

**DOĞAL GAZIN (METAN)  
DOĞAL ZEOLİTLERDE  
ADSÖRPSİYONU**

**SEDEF DİKMEN  
Yüksek Lisans Tezi**

**Fizik Anabilim Dalı  
HAZİRAN 1998**

**ANADOLU ÜNİVERSİTESİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

Sedef Dikmen'in Yüksek Lisans Tezi olarak hazırladığı "Doğal Gazın (Metan) Doğal Zeolitlerde Adsorpsiyonu" başlıklı tez **21.07.1998**..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Lisansüstü Öğretim Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI

Üye : Prof. Dr. Önder ORHUN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Salih KÖSE

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **27.08.1998** tarih ve ...**13/5**.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

**DOĞAL GAZIN (METAN) DOĞAL ZEOLİTLERDE ADSORPSİYONU**

**SEDEF DİKMEN**

**Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Ertuğrul Yörükoğulları**

**1998, Sayfa 55**

Günümüzde yaşam standartlarının yükselmesi ile her alanda etkin bir şekilde uygulanabilecek temiz ve ucuz enerji kullanımı son derece önem kazanmıştır. Doğal gaz gerek fiziksel özelliklerinin yanma için elverişli olması, gerekse kimyasal bileşiminde insan ve çevre sağlığına zehirli etki yaratacak maddeleri bulundurmaması nedeniyle tercih edilen bir fosil yakıt türüdür. Özellikle taşıtların doğal gazla çalışır şekilde dönüştürülmesi ile yakıt maliyetine belli bir ekonomi sağlanacak ve egzoz emisyonunun azalması hava kirliliğine önemli bir rahatlama getirecektir. Ancak doğal gazın en büyük dezavantajı, depolama yöntemlerinin güç ve maliyetinin oldukça yüksek olmasıdır. Doğal gazla çalışan motorlarda yaşanan sorunların başında ise depolama hacmi ve ağırlığının büyük oluşu gelir. Doğal gazda yaklaşık %90 oranında bulunan metan gazının son derece uçucu olması tahrip gücü yüksek ani patlamalara neden olmaktadır. Doğal gazın zeolite adsorpsiyonu ile sağlanan depolama sistemi, güvenilir, küçük hacimli ve hafif olmaktadır.

Bu çalışmada Bigadiç-Balıkesir yöresinden alınan doğal zeolitin ısıtmalı yığın yöntemi ile 0,1N, 0,5N ve 1N'lik iyonik formları hazırlanmıştır. Doğal zeolitin ve bu formların yoğunlukları, özgül yüzey alanları ve gözenek çapları N<sub>2</sub> adsorpsiyonu ile belirlenerek karakterize edilmiştir. Her bir formun X-ışını kırınım diyagramları ve DTA eğrileri elde edilmiştir.

Manisa-Gördes yöresine ait doğal zeolit ve iyonik formları üzerinde adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri yapılmıştır ve 1N Na<sup>+</sup> modifiye zeolitinin metan gazını diğer modifiye zeolitlere göre daha iyi adsorpladığı saptanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Doğal Zeolit, Modifiye Zeolit, Metan, Doğal Gaz, Adsorpsiyon

**ABSTRACT**  
**Master of Science Thesis**

**ADSORPTION OF NATURAL  
GAS (METHANE) ON NATURAL ZEOLITES**

**SEDEF DİKMEN**

**Anadolu University  
Graduate School of Natural and Applied Science  
Physics Program**

**Supervisor: Prof. Dr. Ertuğrul Yörükoğulları**

**1998, Page 55**

Higher living standards with environmental concerns has increased the importance of clean and cheap alternative energy sources. Natural gas is a very promising candidate because it doesn't contain any harmful elements for human health and environment and is easy to use as well. Converting auto oil engines to natural gas will lower not only the cost of fuel but also exhaust gas emission, hence increases the air pollution due to cars.

However, the biggest problem for natural gas uses is the difficulty and the cost of its storage. And for the car uses, we face the bigger gas tank and heavier fuel. We need to handle methane, very carefully compose of 90% of natural gas, because it is very explosive. Therefore, storing natural gas by adsorbing in zeolite offers a very reliable, small and lighter system.

In our work, we study the sample from Bigadiç-Balıkesir and prepare them by heated Batch method and obtain ionic forms. We found their density, specific surface area and pore diameter by using N<sub>2</sub> adsorption methods. We also got the X-Ray diffraction on DTA's of the samples.

We have done the adsorption and desorption on natural zeolite from Manisa-Gördes and found out that modified 1N Na<sup>+</sup> gives the best result in adsorbing the methane gas.

**Keywords:** Natural Zeolite, Modified Zeolite, Methane, Natural Gas, Adsorption

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. DOĞAL GAZ.....	5
2.1. Giriş.....	5
2.2. Doğal Gazın Oluşumu ve Özellikleri.....	5
2.2.1. Doğal Gazı Oluşturan Metan Gazının Özellikleri.....	7
2.3. Doğal Gazın Çevreye Etkileri.....	7
2.4. Doğal Gazın Depolama Yöntemleri.....	9
2.5. Doğal Gazın Kullanım Alanları.....	10
3. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ.....	12
3.1. Giriş.....	12
3.2. Adsorpsiyon Tipleri.....	14
3.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	16
3.3.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	16
3.3.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	17
3.3.3. BET Adsorpsiyon İzotermi.....	19
4. ZEOLİTLER.....	21
4.1. Giriş.....	21
4.2. Zeolitlerin Temel Yapıları ve Özellikleri.....	22

4.3. Doğal Zeolitler.....	25
4.3.1. Doğal Zeolitlerin Özellikleri.....	25
4.3.2. Önemli Doğal Zeolit Türleri.....	26
4.3.3. Doğal Zeolitlerin Genel Kullanım Alanları.....	28
4.3.3.1. Adsorpsiyon Uygulamaları.....	29
4.3.3.2. İyon Değiştirici Olarak Uygulamaları.....	30
4.3.3.3. Katalizör Uygulamaları.....	31
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	32
5.1. Doğal Zeolitin Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması.....	32
5.2. Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formların Yoğunluk Tayini.....	33
5.3. İyon Değiştirilmiş Formların X- Işını Kırınım Diyagramları.....	34
5.4. İyon Değiştirilmiş Formların DTA Eğrilerinin Elde Edilmesi.....	35
5.5. Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon Analiz Cihazı.....	37
5.6. Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formların Tekli ve Çoklu Nokta.....	
BET ile Langmuir Özgül Yüzey Alanlarının Bulunması ve İzoterm Eğrileri	39
5.7. Ortalama Gözenek Çaplarının Bulunması.....	41
5.8. Doğal Zeolitler Üzerinde Metan Adsorpsiyonu ve İzoterm Eğrileri.....	42
6. DENEYLERİN SONUÇLARI.....	44
6.1. Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formların Yoğunlukları.....	44
6.2. İyon Değiştirilmiş Formların DTA Eğrileri.....	45
6.2.1. 0,1N ve 0,5N Na <sup>+</sup> İyonik Formunun DTA Eğrisi.....	45
6.2.2. 0,1N ve 0,5N Li <sup>+</sup> İyonik Formunun DTA Eğrisi.....	45
6.2.3. 0,1N ve 0,5N Ca <sup>+2</sup> İyonik Formunun DTA Eğrisi.....	46
6.2.4. 0,1N ve 0,5N Mg <sup>+2</sup> İyonik Formunun DTA Eğrisi.....	46
6.3. Tekli ve Çoklu Nokta BET ile Langmuir Özgül Yüzey Alanları.....	
ve İzoterm Eğrileri.....	47
6.4. Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formların Ortalama Gözenek Çapları...	48

6.5. İyon Değiştirilmiş Formların Metan Adsorpsiyon ve Desorpsiyon İzoterm Eğrileri.....	48
7. SONUÇ, YORUM VE ÖNERİLER.....	49
8. KAYNAKLAR.....	52

