerine adsorpsiyonu için tasarlanan ampirik bir modeldir. Genellikle heterojen bir yüzey üzerine, Gauss enerji dağılımı ile adsorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için uygulanır. Model yüksek çözünen aktivitelerinde ve orta konsantrasyon verilerinde başarılıdır fakat Henry yasasını düşük basınçta tahminleyememektedir [58].

Dubinin-Radushkevich izoterminin doğrusal olmayan hali eşitlik (2.3)'te verilmiştir [59].

$$q_e = q_d \exp(-B_d \varepsilon^2) \quad (2.3)$$

q_e : dengede birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_d : teorik olarak maksimum kapasite (mg/g)

B_d : D-R model izoterm sabiti (mol^2/J^2)

ε : adsorpsiyon potansiyeli (J/mol)

Adsorpsiyon potansiyeli (ε) eşitlik (2.4) ile ifade edilebilir.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.4)$$

R: ideal gaz sabiti (8.314 J/mol K)

T: mutlak sıcaklık (K)

C_e : Adsorplanan maddenin dengedeki konsantrasyonu (mg/L)

Ayrıca D-R izoterm sabiti B_D , bir mol iyonu katı yüzeye aktarmak için gerekli olan serbest enerji (E) eşitlik (2.5) ile ilişkilendirilebilir.

$$E = (2B_d)^{-0.5} \quad (2.5)$$

E: bir mol iyonu katı yüzeye aktarmak için gerekli olan serbest enerji (kJ/mol)

2.11 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorban ile adsorplanan madde arasındaki etkileşimi belirli bir zaman içerisinde incelemektedir [60]. Adsorpsiyon sürekli devam eden bir süreç değildir. Dinamik dengeye ulaşana kadar çözeltide bulunan adsorplanan madde konsantrasyonu zamanla azalmaktadır. Bir noktaya ulaştıktan sonra çözeltide kalan adsorplanan madde konsantrasyonu değişmez. Bu süreye denge süresi denir. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi sonucu adsorbanın, adsorplanan maddeyi alıkoyma yani denge süresi bulunmaktadır [61].

Adsorpsiyon kinetiğini açıklamak için birçok kinetik model bulunmaktadır. Bu modellerden yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden kinetik modelleri ve partikül içi difüzyon modeli aşağıda açıklanmıştır.

2.11.1 Yalancı birinci dereceden kinetik model

Lagergren kinetiği, yalancı birinci dereceden denkleme dayalı sıvı-katı adsorpsiyon sistemi için en yaygın kullanılan kinetik modeldir. Bu model birinci dereceden diferansiyel denklem ile adsorban partikülü içindeki türün adsorpsiyon kinetiğini tanımlar [62].

Yalancı birinci dereceden kinetik model, adsorpsiyon hızının adsorban yüzeyindeki boşluk sayısı ile doğrusal olarak orantılı olduğunu varsaymaktadır [63].

Yalancı birinci dereceden kinetik model denklemi eşitlik (2.6)'da verilmiştir.

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2.6)$$

Denklemin doğrusal olmayan hali eşitlik (2.7)'de verilmiştir:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.7)$$

q_e : dengede adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : herhangi bir zamanda adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_1 : yalancı birinci dereceden hız sabiti (1/dak)

t : süre (dak)

Bu denklem adsorpsiyon kapasitesinin “dengeye olan mesafe” ile orantılı olduğunu göstermektedir.

Denklemin R^2 (regresyon katsayısı) önemlidir. Regresyon katsayısı 1'e yaklaştıkça adsorpsiyon yalancı birinci dereceden kinetik modele uygun olur.

2.11.2 Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model, hız sınırlayıcı adımın kimyasal adsorpsiyon olduğu varsayımına dayanır ve tüm adsorpsiyon aralığında davranışı tahmin eder. Bu durumda, adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonuna değil adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağlıdır [64].

Model eşitlik (2.8)'deki denklemle ifade edilmektedir:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.8)$$

Yalancı ikinci dereceden kinetik model denkleminin doğrusal olmayan hali eşitlik (2.9)'da verilmiştir.

$$q_t = \frac{k_2 (q_e)^2}{1 + k_2 q_e t} \quad (2.9)$$

q_e : dengede adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : herhangi bir zamanda adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_2 : yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g/mg dak)

t : süre (dak)

Denklemin R^2 değeri önemlidir. Regresyon katsayısı 1'e yaklaştıkça adsorpsiyon yalancı birinci dereceden kinetik modele uygun olur.

2.11.3 Partikül içi difüzyon modeli

Katı-sıvı adsorpsiyon, partikül içi difüzyonu ve kütle hareketini içermektedir. Fiziksel adsorpsiyonda kütle hareketi çok hızlıdır ve kinetik çalışma için büyük bir etkisi olmayabilir bu yüzden adsorpsiyon kinetiği işlemi filmdeki difüzyonla veya partikül içi difüzyonla kontrol edilebilir [65].

Adsorpsiyon hızı, aşağıdaki adımlar da dahil olmak üzere çeşitli faktörler tarafından kontrol edilebilmektedir.

- (i) Katı adsorbatın çözeltiden adsorbentin dış yüzeyine difüzyonu
- (ii) Adsorbatın, adsorban yüzeyine film oluşturarak yayılması (dış difüzyon)
- (iii) Adsorbatın, adsorbanın iç yüzeyine doğru difüzyonu (yüzey veya gözenek difüzyonu)
- (iv) Fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi veya çökme

Mackay ve Poots, adsorban tarafından adsorbe edilen kısmın zamanın karekökü cinsinden ifade edilebileceğini belirtmiştir. Zamanın karekökü ile adsorplanan kısmın grafiği, doğrusal aralıkta partikül içi difüzyon hızının tahmin edilmesi için kullanılabilir [65].

Partikül içi difüzyon modeli eşitlik (2.10) ile ifade edilebilir:

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (2.10)$$

q_t : herhangi bir zamanda birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

t : süre (dak)

C : sınır tabakanın kalınlığı ile orantılı (adsorbanla adsorbat arasında) bir sabit

k_p : partikül içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg/gdak}^{1/2}$)

2.12 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Sıcaklık, adsorpsiyon süresi, adsorban ve adsorplanan maddenin özellikleri gibi faktörler adsorpsiyonu etkileyen faktörlerdendir.

2.12.1 Sıcaklık

Sıcaklık adsorpsiyon sürecinin ekzotermik veya endotermik olmasına bağlıdır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle ekzotermik bir olaydır. Bu yüzden düşük sıcaklıkta adsorpsiyon artar. Ancak, kimyasal adsorpsiyon sıcaklık artışı ile önce artar ve daha sonra azalmaya başlar. İlk artış, kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi kimyasal adsorpsiyonun da aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyduğunu göstermektedir [66].

2.12.2 Adsorpsiyon süresi

Adsorpsiyon başlangıcında adsorbanın yüzey alanı yüksek olduğu için adsorpsiyon hızı da yüksektir. Adsorpsiyon süresinin artmasıyla adsorbanın gözenekleri doymaya başlayacağı için adsorpsiyon hızı da düşmeye başlar ve adsorpsiyon belli bir noktadan sonra dengeye gelir [67].

2.12.3 Adsorban özellikleri

Adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleri adsorpsiyona etki eden önemli parametrelerdendir. Adsorbanın parçacık boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artıran faktörlerdir. Adsorbanın, yüzey alanının geniş olması daha fazla molekül tutmasına imkan sağlamakta ve adsorpsiyon kapasitesi artırmaktadır. Adsorbanın parçacık boyutunun küçük olması birim adsorbanın yüzey alanında tutacağı molekül miktarını artırır [31].

2.12.4 Adsorbat özellikleri

Adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyon için önemli bir parametredir. Çözünürlük sadece adsorplanacak maddeye bağlı olmayıp çözücüye de aittir. Adsorplanacak maddenin çözünürlüğü yüksek olduğunda, moleküllerin çözücü ortamında kalmak isteyeceği ve adsorbanın yüzeyine adsorpsiyon ilgisinin azalacağı kabul edilmektedir.

Adsorbe edilecek madde hidrofilik ise çözücüde kalmayı tercih eder ve adsorban yüzeyine daha az tutunur. Adsorbe edilecek madde hidrofobik ise çözücüde kalma isteği az olur ve adsorban yüzeyine daha çok tutunur. Adsorbe edilecek madde hem hidrofilik hem de hidrofobik ise, hidrofobik uç adsorban yüzeyinde tutunmasını sağlar.

Adsorbe edilecek maddenin molekül büyüklüğü de adsorpsiyon için önemli bir parametredir. Adsorbe edilecek maddenin molekül büyüklüğü, adsorbanın

gözeneklerine göre büyükse adsorbanın aktif merkezine ulaşma ihtimali düşüktür. Adsorbatın iyonizasyonu ortamın pH'ı ile yakından ilgilidir. Nötr olan moleküller, iyonize olmuş hallerine göre daha kolay adsorbe olurlar [31].

2.12.5 Adsorban miktarı

Adsorpsiyon için ideal adsorban miktarının belirlenmesi maliyet ve adsorpsiyon süreci açısından önemli bir parametredir. Genel olarak adsorban konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon derecesi de artar. İdeal adsorban miktarı, fonksiyonel grupların ve aktif bölgelerin varlığı ile ilişkilidir [67].

2.13 Metal Organik Kafeslerle İlgili Bilimsel Çalışmalar

Ahmed ve Jhung, hazırladıkları model yakıttan azotlu bileşikler olan indol, kinolin, pirol ve metilpirolü UiO-66 ve amino grubu ile fonksiyonlaştırılmış UiO-66-NH₂ MOF'ları ile uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Bağlayıcı olarak teraftalat ve aminoteraftalat kullanılmıştır. Farklı miktarlarda bağlayıcı kullanarak UiO-66-NH₂(33), UiO-66-NH₂(67), UiO-66-NH₂(100) MOF'larını üretmişlerdir. Tüm adsorpsiyon çalışmalarını 5 mg adsorban kullanarak, 5 mL model yakıt ile 25°C'de gerçekleştirmişlerdir. İndol adsorpsiyonunun -NH konsantrasyonu arttıkça dereceli olarak arttığını belirlemişlerdir. UiO-66-NH₂'nin gözenekliliğinin, UiO-66'ya göre az olmasına rağmen; indolün adsorpsiyon kapasitesinin %46 iyileştiğini gözlemlemişlerdir. Kinolinde ise karışık bir durum meydana gelmiş, -NH₂ konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Bu durumun sebebini, azalan gözeneklilik ile birlikte bazik kinolin ile bazik amino grubu arasında meydana gelen itme kuvveti olarak açıklanmışlardır [68].

Laredo ve arkadaşları MIL-101(Cr) MOF'unu dizel yakıtlardan azotlu bileşiklerini uzaklaştırmak için kullanmışlar ve bu MOF'u dört ticari adsorbanla (silika jel, aktif karbon, Selexsorb_CD, Selexsorb_CDX) karşılaştırmışlardır. Bu çalışma sonucunda MIL-101(Cr)'nin diğer adsorbanlara göre daha fazla miktarda azotlu bileşik adsorpladığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca yapılan BET yüzey alanı ve gözenek hacmi hesaplamaları sonucunda en yüksek yüzey alanı ve gözenek hacminin MIL-101(Cr)'ye ait olduğu belirlemişlerdir [2].

Liu ve arkadaşları, UiO67 MOF'unu kullanarak sudan, fitalik asit ve dimetilfitalatı adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırmaya çalışmışlardır. UiO67 MOF'larını farklı miktarlarda benzoik asit ile sentezlemişlerdir. Farklı pH'ların adsorpsiyona etkisini incelemişler, kinetik ve termodinamik çalışmışlardır. Adsorpsiyon sürecinin davranışını belirlemek için yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik denklemlerini kullanmışlardır. İzoterm çalışmaları sonucunda elde edilen verilerin Langmiur ve Freundlich izoterm modelleriyle uyumlu olduğunu belirlemişlerdir. Benzoik asit miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığını gözlemlemişlerdir. Adsorpsiyon davranışının yalancı birinci dereceden kinetik modele uyduğunu ($R^2 > 0.99$) ve adsorpsiyon sürecinin temel olarak fiziksel adsorpsiyon olduğunu belirtmişlerdir [69].

Wang ve arkadaşları, hazırladıkları model yakıttan piridin, pirol, kinolin, indol ve piperidini farklı MOF'larla adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Adsorpsiyon kinetik modelinin, her üç adsorban için de yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğunu ($R^2 = 0.99$) belirlemişlerdir. Yalancı ikinci dereceden model kullanılarak hesaplanan kinetik sabitler (k) MIL-101(Cr) ile yapılan çalışmalarda en büyük olduğu için bu adsorbanın azotlu bileşikler en hızlı şekilde adsorpladığı çalışmada elde edilen sonuçlardan biridir. MIL-101(Cr) ile indolün uzaklaştırılmasında yalancı ikinci dereceden kinetik modelde R^2 değeri 0.99, k değeri ise 2.87 olarak bulunmuştur. İzoterm çalışmalarında 30°C, 40°C ve 50°C'de çalışılmış ve Langmuir izotermi kullanılarak maksimum adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Tüm çalışılan sıcaklıklar için adsorpsiyon kapasitesi sırası kinolin>piridin>indol>pirol olarak belirtilmiştir. İndolün en yüksek adsorplanma kapasitesi 30°C'de 49.44 mg/g olarak raporlanmış ve sıcaklık arttıkça indol için Langmuir adsorpsiyon kapasitesi giderek düşmüştür [70].

Khan ve arkadaşları, MIL-101(Cr-benzendikarboksilat) MOF'unu polianilin ile kaplayarak elde ettikleri pANI-MIL-101 MOF'unu oktandan kinolin ve indolün adsorpsiyon ile uzaklaştırılması için kullanmışlardır. Langmuir izotermi kullanarak maksimum adsorpsiyon kapasitesini hesaplamışlardır. Kinolin için adsorpsiyon kapasitesi 556 mg/g, indol için 602 mg/g olarak hesaplanmış ve bu kapasitelerin MIL-101 MOF'una göre daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Bu

nedenle, gözenekli MOF'ların bol aktif bölgelere sahip çeşitli polimerik türlerle (polianilin) desteklemenin oldukça verimli olduğu sonucuna varmışlardır [71].

Kukulka ve arkadaşları, MOF-5'i sentezledikten sonra tübular fırında 1000°C'de argon atmosferi altında 2 saat ısıtılardan geçirilmişlerdir. Isıl işlemde sonra toplam gözenek hacminin 5 kat, yüzey alanının 4 kat ve mikrogözenek hacminin 2.5 kat arttığını gözlemlemişlerdir. Bu sebeple, karbonizasyona uğramış MOF-5, karbonizasyona uğramamış MOF-5'e göre 2 kat daha yüksek karbon dioksit adsorplamıştır. Freundlich, Langmuir, Sips ve Toth izotermelerinin karbon dioksit adsorpsiyonu ile uyumunu araştırmışlardır. Adsorpsiyon modelinin, Sips izotermine uygun olduğunu belirlemişlerdir [72].





3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada indol/paraksilen/oktan kullanılarak hazırlanan model yakıttan, UiO67 ve UiO67'den türetilen karbon bazlı adsorbanlarla, azotlu bir bileşik olan indolün adsorpsiyon ile uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla yürütülen deneysel çalışma adımları aşağıdaki gibi özetlenebilir.

1. UiO67 MOF'unun sentezlenmesi
2. Sentezlenen MOF'ların kül fırınında 400°C ve 600°C'de 2 ve 6 saat süreyle azot atmosferi altında ısıtılarak tabi tutularak karbon bazlı UiO67-400(2), UiO67-400(6), UiO67-600(2) ve UiO67-600(6) adsorbanlarının türetilmesi
3. Sentezlenen adsorbanların karakterizasyonu
4. Adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi, sıcaklık, başlangıç indol konsantrasyonu adsorpsiyon deneylerinin gerçekleştirilerek adsorpsiyon kinetiğinin ve adsorpsiyona etki eden faktörlerin belirlenmesi
5. Desorpsiyon çalışmaları ile adsorbanların geri kazanılabilirliğinin değerlendirilmesi

3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Çalışmada adsorban olarak UiO67 MOF'u ve bu MOF'tan türetilen UiO67-400(2), UiO67-400(6), UiO-67-600(2) ve UiO-67-600(6) karbon bazlı adsorbanlar kullanılmıştır. UiO67 MOF'unun sentezi için hidroklorik asit, dimetilformamid, zirkonyum tetraklorür, bifenil dikarboksilik asit kullanılmıştır. Model yakıtın hazırlanmasında oktan, paraksilen ve indol kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasal malzemeler Merck marka olup analitik saflıktadır.

3.2 Kullanılan Cihazlar

Yapılan tüm adsorpsiyon çalışmalarında oktan:paraksilen(3:1):indol çözeltilerindeki indol konsantrasyonunu ölçmek için Jasco V-730 UV-Görünür Spektrofotometresi kullanılmıştır. Ölçümler kuvars küvetler ile yapılmıştır.

Deneylerde tüm tartımlar için A&D GH-202 analitik terazi kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri GFL model çalkalamalı inkübatörde belirlenen sıcaklıklarda, 120 rpm çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1: GFL çalkamalı inkübatör.

UiO67 MOF'larının 400°C ve 600°C'de azot atmosferi altında ısıtılma işleminden geçirilerek karbon bazlı adsorbanların türetilmesi için Carbolite marka CWF 1100 kül fırını kullanılmıştır.

Hazırlanan UiO67 MOF'unun kurutulması için Binder VD115 vakumlu etüv kullanılmıştır.

D8 Advance Bruker X ışını kırınım cihazı (XRD), adsorbanların kristal yapısını tayin etmek amacıyla kullanılmıştır.

Sentezlenen adsorbanların kimyasal kompozisyonunu incelemek amacıyla Quanta FEG 250 taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

Adsorbanların sıcaklık karşısında ağırlık kaybını belirlemek amacıyla Hitachi STA7200 termogravimetrik analiz cihazı (TGA) kullanılmıştır. Adsorbanların yapısındaki fonksiyonel grupların varlığını tespit etmek amacıyla Alpha marka FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) kullanılmıştır.

3.3 İndol Çözeltilerinin Hazırlanması

Farklı konsantrasyonlarda (5, 10, 15, 20, 25, 30 mg/L) indol çözeltileri deneylerde kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Çözücü olarak 3:1 (oktan:paraksilen) kullanılmış ve çözeltiler 50 mL'lik balon jodelerde hazırlanmıştır. 5 mg/L indol çözeltisinin hazırlanması için hassas terazide 0.25 mg indol tartılmıştır. Daha sonra tartılan indol 50 mL'lik balon jodeye aktarılmıştır. 3:1 oranını sağlamak için üzerine 37.5 mL oktan ve 12.5 mL paraksilen eklenerek çözelti hazırlanmıştır. Diğer konsantrasyonlar için de aynı yöntem kullanılmıştır. Oktan oldukça uçucu bir kimyasal olduğu için hazırlanan çözeltilerin üzeri hava almaması için parafilm ile kapatılmıştır.

3.4 UiO67 MOF'unun Sentezlenmesi

UiO67 metal organik kafesinin metal kısmı zirkonyumdur. UiO67'nin sentezi için bağlayıcı olarak H₂BDC (tereftalik asit), H₂PDC (4-4'-bifenil-dikarboksilik asit), çözücü olarak DMF (dimetil formamid) kullanılmıştır.

60 mg zirkonyum tetraklorür ZrCl₄, 62 mg H₂PDC ve 915 mg H₂BDC ayrı ayrı tartılmıştır. Tartılan ZrCl₄ 50 mL'lik balon jodeye alınarak üzerine 10 mL DMF eklenmiştir. Ultrasonik su banyosunda 20 dakika karıştırılmıştır. Üzerine tartılan H₂PDC, H₂BDC ve 10 mL daha DMF eklenerek çözünene kadar ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti etüvde 100°C'de 24 saat bekletilmiştir. Oda sıcaklığına gelene kadar soğumaya bırakılmıştır. Soğuduktan sonra önce aseton ile 3-4 kez daha sonra da saf su ile yıkanarak süzölmüştür. Kurutma işlemi için 80°C'de etüvde 1 gün boyunca bekletilmiştir.

3.5 Karbon Bazlı Adsorbanların Türetilmesi

UiO67 MOF'u azot atmosferi altında 2 ve 6 saat ısıtılardan geçirilerek karbon üzeri zirkonyum metali dizili karbon bazlı adsorbanlar türetilmiştir. Öncelikle sentezlenen UiO67 MOF'undan 1.5 g tartılıp ısıya dayanıklı seramik kroze aktarılmıştır. Kül fırını 400°C sıcaklığa 10°C/min hız ile gelecek şekilde ayarlanıp, fırına azot gazı akışı başlatılmıştır. Fırın sıcaklığı 400°C'ye geldiğinde azot atmosferi altında 2 saat ısıtıl işlem gerçekleştirilmiş ve UiO67-400(2) karbon bazlı adsorban türetilmiştir. Aynı işlemler tekrarlanıp, UiO67 400°C'de 6 saat ısıtılardan geçirilerek UiO67-400(6), 600°C'de 2 saat

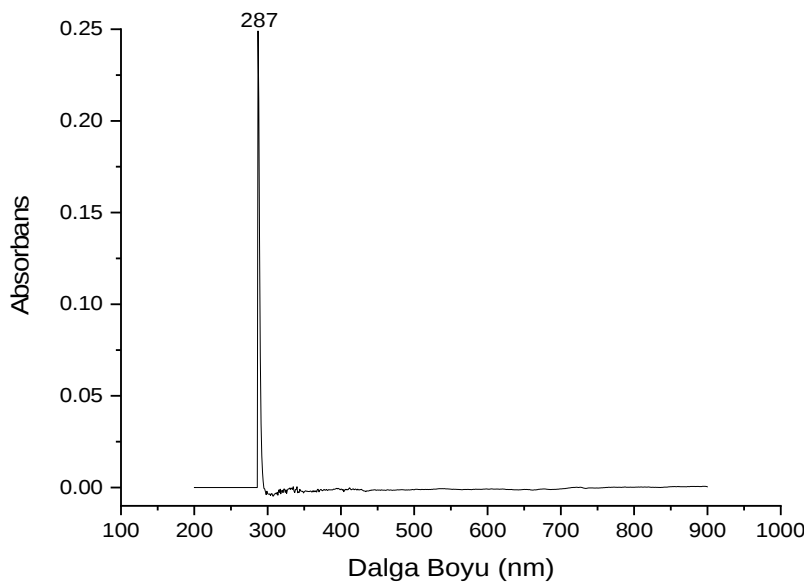
işlemden geçirilerek UiO67-600(2) ve 6 saat ısıt işlemden geçirilerek UiO67-600(6) karbon bazlı adsorbanlar türetilmiştir.