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji eğrileri.....	15
Şekil 3.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren izobar eğrisi.....	16
Şekil 3.3. Brunauer, Emmet ve Teller'in sınıflandırılmasına göre beş adsorpsiyon izoterm tipi.....	19
Şekil 4.1. $Si^{4+}$ veya $Al^{3+}$ iyonunun $O^{2-}$ iyonları tarafından çevrelenerek oluşturduğu dörtyüzlü $O-O=a\sqrt{2}$ , $Si-O=a\sqrt{3/2}$ .....	23
Şekil 4.2. Zeolit yapıyı oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları.....	24
Şekil 4.3. a) Kanallara, doğrusal zincir hidrokarbonların girişi b) Büyük bir zincir hidrokarbonun tutulması.....	24
Şekil 4.4. Natrolit yapısında görülen (Si,Al) dörtyüzlülerin oluşturduğu zincir yapı	26
Şekil 5.1. Geri soğutmalı, magnetik karıştırıcılı ve ısıtıcılı iyon değişim sistemi....	33
Şekil 5.2. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımı.....	35
Şekil 5.3. Egzotermik ve endotermik pikleri gösteren diferansiyel termal analiz eğrisi.....	35
Şekil 5.4. Nova 2200 Yüksek Hızlı Sorpsiyon Analizörü.....	39



**ÇİZELGELER DİZİNİ**

	<b><u>Sayfa</u></b>
Çizelge 4.1. Zeolitlerin Sınıflandırılması.....	28
Çizelge 6.1. Doğal Zeolit ve İyonik Formların Yoğunlukları.....	44
Çizelge 6.2. Doğal Zeolit ve İyonik Formların Yüzey Alanları .....	47
Çizelge 6.3. Doğal Zeolit ve İyonik Formların Ortalama Gözenek Çapları.....	48

## 1. GİRİŞ

İnsanoğlu tarih boyunca yaşamını kolaylaştırmanın çeşitli yollarını aramıştır. Bu arayış, bilim ve teknolojiyi bugünkü boyutlara getirmiştir. Teknolojinin gelişmesi bir anlamda kişi başına kullanılan enerji artışıdır. İlk çağlarda pek fazla ihtiyaç duyulmayan enerji, insanlığın gelişimi ile giderek ön plana çıkmış ve çok daha fazla önem kazanmıştır. Üçüncü Dünya Ülkelerinin doğal olarak gelişmiş ülkeler düzeyine ulaşmak istemesi ve nüfus artışı, enerji gereksinimini sürekli bir şekilde artırmaktadır.

Gelişen teknoloji, enerji ihtiyacını artırmış ve enerjinin temini çağımızın temel sorunu haline gelmiştir. Gelişmişliğin bir ölçüsü olarak kabul edilen enerji çok uzun zamandan beri, genelde fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Petrol ve kömüre olan yoğun talep artışına paralel olarak çevre kirliliği gündeme gelmiştir. Bu sebeple enerji ihtiyacının fosil yakıtlardan karşılanması yerine, kullanılacak enerjinin kirlilik oluşturmayan kaynaklardan sağlanması önem kazanmıştır. Fosil yakıtlardan petrol ve kömürün kullanımı doğal gaza göre daha eski olup, yanma sonucu çevreye ciddi zararlar verdiği bilinmektedir. Özellikle kentsel alanlarda, taşıtların egzozundan çıkan zehirli gazlar başta olmak üzere, konutlardaki ısıtma ihtiyacını karşılamak üzere kullanılan kömürün atık ürünleri ve endüstriyel atık gazların atmosfere salınmasıyla hava kirliliği sorunu çok büyük boyutlara ulaşmıştır. Hava kirliliği bitki örtüsünden mikroorganizmalara kadar uzanan geniş bir yelpaze içinde tüm canlılar üzerindeki zararlı etkileri, ekolojik dengede olumsuz değişikler meydana getirmektedir.

Konutlarda ve termik santrallerde kullanılan kömürün küllerinin toprak üzerine dökümü sonucunda doğal radyoaktivite oluşmakta, ayrıca içinde bulunan toksik maddeler toprağa sızarak yeraltı sularına karışmaktadır (Ultanır 1996).

Çevre kirliliği sadece bölgesel olarak değil, küresel yönden de ele alınmalıdır. Petrol ve kömür yakıldığında kükürt hemen açağa çıkar ve kükürtdioksit ( $SO_2$ ) formunda yayılır. Zamanla atmosferde birikerek, kükürttrioksit ( $SO_3$ ) denilen bir başka bileşen şeklinde oksitlenir ve yağmur suyuyla birleşerek sülfirik asidi ( $H_2SO_4$ ) meydana getirir. Atmosferde meydana gelen asit yağmurları yüzünden okyanuslardaki asit miktarının giderek artmaya devam edeceği, bir süre sonra balık ve su bitkileri için okyanusların yaşanmayacak bir ortam olacağı ileri sürülmüştür.

Asit yağmurları, göllerdeki hayatı da yok etmektedir. A.B.D'nin kuzey doğusu ile Kanada, Norveç, İsveç ve İngiltere'deki birçok su ekosisteminde (göl, gölcük ve haliç) görülen yaygın asitleşme, A.B.D'de 200'den fazla gölün yok olmasına yol açmıştır. İsveç'te toplam 14000 göl asitleşmiş, bunlardan 4000'i balıksız hale gelmiştir. Hava kirliliğine neden olan bu tanecikler atmosferdeki su buharı, yağmur ve rüzgar gibi faktörlerin etkisiyle çökeltilerek toprağın ve doğal suların kirlenmesine katkıda bulunmaktadır Aynı zamanda asit yağmurlarının tarım alanlarını da tehdit ettiği bilinmektedir. A.B.D.'de 1990 yılında asit yağmurlarından dolayı toprak ürünlerindeki zarar 5 milyar dolardı. Asit yağmurları inşaat yapılarına da zarar vermektedir. Bu olaya paralel olarak atmosferdeki karbondioksit miktarının artması ile ortaya çıkan sera etkisine bağlı olarak meydana gelen küresel ısınma; iklim değişikliği, buzulların erimesi, kıyı ovaların sular altında kalması, yağış rejimlerinin değişmesi, kurak ve yarı kurak alanların oluşması, orman ve çeşitliliğin azalması gibi önemli sorunlara yolaçmaktadır (Sert 1986).

Benzinin yanmasıyla oluşan bir diğer zararlı madde, peroksiasilnitrat gırtlakta ve gözlerde tahrişe yol açar. Sonuç olarak çevre sorunları giderek insanlığın geleceğini ilgilendiren ortak bir problem niteliği kazanmaktadır (Öztürk 1994).

Dünya ülkelerinin geneli sanayileşmelerini ucuz ve bol enerji kaynağı olan kömür ve petrole dayamışlardır. Ancak kömür ve petrolün çevreye büyük ölçüde zarar vermesi, özellikle de 1973 yılı Orta Doğu Savaşı ardından yaşanmaya başlayan petrol krizi, bilim adamlarını alternatif enerji kaynakları aramaya yöneltmiştir. Bu bağlamda, enerji üretiminde çevre kirliliği yaratmayan hidroelektrik, jeotermal, güneş ve rüzgar enerjileri gibi "temiz enerji" kaynakları ile çeşitli derecelerde çevre kirliliği yaratabilen nükleer enerji, biyogaz, doğal gaz ve hidrojen enerjisi gündeme gelmiştir. Her birinin kullanılabilir duruma getirilme süreçleri ve bu aşamada maliyetleri, depolama teknikleri, çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri farklıdır. Doğal gaz şimdilik temiz ve oldukça da ekonomik bir fosil yakıt türü olarak görünmektedir. Gerek fiziksel özelliklerinin yanma için oldukça elverişli olması ve gerekse kimyasal bileşiminde toksisite yaratacak maddeleri bulundurmaması en önemli tercih sebeplerindendir. Homojen bir yakıt olması yönüyle yanma verimi yüksek ve oluşan karbonmonoksit miktarının düşük olması, tehlikeli boyutta SO<sub>2</sub> oluşturmaması, yanma ürünleri içinde kül, is, kurum, katran bulunmaması yönüyle temizlik gerektirmemesi kullanım kolaylığı doğal gazı diğer

yakıtlara göre cazip kılan faktörlerdir. Yakıt enerjisi olarak kullanılmasının yanı sıra endüstride de kullanım alanına sahiptir (Gündoğmuş 1993).

Doğal gazın gerekli talebi karşılaması ve ülkeler arası transferi için, aynı zamanda acil durumlar karşısında elde depolanmış olarak bulunması gerekir. Bugün için kullanılan ya da geliştirilmeye çalışılan çeşitli doğal gaz depolama yöntemleri mevcuttur. Boru hatlarında, tükenmiş doğal gaz ve petrol rezervuarlarında, akiferlerde ve sonradan oluşturulmuş yeraltı mağaralarında makro düzeyde doğal gaz depolanır. Mikro düzeyde ise yaygın olarak kullanılan iki çeşit depolama metodu mevcuttur. Bunlardan birincisi doğal gazın sıvılaştırılması metodudur. Sıvılaştırılmış doğal gaz kısaca LNG harfleriyle ifade edilir (Liquefied Natural Gas). İkinci yöntem ise çelik rezervuarlarda yüksek basınç altında depolamadır. Bu yöntemle sıkıştırılmış doğal gaz sistemi, CNG adı verilir (Compressed Natural Gas) (Mentasty 1994).