3.6 Model Yakıt Çözeltisinin Hazırlanması

Çalışmada model yakıt olarak kullanılmak üzere 10 mg/L oktan-paraksilen(3:1):indol çözeltisi hazırlanmıştır. 5 mg indol tartılarak 500 mL'lik balon jojeye aktarılmıştır. Daha sonra üzerine 375 mL oktan ve 125 mL paraksilen eklenerek stok çözelti hazırlanmış ve parafilm ile balon jojenin üzeri kapatılmıştır. Hazırlanan bu stok çözelti tüm çalışma boyunca adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi, sıcaklık, başlangıç indol konsantrasyonu, kinetik, izoterm ve desorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

3.7 Adsorpsiyon Deneylerinin Gerçekleştirileceği Dalga Boyunun Belirlenmesi

Hazırlanan 10 mg/L oktan:paraksilen(3:1):indol stok çözeltisinin absorbansı spektrofotometrede ölçülerek absorbans ölçümlerinin gerçekleştirileceği dalga boyu belirlenmiştir. 10 mg/L indol stok çözeltisinin spektrofotometresi Şekil 3.2'de verilmiştir. Ölçümler adsorbatın maksimum dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonucunda maksimum dalga boyu 287 nm olarak belirlenmiştir. Literatür araştırmaları sonucu da göz önünde bulundurularak indol için 287 nm'de ölçüm yapılmasının uygun olduğuna karar verilmiştir [22].



Şekil 3.2: İndol stok çözeltisi spektrumu.

3.8 Katı-Sıvı Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Çalışmaları

Oktan, paraksilen ve indol kullanılarak hazırlanan model yakıttan azotlu bir bileşik olan indolün adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi amacıyla deneyler yürütülmüştür. Yapılan adsorpsiyon çalışmaları ile adsorban miktarı, sıcaklık, başlangıç indol konsantrasyonu ve adsorpsiyon süresinin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. İndol adsorpsiyonunun uyduğu kinetik ve izoterm modelleri belirlenmiştir.

Adsorpsiyon çalışmaları için ilk olarak adsorban miktarının etkisi belirlenmiştir. 1, 2.5, 5, 7.5 ve 10 mg adsorbanlar tartılıp 10 mL'lik balon joolere aktararak üzerlerine 10 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 5 mL oktan:paraksilen(3:1):indol stok çözeltisi eklenmiştir. Hazırlanan balon joolerin üzerleri parafilmle kapatılarak 120 dakika boyunca 25°C'de çalkalayıcıda adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Her bir adsorban için adsorpsiyon kapasitesi hesaplanıp en fazla adsorpsiyonun gerçekleştiği adsorban miktarı 1 mg olarak belirlenerek bu miktar adsorpsiyon süresi, sıcaklık, başlangıç indol konsantrasyonu, kinetik ve izoterm çalışmalarında kullanılmıştır.

Adsorpsiyon süresinin belirlenmesi için 10 mg/L indol başlangıç konsantrasyonunda 180 dakika boyunca 25°C'de çalkalayıcıda adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 1, 5, 15, 30, 60, 90, 120 ve 180. dakikalarda spektrofotometrede çözeltilerin absorbansları ölçülmüştür. Adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanarak her bir adsorban için adsorpsiyon süresi belirlenmiştir.

Sıcaklığın etkisinin adsorpsiyon işlemine olan etkisinin belirlenmesi için 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda, 10 mg/L indol başlangıç konsantrasyonunda, adsorpsiyon süresi ve adsorban miktarı adımlarında belirlenen koşullarda (1 mg adsorban miktarı, 120 dakika) adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Başlangıç indol konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisini belirlemek için 5,10,15,20,25 ve 30 mg/L oktan:paraksilen(3:1):indol çözeltileri hazırlanmış, 1 mg adsorban miktarında 25°C'de 120 dakika boyunca adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

İndol adsorpsiyonunun uyduğu kinetik modellerini belirlemek için 25°C sıcaklıkta, 1 mg adsorban miktarında, 180 dakika boyunca adsorpsiyon deneyleri

gerçekleştirilmiştir. İndol adsorpsiyonun uyduğu izoterm modellerini belirlemek için 25°C sıcaklıkta, 1 mg adsorban miktarında, 120 dakika boyunca adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın sonunda UiO67-400(2), UiO67-400(6), UiO67-600(2) ve UiO67-600(6) adsorbanlarının geri kazanılarak tekrar kullanılabilirliğini belirlemek için etanol ile desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyondan önce 4 mg adsorpsiyon miktarında, 25°C sıcaklıkta, 10 mg/L indol başlangıç konsantrasyonunda, 2 saat süreyle adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyondan sonra adsorbanlar etanolle yıkanmış ve desorpsiyon çalışmalarına geçilmiştir. Adsorbanların üzerine 5'er mL etanol eklenerek 25°C sıcaklıkta, 16 saat boyunca desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Literatürde desorpsiyon çalışmalarında, adsorpsiyon çalışmalarına kıyasla daha fazla miktarda adsorban kullanıldığı için miktar 4 mg olarak seçilmiştir [73].

Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra spektrofotometrede ölçülen absorbans verileri kullanılarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi q_e eşitlik (3.1) ve adsorpsiyon verimleri (%Ads) eşitlik (3.2) kullanılarak hesaplanmıştır. Desorpsiyon çalışmalarında ölçülen absorbans verilerini kullanarak hesaplanan desorpsiyon verimi (%Des) ise eşitlik (3.3) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (3.1)$$

$$\%Ads = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\%Des = \frac{C_a}{C_0 - C_e} \times 100 \quad (3.3)$$

q_e : dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_0 : başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

C_e : adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/L)

C_a : desorpsiyon sonrası adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

V : çözelti hacmi (L)

m : adsorban miktarı (g)

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

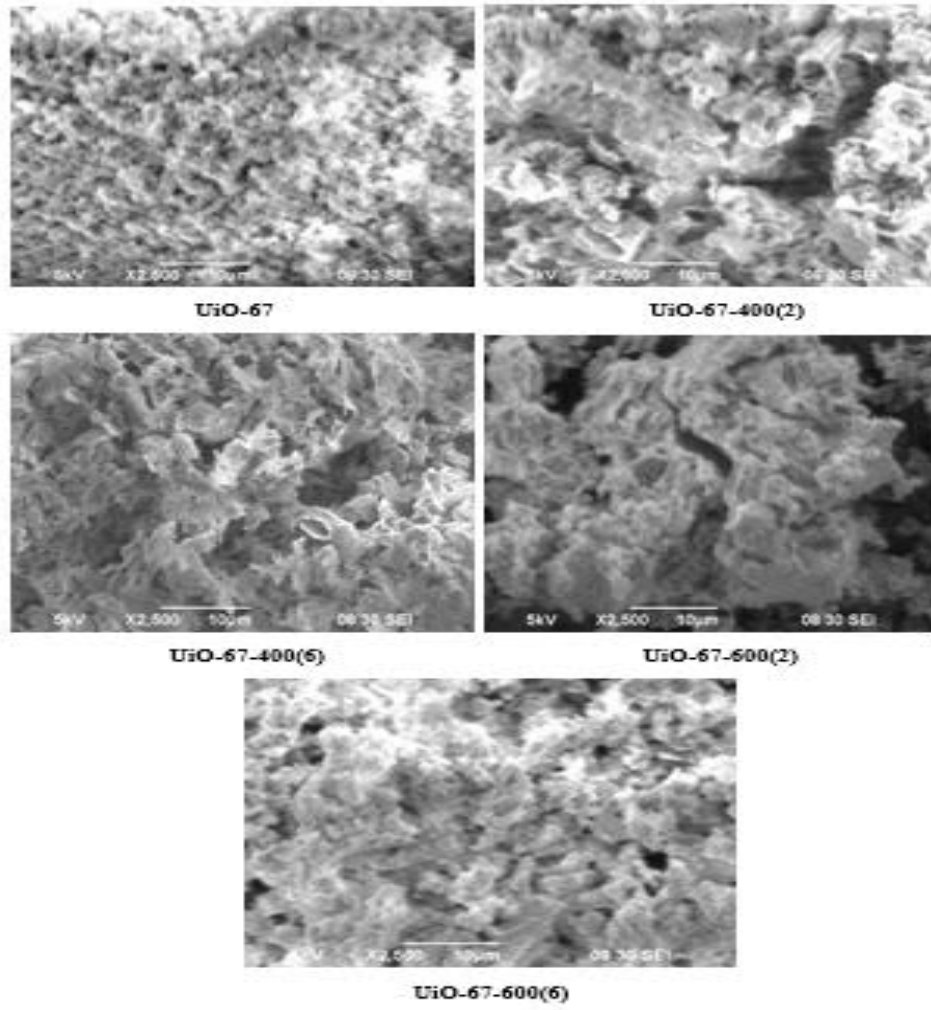
Bu çalışmada hazırlanmış olan oktan:paraksilen(3:1):indol çözeltisinden, UiO67 metal organik kafesi ve UiO67'den türetilmiş olan UiO67-400(2), UiO67-400(6), UiO67-600(2) ve UiO67-600(6) karbon bazlı adsorbanları kullanılarak indolün adsorpsiyon ile giderimi üzerine deneyler gerçekleştirilmiştir. UiO67, farklı sıcaklıklarda (400°C ve 600°C) ve sürelerde (2 ve 6 saat) azot atmosferi altında kül fırınında ısıtılma işleminden geçirilerek, ısıtılma sıcaklık ve süresinin adsorban performansı üzerine etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon süresi, başlangıç adsorbat miktarı, adsorban miktarı ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon kinetik modelinin belirlenmesi için yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modelleri kullanılmıştır. Adsorban ve adsorbat arasındaki denge ilişkileri Freundlich, Dubinin-Raduschkevich ve Temkin izoterm modelleri kullanılarak belirlenmiştir. Desorpsiyon çalışmaları ile 400°C ve 600°C'de türetilen adsorbanların geri kazanılabilirlik durumları belirlenmeye çalışılmıştır.

4.1 Adsorbanların Karakterizasyonu

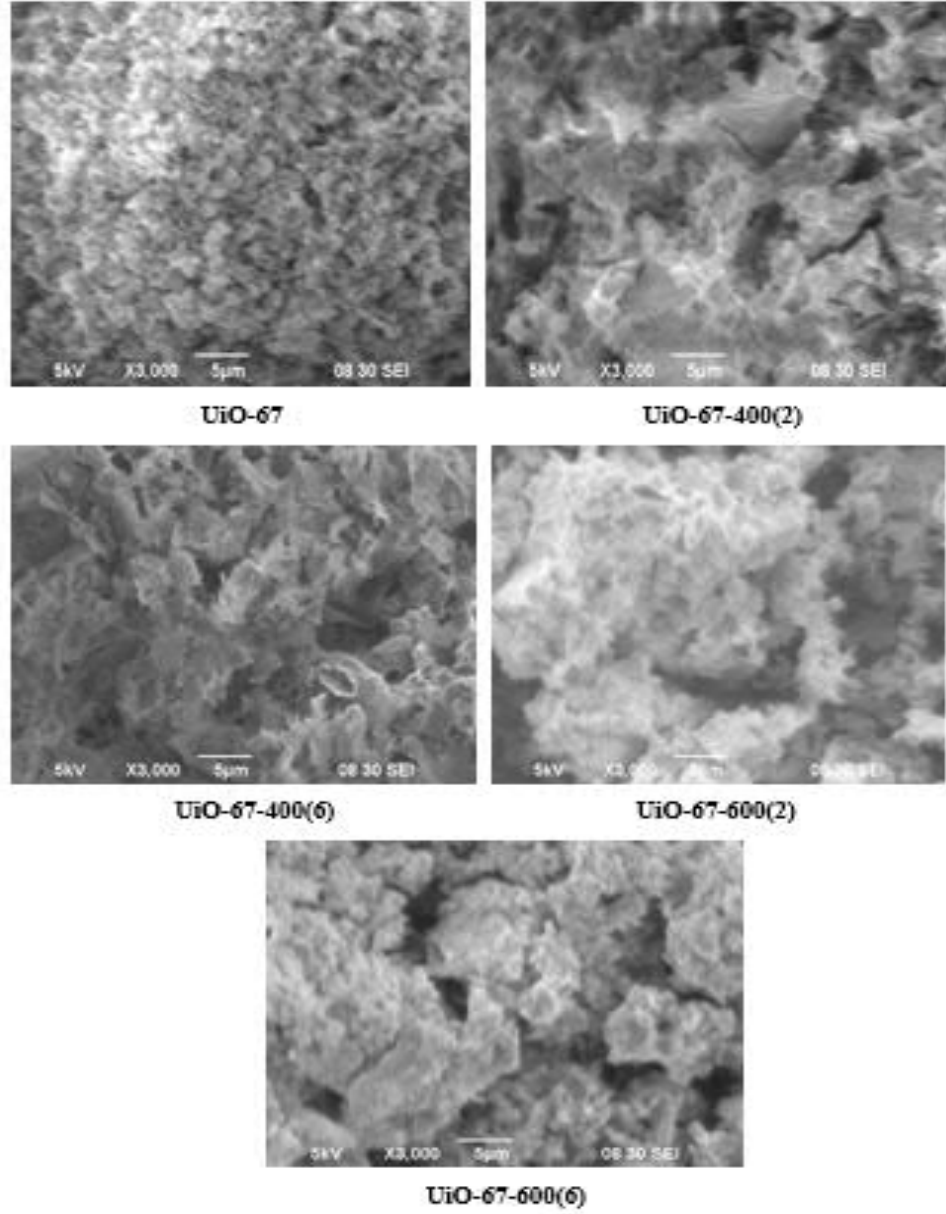
4.1.1 SEM analizleri

UiO67 adsorbanının ve bu adsorbandan türetilen UiO67-400(2), UiO67-400(6), UiO67-600(2) ve UiO67-600(6) adsorbanlarının SEM görüntüleri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de verilmiştir. SEM görüntülerinden kesin bir sonuca varılmamakla birlikte farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemde adsorbanların yüzeylerinde meydana gelen değişikliklerle ilgili fikir vermesi amaçlanmıştır.

Şekil 4.1'de adsorbanların 2500 kat büyütülmüş, Şekil 4.2'de adsorbanların 3000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.1: UiO67, UiO67-400(2), UiO67-400(6), UiO67-600(2) ve UiO67-600(6) adsorbanlarının SEM görüntüleri (2500 kat büyültülmüş).

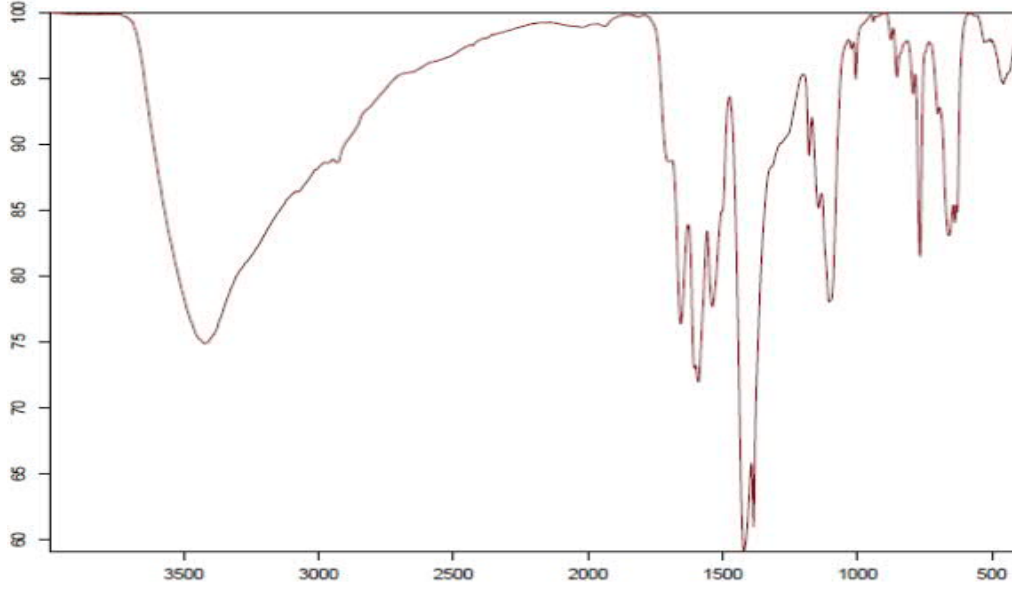


Şekil 4.2: UiO67, UiO67-400(2), UiO67-400(6), UiO67-600(2) ve UiO67-600(6) adsorbanlarının SEM görüntüleri (3000 kat büyütülmüş).

UiO67 adsorbanının kristal yapısı SEM görüntüsünde görülmektedir. Dong ve arkadaşları, sentezledikleri UiO67'nin oktahedron yapıda olduğunu belirtmişlerdir [74]. Bu çalışmada UiO67, iki bağlayıcı kullanılarak sentezlendiği için MOF'un oktahedron yapısında bozulma meydana gelmiştir. Bu nedenle oktahedron yapı yerine farklı kristal yapılar gözlemlenmiştir. 400°C ve 600°C'de ısıtılma işleminden geçirilerek türetilen adsorbanların SEM analizinde ısıtılma işlemle birlikte yüzeylerinin düzensizleştiği ve heterojen bir yapı oluştuğu gözlemlenmiştir.

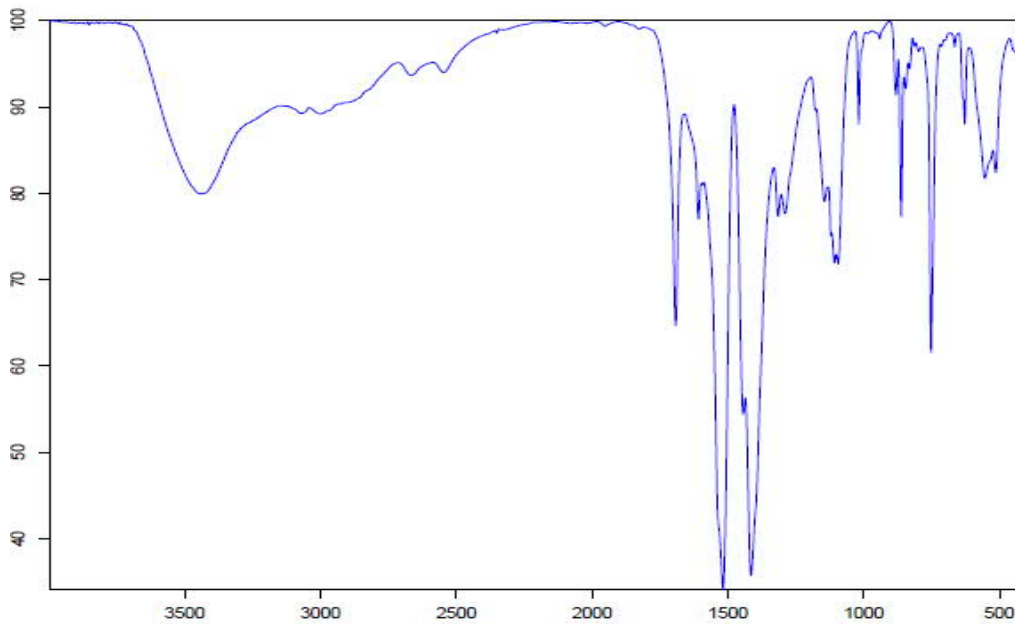
4.1.2 Adsorbanların FTIR analizleri

Adsorbanların karakterizasyonu için FTIR analizleri yapılmıştır. Şekil 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7’de adsorbanlara ait FTIR spekturumları verilmiştir.



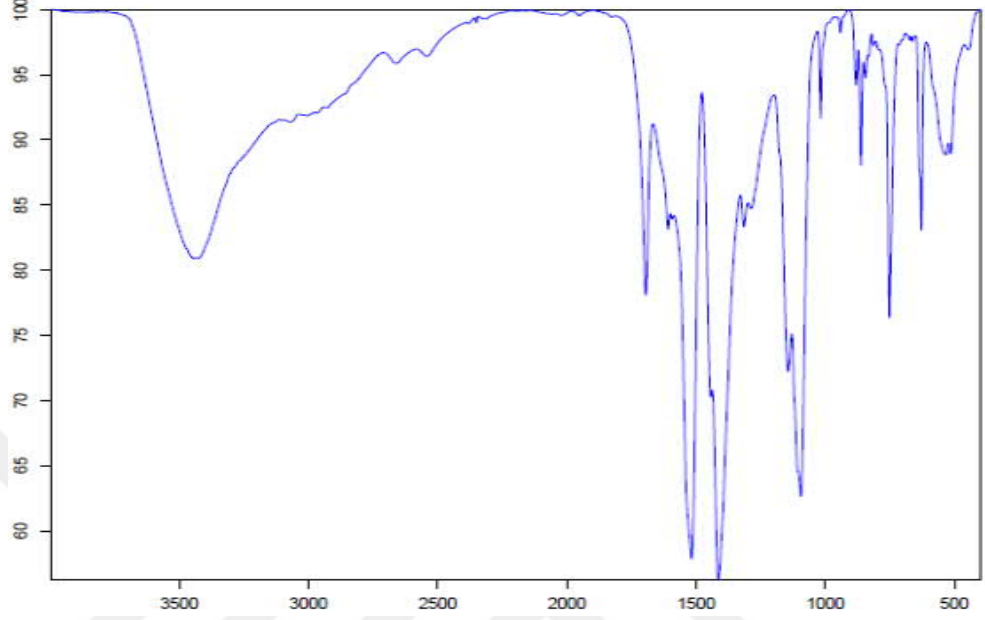
Şekil 4.3: UiO67 adsorbanının FTIR spektrumu.

Şekil 4.3’te UiO67 adsorbanı için 3300 cm^{-1} dalga boyunda oluşan pik -OH bağı, 1200 cm^{-1} dalga boyundaki pik C-N bağıı ifade etmektedir. 1500-1800 cm^{-1} bölgesinde oluşan pikler karboksilat (COO^-) gruplarını göstermektedir. Yaklaşık 1400 cm^{-1} dalga boyunda oluşan şiddetli pik ise benzen halkası titreşimini ($\text{C}=\text{C}$) ifade etmektedir [75].



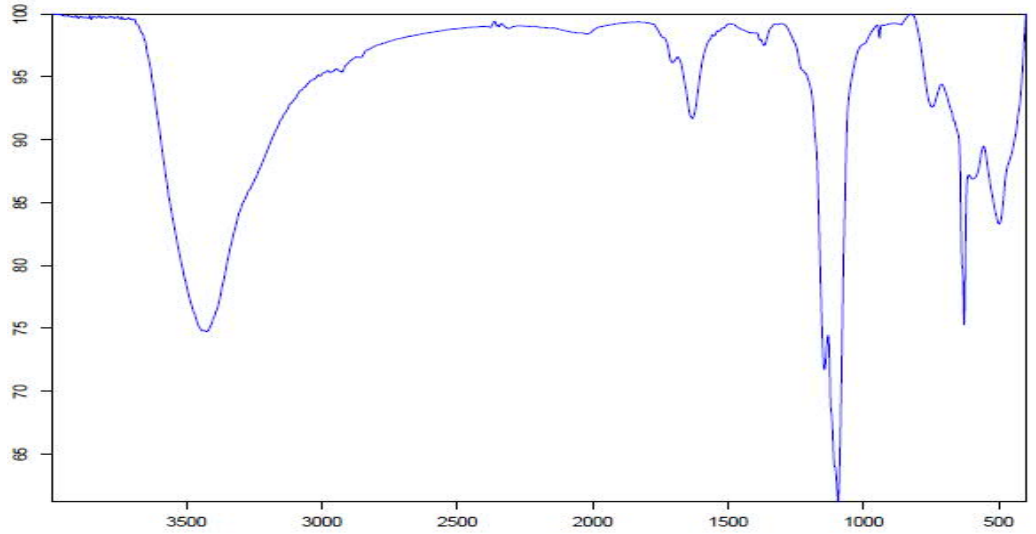
Şekil 4.4: UiO67-400(2) adsorbanının FTIR spektrumu.

Şekil 4.4'te UiO67-400(2) FTIR spektrumunda 1400 cm^{-1} dalga boyunda meydana gelen şiddetli pik UiO67'de olduğu gibi benzen halkasını ($\text{C}=\text{C}$) ifade etmektedir. Bu durum 400°C 'de benzen halkalarının henüz varlığını koruduğunu ifade etmektedir.



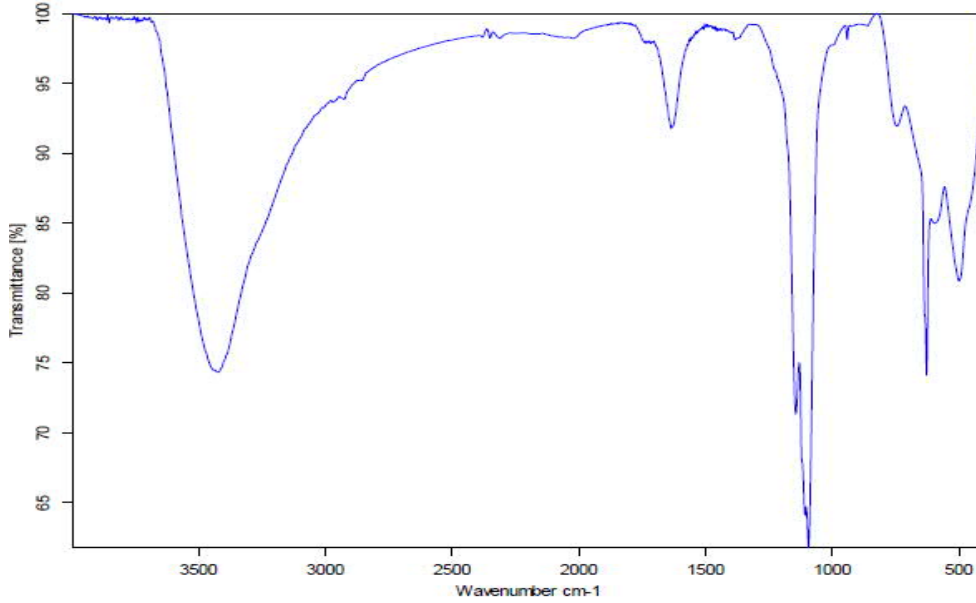
Şekil 4.5: UiO67-400(6) adsorbanının FTIR spektrumu.

Şekil 4.5'te görüldüğü üzere UiO67-400(6) adsorbanının IR spektrumu UiO67-400(2) adsorbanı ile benzerdir. $1500\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ karboksilat (COO^-) piki ve 1400 cm^{-1} dalga boyunda $\text{C}=\text{C}$ benzen halkası piki meydana gelmiştir. Benzen halkası pikinin şiddeti UiO67-400(2)'ye göre daha düşük olduğu için 6 saat ısıtma işlemi benzen halkalarının kırılmaya başladığı söylenebilir.



Şekil 4.6: UiO67-600(2) adsorbanının FTIR spektrumu.

Şekil 4.6’da verilen UiO67-600(2) adsorbanının IR spektrumu incelendiğinde karboksilat (COO-) bağlanma bölgesini ifade eden 1500-1800 cm^{-1} dalga boyu aralığında ve benzen halkasını (C=C) ifade eden 1400 cm^{-1} dalga boyunda şiddetli bir pik görülmemektedir. Ayrıca, fonksiyonel grupların varlığı 600°C’de ısıtıl işlemle türetilen adsorbanlarda oldukça azdır. Bu durum 600°C’de adsorbanın kristal yapısının bozulması olarak yorumlanabilir.

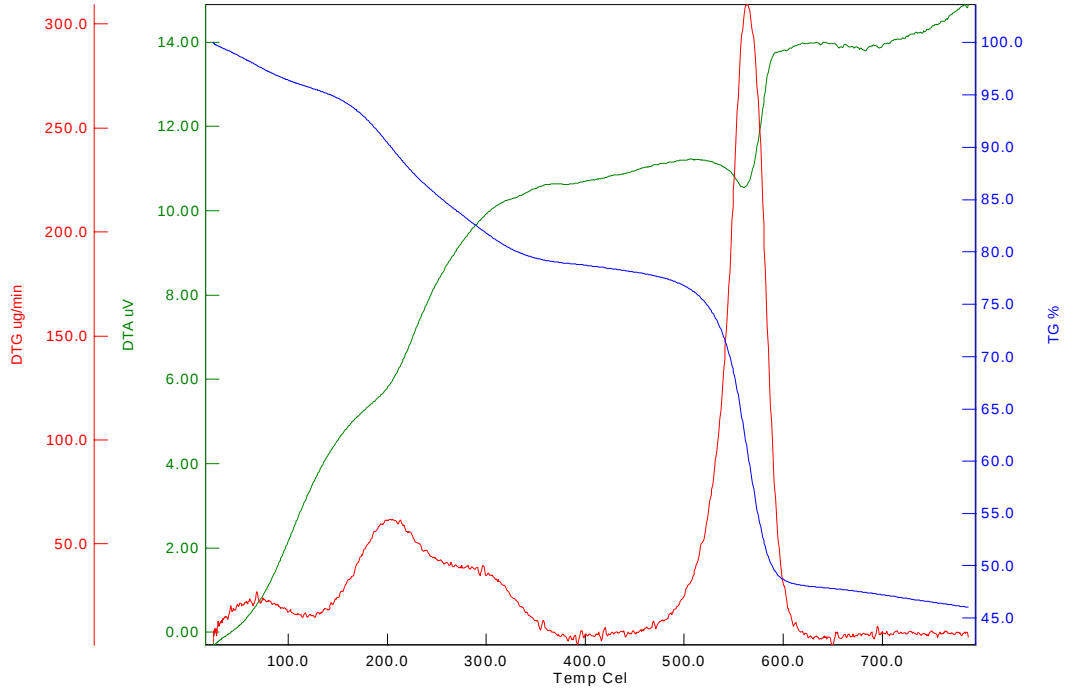


Şekil 4.7: UiO67-600(6) adsorbanının FTIR spektrumu.

Şekil 4.7’de görüldüğü gibi UiO67-600(2) ve UiO67-600(6) adsorbanlarının IR spektrumları çok benzerdir. 600°C’de adsorbanların kristal yapısı bozulduğu için ısıtıl işlem süresinin IR spektrumunu etkilemediği söylenebilir.

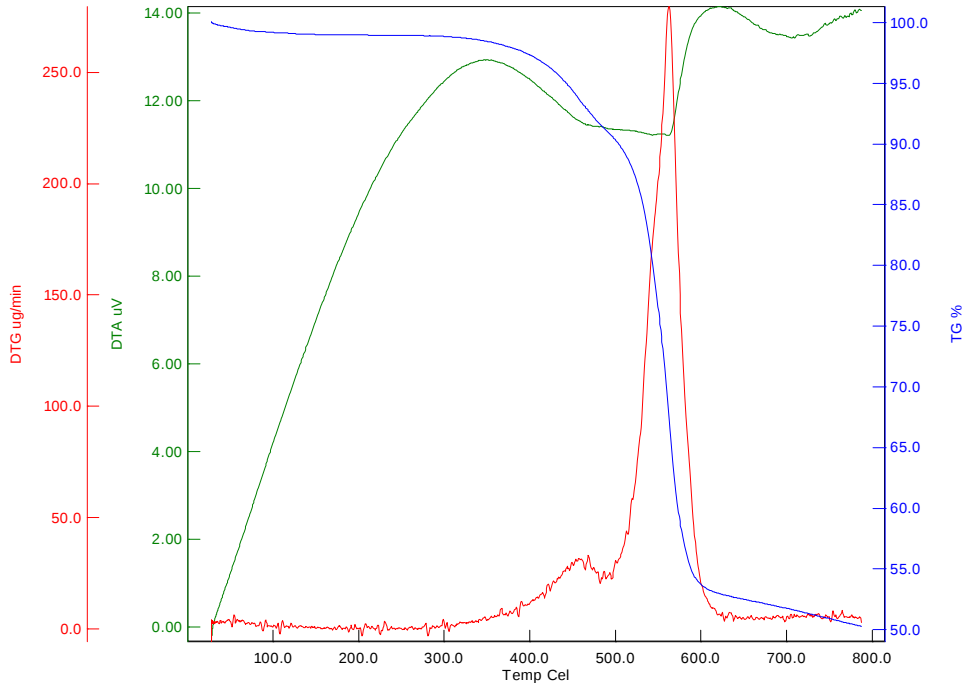
4.1.3 Adsorbanların TGA analizleri

UiO67’nin ve türetilen karbon bazlı adsorbanların sıcaklığa karşı dayanımlarını belirlemek için TGA analizi yapılmıştır. Şekil 4.8, 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12’de adsorbanlara ait TGA analizleri verilmiştir.



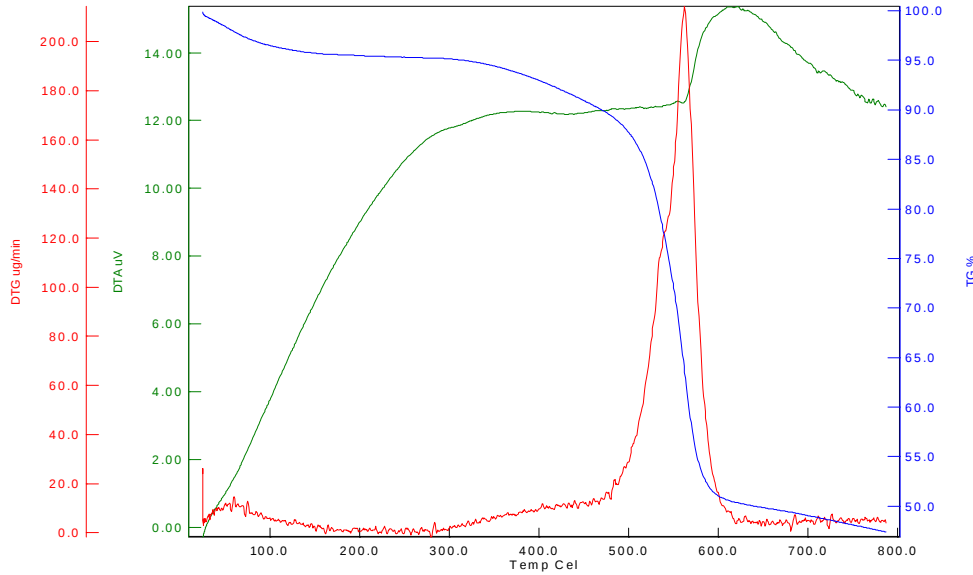
Şekil 4.8: UiO67 adsorbanının TGA analizi.

Şekil 4.8’de UiO67 TGA analiz sonucunda da görüldüğü üzere 500°C’ye kadar adsorbanda önemli bir ağırlık kaybı meydana gelmemiştir. 500°C’ye kadar sıcaklık artışıyla birlikte adsorban yapısındaki fazla su, organik bağlayıcılar ve diğer safsızlıklar uzaklaşmış olabilir fakat adsorbanın yapısı stabildir. 500-600°C aralığında adsorban ağırlığının büyük bir kısmını kaybetmiştir. Yan ve arkadaşları gerçekleştirdikleri TGA analizinde UiO67’nin ancak 472°C’ye kadar yapısal özelliklerini koruduğunu, 472°C’den sonra ise adsorbanın bozulmaya başladığını belirtmişlerdir [76]. Bu nedenle UiO67 adsorbanının 500°C üzerinde yapısal özelliklerini kaybettiği söylenebilir.



Şekil 4.9: UiO67-400(2) adsorbanının TGA analizi.

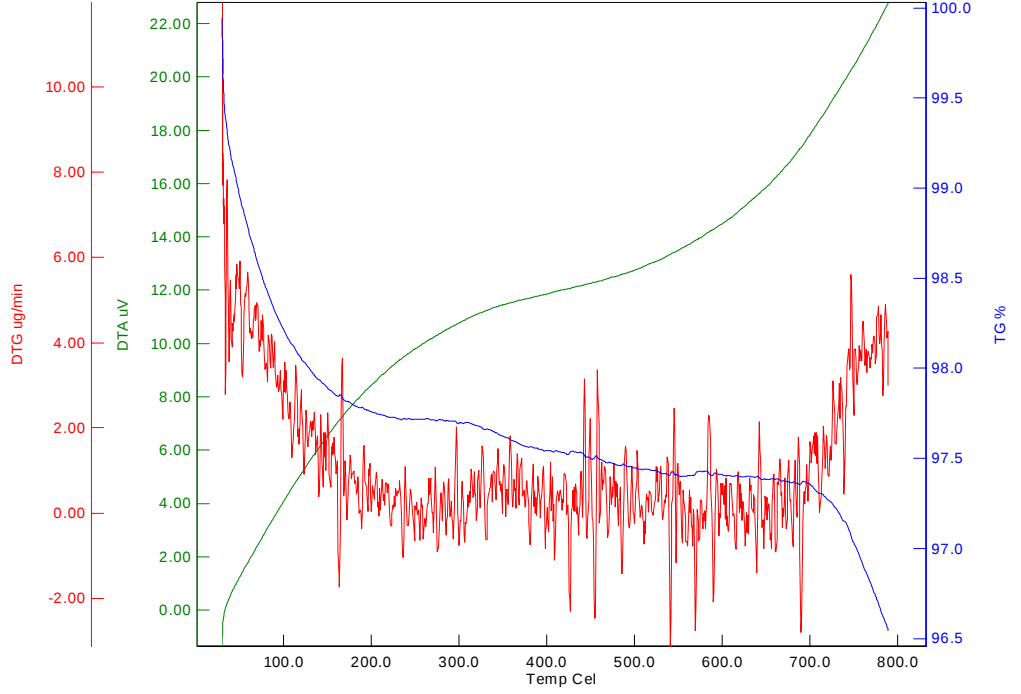
Şekil 4.9’da görüldüğü gibi UiO67-400(2) adsorbanının ağırlığında 500°C’ye kadar ciddi bir azalma görülmemiştir. 500-600°C aralığında en fazla ağırlık kaybı görülmüş ve ağırlığının %40’ını kaybetmiştir. Bu durum adsorbanın 500°C üzeri sıcaklıklarda yapısal özelliklerini kaybettiğini göstermektedir.



Şekil 4.10: UiO67-400(6) adsorbanının TGA analizi.

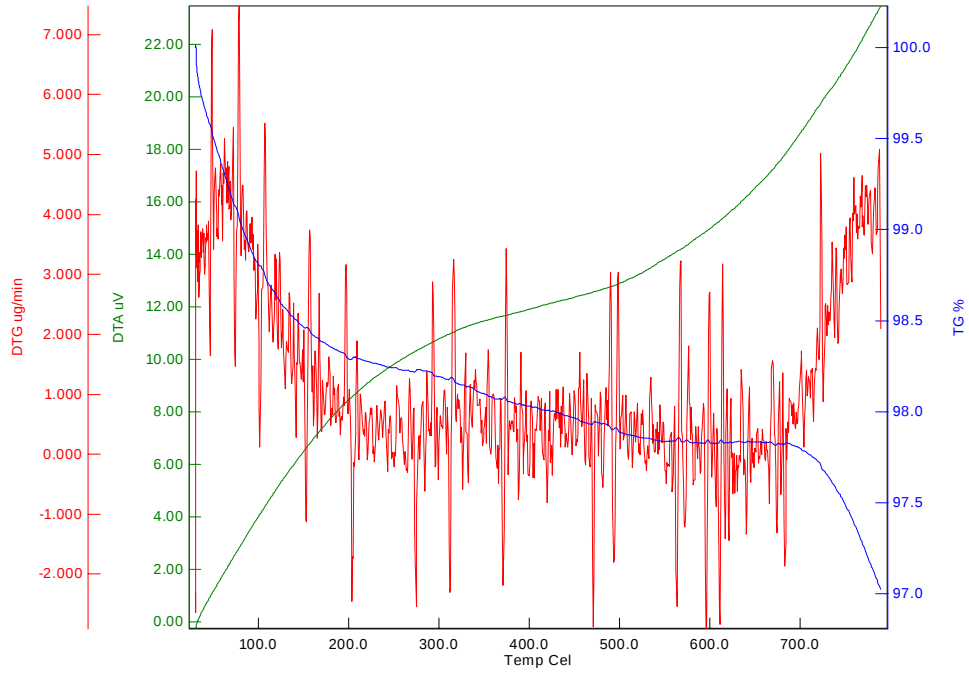
Şekil 4.10’da UiO67-400(6) adsorbanının TGA analizinde görüldüğü gibi bu adsorbanın sıcaklığa karşı tepkisi UiO67-400(2) adsorbanı ile benzerdir. 500-

600°C aralığında en fazla ağırlık kaybı görülmüş ve ağırlığının %40'ını kaybetmiştir. Bu durum adsorbanın 500°C ve üzeri sıcaklıklarda yapısal özelliklerini kaybettiğini göstermektedir.



Şekil 4.11: UiO67-600(2) adsorbanının TGA analizi.

Şekil 4.11 UiO67-600(2) adsorbanının TGA analizinde, 100°C sıcaklığa kadar yaklaşık %2 ağırlık kaybı görülmüştür. Bu kayıp nem kaybını ifade edebilir. Bu adsorban 600°C’de ısıtılma işlemiyle üretilirken ağırlığının büyük bir kısmını kaybetmiştir. Bu nedenle TGA analizinde fazla miktarda ağırlık kaybı gözlemlenmemiştir.