Eriyonit üzerinde 0,5-1MPa basınç aralığında ve -15 ile 25 °C (258-298 K) arası sıcaklık değerlerinde metan gazının adsorpsiyonu çalışarak atmosferik basınçta eriyonitin metan gazını iyi adsorpladığı sonucuna varılmıştır. Bu da sentetik zeolitlerden daha ucuz olan doğal zeolitlerin lehine cesaret verici bir sonuçtur. Yine metan adsorpsiyonu ile ilgili başka bir çalışma doğal klinoptilolit üzerinde yapılmıştır. Bigadiç yöresinden temin edilen doğal klinoptilolit ve iyonik formlarının metanı adsorplama yeteneğini inceleme sonucunda  $Ca^{+2}$  iyonik formunun 27-50 °C (300-323 K) sıcaklıkları arasında ve 4-8kPa arasındaki basınçlarda metanı iyi adsorpladığı gözlenmiştir (Mentasty 1994, Predescu 1995).

Son yıllarda hava kirliliğinde büyük bir paya sahip olan taşıt emisyonunu asgariye indirmek amacıyla taşıtlarda doğal gaz, LPG, hidrojen vb. alternatif yakıtların kullanımı önem kazanmıştır. Alternatif kaynaklar içerisinde bazı üstünlüklere sahip olan hidrojen, mevcut teknoloji sınırları içerisinde üretim maliyetinin yüksek olması ve depolama sorunları nedeniyle halen yaygın kullanım olanağı kazanamamıştır. Bu nedenle “doğal gaz”; petrolden, 21. yüzyılın enerjisi sayılan hidrojen enerjisine bir geçiş olarak da düşünülebilir (Soyhan ve Soruşbay 1997).

Üretim teknikleri son derece güç ve maliyetleri yüksek olan doğal gazın sıvılaştırılması veya sıkıştırılması süreçlerinde tasarımcıları asıl düşündüren konu, elde edilen LNG ve CNG' nin güvenli bir şekilde nerede ve nasıl saklanacağıdır. Çünkü bu iş,

bu aşamalara getirilişlerinden daha büyük bir maliyet gerektirmektedir. Doğal gaz uçucu ve kolay alev alan bir gaz olmasından dolayı tahrip gücü yüksek olan ani patlamalara neden olabilir. Bu yüzden LNG ve CNG depolama ünitelerinde aranan en önemli nitelik “güvenlik” olmalıdır.

Geçen on yıl süre zarfında yukarıda bahsedilen depolama sistemlerine alternatif olarak, doğal gazın kullanılacak üniteye nakli ve kullanılma zamanına kadar güvenle saklanabilmesi boyutunda seri çalışmalar yapılmaktadır. Henüz gelişme aşamasında olan adsorplanmış doğal gaz sistemi, ANG, zeolitlerde ve aktiflenmiş karbonda metanın depolanmasıdır (Adsorbed Natural Gas) (Mentasty 1994, Manzi 1996).

ANG depolama sisteminde malzeme olarak seçilen zeolitler doğaya zarar vermeyecek özellikte olup, dünyada ve yurdumuzda oldukça büyük rezervlere sahiptir. Üstelik kullanılacak amaca göre farklı formlarda modifiye zeolit elde etmek mümkündür. Çeşitli gazların adsorpsiyonunda kullanılan, doğal ve sentetik zeolitler endüstri alanında yerini almaktadır.

Doğal zeolitler arasında, en fazla ticari uygulama alanı bulabilmiş ve gerek dünyada gerekse Türkiye’de ekonomik olarak değerlendirilebilen en geniş rezerve sahip olduğu belirlenmiş klinoptilolit yer almaktadır. Bu çalışmada Balıkesir-Bigadiç yöresine ait klinoptilolit farklı iyonik formları hazırlanarak Nova 2200 marka “Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon Analizörü” ile gözenek çapları ve özgül yüzey alanları tayin edilmiştir. Aynı zamanda bu modifiye zeolitlerin adsorpsiyon izoterm eğrileri çizilmiştir. Elde edilen bu parametrelere göre hangi iyonik formun metan gazını daha iyi tutacağı tespit edilmiştir. Uygun gözenek çapındaki iyonik formun metanı iyi adsorplamaması üzerine “Karbonmonoksitin Doğal Zeolitlerde Adsorpsiyonu” başlıklı yüksek lisans tezini yürüten Zafer Dikmen’e ait Manisa-Gördes yöresinden alınan doğal zeolitler üzerinde metan adsorpsiyonu çalışılmıştır.

## 2. DOĞAL GAZ

### 2.1. Giriş

Enerji konusunda, bir zaman sonra dünyanın mutlaka ciddi bir krizle karşılaşacağı öngörülere geçmişte olduğu gibi günümüzde de yapılmaktadır. Gelişen teknoloji, dünyanın enerji ihtiyacını artırmış ve enerji sorununu gündeme getirmiştir. Dünyanın bugünkü çağdaş seviyeye ulaşmasında şüphesiz katkısı olan petrol ve kömürün kullanımı doğal gaza göre daha eski olup, yanma sonucu yarattıkları kirlilikler uzun yıllardan beri bilinmektedir. Genel olarak yakıt içindeki safsızlıklardan oluşan yanma ürünlerine ve tam yanmanın gerçekleşmediği durumlarda meydana gelen katı partiküller ve ara oksidasyon ürünlerine ilaveten özellikle katı yakıtlardaki kalıntı ve doğal radyoaktivite kirliliği, kömür ve petrol kullanımına mutlaka bir kısıtlama getirmeyi gerektirmektedir.

Çevre kirliliğine sebep olan etmenlerin en önemlilerinden biri hava kirliliğidir. Hava kirliliğine neden olan üç ana kaynak ulaşım, ısınma ve endüstridir. Bunların içerisinde en büyük orana ulaşım sahiptir. Benzinli ve dizel motorlu taşıtlarda meydana gelen egzoz emisyonları hava kirliliğinin oluşmasında önemli yer tutar. Alternatif yakıt olarak, doğal gaz kullanımı hava kirliliğinin azalmasına ve aynı zamanda yakıt ekonomisine olanak sağlar.

Fiziksel özelliklerinin yanma için oldukça elverişli olması ve kimyasal bileşiminde insan ve çevre sağlığına zehirli etki yaratacak maddelerin bulunmaması ve kullanım rahatlığı doğal gaz kullanımının en önemli tercih sebeplerindedir.

### 2.2. Doğal Gazın Oluşumu ve Özellikleri

Fosil yakıtlar sınıfına giren doğal gaz, kömür ve petrol gibi yeryüzü kabukları arasına gömülmüş, milyonlarca yıl önce yaşamış bitki ve hayvan artıklarının bozunmaları sonucu oluşmuşlardır. Basınç ve sıcaklığın etkisiyle, fosilleşmiş bitki ve hayvan artıkları havasız ortamda, kimyasal değişimlere uğrayarak bugün kömür, petrol ve doğal gaz diye bilinen biçimlere dönüşmüştür.

Doğal gaz, içerisinde büyük oranda metan bulunduran petrol gazlarının karışımından oluşmaktadır. Binlerce yıl önce de doğal gaz insanlar tarafından bilinmekteydi. Sözelimi, ateşe tapanların sönmeyen “kutsal ateş”leri, kaya kovuklarından yeryüzüne kendiliğinden çıkmış ve yıldırım gibi olaylardan alev almış doğal gazdan başka birşey değildi.

İlk defa 1821 yılında Amerika’da Fredonia sahasında ticari amaçlı doğal gaz yatakları keşfedilmiştir. Doğal gazın endüstride geniş çapta enerji kaynağı olarak kullanılması 1975’lerde başlayan “petrol krizi”nden sonra olmuştur (Gündoğmuş 1993). Genelde doğal gaza, sıradağ yamaçlarında petrol yatakları ile birlikte veya serbest olarak rastlanılmaktadır. Bugün üretilen doğal gazın yaklaşık %40 kadarı petrol ile aynı yataklardan, %60 kadarı ise petrol bulunmayan yataklardan sağlanmaktadır (Ünal 1995).