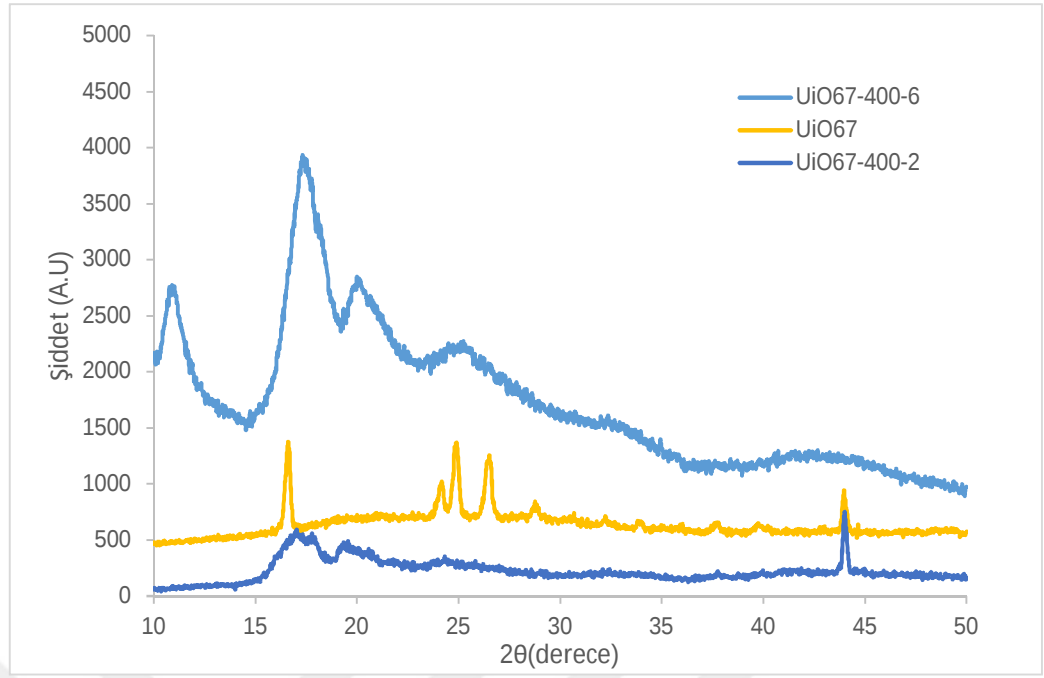
Şekil 4.12: UiO67-600(6) adsorbanının TGA analizi.

Şekil 4.12 UiO67-600(6) adsorbanının TGA analizi incelendiğinde UiO67-600(2) adsorbanının TGA analizi ile çok benzer olduğu görülmektedir. UiO67-600(6) adsorbanının TGA analizinde, adsorbanın 100°C sıcaklığa kadar yaklaşık %2 ağırlık kaybı görülmüştür. Bu kayıp nem kaybını ifade edebilir. Bu adsorban 600°C’de ısıtılma işlemi ile türetildiği sırada ağırlığının büyük bir kısmını kaybetmiştir. Bu nedenle TGA analizinde fazla miktarda ağırlık kaybı gözlemlenmemiştir.

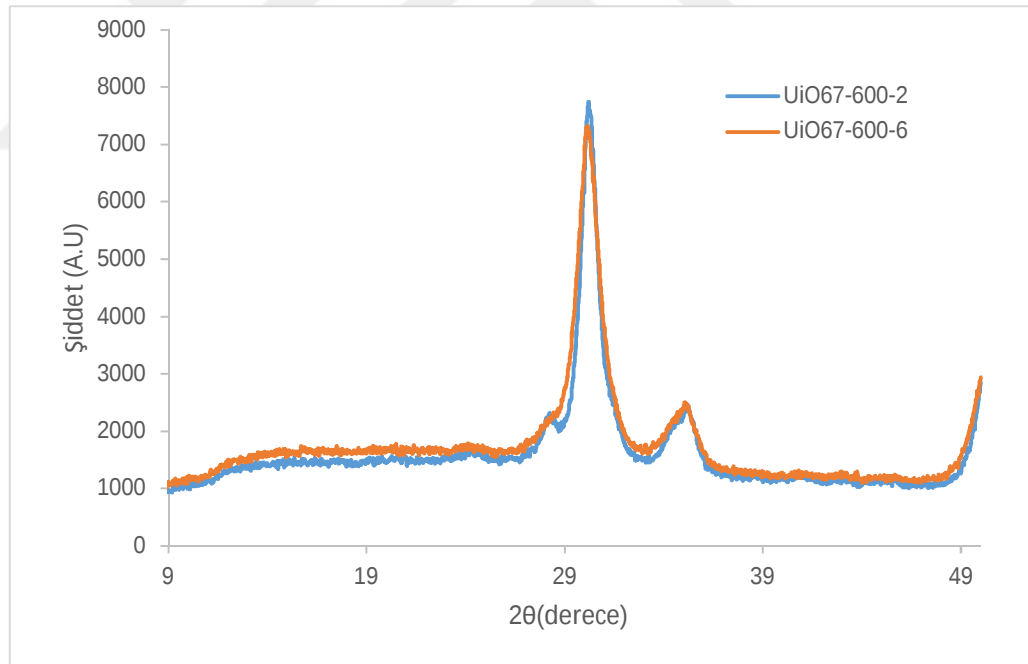
UiO67 adsorbanı ve bu adsorbandan türetilen karbon bazlı adsorbanların TGA analiz sonuçlarına göre adsorbanların 500-600°C sıcaklık aralığında bozulmaya başladığı sonucuna varılmıştır.

4.1.4 Adsorbanların XRD analizleri

UiO67 ve türetilen adsorbanların kristal yapılarını incelemek için XRD cihazı kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’te verilmiştir.



Şekil 4.13: UiO67, UiO67-400(2) ve UiO67-400(6) adsorbanlarının XRD analizleri.



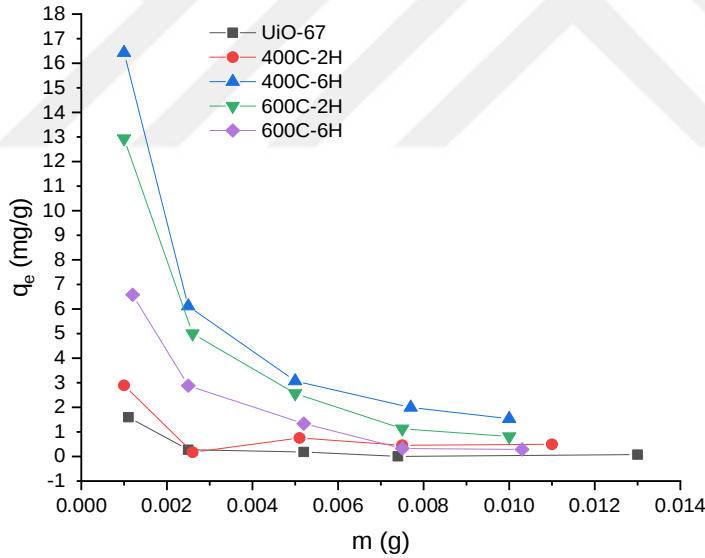
Şekil 4.14: UiO67-600(2) ve UiO67-600(6) adsorbanlarının XRD analizleri.

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 incelendiğinde $2\theta=16$ ve 44° 'te meydana gelen şiddetli pikler kristal yapının elde edildiğini göstermektedir. 400°C 'de ısıtılma işlemi birlikte MOF yapısının bozulmaya başladığı görülmektedir. UiO67-600(2) ve UiO67-600(6) adsorbanlarının XRD sonuçları birbirine çok benzer olup,

600°C’de ısıtılma işlemiyle birlikte kristal yapının bir miktar bozulduğu söylenebilir. UiO67-600(2) ve UiO67-600(6) adsorbanlarının XRD grafiğinde $2\theta=30^\circ$ ’da meydana gelen şiddetli pikler ZrO_2 ’yi temsil etmektedir [77].

4.2 İndol Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi

Farklı miktarlarda adsorban kullanılarak, adsorban miktarının indolün adsorpsiyonu üzerine etkisinin görülmesi amaçlanmıştır. 1, 2.5, 5, 7.5 ve 10 mg UiO67 adsorbanı tartılarak üzerlerine 10 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 5’er mL stok çözelti eklenmiştir. UiO67-400(2), UiO67-400(6), UiO67-600(2) ve UiO67-600(6) adsorbanları için de aynı işlemler uygulanmıştır. Hazırlanan çözeltiler 25°C’de çalkalayıcıya alınarak 120 dakika adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 120 dakikanın sonunda spektrofotometre ile çözeltilerin absorbans değerleri ölçülmüştür. Adsorban miktarının belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil 4.15’te verilmiştir.



Şekil 4.15: Adsorban miktarının indol adsorpsiyonu üzerine etkisi (Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre:120 dakika).

Tüm adsorbanlar için 1 mg adsorban miktarında en yüksek adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Her beş adsorban için de adsorban miktarı arttıkça, adsorpsiyon kapasitesi azalarak dengeye gelmiştir. Bu durumun nedeni, adsorban kapasitesi eşitliğinde (3.1) görüleceği üzere adsorban miktarı arttıkça

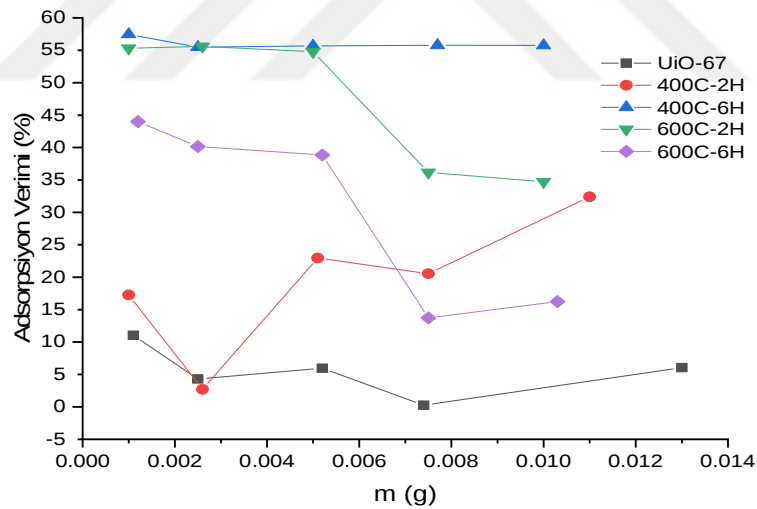
(payda) birim adsorban başına adsorplanacak madde miktarının azalması olarak açıklanabilir.

400°C sıcaklıkta 2 saat ve 6 saat süreyle yakılarak türetilen adsorbanlar incelendiğinde, 1 mg adsorban miktarında UiO67-400(2) adsorbanının adsorpsiyon kapasitesi 16.8 mg/g, UiO67-400(6) adsorbanın 3.01 mg/g olarak hesaplanmıştır.

600°C sıcaklıkta 2 saat ve 6 saat süreyle yakılarak türetilen adsorbanlar incelendiğinde, 1 mg adsorban miktarında UiO67-600(2) adsorbanının adsorpsiyon kapasitesi 12.93 mg/g, UiO67-600(6) adsorbanın 6.58 mg/g olarak hesaplanmıştır.

4.2.1 Adsorbanların Adsorpsiyon Verimlerinin Hesaplanması

İndolün UiO67, UiO67-400(2), UiO67-400(6), UiO67-600(2) ve UiO67-600 (4) üzerinde adsorpsiyonu sonucu eşitlik 3.2'nin kullanılması ile hesaplanan adsorpsiyon verimleri Şekil 4.16'da verilmiştir.



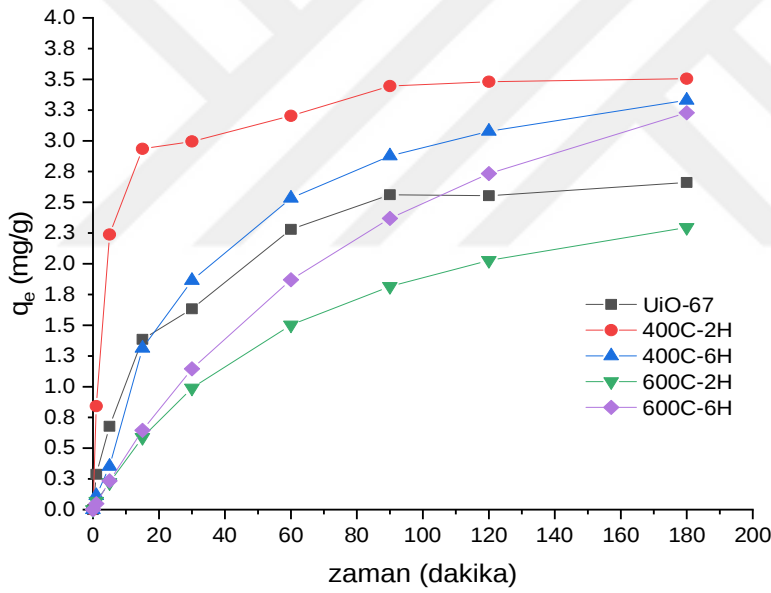
Şekil 4.16: Adsorbanların adsorpsiyon verimleri (Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre:120 dakika).

En yüksek adsorpsiyon verimi UiO67 adsorbanının 400°C'de 6 saat ısıtılma işleminden geçirilerek elde edilen Ui67-400(6) adsorbanıyla elde edilmiş olup, adsorpsiyon verimi 1 mg adsorban miktarında %57.46 olarak hesaplanmıştır. UiO67-400(6) adsorbanı için adsorban miktarının artması adsorpsiyon verimine çok fazla etki etmemiştir. Bu durum adsorban yüzeyinde homojen bir dağılım elde edildiği için

adsorpsiyonun stabil olarak devam etmesiyle açıklanabilir. Diğer adsorbanlarda ise adsorpsiyon verimlerinin stabil olmamasının nedeni, adsorban miktarı arttıkça adsorbanların üst üste gelmesi sonucu yüzey alanlarının kısmi olarak azalması ile açıklanabilir [78].

4.3 Zamanın İndol Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

İndol adsorpsiyonuna sürenin etkisinin belirlenmesi amacıyla daha önce belirlenmiş olan en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan 1 mg adsorban miktarı ile 25°C’de, 120 rpm çalkalama hızında deneyler yürütülmüştür. 10 mg/L başlangıç konsantrasyonunda numuneler hazırlandıktan sonra numuneler çalkalayıcıya konulmuştur ve 180 dakika süreyle adsorpsiyona devam edilmiştir. Belirli aralıklarda alınan numunelerin spektrofotometre ile indol absorbansı ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar toplu olarak Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.17: İndol adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).

Şekil 4.17 incelendiğinde yaklaşık ilk 10-20 dakikada adsorpsiyon çok hızlı gerçekleşmiştir. Yaklaşık 60 dakika sonunda ise hız azalmış ve adsorban ile adsorbat dengeye geldiğinde adsorpsiyon işlemi tamamlanmıştır. Bu durum ilk 10-20 dakikada adsorban yüzeyleri boş olduğu için adsorpsiyonun hızlı gerçekleşmesi ve zamanla aktif merkezlerin dolmaya başlaması ile adsorpsiyon hızının azalması olarak açıklanabilir [79].

UiO67 adsorbanında ilk 20 dakikada adsorpsiyon çok hızlı gerçekleşmiş, yaklaşık 90 dakikada adsorpsiyon dengeye gelmiştir.

UiO67-400(2) adsorbanıyla indol adsorpsiyonunda ilk 10 dakikada adsorpsiyon çok hızlı bir şekilde gerçekleşmiş, yaklaşık 90 dakikada adsorpsiyon dengeye ulaşmıştır.

UiO67-400(6) adsorbanıyla indol adsorpsiyonunda ise ilk 20 dakikada adsorpsiyon çok hızlı bir şekilde gerçekleşmiş, 120 dakikada adsorpsiyon dengeye gelmiştir.

UiO67-600(2) ve UiO67-600(6) adsorbanlarıyla indol adsorpsiyonunda ilk 20 dakikada adsorpsiyon çok hızlı bir şekilde gerçekleşmiş, 120 dakikada adsorpsiyon dengeye gelmiştir.

Çizelge 4.1’de UiO67 adsorbanı ile indol adsorpsiyonuna sürenin etkisinin belirlenmesi amacıyla yürütülen deneysel çalışmaların sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.1: UiO67 adsorbanı ile indol adsorpsiyonuna sürenin etkisi (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).

Süre (dak)	Ce (mg/L)	Adsorpsiyon kapasite (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
1	3.11	0.29	1.99
5	3.04	0.68	4.26
15	2.85	1.39	10.47
30	2.75	1.63	13.36
60	2.68	2.28	15.78
90	2.61	2.56	17.74
120	2.56	2.55	17.68
180	2.49	2.66	21.77

UiO67 için 90. dakikada adsorpsiyon kapasitesi 2.56 mg/g’a ulaşarak adsorpsiyon dengeye gelmiştir. 90. dakikada % 17.74 indol giderimi sağlanmıştır.

Çizelge 4.2’de UiO67-400(2) adsorbanı ile indol adsorpsiyonuna sürenin etkisinin belirlenmesi amacıyla yürütülen deneysel çalışmaların sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.2: UiO67-400(2) adsorbanı ile indol adsorpsiyonuna sürenin etkisi
(Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).

Süre (dak)	Ce (mg/L)	Adsorpsiyon kapasite (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
1	3.18	0.84	5.02
5	2.81	2.24	16.03
15	2.65	2.93	21.02
30	2.75	3.00	17.87
60	2.71	3.20	19.11
90	2.66	3.44	20.56
120	2.66	3.48	20.77
180	2.65	3.51	20.92

UiO67-400(2) için 90. dakikada adsorpsiyon kapasitesi 3.44 mg/g'a ulaşarak adsorpsiyon dengeye gelmiştir. 90. dakikada %20.56 indol giderimi sağlanmıştır. UiO67-400(2)'nin adsorpsiyon kapasitesinin (3.44 mg/g) UiO-67'ye (2.56 mg/g) göre yüksek olması ise 400°C'de 2 saat ısıtma işlemiyle birlikte yüzey alanının artması olarak yorumlanabilir [79].

Çizelge 4.3'te UiO67-400(6) adsorbanı ile indol adsorpsiyonuna sürenin etkisinin belirlenmesi amacıyla yürütülen deneysel çalışmaların sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.3: UiO67-400(6) adsorbanı ile indol adsorpsiyonuna sürenin etkisi
(Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).

Süre (dak)	Ce (mg/L)	Adsorpsiyon kapasite (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
1	5.49	0.11	0.41
5	5.44	0.35	1.28
15	5.25	1.31	4.76
30	5.14	1.86	6.76
60	5.01	2.53	9.19
90	4.94	2.88	10.44
120	4.90	3.08	11.16
180	4.85	3.33	12.08

UiO67-400(6) için adsorpsiyon 120 dakikada dengeye gelmiştir ve 120. dakikada adsorpsiyon kapasitesi 3.08 mg/g'a ulaşmıştır. 120. dakikada %11.16 indol giderimi sağlanmıştır. UiO67-400(6) adsorbanının adsorpsiyon kapasitesi

UiO67-400(2)'ye (3.44 mg/g) göre daha düşüktür. Goda ve arkadaşları, sentezledikleri MOF'un 400°C'de 3 saat ısıtılma sonucu yüzey alanının azaldığını raporlamışlardır. Bu durum 400°C'de 6 saat ısıtılma sonucunda geçirilerek türetilen adsorbanın yüzey alanının azalması olarak yorumlanabilir [80].

Çizelge 4.4'te UiO67-600(2) adsorbanı ile indol adsorpsiyonuna sürenin etkisinin belirlenmesi amacıyla yürütülen deneysel çalışmaların sonuçları verilmiştir

Çizelge 4.4: UiO67-600(2) adsorbanı ile indol adsorpsiyonuna sürenin etkisi (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).

Süre (dak)	Ce (mg/L)	Adsorpsiyon kapasite (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
1	6.15	0.07	0.22
5	6.12	0.22	0.71
15	6.05	0.59	1.91
30	5.93	0.99	3.85
60	5.87	1.50	4.87
90	5.80	1.82	5.89
120	5.72	2.03	7.23
180	5.66	2.30	8.19

UiO67-600(2) adsorbanıyla adsorpsiyonun yaklaşık 120 dakikada dengeye geldiği söylenebilir. 120. dakikada adsorpsiyon kapasitesi 2.03 mg/g'e ulaşmış ve %7.23 indol giderimi sağlanmıştır. UiO67 adsorbanı ile adsorpsiyon 90 dakikada dengeye geldiği için adsorpsiyon UiO67-600(2) ile adsorpsiyona göre daha hızlıdır. 600°C'de ısıtılma sonucunda adsorbanın moleküler hacmi UiO67'ye göre daha yüksek olabilir. Bu durum 600°C'de türetilen adsorbanın daha büyük difüzyon direncine sahip olmasına ve adsorpsiyonun hızının UiO67'ye göre daha yavaş olmasına neden olmuş olabilir [80].

Çizelge 4.5'te UiO67-600(6) üzerine indol adsorpsiyonuna sürenin etkisinin belirlenmesi amacıyla yürütülen deneysel çalışmaların sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.5: UiO67-600(6) adsorbanı ile indol adsorpsiyonuna sürenin etkisi
(Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).

Süre (dak)	Ce (mg/L)	Adsorpsiyon kapasite (mg/g)	Adsorpsiyon (%)
1	6.16	0.05	0.16
5	6.12	0.24	0.76
15	6.01	0.65	2.51
30	5.94	1.15	3.71
60	5.79	1.87	6.06
90	5.69	2.37	7.68
120	5.46	2.73	11.52
180	5.52	3.23	10.48

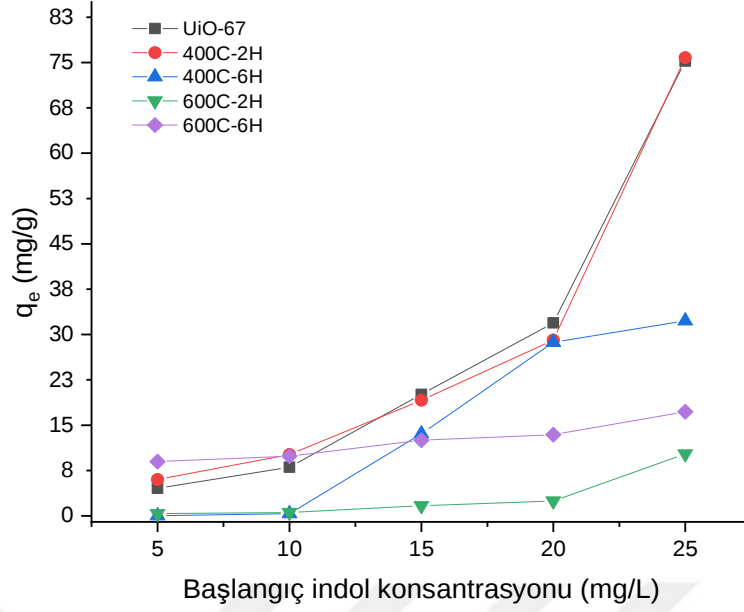
UiO67-600(6) adsorbanı ile adsorpsiyonun yaklaşık 120 dakikada dengeye geldiği söylenebilir. 120. dakikada adsorpsiyon kapasitesi 2.73 mg/g'e ulaşmış ve %11.52 indol giderimi sağlanmıştır.

4.4 Sıcaklığın İndol Adsorpsiyonuna Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyona olan etkisini görebilmek amacıyla 10 mg/L başlangıç indol konsantrasyonunda (1 mg adsorban miktarı, 120 rpm çalkalama hızı, 5 mL çözelti hacmi) 25°C, 35°C ve 45°C'de 120 dakika süreyle deneyler gerçekleştirilmiştir. Adsorbanlar 90-120 dakikada dengeye geldiği için adsorpsiyon süresi olarak 120 dakika seçilmiştir. UiO67'nin 25°C'de adsorpsiyon kapasitesi 8.06 mg/kg, 45°C'de 4.97 mg/kg olarak hesaplanmıştır. Diğer adsorbanlarda da sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum indol uzaklaştırma sürecinin ekzotermik adsorpsiyon olduğunu doğrulamaktadır [81].

4.5 Başlangıç İndol Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi

Başlangıç indol konsantrasyonunun indol uzaklaştırmada etkisini görebilmek için 5, 10, 15, 20 ve 25 mg/L konsantrasyonlarında indol çözeltileri hazırlanmıştır. 1 mg adsorban kullanılarak 120 dakika boyunca 25°C'de, 120 rpm de adsorpsiyon deneyleri yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18: Başlangıç indol konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 120 dakika).

Şekil 4.18’de görüldüğü gibi başlangıç indol konsantrasyonu arttıkça birim başına adsorplanan indol miktarı da UiO67 ve türetilen tüm adsorbanlar için artmıştır. En yüksek indol giderimi ise 25 mg/L başlangıç indol konsantrasyonunda gözlemlenmiştir. Bu durum çözeltideki indol konsantrasyonu arttıkça, adsorbanların aktif bölgelerinin daha fazla indol ile çevrelenmesi sonucu daha çok indol tutabilmesiyle açıklanabilir [82].

4.6 Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları

UiO67, UiO67-400(2), UiO67-400(6), UiO67-600(2) ve UiO67-600(6) adsorbanları ile indol adsorpsiyonunun kinetiğini incelemek amacıyla yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri kullanılmıştır. Kinetik hız modelleri adsorpsiyon süresinin belirlenmesi için gerçekleştirilen deney sonuçları kullanılarak oluşturulmuştur.

Kinetik hız modeli grafiklerinin oluşturulması ve Çizelge 4.6’da verilen parametrelerin hesaplanmasında Origin Pro 9 programının kullanılması tercih edilmiştir. Deneysel verilerle hesaplanan q_e değerleri kullanılarak eşitlik 2.7 yalancı birinci dereceden, eşitlik 2.9 yalancı ikinci dereceden ve eşitlik 2.10 partikül içi difüzyon kinetik hız denklemlerinin doğrusal olmayan hallerine göre

grafikler oluşturulmuş ve k (hız sabiti), C sabiti (partikül içi difüzyon modelinde sınır tabakanın kalınlığı ile orantılı bir sabit) parametreleri hesaplanmıştır.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_t}) \quad (2.7)$$

$$q_t = \frac{k_t (q_e)^2}{1 + k_t q_e t} \quad (2.9)$$

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (2.10)$$

Çizelge 4.6: İndolün UiO67, UiO67-400(2), UiO67-400(6), UiO67-600(2) ve UiO67-600(6) üzerine adsorpsiyonu kinetik parametreler (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).

Adsorban	UiO67	UiO67-400(2)	UiO67-400(6)	UiO67-600(2)	UiO67-600(6)
Yalancı birinci dereceden					
kinetik model					
q_e (mg/g)	2.57	3.28	3.21	2.35	3.58
k_1 (1/dak)	0.04	0.23	0.03	0.02	0.01
R^2	0.98	0.97	0.99	0.99	0.99
Yalancı ikinci dereceden					
kinetik model					
q_e (mg/g)	2.96	3.49	3.95	3.12	5.07
k_2 (1/dak)	0.02	0.09	0.07	0.05	0.002
R^2	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
Partikül içi difüzyon modeli					
k_{11} (1/dak)	0.23	1.01	0.16	0.01	0.11
C_1 (mg/g)	-0.01	-0.06	-0.02	-0.01	-0.02
R_1^2	0.99	0.99	0.96	0.95	0.86
k_{12} (1/dak)	0.23	0.07	0.31	0.23	0.32
C_2 (mg/g)	0.43	2.64	0.12	-0.31	-0.58
R_2^2	0.95	0.91	0.99	0.99	0.99
k_{13} (1/dak)	0.03	0.01	0.11	0.12	0.22
C_3 (mg/g)	0.43	3.31	0.81	0.68	0.33
R_3^2	0.95	0.89	0.99	0.99	0.99
Deneysel					
q_e (mg/g)	2.56	3.44	3.08	2.03	2.73

Yalancı birinci dereceden kinetik model için R^2 değerleri 0.97-0.99 aralığında hesaplanmıştır. UiO67 ve UiO67-400(2) adsorbanları dışındaki tüm adsorbanlar için R^2 0.99 olarak hesaplanmıştır. R^2 değeri 1'e ne kadar yakınsa adsorpsiyonun kinetik modele yakınlığı artar. Bu durumda adsorpsiyonun yalancı birinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu söylenebilir. Ayrıca deneysel verilerle hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri, birinci dereceden kinetik modelle tahmin edilen adsorpsiyon kapasitelerine yakın olduğu için indol adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modelle uyumu kuvvetlenmektedir. Yalancı birinci derece kinetik modelle uyum fiziksel adsorpsiyonu işaret etmektedir [78]. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi incelenirken indol adsorpsiyonunda düşük sıcaklıkta adsorpsiyon arttığı için adsorpsiyon türünün fiziksel olabileceği tespit edilmiştir. Bu durum adsorpsiyonun yalancı birinci dereceden kinetik modelle uyumunu arttırmaktadır.

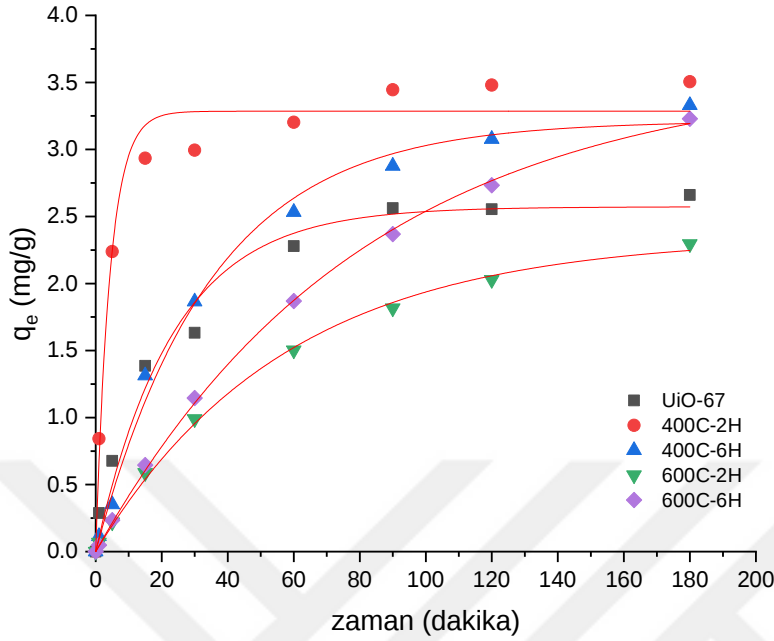
Yalancı ikinci dereceden kinetik model için R^2 değerleri 0.99-1 aralığında hesaplanmıştır. Bu durumda adsorpsiyonun ikinci dereceden kinetik modelle de uyumlu olduğu söylenebilir.

Partikül içi difüzyon modelinde hesaplanan R^2 değerleri, yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modellerde hesaplanan R^2 değerlerine göre 1'den daha uzaktır (0.86-0.99). Bu yüzden adsorpsiyonun partikül içi kinetik modele diğer modellere göre daha az uyumlu olduğu söylenebilir. Partikül içi difüzyonun hız sınırlayıcı adım olabilmesi için doğruların orjinden geçmesi gerekmektedir. Çizelge 4.6'da görüldüğü gibi ilk doğrusal bölümde hesaplanan C değerleri sıfıra oldukça yakındır. Değerlerin sıfıra yakın olması hız sınırlayıcı adımın partikül içi difüzyon olduğunu göstermektedir [79].

Deneysel olarak hesaplanan q_e değerleri de göz önüne alındığında adsorpsiyona en uyumlu model yalancı birinci dereceden kinetik modeldir. Çizelge 4.6'da görüldüğü gibi yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modele göre en yüksek hız sabiti UiO67-400(2) adsorbanına aittir. UiO67-400(2) ile adsorpsiyonun diğer adsorbanlara göre daha hızlı dengeye gelmesi (90 dakika) bu durumu doğrulamaktadır.

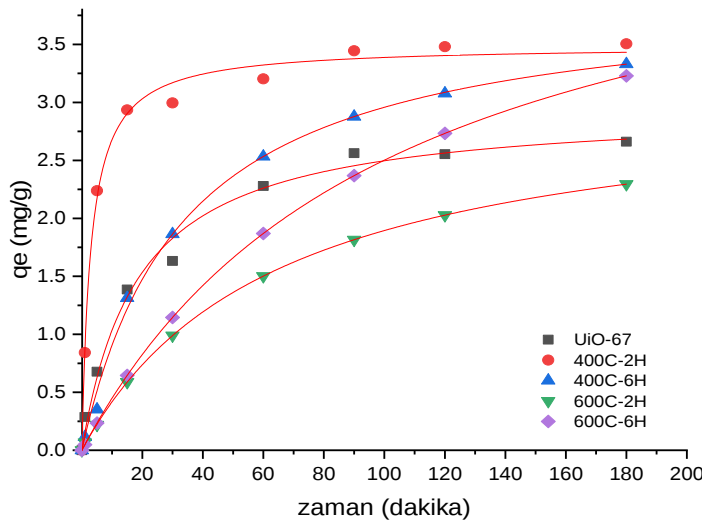
Deneysel verilerle hesaplanan q_e değerleri kullanılarak, Origin Pro 9 programında eşitlik 2.7'de verilen yalancı birinci dereceden hız denkleminin

doğrusal olmayan haline göre oluşturulan adsorbanların hız grafiği Şekil 4.19'da verilmiştir.



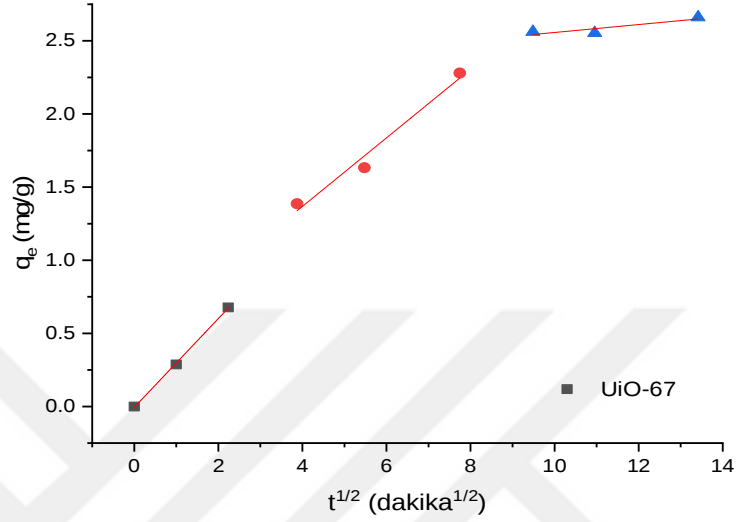
Şekil 4.19: Adsorbanların yalancı birinci dereceden kinetik hız grafiği (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).

Deneyssel verilerle hesaplanan q_e değerleri kullanılarak, Origin Pro 9 programında eşitlik 2.9'da verilen yalancı ikinci dereceden hız denkleminin doğrusal olmayan haline göre oluşturulan adsorbanların hız grafiği Şekil 4.20'de verilmiştir.



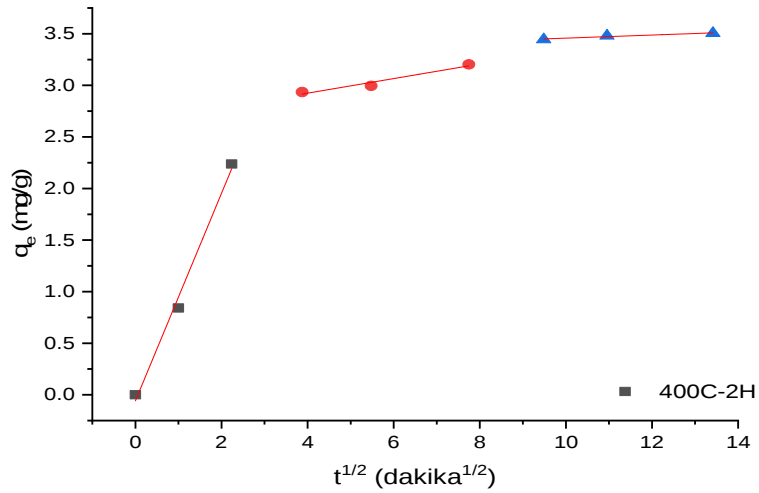
Şekil 4.20: Adsorbanların yalancı ikinci dereceden kinetik hız grafiği (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).

Deneyssel verilerle hesaplanan q_e değerleri kullanarak, Origin Pro 9 programında eşitlik 2.10’da verilen partikül içi difüzyon hız denkleminin doğrusal olmayan haline göre oluşturulan UiO67 üzerine indol adsorpsiyonu hız grafiği şekil 4.21’de verilmiştir.



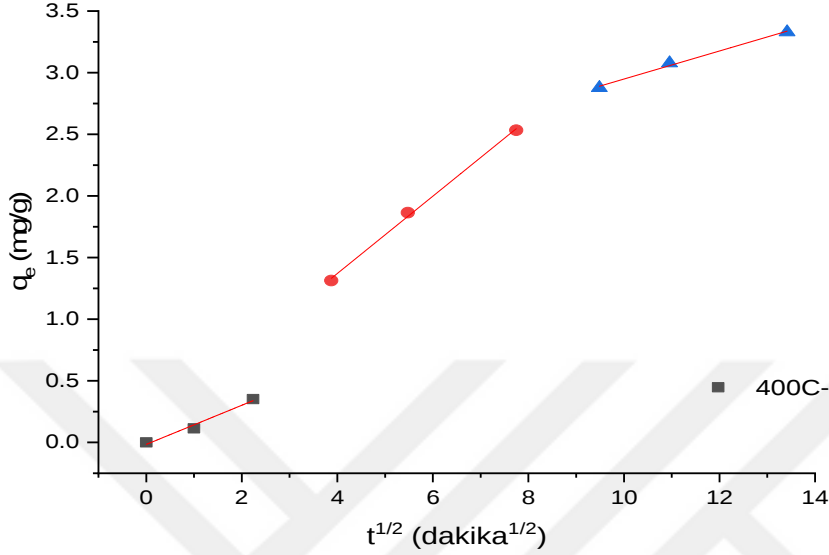
şekil 4.21: UiO67 partikül içi difüzyon kinetik hız grafiği (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).

Deneyssel verilerle hesaplanan q_e değerleri kullanarak, Origin Pro 9 programında eşitlik 2.10’da verilen partikül içi difüzyon hız denkleminin doğrusal olmayan haline göre oluşturulan UiO67-400(2) üzerine indol adsorpsiyonu hız grafiği şekil 4.22’de verilmiştir.



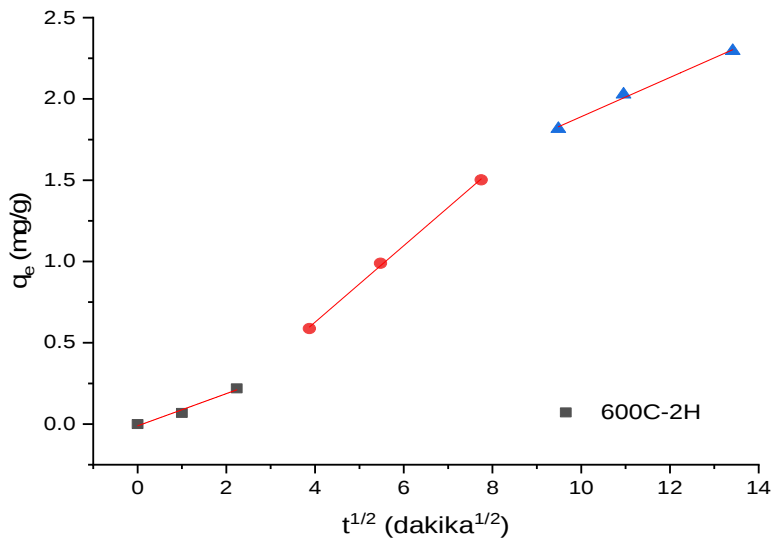
şekil 4.22: UiO67-400(2) partikül içi difüzyon kinetik hız grafiği (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).

Deneyisel verilerle hesaplanan q_e değerleri kullanılarak, Origin Pro 9 programında eşitlik 2.10'da verilen partikül içi difüzyon hız denkleminin doğrusal olmayan haline göre oluşturulan UiO67-400(6) üzerine indol adsorpsiyonu hız grafiği Şekil 4.23'te verilmiştir.



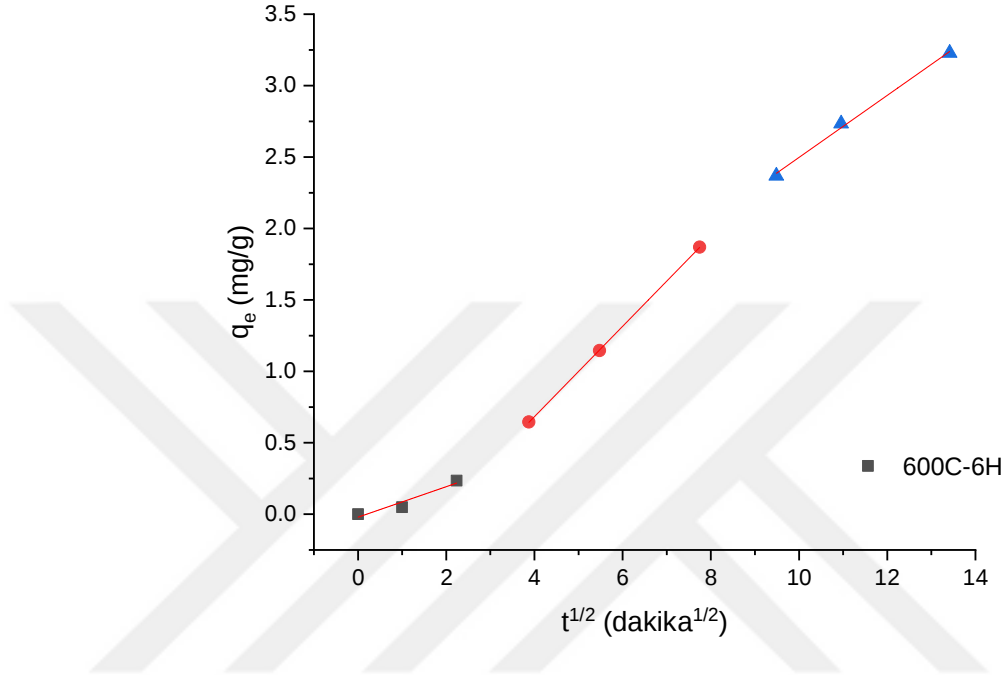
Şekil 4.23: UiO67-400(6) partikül içi difüzyon kinetik hız grafiği (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).

Deneyisel verilerle hesaplanan q_e değerleri kullanılarak, Origin Pro 9 programında eşitlik 2.10'da verilen partikül içi difüzyon hız denkleminin doğrusal olmayan haline göre oluşturulan UiO67-600(2) üzerine indol adsorpsiyonu hız grafiği Şekil 4.24'te verilmiştir.



Şekil 4.24: UiO67-600(2) partikül içi difüzyon kinetik hız grafiği (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).

Deneyisel verilerle hesaplanan q_e değerleri kullanılarak, Origin Pro 9 programında eşitlik 2.10'da verilen partikül içi difüzyon hız denkleminin doğrusal olmayan haline göre oluşturulan UiO67-600(6) üzerine indol adsorpsiyonu hız grafiği Şekil 4.25'te verilmiştir.



Şekil 4.25: UiO67-600(6) partikül içi difüzyon kinetik hız grafiği (Adsorban miktarı: 1 mg, Sıcaklık: 25°C, Karıştırma hızı: 120 rpm).