Doğal gazın özellikleri rezerve göre değişmektedir. En büyük orandaki bileşeni metan ( $\text{CH}_4$ ) olup, daha küçük oranlarda etan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), butan ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), ve diğer hidrokarbonlar bulunmaktadır. Bunlardan başka azot ( $\text{N}_2$ ), karbondioksit ( $\text{CO}_2$ ), hidrojen sülfür ( $\text{H}_2\text{S}$ ), ve helyum ( $\text{He}$ ) gazları da bulunmaktadır. Ayrıca çok küçük yüzdelerde olmak üzere oksijen ( $\text{O}_2$ ) ve argon ( $\text{Ar}$ ) gazlarının bulunduğu doğal gaz kaynaklarına da rastlanabilir. Renksiz, kokusuz ve yüksek kalorili olan doğal gazın yoğunluğu  $0,6-0,8 \text{ kg/m}^3$  arasında olup havaya göre daha hafiftir (Havanın yoğunluğu  $1 \text{ kg/m}^3$ ’dür). Açık havada doğal gaz kaçağı önemli bir tehlike yaratmamasına rağmen kapalı ortamda gaz oranı %5-15 arasında olduğunda patlama özelliği vardır. Alt ısıl değeri  $7100-10700 \text{ kcal/m}^3$ ’dür (Gürü, Alıcılar 1995).

Ticari kullanıma arz edilen doğal gazda genellikle %80 ile %95 arasında metan, %5 ile %10 arasında etan ve propan bulunur. Geri kalan yüzde genellikle azot ve kokulandırma amacı ile atılan tiyoeterdir. Ticari doğal gazın sınıflandırılması değişik literatürlerde farklı şekillerde verilir. Metan oranı yüksek doğal gaza H (high) grubu, metan oranı düşük doğal gaz L (low) grubu olarak sınıflandırılır.

Doğal gaz rezervinde kükürt varsa, üretilen doğal gazda hidrojen sülfür görülür. Bu bileşenin dağıtım birimlerinde ve kullanıldığı yerlerde yaratabileceği korozyon problemlerini önlemek amacı ile doğal gaz kullanıma sunulmadan önce saflaştırılır. İçindeki kükürt oranı ihmal edilebilir seviyeye getirildiğinde, yanma sonucunda oluşan

duman gazında kükürtdioksit (SO<sub>2</sub>) bulunmaz (Ünal 1995). Doğal gaz içindeki %C miktarı diğer yakıtlara göre genel olarak daha düşük, %H miktarı ise yüksektir. Bu özellik doğal gazın parlak, akkor bir alevle yanma yerine mavi ve mat bir alevle yanmasına sebep olur. Bu durum ayrıca radyasyon sebebiyle olan ısı transferini azaltır. Hidrojen yüzdesinin yüksek olması, yanma sonucu oluşan su buharının baca gazındaki oranını diğer yakıtlara göre iki-üç kat artırmaktadır. Baca gazı sıcaklığı, yanma gazlarının çiğlenme noktasına kadar düşürülebileceğinden doğal gazlı sistemlerde daha düşük baca gazı sıcaklığına ulaşılması mümkündür. Ayrıca, yanma için gerekli hava miktarının daha az olması, baca gazı sıcaklığının düşmesini sağlamaktadır. Dolayısıyla baca gazı ile atılan ısının önemli bir kısmı kazanılarak verimde artış görülmektedir. Yanma sonucu oluşan su buharı ile yakıtın alt ısıl değeri, üst ısıl değerine göre yaklaşık %4 oranında daha düşük olup, bu fark diğer yakıtlara göre oldukça fazladır (Sancar 1997).

### 2.2.1. Doğal Gazı Oluşturan Metan Gazının Özellikleri

Renksiz, kokusuz, havadan hafif ve son derece patlayıcı olan metan gazının molekül ağırlığı 16,04g/mol, molekül çapı ise 5,6Å'dur. Standart koşullarda 0,7167g/l yoğunluk değerine sahip, kritik sıcaklık ve basıncı sırasıyla -82,5°C ile 45,8atm değerindedir. Kaynama noktası -161,48 °C, ergime noktası ise -182,6 °C'dir. 25 °C'deki özgül ısı 0,55cal/g °C iken, 100 °C'deki özgül ısı 0,60cal/g °C'dir. Molekülde karbon atomu valans kabuğunda dört çift bağ elektronu içerir. Bağ elektron çiftleri arasındaki itmenin minimum olduğu dağılım, her bir hidrojen atomunun düzgün bir tetrahedralin köşelerinde yer aldığı durumdur. Böyle bir düzenlenmede bütün bağlar birbirinden eşit uzaklıktadır ve H-C-H bağ açıları 109,5°'dir. Tetrahedral CH<sub>4</sub> molekülünde bağ dipolleri merkezde toplandığından molekül dipol momente sahip değildir (Sarıkahya, Güler 1989).

### 2.3. Doğal Gazın Çevreye Etkileri

Doğal gazın esas bileşenini hidrokarbonların oluşturması sebebiyle yanma sonucu CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O meydana gelir;





Belirli miktardaki yakıtın yanması için gerekli olan oksijen miktarı a ve b değerlerine, yani karbon/hidrojen oranına bağlıdır. Oksijen miktarı tam yanma için stokiyometrik oksijen gereksinimi olarak tanımlanır ve yanma veriminin analizinde önemli bir faktör olup, gerçek yanma koşullarının sağlanıp sağlanmadığının belirlenmesinde önemli bir referans noktasıdır.

Yanma esnasında teorik miktardan fazla hava kullanıldığında, yakıttaki karbonlar karbondioksit dönüşerek, eksik yanma sonucu ara oksidasyon ürünü oluşmaktadır;



Tam yanmanın gerçekleşmesiyle oldukça toksik olduğu bilinen karbonmonoksit emisyonu ortadan kaldırılabılır. Doğal gazda bulunan azot ise 1900°C-2000°C sıcaklıkta azotoksitlere dönüşmektedir;



Azotoksitler oldukça korozif bileşikler olup, daha kararlı olan azotdioksit en fazla miktarda bulunur. Azotoksit bileşiklerinin oluşumu, yanma bölgesindeki alev sıcaklığının düşürülmesiyle yok edilebilir.

Doğal gaz içerisinde serbest kükürt yoktur. Kokulandırma için ilave edilen tiyoeter, tiyol gibi katkı maddeleri sebebiyle m<sup>3</sup>'de 1-2 mg kükürt içermektedir. Yanma sonucu SO<sub>2</sub> oluşarak, soğuk bölgelerde ve atmosferde SO<sub>3</sub>'e yükseltgenebilmektedir.

Doğal gazda tam yanma kolaylıkla sağlandığından kurum, is gibi katı partiküller ve ara oksidasyon ürünleri oluşmaz. Ayrıca sistemlerin daha uzun süreyle temiz kalmasını sağlar, sık sık temizleme gerektirmez (Gürü, Alıcılar 1995).

XXI. yüzyılda birçok enerji kaynağına alternatif olarak varlığını sürdüreceği olan doğal gaz külsüz, zahmetsiz, temiz bir yakıttır. Doğal gaz kullanımıyla doğal dengenin korunmasına da katkı sağlamış olacaktır.

## 2.4. Doğal Gazın Depolama Yöntemleri

Temiz enerji kaynaklarından biri olarak dünyanın çeşitli ülkelerinde geniş bir kullanımı olan doğal gazın kullanımıyla birlikte depolanması da zorunlu hale gelmektedir. Depolama genellikle iki şekilde yapılır:

- a) Yeraltı depolama,
- b) Yerüstü depolama.

Yeraltı depolama, çok büyük miktarlarda doğal gazın, uygun bir gözenekli ortama, terk edilmiş bir maden galerisine veya bir kütle içine sonradan açılmış bir mağaraya depolanmasıdır. Doğal gazın depolanması ihtiyacı, günlük, saatlik ve mevsimlik talep farklılıklarına bağlı olmakla birlikte, ülkenin doğal gaz kaynaklarına da bağlıdır. Şöyle ki; kullanılan gaz tamamen ulusal kaynaktan karşılanıyorsa, depolamaya büyük ölçüde ihtiyaç duyulmayabilir. Ancak, üretimde de zaman zaman problemler çıkabilmektedir. Bu nedenle üreticilerin kesintileri önlemek üzere depolama yoluna gitmeleri gerekebilir. Öte yandan ülkenin gaz ihtiyacı daha çok ithalat yoluyla karşılanmakta ise talep farklılığını düzenlemek üzere depolama yoluna gidilmektedir. Uygulamalar, genel tüketim içinde ithal gaz miktarı arttıkça depolama daha zorunlu hale gelmektedir (Akkaya 1995)

Doğal gazın yerüstü depolanmasında çeşitli yöntemler vardır. Bunlardan en yaygın kullanımı olan doğal gazın  $-161^{\circ}\text{C}$ 'de sıvılaştırılması işlemidir. Doğal gazın sıvılaştırılması prosesinde tasarımcıyı düşündüren konulardan biri, elde edilen LNG'nin güvenle nerede ve nasıl saklanacağıdır. Çünkü bu iş, sıvılaştırma prosesi yatırımından bile fazla bir yatırım isteyebilir.