Partikül içi difüzyon modeli üç faza ayrılmaktadır. Dış yüzeye hızlı adsorpsiyon ilk fazdır. Partikül içi difüzyon ikinci faz, adsorpsiyonun yavaşladığı yavaş denge fazı ise üçüncü fazdır [82]. Şekil 4.21, 4.22, 4.23, 4.24 ve 4.25'te görüldüğü gibi partikül içi difüzyon hız grafikleri doğrusaldır ve her adsorbanla adsorpsiyonda bu üç faz görülmüştür. İlk doğrusal bölüm hızlı dış yüzey adsorpsiyonu ikinci doğrusal bölüm partikül içi difüzyonu (C değerleri sıfıra yakın) ve üçüncü doğrusal bölüm yavaş denge fazını temsil etmektedir.

4.7 Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon izotermlerinin belirlenmesi amacıyla adsorban ile adsorbat arasındaki denge ilişkileri incelenmiştir. Daha önce belirlenmiş olan en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan 1 mg adsorban miktarı ile 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 mg/L başlangıç indol konsantrasyonlarında numuneler hazırlandıktan

sonra numuneler çalkalayıcıya konulmuştur 120 rpm çalkalama hızında 180 dakika boyunca deneyler yürütülmüştür. İzotermeleri tanımlamak için Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) eşitlikleri kullanılmıştır. Adsorpsiyonun izoterm grafiklerinin oluşturulabilmesi için C_e değeri arttıkça q_e değerinin artması gerekmektedir.

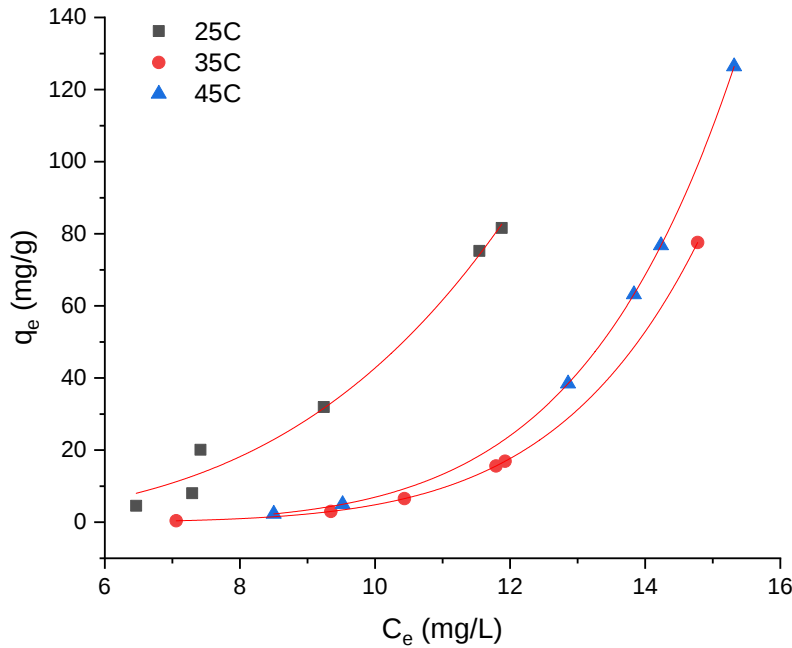
.Eşitlik 2.1 Freundlich, eşitlik 2.2 Temkin ve eşitlik 2.3 Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm denklemlerinin doğrusal olmayan halleri ve deneysel verilerden hesaplanan q_e değerleri kullanılarak Origin Pro 9 programında izoterm grafikleri oluşturulmuş ve izoterm parametreleri hesaplanmıştır.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.1)$$

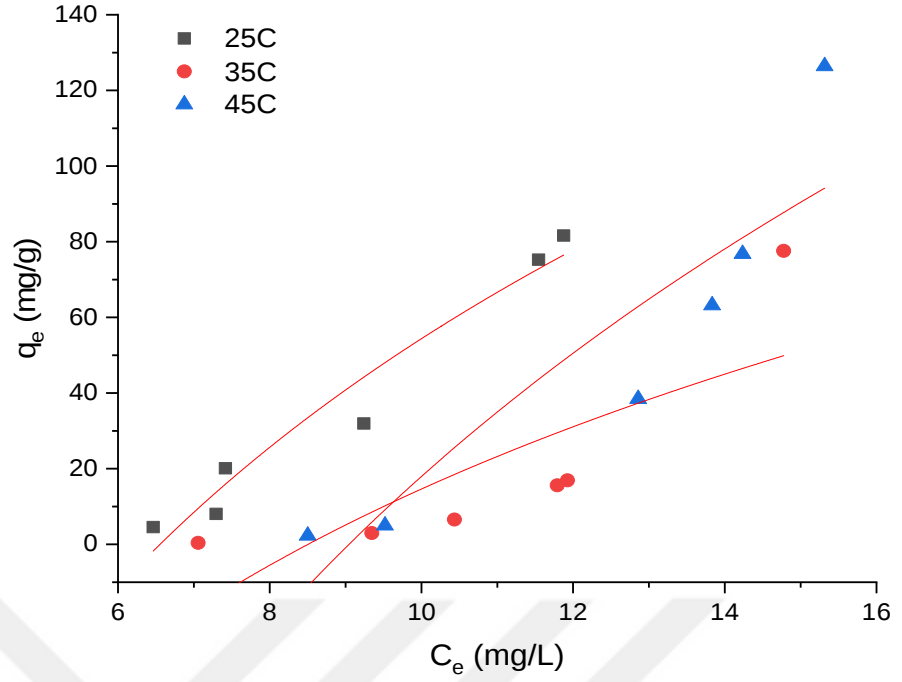
$$q_e = \frac{RT}{B} \ln(K_T C_e) \quad (2.2)$$

$$q_e = q_d \exp(-B_d \varepsilon^2) \quad (2.3)$$

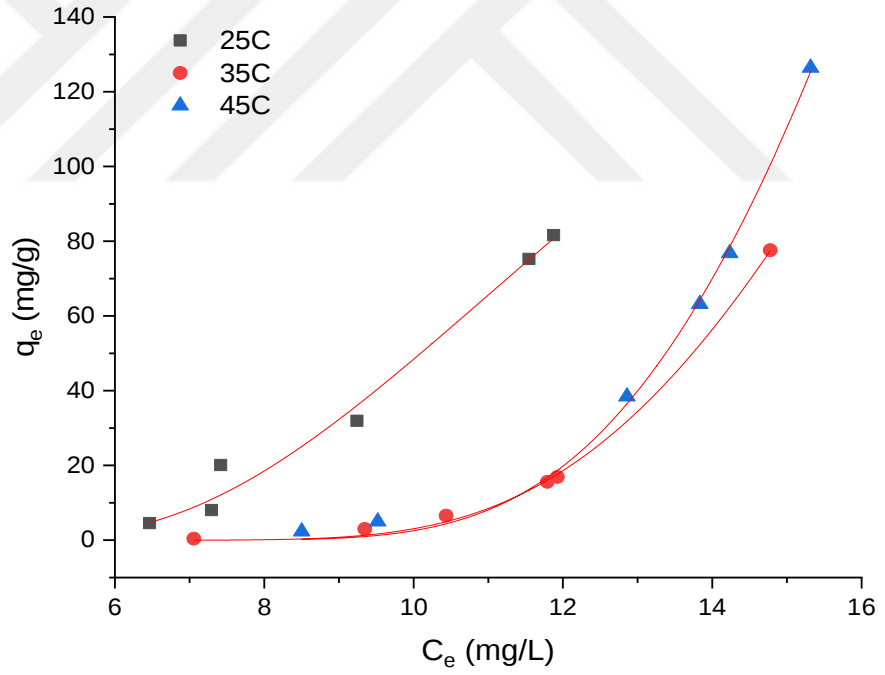
Şekil 4.26, 4.27 ve 4.28’de UiO67 üzerine indol adsorpsiyonuna ait Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.26: UiO67 Freundlich izoterm grafiği (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).



Şekil 4.27: UiO67 Temkin izoterm grafiği (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).



Şekil 4.28: UiO67 Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm grafiği (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).

Çizelge 4.7’de UiO67 üzerine indol adsorpsiyonu izoterm parametreleri verilmiştir.

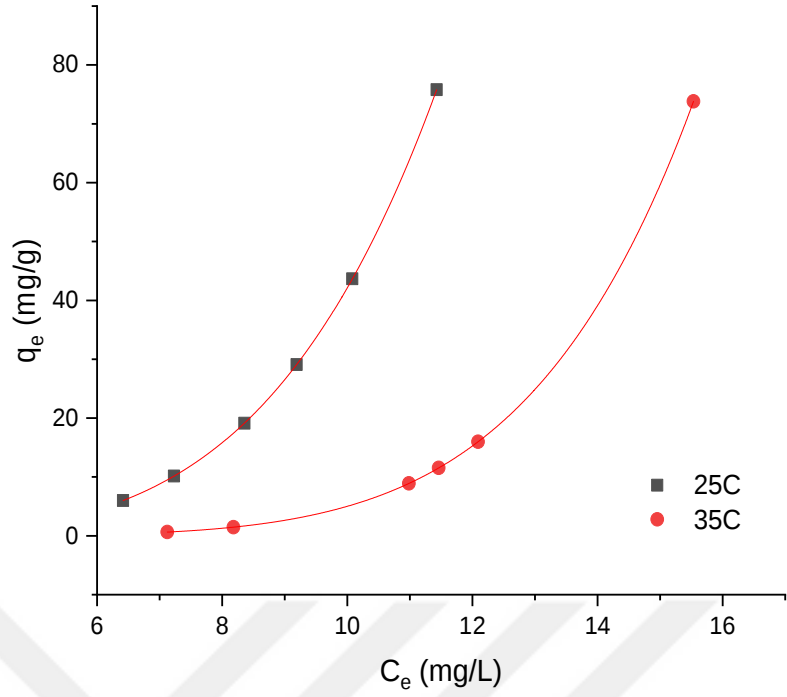
Çizelge 4.7: UiO67 üzerine indol adsorpsiyonu izoterm parametreleri (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).

	25°C	35°C	45°C
Freundlich izotermi			
K_F	0.006	3.78×10^{-7}	1.09×10^{-6}
n	0.26	0.14	0.15
R^2	0.98	0.99	0.99
Temkin izotermi			
A_T	0.15	0.11	0.12
B_T	128.63	503.54	90.27
R^2	0.94	0.77	0.52
Dubinin-Radushkevich İzotermi			
q_D	299.68	1389.6	2689.09
B_D	0.07	0.25	0.29
E	2.67	1.41	1.31
R^2	0.98	0.99	0.99

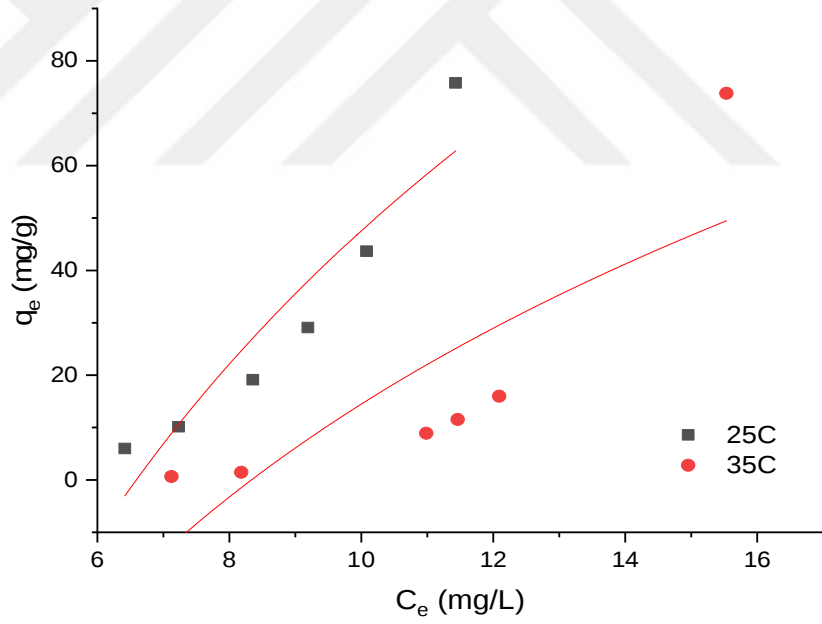
UiO67 üzerine indol adsorpsiyonunda R^2 değerleri Freundlich izotermi için 0.98-0.99; Temkin izotermi için 0.52-0.94 ve Dubinin Radushkevich izotermi için 0.98-0.99 aralığında bulunmuştur. Adsorpsiyon Freundlich ve Dubinin Radushkevich izotermine uymaktadır. Adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyması adsorpsiyonun heterojen ve geri dönüşümlü olduğunu göstermektedir [83].

Dubinin-Radushkevich izoterm denkleminde hesaplanan aktivasyon enerjisi (E), adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olması ile ilgili bilgi vermektedir. Aktivasyon enerjisi 8 kJ/mol'den küçük olduğu için adsorpsiyonun fiziksel olduğu söylenebilir [79].

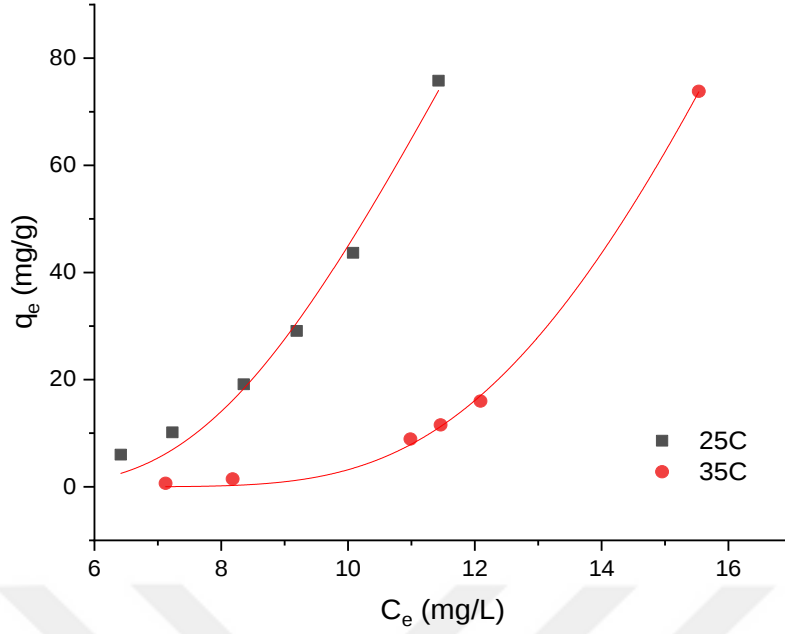
Şekil 4.29, 4.30 ve 4.31'de UiO67-400(2) üzerine indol adsorpsiyonuna ait Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.29: UiO67-400(2) Freundlich izotermi (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).



Şekil 4.30: UiO67-400(2) Temkin izotermi (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).



Şekil 4.31: UiO67-400(2) Dubinin-Radushkevich izotermi (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).

Çizelge 4.8’de UiO67-400(2) üzerine indol adsorpsiyonu izoterm parametreleri verilmiştir.

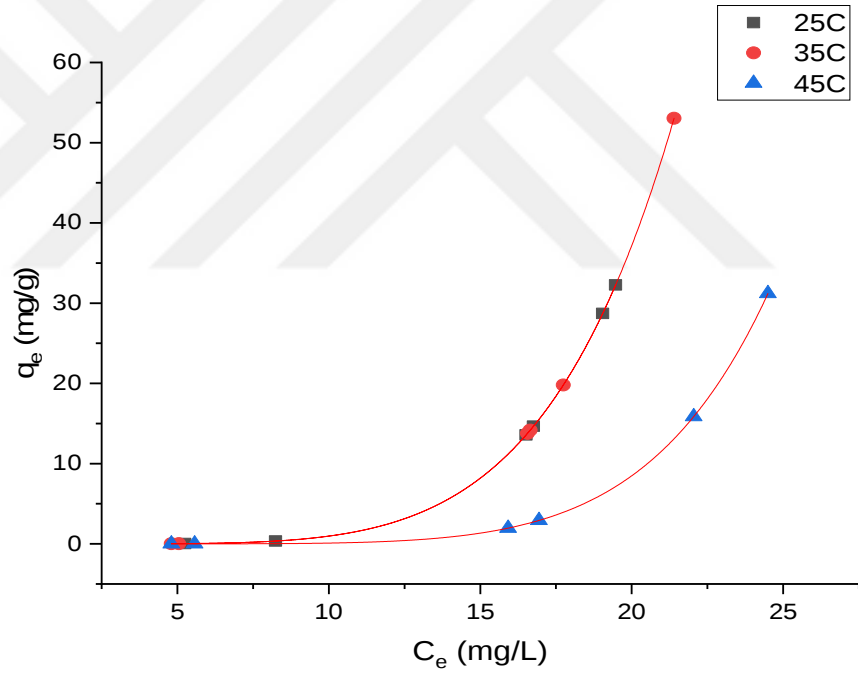
Çizelge 4.8: UiO67-400(2) üzerine indol adsorpsiyonu izoterm parametreleri (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).

	25°C	35°C
Freundlich izotermi		
K _F	0.001	3.94x10 ⁻⁶
n	0.23	0.16
R ²	0.99	0.99
Temkin izotermi		
A _T	0.15	0.12
B _T	113.99	79.46
R ²	0.84	0.57
Dubinin-Radushkevich İzotermi		
q _D	408.48	777.19
B _D	0.09	0.23
E	2.36	1.47
R ²	0.99	0.99

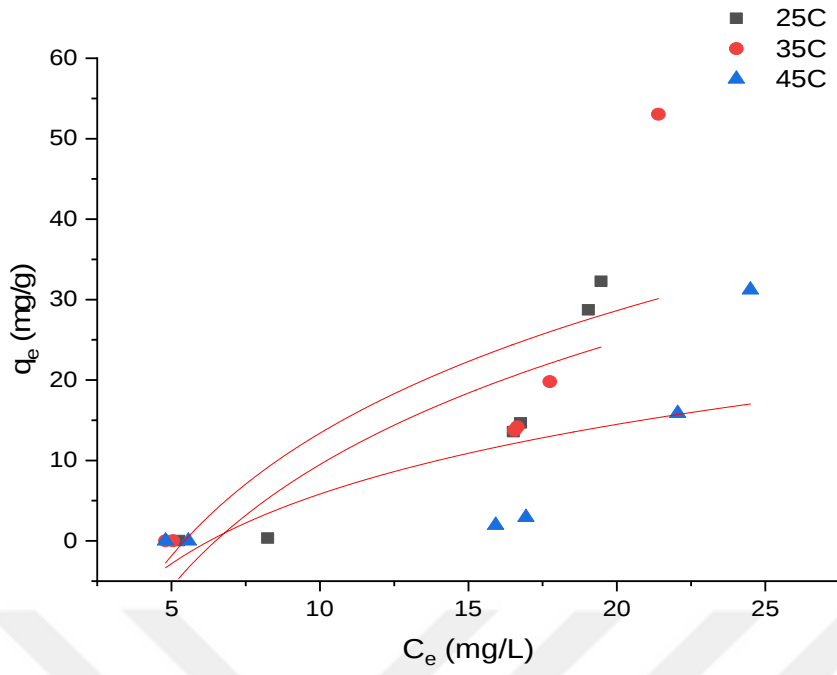
UiO67-400(2) üzerine indol adsorpsiyonunda R^2 değerleri Freundlich izotermi için 0.99; Temkin izotermi için 0.57-0.84 ve Dubinin Radushkevich izotermi için 0.99 bulunmuştur. Adsorpsiyon Freundlich ve Dubinin Radushkevich izotermine uymaktadır. Adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyması adsorpsiyonun heterojen ve geri dönüşümlü olduğunu göstermektedir [83].

Dubinin-Radushkevich izoterm denkleminde hesaplanan aktivasyon enerjisi (E), adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olması ile ilgili bilgi vermektedir. Aktivasyon enerjisi 8 kJ/mol'den küçük olduğu için adsorpsiyonun fiziksel olduğu söylenebilir [79].

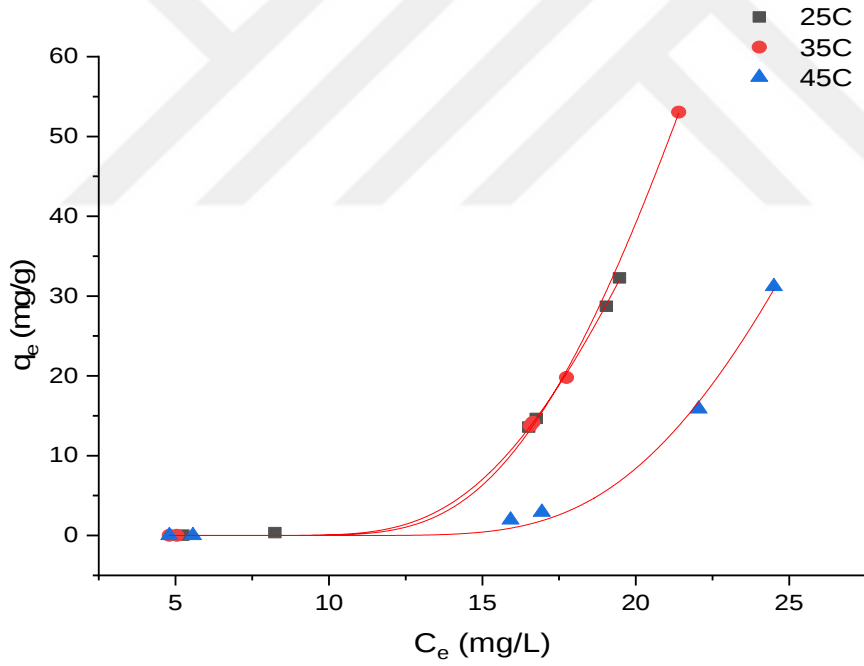
Şekil 4.32, 4.33 ve 4.34'te UiO67-400(6) üzerine indol adsorpsiyonuna ait Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.32: UiO67-400(6) Freundlich izotermi (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).



Şekil 4.33: UiO67-400(6) Temkin izotermi (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).



Şekil 4.34: UiO67-400(6) Dubinin-Radushkevich izotermi (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).

Çizelge 4.9’da UiO67-400(6) üzerine indol adsorpsiyonu izoterm parametreleri verilmiştir.

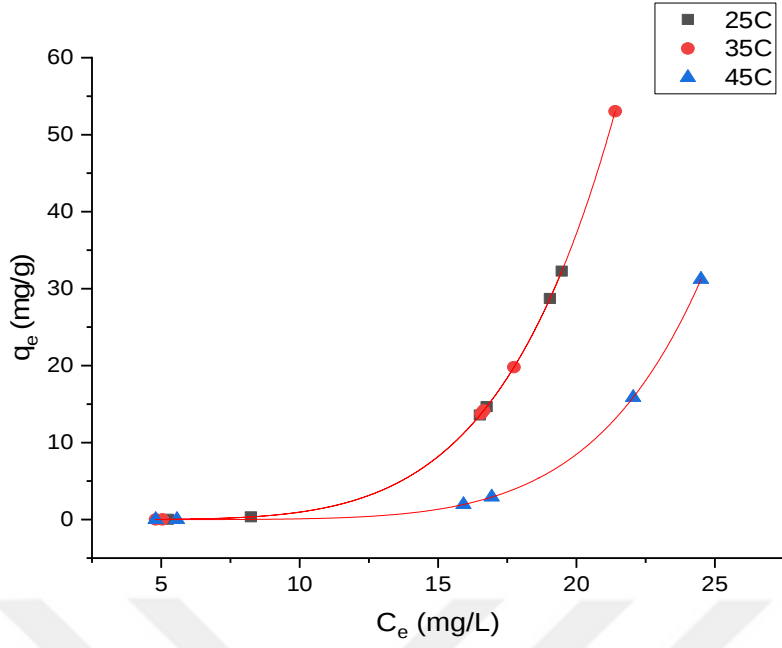
Çizelge 4.9: UiO67-400(6) üzerine indol adsorpsiyonu izoterm parametreleri
(Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).

	25°C	35°C	45°C
Freundlich izotermi			
K_F	5.34×10^{-6}	5.34×10^{-6}	3.77×10^{-8}
n	0.19	0.19	0.15
R^2	0.99	0.99	0.99
Temkin izotermi			
A_T	0.15	0.18	0.16
B_T	21.93	21.99	12.5
R^2	0.7	0.47	0.37
Dubinin-Radushkevich İzotermi			
q_D	319.01	447.28	443.34
B_D	0.35	0.39	0.63
E	1.20	1.13	0.89
R^2	0.99	0.99	0.99

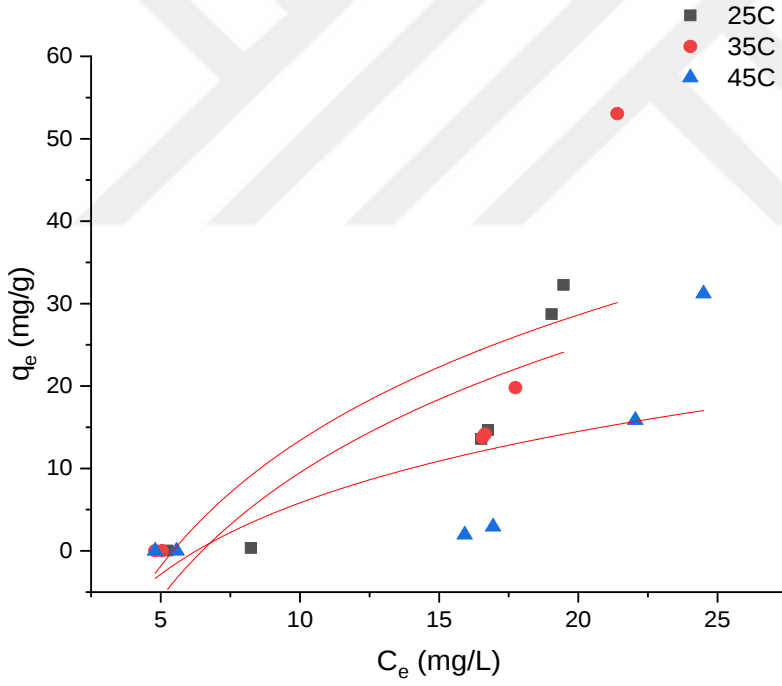
UiO67-400(6) üzerine indol adsorpsiyonunda R^2 değerleri Freundlich izotermi için 0.99; Temkin izotermi için 0.37-0.7 ve Dubinin Radushkevich izotermi için 0.99 bulunmuştur. Adsorpsiyon Freundlich ve Dubinin Radushkevich izotermine uymaktadır. K_F (Freundlich adsorpsiyon izoterm sabiti) arttıkça adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi artar. Sıcaklık arttıkça K_F değeri yani adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Bu durum UiO67-400(6) üzerine indol adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu doğrulamaktadır. Adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyması adsorpsiyonun heterojen ve geri dönüşümlü olduğunu göstermektedir [83].

Dubinin-Radushkevich izoterm denkleminde hesaplanan aktivasyon enerjisi (E), adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olması ile ilgili bilgi vermektedir. Aktivasyon enerjisi 8 kJ/mol'den küçük olduğu için adsorpsiyonun fiziksel olduğu söylenebilir [79].

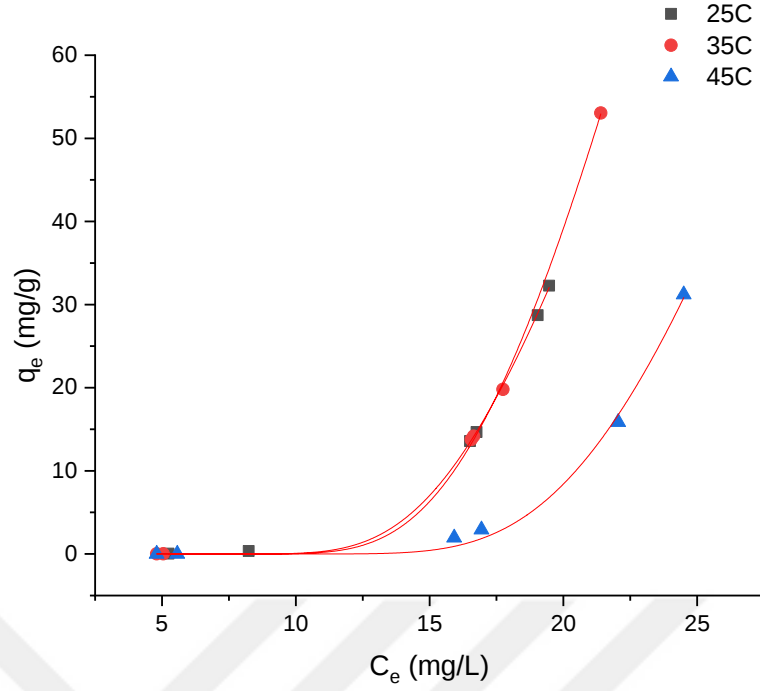
Şekil 4.35, 4.36 ve 4.37'de UiO67-600(2) üzerine indol adsorpsiyonuna ait Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.35: UiO67-600(2) Freundlich izotermi (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).



Şekil 4.36: UiO67-600(2) Temkin izotermi (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).



Şekil 4.37: UiO67-600(2) Dubinin-Radushkevich izotermi (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).

Çizelge 4.10’da UiO67-600(2) üzerine indol adsorpsiyonu izoterm parametreleri verilmiştir.

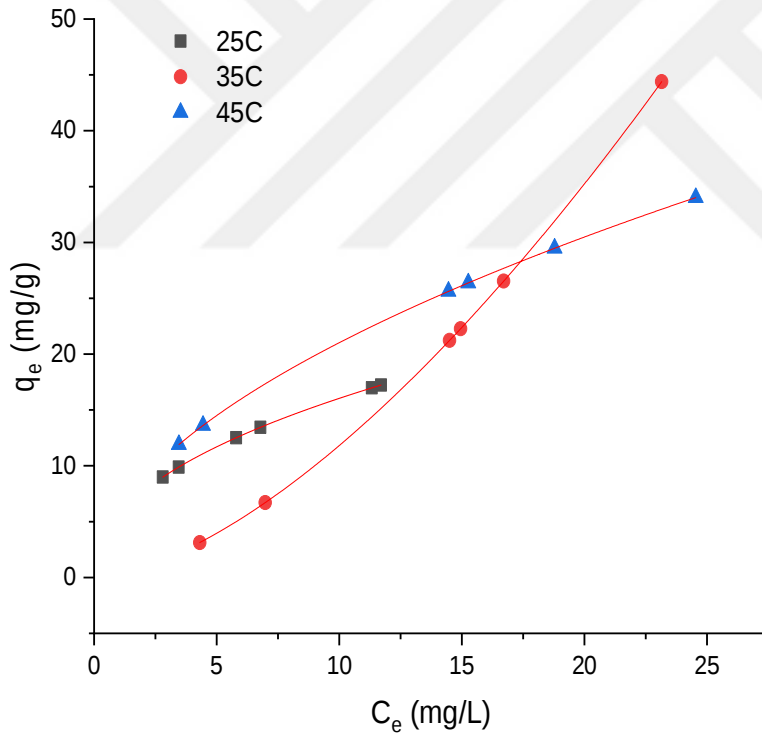
Çizelge 4.10: UiO67-600(2) üzerine indol adsorpsiyonu izoterm parametreleri (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).

	25°C	35°C	45°C
Freundlich izotermi			
K _F	0.002	2.45	0.004
n	0.31	2.93	0.34
R ²	0.99	0.99	0.99
Temkin izotermi			
A _T	0.19	1.03	0.22
B _T	9.99	2.85	28.02
R ²	0.85	0.98	0.52
Dubinin-Radushkevich İzotermi			
q _D	319.01	447.28	443.34
B _D	0.35	0.39	0.63
E	1.20	1.13	0.89
R ²	0.99	0.99	0.99

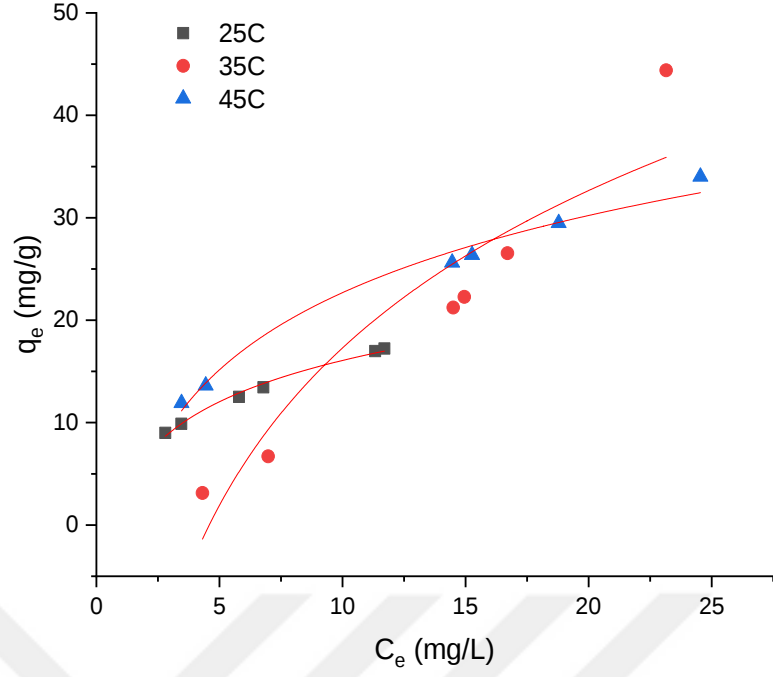
UiO67-600(2) üzerine indol adsorpsiyonunda R^2 değerleri Freundlich izotermi için 0.99; Temkin izotermi için 0.52-0.98 ve Dubinin Radushkevich izotermi için 0.99 bulunmuştur. Adsorpsiyon Freundlich ve Dubinin Radushkevich izotermine uymaktadır. Adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyması adsorpsiyonun heterojen ve geri dönüşümlü olduğunu göstermektedir [83].

Dubinin-Radushkevich izoterm denkleminde hesaplanan aktivasyon enerjisi (E), adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olması ile ilgili bilgi vermektedir. Aktivasyon enerjisi 8 kJ/mol'den küçük olduğu için adsorpsiyonun fiziksel olduğu söylenebilir [79].

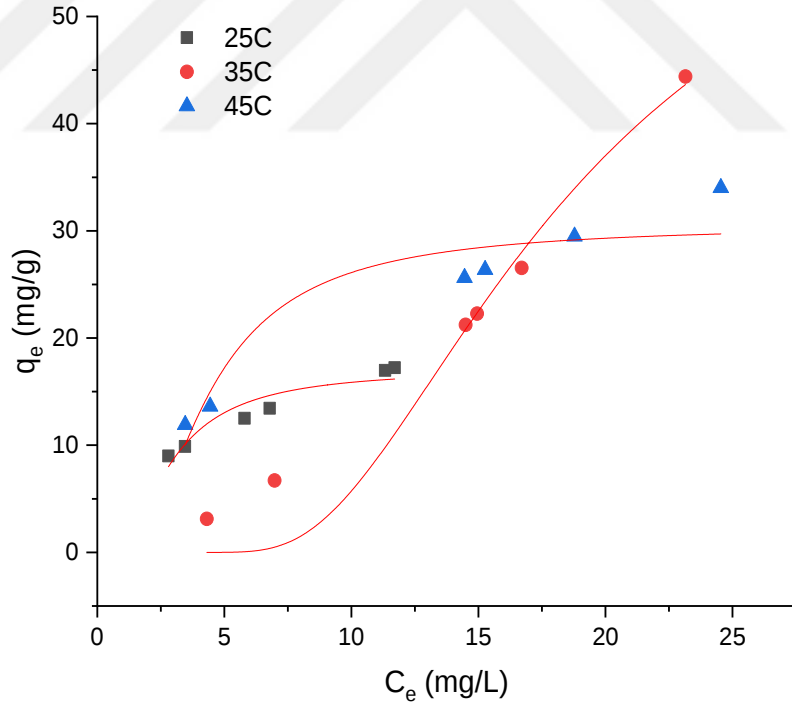
Şekil 4.38, 4.39 ve 4.40'da UiO67-600(6) üzerine indol adsorpsiyonuna ait Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.38: UiO67-600(6) Freundlich izotermi (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).



Şekil 4.39: UiO67-600(6) Temkin izotermi (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).



Şekil 4.40: UiO67-600(6) Dubinin-Radushkevich izotermi (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).

Çizelge 4.11’de UiO67-600(6) üzerine indol adsorpsiyonu izoterm parametreleri verilmiştir.

Çizelge 4.11: UiO67-600(6) izoterm parametreleri (Adsorban miktarı: 1 mg, Karıştırma hızı: 120 rpm, Süre: 180 dakika).

	25°C	35°C	45°C
Freundlich izotermi			
K_F	5.62	0.31	6.12
n	2.2	0.63	1.86
R^2	0.99	0.99	0.99
Temkin izotermi			
A_T	5.82	22.16	10.89
B_T	1.58	0.22	0.81
R^2	0.99	0.84	0.98
Dubinin-Radushkevich İzotermi			
q_D	17.08	71.8	30.54
B_D	0.003	0.11	0.006
E	12.91	2.13	9.13
R^2	0.89	0.94	0.88

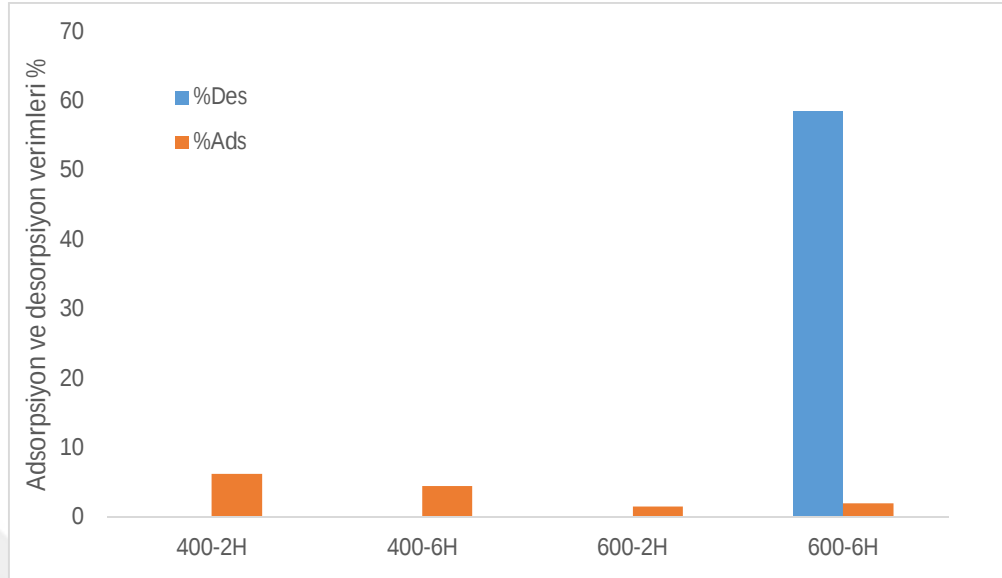
UiO67-600(6) üzerine indol adsorpsiyonunda R^2 değerleri Freundlich izotermi için 0.99; Temkin izotermi için 0.84-0.99 ve Dubinin Radushkevich izotermi için 0.88-0.94 bulunmuştur. Adsorpsiyon Freundlich izoterminde uymaktadır. Adsorpsiyonun Freundlich izoterminde uyması adsorpsiyonun heterojen ve geri dönüşümlü olduğunu göstermektedir [83].

Dubinin-Radushkevich izoterm denkleminde hesaplanan aktivasyon enerjisi (E), adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olması ile ilgili bilgi vermektedir. Aktivasyon enerjisi 8 kJ/mol'den küçük olduğu için adsorpsiyonun fiziksel olduğu söylenebilir [79].

4.7 Desorpsiyon Çalışmaları

4 mg adsorban miktarında, 25°C sıcaklıkta, 10 mg/L indol başlangıç konsantrasyonunda 2 saat boyunca gerçekleştirilen adsorpsiyon ve 4 mg adsorban miktarında, 25°C sıcaklıkta 16 saat süre boyunca gerçekleştirilen desorpsiyon çalışma sonuçları kullanılarak eşitlik 2.2 ve 2.3'ten adsorpsiyon ve

desorpsiyon verimleri hesaplanmıştır. Şekil 4.41’de desorpsiyon çalışma sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.41: UiO67-400(2), UiO67-400(6), UiO67-600(2) ve UiO67-600(6) adsorpsiyon ve desorpsiyon verimleri (Adsorban miktarı: 4 mg, Sıcaklık: 25°C Karıştırma hızı: 120 rpm, Adsorpsiyon süre: 120 dakika, Desorpsiyon süre: 16 saat).

Şekil 4.41 incelendiğinde adsorpsiyon çalışmalarında UiO67-400(2) %6.25, UiO67-400(6) %4.42, UiO67-600(2) %1.53 ve UiO67-600(6) %1.96 indol giderimi sağlamıştır.

Desorpsiyonda ise UiO67-600(6) adsorbanı hariç diğer adsorbanların üzerindeki indolün uzaklaştırılamadığı görülmüştür. Bu durum, indolün UiO67-600(6) adsorbanı yüzeyine daha zayıf tutunması sonucu desorpsiyonla daha kolay uzaklaştırılması olarak yorumlanabilir [84]. UiO67-600(6) adsorbanı ile adsorpsiyon veriminin diğer adsorbanlara göre düşük olması da bu durumu doğrulamaktadır.

Desorpsiyondan sonra UiO67-600(6) adsorbanıyla ikinci kez adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi desorpsiyondan sonra geriye kalan adsorbanla 25°C sıcaklıkta, 10 mg/L indol başlangıç konsantrasyonunda, 2 saat süre boyunca gerçekleştirilmiştir. İkinci adsorpsiyon denemesinde UiO67-600(6) adsorbanı indol uzaklaştıramamıştır. UiO67-600(6) adsorbanı 600°C’de ısıtıl işleminden geçirilerek türetildiği için kristal yapısı diğer adsorbanlara göre

daha bozuktur. İkinci adsorpsiyon işleminde adsorbanın yapısının bozulması sonucu indolü uzaklaştırılamadığı tahmin edilmektedir [85].



5. YARGILAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada UiO67 MOF'u ve bu MOF'un farklı sıcaklık ve sürelerde azot atmosferinde muamale edilmesiyle elde edilen karbon bazlı adsorbanlarla indol adsorpsiyonu gerçekleştirilerek adsorpsiyona etki eden faktörler incelenmiş, adsorpsiyonun uygun olduğu kinetik ve izoterm modelleri belirlenmiştir. Çalışma sonunda adsorbanların desorpsiyonu gerçekleştirilerek tekrar kullanılabilirlik durumu değerlendirilmiştir. Yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda aşağıdaki sonuçlara varılmıştır:

- UiO67-400(2) ve UiO67-400(6) adsorbanları, indol gidermede başarılı sonuçlar vermişlerdir. Bu adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerinin UiO67'ye göre daha yüksek olduğu hem adsorban miktarı hem de kinetik çalışmalarında gözlemlenmiştir. UiO67-400(2) ve UiO67-400(6) FTIR analizlerinde C=C bağlanma bölgesinde oluşan pik, UiO67'de oluşan pike göre daha şiddetlidir. Bu durum 400°C'de ısıtma işlemiyle UiO67 yapısındaki suyun ve safsızlıkların uzaklaştırıldığını, daha aktif bir adsorban elde edildiğini göstermektedir.
- UiO67-600(2) ve UiO67-600(6) adsorbanlarının adsorpsiyon kapasitelerinin 400°C'de türetilen adsorbanlara göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Liu ve arkadaşları, UiO67 adsorbanı 550°C ve üzeri ısıtma işleminden geçirildiğinde adsorbanın yüzey alanının azaldığını yaptıkları çalışmalarında belirtmişlerdir. Adsorban üzerindeki hidrojen bağlayıcı bölgelerin sıklığı arttıkça, indol adsorpsiyonunun artması beklenmektedir [80]. 600°C'de ısıtma işleminden geçerek elde edilen adsorbanların FTIR analiz sonuçlarına göre bu adsorbanlar hidrojen bağlanmasının gerçekleşebileceği az sayıda fonksiyonel gruba sahiptir. Bu nedenlerden dolayı 600°C'de türetilen adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri 400°C'de türetilen adsorbanlara göre daha düşük olabilir.