Doğal gazın diğer bir depolama yöntemi max.200 bar basınç altında sıkıştırılarak CNG sistemlerinin oluşturulmasıdır. CNG için elverişli bir enerji yoğunluğuna yüksek basınçlarda ulaşılmasına rağmen yaygın bir uygulama alanı vardır (Gündoğmuş 1993).

Gelişmekte olan yöntemlerden biri de doğal gazın mikrogözenekli yapıya sahip katılara adsorbe edilmesidir. Üzerinde 1976 yılından bu yana bir dizi çalışmalar yapılan ANG depolama sistemi için zeolitler ve aktif karbon uygun adsorplayıcılardır (Talu 1992).

Doğal gaz ulaşımda ekonomik, mekanik ve ekolojik avantajlar sağlayan alternatif bir yakıttır. Dünyada çok sayıda taşıt CNG ve LNG ile çalışır durumdadır. Bu sistemlerin

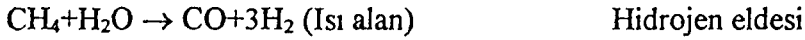
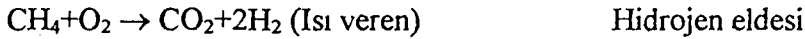
bir taşıtta tasarımında aranan birinci özellik "güvenlik"tir. Taşıtlarda kullanım sırasında çevreden olabilecek ısı transferi veya bir çarpma esnasında can ve mal kaybına neden olabilecek istenmeyen facialara neden olabilir. ANG depolama sistemi bu gibi durumları önleyici iyi bir metod olarak düşünülebilir (Mentasty, Woestyn, Zgrablich 1994).

## 2.5. Doğal Gazın Kullanım Alanları

Doğal gazın kullanım alanlarını konutlarda, sanayide ve taşıtlarda olmak üzere üç sınıfta toplamak mümkündür. Doğal gaz konutlarda ısınma, sıcak su ve yakıt olmak üzere üç temel gereksinimi karşılar.

Doğal gaz sanayide hammadde olarak yapay lastik sanayi, amonyak, alkol ve üre üretimi, gübre sanayi, mürekkep sanayi, metanol üretimi, hidrojen gazının elde edilmesi, asetilen elde edilmesinde kullanılır.

Yukarıda bahsedilen ürünlerden bazılarının kimyasal denklemi şöyledir;



Doğal gaz ağır sanayide, enerji kaynağı olarak da kullanılmaktadır (Gündoğmuş 1993).

Dünyanın çeşitli ülkelerinde pek çok dizel motoru CNG ve LPG kullanımı için otto motoruna dönüştürülmüştür. Günümüzde bu teknoloji otomotiv motorlarına da uygulanabilmektedir. Bir dizel motoru, CNG otto motoruna çevrilirken kullanılacak teknolojiye uygun bir takım değişiklikler yapılmalıdır (Tekin 1997).

Doğal gaz 4 silindirli, 4 stroklu bir benzin motorunda kullanıldığında doğal gaz deposunun taşıta kolay yerleştirilmesi için silindirik veya eliptik yapılmalıdır. Ayrıca, LNG'nin kaynama sıcaklığı, suyun donma sıcaklığının altında ve çok düşüktür. Bundan dolayı, doğal gaz normal sıcaklıklarda yüksek buharlaşma basıncına sahiptir. Bu yakıt

basınca dayanıklı, hafif ve sızdırmaz tank içine depolanmalıdır. Depodan çıkan sıvı yakıtı gaza çevirmek, basıncı düşürmek, uygun şartlarda motora vermek için özel teçhizata ihtiyaç vardır. Doğal gaz benzin motorlarında kullanıldığında konstruksiyonunda hiç bir değişiklik yapılmaz. Benzin-hava karışımı yerine doğal gaz-hava karışımı motorun emme subaplarından içeriye alınarak sıkıştırma, bujilere ateşleme, yanma ve genişleme şeklinde çevrim tamamlanır (Ünal 1995).

Yurdumuzda da şehir içi toplu taşımacılıkta kullanılan otobüslerde, yakıt maliyetine belli bir ekonomi sağlamak ve özellikle de is emisyonunu azaltmak amacıyla, bu taşıtların motorlarını doğal gazla çalışır şekle dönüştürmek, son yıllarda yaygın bir şekilde uygulanan yöntemlerden biri olmuştur (Ergeneman, Arslan, Soruşbay 1992). Ankara Büyük Şehir Belediyesi elindeki otobüs filosunun emisyonunu makul seviyeye çekebilmek için 1990 yılında çalışmalara başlamıştır. Bu çalışmalar sonunda dünyada son yıllarda uygulamaları görülen doğal gazla çalışan otobüslerin Ankara ve İstanbul'da da hizmete alınmasının hava kirliliği açısından bir rahatlık getirdiği görülmüştür. Dünyada yapılan çalışmalarda doğal gaz tek yakıtlı veya çift yakıtlı olarak kullanılmaktadır. Tek yakıt olarak CNG ve LNG kullanan araçların organik madde emisyonu daha azdır (Albayrak, Yahşi, Eralp 1992).

Sonuç olarak doğal gaz motorlarının hız, güç ve verimleri gerekli konstruksiyonların uygun şekillerde yapılmasıyla dizel motorlarının değerlerine ulaşmaktadır. Gerek egzoz gerekse gürültü emisyonları bakımından doğal gaz motorları, benzin ve dizel motorlarına göre çok daha iyi seviyededirler. Bu motorların yakıt tüketimleri de, doğal gazın benzin ve motorinden daha ucuz olmasından dolayı daha ekonomik olmaktadır.

Doğal gaz motorlarının iki önemli sorunu, depolama hacmi ve ağırlığının büyük oluşudur. Bunun sebep olduğu hız problemi ele alınıp çözümler getirilmelidir. Egzoz emisyonlarının iyi oluşu ve gürültüsüz çalışmaları doğal gaz motorları için ayrıca bir avantajdır (Tekin 1997).

### 3. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

#### 3.1.Giriş

Adsorpsiyon olayı ilk defa 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında Abbe Fontane tarafından keşfedilmiştir. 1785 yılında Leutiz aktif kömürün bazı çözeltilerin rengini giderdiğini gözlemiştir. Adsorpsiyon üzerine ilk sistematik araştırmalar 1814’de Saussure tarafından yapılmıştır. 1881 yılında Kayser “adsorpsiyon” terimini ileri sürmüştür.

Sabit basınçta bir gazın veya buharın aktiflenmiş bir katı ile teması sonucunda gazın veya buharın hacminin azaldığı, sabit hacimde tutulduğunda ise basıncın düştüğü gözlenir. Bu durumda gaz moleküllerinin bir kısmı katı tarafından tutulmaktadır. Bu olay; ya gaz veya buharın katı içinde çözünmesi ya da katı yüzeyine tutunması şeklinde gerçekleşebilir. İşte bir gaz veya buharın katı ile temas ettirildiği takdirde gaz moleküllerinin katı içine girmesi olayına “absorpsiyon (soğurma)”, katı yüzey üzerine tutunması olayına “adsorpsiyon (yüze tutunma)” denir. Absorpsiyon ve adsorpsiyon olayları aynı anda gerçekleşiyorsa bu kez “sorpsiyon” olayından sözedilir. Gaz veya buharı tutan katıya “adsorplayıcı (adsorbent)”, katının yüzeyine tutunan gaz veya buhara da “adsorplanan” adı verilir. Adsorplayıcının yüzeyine tutunan gaz veya buhar moleküllerinin yüzeyden ayrılması olayına da “desorpsiyon” olayı denir (Yörükoğlları 1997).

En iyi adsorplayıcılar yapısı deniz süngerini andıran geniş gözenekli yüzeye sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan adsorplayıcılara örnek olarak aktif kömürü, kil minerallerini, zeolitleri ve çeşitli metal filizlerini verebiliriz. Moleküler elekler (sentetik zeolitler), silika jeller, metal oksitleri ve bazı özel seramikler ise adsorplama gücü yüksek olan yapay adsorplayıcılardır (Sarıkaya 1993).

Adsorpsiyon olayının sebebi adsorplayıcı katının sınır yüzeyindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasıdır. Aynı adsorplayıcı bazı gazları adsorpladığı halde bazılarını hiç adsorplamamaktadır. Bu durum adsorpsiyon olayının seçimli olduğunu gösterir. Belirli miktardaki gazın katı tarafından adsorpsiyonunda, gaz veya katı yüzeyi yanında ortamın sıcaklığı ve gaz basıncı etkilidir. Adsorpsiyon olayı oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşir. Adsorplayıcının doygunluğa yaklaşması oranında adsorpsiyon hızı da azalır (Berken ve Baykut 1980).

Adsorpsiyon esnasında katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan moleküller arasındaki etkileşmelerden dolayı bir adsorpsiyon ısıtı meydana gelmektedir. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden oluştuğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi  $\Delta G$ , daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan moleküller katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi  $\Delta S$  de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (3-1)$$

eşitliğindeki adsorpsiyon entalpisinin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısıtı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani egzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısıtı

$$\left( \frac{\partial nP}{\partial T} \right)_v = \frac{-\Delta H}{RT^2} \quad (3-2)$$

şeklinde verilen Clasius-Clapeyron denkleminde hesaplanabilir (Cebe 1987, Sarıkaya 1983).

Katıların içinde ve görünen yüzeyinde boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak “gözenek” adı verilir. Genişliği 2 nm’den küçük olanlara “mikrogözenek”, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara “mezogözenek”, 50 nm’den büyük olanlara ise “makrogözenek” denir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmi “özümlü gözenek hacmi”, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise “özümlü yüzey alanı” adı verilir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özümlü yüzey alanı da artacaktır. Bir başka deyişle, özümlü yüzey alanının büyüklüğü özümlü gözenek hacminin ve gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının “gözenek boyut dağılımı” denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özümlü yüzey alanı, özümlü gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir.

### 3.2. Adsorpsiyon Tipleri

Gözenekli yapıya sahip olan bazı katıların iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katının iç yüzeylerindeki adsorpsiyon, dış yüzeylerdeki gibi kolay gerçekleşmez. Gaz molekülleri katının iç yüzeylerine nüfuz ederken, aynı zamanda katının atom, molekül veya iyonları ile etkileşir. Bu etkileşmeler neticesinde “kapiler kondenzasyon” adı verilen iç yüzeylerde yoğunlaşmaya gireceklerdir. Atom, molekül veya iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında meydana gelen zayıf etkileşme van der Waals çekim kuvvetleri ile oluşursa bu tür bir adsorpsiyona “fiziksel adsorpsiyon” veya “van der Waals adsorpsiyonu” denir. Eğer gaz ile katı arasında kuvvetli bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ varsa bu tür bir adsorpsiyona “kimyasal adsorpsiyon” veya “aktiflenmiş adsorpsiyon” adı verilir.

Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyon şu şekilde kıyaslanabilir:

I- Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayına, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılır.

II- Adsorpsiyon ısı, fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısıları ile aynı büyüklük oranındadır.

III- Fiziksel adsorpsiyon, çok düşük sıcaklıklarda herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türünden bağımsızdır. Ancak kimyasal adsorpsiyon adsorplayıcı ve adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilişki olduğu zaman gerçekleşir. Bu olay ikili sistemin türüne bağlıdır.

IV- Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktiflenme enerjisi belirler.

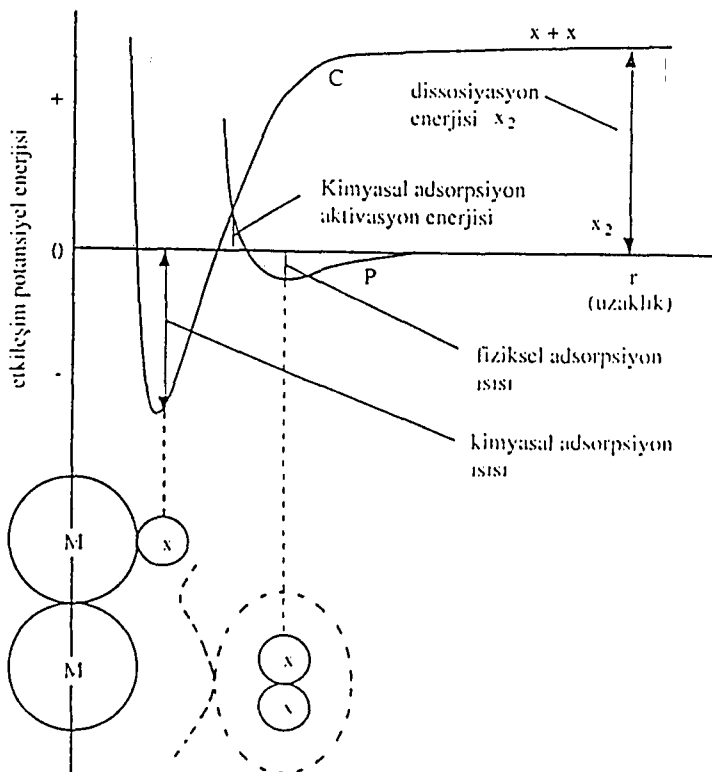
V- Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.

VI- Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek moleküllü şeklinde olabilir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek moleküllü veya çok moleküllü tabaka şeklinde gerçekleşebilir.

VII- Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış bir gaz sıcaklığının yükseltilep basıncın düşürülmesi ile kolayca desorplanabilir. Ancak kemisorplanmış bir

gazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal tepkimenin ürünü olabilir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon, adsorplayıcı ile adsorplananın tekrar kazanılması için bazı sistemlerde tercih edilmektedir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki fark potansiyel enerji eğrileriyle gösterilebilir.

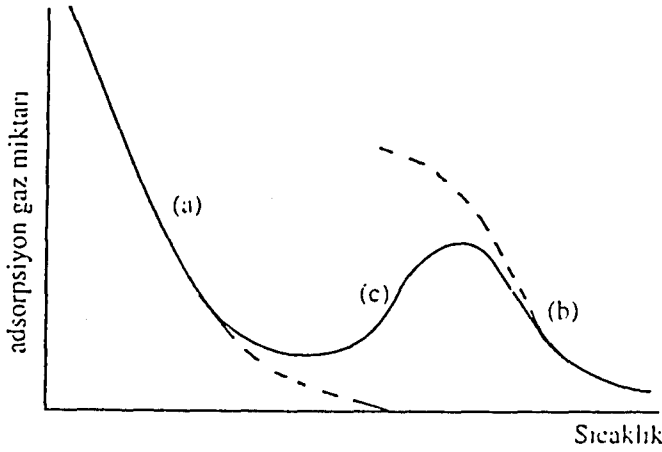


Şekil 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji eğrileri (Cebe 1987)

Şekilde M metali adsorplayıcı,  $X_2$  diatomik gazı ise adsorplanan olarak alınmıştır. P eğrisi  $X_2$  ve M arasındaki fiziksel adsorpsiyonu, C eğrisi  $X_2$  ve M arasındaki kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyonda ayrılan  $X_2$  gazı nedeniyle uzak mesafelerde ayrışma enerjisi oluşur. Sadece kimyasal adsorpsiyon meydana geldiğinde gerekli olan aktivasyon enerjisi adsorplanan gaz moleküllerinin ayrışma enerjisi ile karşılanmaktadır. Ancak her iki adsorpsiyon olayının oluşması halinde, önce fiziksel adsorpsiyon daha sonra kimyasal adsorpsiyon meydana gelir. Şekil 3.1.'deki P ve C eğrilerinin kesişme noktası kimyasal adsorpsiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisini



belirler. Aktivasyon enerjisi yüksek ise düşük sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon iyice azalır. Bu nedenden dolayı pratikte sadece fiziksel adsorpsiyon oluşacaktır. Katı yüzeyinde belirli basınçta gaz adsorpsiyonu ile sıcaklık arasındaki ilişki Şekil 3.2.'de gösterilmiştir. Şekilde fiziksel adsorpsiyonu a eğrisi, b eğrisi ise kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyon hızının düşük olduğu durumlarda dengeye ulaşılmayan bölge c eğrisi ile gösterilmiştir (Yörükoğulları 1995).