- Adsorpsiyon süresi çalışmalarında UiO67-400(2) adsorbanı ile adsorpsiyon (90 dakika), UiO67 adsorbanı ile yapılan adsorpsiyona (120 dakika) göre daha hızlı dengeye gelmiştir. Yalancı birinci dereceden kinetik modelle hesaplanan hız sabitlerinde UiO67-400(2) adsorbanının daha büyük hız sabitine sahip olması bu durumu doğrulamaktadır.
- Tüm adsorbanlar değerlendirildiğinde ise 400°C’de türetilen adsorbanlar UiO67’ye göre daha iyi indol giderimi sağlamaktadır. Bu durum 400°C’de iyi bir karbon yapısının oluştuğunu ve ısıtma işlemi ile yüzey alanının arttığını göstermektedir. 600°C’de ısıtma işlemi ile adsorpsiyon kapasitesinde düşüş görüldüğü ve adsorpsiyon yavaş dengeye geldiği için indol adsorpsiyonunda 400°C’de ısıtma işleminden geçirilerek türetilen adsorbanlar tercih edilebilir.
- İndolün UiO67 ve UiO67’den türetilen karbon bazlı adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modelle uyumludur. Adsorpsiyonun yalancı birinci dereceden kinetik modelle uyumu adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.
- İndolün UiO67 ve UiO67’den türetilen karbon bazlı adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu Freundlich ve Dubinin Radushkevich izoterm denge modelleriyle uyumludur. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Bu durum UiO67 ve karbon bazlı adsorbanlar üzerine indol adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir.
- Desorpsiyon çalışmalarında UiO67-600(6) adsorbanının desorpsiyon verimi diğer adsorbanlara göre daha yüksektir. Bu durum UiO67-600(6) adsorbanının adsorpsiyon kapasitesinin düşük olması sonucu üzerindeki indolün daha kolay uzaklaştırılması olarak yorumlanmıştır.
- 600°C’de türetilen karbon bazlı adsorbanların yapılarının bozulduğu ve 400°C’de türetilen karbon bazlı adsorbanlar indol gidermede olumlu sonuçlar verdiği için ileriki çalışmalar için 200-400°C sıcaklık aralığında karbon bazlı adsorbanlar türetilerek indol adsorpsiyonuna etkisi incelenebilir.
- Desorpsiyon çalışmalarında ise desorpsiyon çözeltisi olarak etanol yerine farklı çözeltiler kullanılarak desorpsiyon çalışmaları yapılabilir ve kullanılabilecek en uygun desorpsiyon çözeltisi belirlenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Mondol, M. M. H., Bhadra, B. N., Park, J. M., Jhung, S. H.** (2020). A remarkable adsorbent for removal of nitrogenous compounds from fuel: A metal–organic framework functionalized both on metal and ligand. *Chemical Engineering Journal*, 404, 126491.
- [2] **Laredo, G.C., Merino, P.M., Fuente, J.A.M., Vallejo, R.J.M., Ruiz, E.M., Castillo, J.J., Rendon, B.Z.** (2016). Comparison of the metal–organic framework MIL-101 (Cr) versus four commercial adsorbents for nitrogen compounds removal in diesel feedstocks. *Fuel Length Article*, 180, 284-291.
- [3] **Seo Y.K., Hundal, G., Jang, Y.K., Hwang, Y.K., Jun, C.H., Chang, J.S.** (2008). Microwave synthesis of hybrid inorganic–organic materials including porous Cu₃(BTC)₂ from Cu(II)-trimesate mixture. *Microporous and Mesoporous Materials*, 119, 331-337.
- [4] **Paucar, N.E., Kiggins, P., Blad, B., Jesus, K.D., Afrin, F., Pashikanti, S., Sharma, K.** (2020). Ionic liquids for the removal of sulfur and nitrogen compounds in fuels: A review. *Enviromental Chemistry Letters*, 19, 1205-1228.
- [5] **Prado, G.H.C., Rao, Y.R., Klerk, A.** (2016). Nitrogen removal from oil: A review. *Energy&Fuels*, 31, 14-36.
- [6] **Kampouraki, Z.C., Giannakoudakis, D.A., Nair, V., Bandegharai, A.H., Colmenares, J.C., Deliyanni, E.A.** (2019). Metal organic frameworks as desulfurization adsorbents of DBT and 4,6-DMDBT from fuels. *Molecules*, 24, 4525.
- [7] **Hossain, M.N., Choi, M.K.&H.S.** (2021). A review of the desulfurization processes used for waste tire pyrolysis oil. *Catalysts*, 11, 801.
- [8] **Ibrahim, M.H., Hayyan, M&A., Hassim, M.A.** (2016). The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 1534-1549.
- [9] **Jantaraksa, N., Prasassarakich, P., Reubroycharoen, P., Hinchiranan, N.** (2015). Cleaner alternative liquid fuels derived from the hydrodesulfurization of waste tire pyrolysis oil. *Energy Conversion and Management*, 95, 424-434.

- [10] **Babich, I.V., Moulijn, J.A.** (2002). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review. *Fuels*, 82, 607-631.
- [11] **Abro, R., Abdeltawab, A.A., Deyab, S.S., Yu, G., Qazi, A.B., Gao, S., Chen, X.** (2014). A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids. *Royal Society of Chemistry*, 4, 35302-35317.
- [12] **Martin, J.M.C, Sanchez, M.C.P., Presas, P.P., Fierro, J.L.G.** (2010). Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85, 879-890.
- [13] **Kulkarni, P.S., Afonso, C.A.M.** (2010). Deep desulfurization of diesel fuel using ionic liquids: current status and future challenges. *Journal of Green Chemistry*, 12, 1139-1149.
- [14] **Gao, X., Cui, Y., Hu, J., Xu, G., Wang, Z., Qu, J., Wang, H.** (2017). Parameter extraction of solar cell models using improved shuffled complex evolution algorithm. *Energy Conversion and Management*, 157, 460-479.
- [15] **Kim, J.H., Ma, X., Zhou, A., Song, C.** (2006). Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism. *Catalyst Today*, 111, 74-83.
- [16] **Yang, J.M., Ring, R.J., Han, C.X., Xu, H.M., Li, J.H., Wang, Q., Zhang, W.** (2018). Adsorptive removal of organic dyes from aqueous solution by a Zr-based metal-organic framework: Effects of Ce(III) doping. *Journal of Dalton Transactions*, 15, 29-44.
- [17] **Jung, B.K., Jun, J.W., Hasan, Z., Jhung, Z.H.** (2015). Adsorptive removal of p-arsanilic acid from water using mesoporous zeolitic imidazolate framework-8. *Chemical Engineering Journal*, 267, 9-15.
- [18] **Oyama, S.T., Gott, T., Zhao, H.Y., Lee, Y.K.** (2009). Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review. *Catalyst Today*, 143, 94-107.
- [19] **Looij, V., Laan, P., Stork, V.H.J., Camillo, D.J., Swain, J.** (1998). Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel. *Applied Catalysis A: General*, 170, 1-12.
- [20] **Zolotareva, D., Zazybin, A., Rafikova, K., Dembitsky, V.M., Dauletbakov, A., Yu, V.** (2019). Ionic liquids assisted desulfurization and denitrogenation of fuels. *Vietnam Journal of Chemistry*, 57, 133-163.
- [21] **Zhou, Z., Li, W., Liu, J.** (2017). Removal of basic nitrogen compounds from fuel oil with [Hnmp]H₂PO₄ ionic liquid. *Journal of Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 31, 63-68.

- [22] **Ishihara, A., Wang, D., Dumeignil, F., Amona, H., Qian, E.W., Kabe, T.** (2005). Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process. *Applied Catalysis: A General*, 279-287.
- [23] **Rashed, M.N.** (2013). Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater, *Organic Pollutants-Monitoring, Risk and Management*, (Vol. 6, pp. 167-194). Retrieved from <https://pdfs.semanticscholar.org/8e44/1a58875228b1bf16d113d6fb65c2cc785b48.pdf>
- [24] **Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulen, T.** (1966). Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions. *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, 5, 212-223.
- [25] **Inglezakis, V.J., Balsamo, M., Montagnaro, F.** (2020). Liquid–solid mass transfer in adsorption systems: An overlooked resistance. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 59, 22007-22016.
- [26] **Crini, G. & M., Lichtfouse, E., Wilson, L.** (2019). Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 195-213.
- [27] **Kayman, E.** (2009). *Sulu çözeltilerdeki kurşun iyonlarının kestane kabuğu ve kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile adsorpsiyonu* (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [28] **Çeşmeli, Ç.** (2011). *Sentetik kaynaklı aktif karbon ile pestisit giderimi* (Yüksek lisans tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [29] **Dabrowski, A.** (2001). Adsorption-from theory to practice. *Advance in Colloid and Interface Science*, 93, 135-224.
- [30] **Constales, D., Yablonsky, G.S., Dhooze, D.R., Thibaut, J.W., Marin, G.B.** (2016). *Advanced Data Analysis and Modelling in Chemical Engineering*. Elsevier.
- [31] **Orbak, İ.** (2009). *Aktif karbon ile çevre kirleticisi bazı unsurların giderilmesi* (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [32] **Barbero, G., Zvezdin, A.K., Evangelista, L.R.** (1999). Ionic adsorption and equilibrium distribution of charges in a nematic cell. *Physical Review: A Atomic, Molecular and Optical Physics*, 59, 1846-1849.
- [33] **Perry, R.H., Green, D.W., Maloney, J.O.** (1997). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill.

[34] **Demir, E. & Yalçın, H.** (2014). Adsorbentler: Sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7, 70-79.

[35] **Demir, F.** (2019). *Benzoiltiyoüre türevleriyle fonksiyonelleştirilmiş mezogözenekli MCM-41 hazırlanması ve katalitik aktivitelerinin incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Burdur.

[36] **Faisal, A., Zhou, M., Hedlund, J., Grahn, M.** (2018). Zeolite MFI adsorbents for recovery of butanol from ABE fermentation broths produced from inexpensive black liquor-derived hydrolyzate. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 8, 679-687.

[37] **Bar-Tal, A., Saha, U.K., Raviv, M., Tuller, M.** (2019). Inorganic and synthetic organic components of soilless culture and potting mixtures. *Agronomy*, 10, 259-301.

[38] **Corma, A., Gonzalez-Alfaro, V. & Orchilles, A.** (1995). Catalytic cracking of alkanes on MCM-22 zeolite comparison with ZSM-5 and beta zeolite and its possibility as an FCC cracking additiv. *Applied Catalysis A: General*, 129, 203-215.

[39] **Naji, S.Z., Tye, C.T.** (2022). A review of the synthesis of activated carbon for biodiesel production: Precursor, preparation, and modification. *Energy Conversion and Management*, 13, 100152.

[40] **Ahmad, A., Azam, T.** (2020). Bottled and Packaged Water. G. Alexandru, H. Alina Maria (Eds.), *Water Purification Technologies* (1st ed., Vol. 4, pp. 83-120). Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/331308425_Water_Purification_Technologies.

[41] **Emam, A.** (2011). Clays as catalysts in petroleum refinin industry. *ARPJ Journal of Science and Technology*, 3, 356-375.

[42] **Pu, X., Liu, N., Jiang, Z., Shi, L.** (2012). Acidic and catalytic properties of modified clay for removing trace olefin from aromatics and its industrial test. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 51, 13891–13896.

[43] **James, S.L** (2003). Metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 32, 276-288.

[44] **Nasrollahi, M., Nabipour, H., Valizadeh, N., Mozafari, M.** (2020). The role of flexibility in MOFs. *Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications*, 93-110.

[45] **Mallick A., Zohry, A.M., Shekhah, O., Yin, J., Jia, J, Aggarwal, H., Emwas, A.H., Mohammed, O.F. & E.** (2019). Unprecedented ultralow detection limit of amines using a thiadiazole functionalized Zr(IV) based metal organic framework. *Journal of the American Chemical Society*, 141, 7245-7249.

- [46] **Cabello, C.P., Rumori, P., Palomino, G.T.** (2014). Carbon dioxide adsorption on MIL-100 (M) (M=Cr, V, Sc) metal organic frameworks: IR spectroscopic and thermodynamic studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 190, 234-239.
- [47] **Ahmed, I., Jhung, S.H.** (2015). Effective adsorptive removal of indole from model fuel using a metal-organic framework functionalized with amino groups. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 544-550.
- [48] **Petit, C.**, Present and future of MOF research in the field of adsorption and molecular separation. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 20, 132-142.
- [49] **Wang, H., Zhu, O.L., Zou, R., Xu, Q.** (2016). Metal-organic frameworks for energy applications. *Journal of the American Chemical Society*, 52-80.
- [50] **Shah, M.S., Tsapatsis, M., Siepmann, J.I.** (2017). Hydrogen sulfide capture: From adsorption in polar liquids to oxide, zeolite and metal-organic framework adsorbents and membranes. *Chemical Reviews*, 117, 9755-9803.
- [51] **Vahabi, A.H., Norouzi F., Sheibani, E., Nasrabadi, M.R.** (2021). Functionalized Zr-Uio-67 metal-organic frameworks: Structural landscape and application. *Coordination Chemistry Reviews*, 445, 214050.
- [52] **Chavan, S., Vitillo, J.G., Gianolio, D., Zavorotynska, O., Civalieri, B., Jakobsen, S., Hilsen, M.H., Valenzano, L., Lamberti, C., Lillerud, K.P., Bordiga, S.** (2012). H₂ storage in isostructural Uio-67 and Uio-66 MOFs. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 1614-1626.
- [53] **Trukawka, M., Cendrowski, K., Peruzynska, M., Augustyniak, A., Nawrotek, P., Drozdziak M., Mijowska E.** (2019). Carbonized metal organic frameworks with trapped cobalt nanoparticles as biocompatible and efficient azo dye adsorbent. *Environmental Sciences Europe*, 31, 55-56.
- [54] **Zhang, Q., Xue, C., Wang, J., Huang, R., Hao, X., Li, K.** (2021). Research progress on nanoporous carbons produced by the carbonization of metal organic frameworks. *New Carbon Materials*, 36, 322-335.
- [55] **Mourabet, M., Boujaady, H.E., Rhilassi, A.E., Ramdane, H., Ziatni, M.B., Hamri, R.E., Taitai, A.** (2011). Defluoridation of water using Brushite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, 278, 1-9.
- [56] **Foo, K.Y. and Hameed, B.H.** (2010). Insights into the modelling of adsorption isotherms systems. *Chemical Engineering Journal*, 156, 2-10.
- [57] **Priyantha, N., Lim, L., Dahri, M.K.** (2013). Dragon fruit skin as a potential low cost biosorbent for the removal of manganese(II) ions. *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, 8, 179-188.

- [58] **Weber, T.W. and Chakravo, R.K.** (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal*, 20, 228-238.
- [59] **Berizi, Z., Hashemi, S.Y., Hadi, M., Azari, A., Mahvi, A.H.** (2016). The study of non-linear kinetics and adsorption isotherm models for Acid Red 18 from aqueous solutions by magnetite nanoparticles and magnetic nanoparticles modified by sodium alginate. *Water Science&Technology*, 74(5), 1235-1242.
- [60] **Taşkın, M.B.** (2013). *Ticari aktif karbonun modifikasyonu ve BSA adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [61] **Ekingen, İ.** (2012). *Protein adsorpsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [62] **Banjelloun, M. Miyah, Y., Evrendilek, G., Zerrouq F., Lairini, S.** (2021). Recent advances in adsorption kinetic models: Their application to dye types. *Arabian Journal of Chemistry*, 14, 103031.
- [63] **Kocabaş, B.** (2015). *Yumurta kabuğu kitosan modifiye ürünü kullanılarak atık sulardan brilliant blue boyar maddesinin adsorpsiyon yöntemi ile gideriminin incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.
- [64] **Sahoo, T.R. and Prelot, B.** (2020). *Nanomaterials for the detection and removal of wastewater pollutants*, Elsevier Publication.
- [65] **Rodriguez, T.R. and Alvarado, L.C.** (2012). Application of the intra-particle diffusion model for activated carbon fibers in an aqueous medium. *Materials Research Society*, 1373, 149-154.
- [66] **Kahraman, H. ve Edebalı, S.** (2016). Organo-modifiye nanokilin alternatif bir adsorban olarak atık sulardan Cr(VI) uzaklaştırılmasında kullanımı. *Journal of Engineering Science and Technology*, 4, 173-181.
- [67] **Öztürk, M.** (2014). *Kitosanların metal adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [68] **Ahmed, I., Jhung, S.H.** (2015). Effective adsorptive removal of indole from model fuel using a metal-organic framework functionalized with amino groups. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 544-550.
- [69] **Liu, M., Zhao, F., Zhu, D., Duan, H., Lv, Y., Li, L., Gan, L.** (2018). Ultramicroporous carbon nanoparticles derived from metal-organic framework nanoparticles for high performance supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 18, 30134.

[70] **Wang, Z., Sun, Z., Kong, L., Li, G.** (2013). Adsorptive removal of nitrogen-containing compounds from fuel by metal-organic frameworks. *Journal of Energy Chemistry*, 22, 869-875.

[71] **Khan, N.A., Yoo, D.K., Jhung, S.H.** (2018). Polyaniline-encapsulated metal-organic framework MIL-101: Adsorbent with record-high adsorption capacity for the removal of the both basic quinoline neutral indole from liquid fuel. *Journal of American Chemical Society*, 10(41), 35639-35646.

[72] **Kukulka, W., Cendrowski, K., Michalkiewicz, Mijowska, E.** (2019). MOF-5 derived carbon as material for CO₂ adsorption. *Royal Society of Chemistry*, 9, 18527-18537.

[73] **Akpınar I., Yazaydın, A.Ö.** (2017). Rapid and efficient removal of Carbamazepine from water by UiO-67. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56, 15122-15130.

[74] **Dong, X., Lin, Y., Ma, Y., Zhao, L.** (2019). Ce-doped UiO-67 nanocrystals with improved adsorption property for removal of organic dyes. *RSC Advances*, 9, 27674-27683.

[75] **Shin, S., Sarker, M., Lee, H., Jhung, S.H.** (2019). Metal-organic framework with various functional groups: Remarkable adsorbent for removal of both neutral indole and basic quinoline from liquid fuel. *Chemical Engineering Journal*, 370, 1467-1473.

[76] **Yan, F., Wang, Q. and F., Huang Z.** (2021). Study on energy storage properties of metal-organic frameworks nanofluids (UiO-67/water and UiO-67/methanol) by experimental and theoretical method. *Journal of Materials Science*, 56, 1-10.

[77] **Ponkumar, S., Janaki, K., PrakashBabu, D., Munirathnam, K., Madesh, Kumar, M.** (2018). ZrO₂-Al₂O₃ nanocomposite: Synthesis, characterization and influence of electron beam irradiation on the structural and PL properties. *American Institute of Physics*, 1966(1), 020009.

[78] **Anwar A.&S., J, Shafique, U., Zaman, W., Salman, M., Dar, A.** (2010). Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by banana adsorption on peels of banana. *Bioresource Technology*, 101, 1752-1755.

[79] **Özçelik, G.** (2020). *İyon-seçici elektrod sistemi kullanılarak çeşitli kirleticilerin sulu ortamdan giderimi: Optimizasyon, denge ve kinetik çalışmaları*, (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Üniversitesi, Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul.

[80] **Goda, M.N, Abdelhamid, H.N., Said, A.E.** (2020). Zirconium oxide sulfate-carbon (ZrOSO₄@C) derived from carbonized UiO-66 for selective production of dimethyl ether. *Journal of the American Chemical Society*, 12, 646-653.

[81] **Liu, W., Zhang, Y., Wang, S., Bai, L., Deng, Y., Tao, J.** (2021). Effect of pore size distribution and amination on adsorption capacities of polymeric adsorbents. *Molecules*, 26(17), 5267.

[82] **Bayazit, Ş. S.** (2011). *Çevresel kirletici metallerin adsorpsiyonunun incelenmesi*, (Doktora Tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[83] **Gorzin, Fatemeh, Abadi, M.B.R.** (2017). Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by adsorbent prepared from paper mill sludge: Kinetics and thermodynamics studied. *Adsorption Science&Technology*, 36, 149-169.

[84] **Özcan, E.** (2019). *Çevre dostu ve düşük maliyetli adsorbent kullanılarak atıksulardan boya giderimi*, (Yüksek Lisans Tezi). Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.

[85] **Ahmed, I., Khan, N.A, Yoon, J.W., Chang, J.S., Jhung, S.H.** (2017). Protonated MIL-125-NH₂: Remarkable adsorbent for the removal of quinoline and indole from liquid fuel. *Journal of the American Chemical Society*, 9, 20938-20946.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER



EĞİTİM BİLGİLERİ

- **Lisans:** Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği (2014-2019)

İŞ DENEYİMİ

- SOCAR TÜRKİYE / Aromatikler Proses Mühendisi (21.12.2020 – Devam)