Şekil 3.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren izobar adsorpsiyon eğrisi

### 3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıklarda adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya “Adsorpsiyon İzotermi” adı verilir. Bir adsorpsiyon süreci en iyi izotermilerden anlaşılabilir.

#### 3.3.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich 1907 yılında bu tip adsorpsiyonu açıklamak üzere;

$$x/m = kP^n \quad (3-3)$$

ampirik bağıntısını ortaya atmıştır. Burada x; m kütesinin adsorpladığı gaz miktarı, P; adsorplanan gazın kısmi basıncı, k ve n; belirli bir sıcaklıkta adsorplanan ve adsorplayıcı

için deneyle belirlenen sabitlerdir. Bu sabitlerin kuramsal bir anlamı olmamasına karşın, bağıntı deneysel sonuçlarla uyum sağlamaktadır. Eş.(3-3)'ün logaritması alınrsa,

$$\log(x/m)=\log k+n\log P \quad (3-4)$$

bulunur. Eğer apside  $\log P$ , ordinata da  $\log(x/m)$  değerleri konulacak olursa bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi  $n$ 'yi, ordinatı kestiği nokta da  $\log k$ 'yı verir. Dolayısıyla bu değerlerden  $n$  ve  $k$  sabitleri belirlenebilir (Ünaldı 1995).

### 3.3.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

1915 yılında Langmuir tarafından verilen ve kuramsal bir bağıntı olan izoterm denklemini ise her basınç aralığında kullanılabilir. Denklem Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik, Fowler tarafından istatistiksel olarak türetilmiştir.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon olayları bu teorinin temelini oluşturur. Bu iki olayın hızlarının eşit olması durumunda sistemde denge kurulacaktır. Yüzeyin adsorplanan moleküllerle kaplanan kesri  $\theta$  ise, yüzeyin adsorpsiyona açık kısmı  $(1-\theta)$  şeklinde olacaktır. Kinetik kurama göre birim yüzeye çarpan moleküllerin hızı, basıncı ile doğru orantılıdır. Moleküllerin adsorpsiyon hızı ise;

$$k_1(1-\theta) \quad (3-5)$$

ve desorpsiyon hızı;

$$k_2\theta \quad (3-6)$$

şeklinde dir. Burada  $P$ ; gazın basıncı  $k_1$  ve  $k_2$ ; sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon sabitleri olmak üzere denge durumunda,

$$k_1(1-\theta)P=k_2\theta \quad (3-7)$$

olacaktır. Denklemden  $\theta$  çekilerek  $k_1/k_2=b$  olmak üzere,

$$\theta = bP / (1 + bP) \quad (3-8)$$

olur.

Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi,

$$V = V_m \cdot \theta = \frac{V_m b P}{1 + b P} \quad (3-9)$$

olarak elde edilir. Düşük basınçlarda paydadaki bP terimi atılarak

$$V = (V_m \cdot b) P = k_1 P \quad (3-10)$$

Henry Yasası'na indirgenir. Buradan da,

$$\frac{P}{V} = \left( \frac{1}{b V_m} \right) + \frac{P}{V_m} \quad (3-11)$$

elde edilir. P/V'nin P'ye göre grafiği bir doğru verir. Doğrunun eğimi 1/V<sub>m</sub>'yi, ordinatı kestiği nokta ise 1/(bV<sub>m</sub>)'yi verir. Eş.(3.8) ile Eş.(3.10)'den

$$V_m = a/b \quad (3-12)$$

olacaktır, buradan ise Langmuir sabitleri olan a ve b katsayıları bulunabilir.

Langmuir izoterminden elde edilen V<sub>m</sub>; molar hacim, N; Avogadro sayısı, S<sub>0</sub>; bir gaz molekülü tarafından kaplanan yüzey olmak üzere yüzey alanı,

$$\sigma = \frac{N_A S_0 V_m}{22400} \quad (3-13)$$

ifadesi ile bulunabilir. (Sankaya 1993, Yörükoğulları 1995, Ünaldı 1995).

### 3.3.3. BET Adsorpsiyon İzotermi

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen BET adsorpsiyon izotermi, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından  $P/P_0$  bağıl denge basıncında adsorplanan gaz için,

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)P}{V_m \cdot C \cdot P_0} \quad (3-14)$$

şeklinde verilmiş olup  $C$  sabiti,

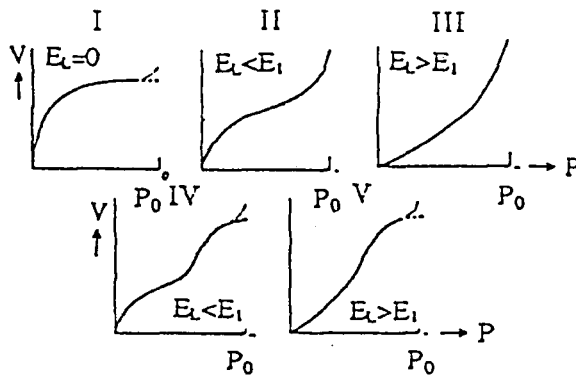
$$C \approx \exp(E_1 - E_L)/RT$$

olarak verilir. Burada  $E_1$ ; birinci tabakanın adsorpsiyon enerjisi,  $E_L$ ; adsorplanan maddenin yoğunlaşma enerjisi ve  $T$ ; mutlak sıcaklıktır.

$(P/P_0)$  değerlerine karşı  $\frac{P}{V(P_0 - P)}$  değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir.

$\left[ \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \right]$  doğrunun eğimi,  $\frac{1}{V_m \cdot C}$  doğrunun kaymasıdır.

BET izotermi, tek tabaka için verilen Langmuir Denkleminin çok tabakalı adsorpsiyona uyarlanmasıdır. Brunauer, bilinen örneklere göre 5 tür izoterm ileri sürmüştür (Şekil 3.3) (Yörükoğulları 1993).



Şekil 3.3. Brunauer, Emmett ve Teller'in sınıflandırılmasına göre beş adsorpsiyon izotermi tipi (Yörükoğulları 1997)

### TİP I

Langmuir izotermdir. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katıdaki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi yaklaşık bu biçimdedir. Tek tabaka adsorpsiyonunu gösterir. Kimyasal adsorpsiyon da bu tür izoterme uymaktadır. Diğer izotermeler çok tabaka adsorpsiyonunu gösterir.

### TİP II

Çok tabakalı BET adsorpsiyonunu gösterir. S biçiminde (sigmoid) izotermdir. İlk tabakadaki adsorpsiyon ısı  $E_1$ 'dir. Öteki tabakalardaki adsorpsiyon ısıları  $E_L$ , yoğunlaşma ısısına eşittirler ( $E_1=E_2=.....E_L$ ). B noktasına kadar adsorpsiyon tek tabakalıdır. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. İlk tabaka dolmadan ikinci tabaka biraz dolmaktadır. Ancak tek tabaka kapasitesi bu izotermden hesaplanabilir.

### TİP III

Adsorpsiyon ısısına eşit veya daha düşük olduğu hallerde görülen ve az rastlanan bir adsorpsiyon izotermdir. Diferansiyel adsorpsiyon ısısının negatif veya pozitif olmasına bağlı olarak çok tabakalı adsorpsiyon Tip II ve Tip III izotermini verir.

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon sadece adsorplananın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. BET kuramı düşük bağıl basınçlarda ( $P/P_0=0,05-0,35$  mmHg) güvenilirdir. Adsorplayıcıların çoğu düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. BET kuramı kritik sıcaklığın altındaki sistemlere yani buharlara uygulanır, gazlara uygulanmaz.

TİP IV ve TİP V izotermi kapiler kondenzasyonun oluşmasıyla meydana gelmektedir (Yörükoğulları 1995).

## 4. ZEOLİTLER

### 4.1. Giriş

Son yıllarda zeolitlerin adsorpsiyon uygulamaları konusunda önemli ve etkin çalışmalar yapılmıştır. “Zeolit” doğal ya da yapay olmak üzere atomik düzeyde gözenekli yapıya sahip sulu alumino silikat bileşiklerine verilen isimdir. İlk olarak İsveç’li minerolog Fredrick Cronstedt tarafından 1756 yılında bulunmuştur. Bu kristaller ısıtıldıklarında yapılarında bulunan suyun köpürmesinden dolayı Yunanca kaynayan taş anlamına gelen “zeolit” adını almıştır.

Minerologlar, zeolit kristallerini iki yüzyıl boyunca yer bilimleri açısından önemi olmayan, volkanik kayaçların kovuklarında yer alan aksesuar mineral olarak görmüşlerdir. Zeolitler üzerinde ilk deneysel çalışmalar 1857 yılında A. Domour tarafından yapılan zeolitlerin su atma tersinirliği ile 1858 yılında E. Erchorn’un gerçekleştirdiği iyon değişim özelliklerinin incelenmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu araştırmalar sonucunda, iyon değişim özelliği gösteren tüm aluminosilikatlar zeolit olarak tanımlanmıştır. Yanlış tanımlama X-ışınları kırınımı, IR absorpsiyonu, NMR, ESR gibi analiz yöntemlerinin gelişmesiyle birlikte kristal yapılarının tayin edilmesine kadar sürmüştür.

G.Friedel, 1896 yılında zeolitler üzerinde bazı gazların ve alkolün adsorplandığını göstermiştir. 1925 yılında Wiegel ve Steinhoff, suyu uçurulmuş zeolitlerin küçük organik molekülleri adsorpladıklarını, büyük molekülleri ise bünyelerine kabul etmediklerini bulurlar. Zeolitlerin gaz moleküllerine karşı bir elek gibi davranmasından dolayı 1932 yılında McBain tarafından “moleküler elek” olarak adlandırılmıştır. Şabazit ise moleküler elek olarak kullanılan ilk doğal zeolit türüdür (Yörükoğulları 1997).

Endüstriyel alanda etkin bir şekilde kullanımı olan zeolitlerin volkanik kayaçların kovuklarında sınırlı miktarda bulunması, bilim adamlarını yapay zeolit üretme metodlarını bulmaya yöneltmiştir. İlk sentezleme çalışmaları İngiltere’de Barrer ve A.B.D’de Union Carbide firması tarafından başlatılmış, aynı anda doğada da doğal zeolit arama çalışmaları hızlandırılmıştır. 18. yüzyılın ikinci yarısından bu yana sürdürülen araştırmalar sonucu doğada yaklaşık 39 tür zeolit kristali bulunmuştur ve son 35 yıl içinde

laboratuvarlarda 150'nin üzerinde zeolit sentezlenmiştir. Bugün A.B.D., İtalya, Japonya ve Yeni Zelanda başta olmak üzere Türkiye ve Kanada'da zengin ve saf doğal zeolit rezervlerinin bulunduğu bilinmektedir. Doğal zeolitlerin en yaygın olanları eriyonit, mordenit, şabazit ve klinoptilolit türleridir. Ülkemizde ise genel olarak gözlenen doğal zeolit türü klinoptilolit ve analsim olup, diğer doğal zeolit türlerine çok az rastlanmıştır. Türkiye'nin en önemli zeolit yatakları detaylı etüdü yapılmış olan Bigadiç-Balıkesir yöresinde bulunmakta olup, 500 milyon tonluk bir rezerve sahiptir. Manisa-Gördes sahası ise yaklaşık 20 milyon ton olduğu tahmin edilen rezervi ile ikinci büyük zeolit yatakları olarak bilinmektedir. Türkiye genelindeki zeolit rezervinin ise yaklaşık 50 milyar ton olduğu ileri sürülmektedir (Yörükoğulları 1997, İzci 1995).

Araştırmacılar 1950 yılına kadar zeolitlerin susuzlaştırma, adsorpsiyon ve iyon değişimi özelliklerini ortaya çıkarmak amacı ile farklı nitelikte deneyler yapmışlardır. Özellikle şabazit ve mordenit türü zeolitlerin ilginç adsorplama özelliklerinin olduğunu ve bazı gazları çok iyi adsorpladıklarını görmüşlerdir (Yörükoğulları 1993).

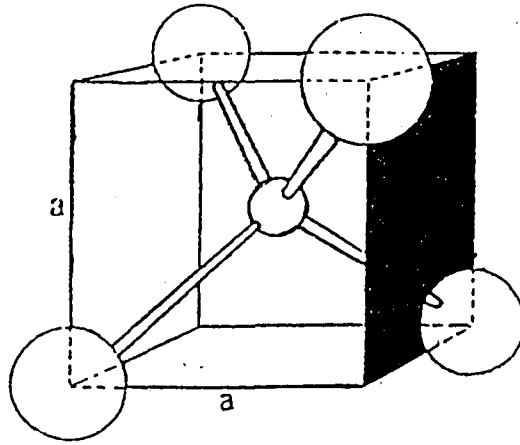
#### 4.2. Zeolitlerin Temel Yapıları ve Özellikleri

Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip, sulu alüminyum silikatlarıdır. Genel olarak kristalografik birim hücre için yapısal formülü;



şeklinindedir. Burada  $M_1^+$ ;  $Na^+$  yada  $K^+$  gibi tek değerlikli bir katyon,  $M_2^{++}$  ise  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Ba^{++}$  gibi iki değerlikli bir katyondur.  $SiO_2/AlO_2$  mol oranı ( $y/x$ ) zeolit türüne bağlı olarak 1 ile 5 arasında değişir (Yörükoğulları 1993).

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi  $SiO_4$  ya da  $AlO_4$  dörtyüzlüsüdür. Bu dörtyüzlünün merkezinde, oksijen iyonundan çok daha küçük olan silisyum ya da alüminyum iyonu ve dört köşesinde de tetrahedra oksijen iyonları bulunur (Şekil 4.1). Silisyum iyonu (+4), alüminyum iyonu (+3) ve oksijen iyonu (-2) değerlikli olduğundan, bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak (-4) değerliğini karşılar. Böylece her oksijen iyonunun (-1) değerliği kalır ve başka bir silisyum iyonu ile birleşebilir. Silisyum iyonun yerini alüminyum iyonunun alması sonucu

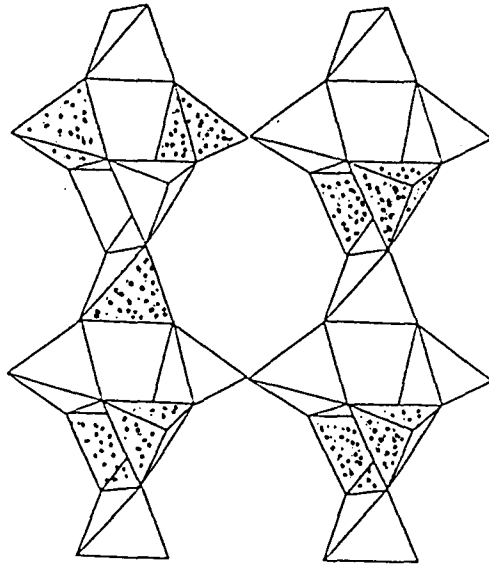


Şekil 4.1.  $\text{Si}^{4+}$  veya  $\text{Al}^{3+}$  iyonunun  $\text{O}^{2-}$  iyonları tarafından çevrelenerek oluşturduğu dörtyüzlü  $\text{O-O}=\text{a}\sqrt{2}$ ,  $\text{Si-O}=\text{a}\sqrt{3}/2$  (Dyer 1988)

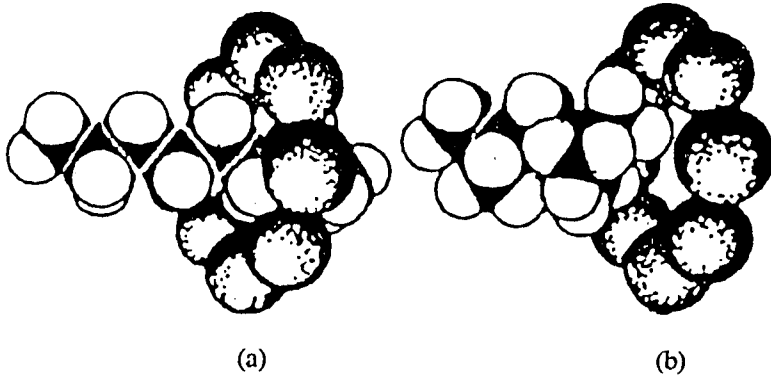
dörtyüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi için ek bir (+1) yüküne ihtiyaç vardır. Bu (+1) yükü  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  gibi değişebilir katyonlarca sağlanır. Dörtyüzlülerin bu şekilde birleşmesiyle bir zincir oluşur. Bu zincirler birbirine aradaki  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  ve  $\text{K}^+$  iyonlarıyla bağlanarak, ortası kanal gibi açık olan, bal peteği görümlü üç boyutlu bir kristal yapı oluşturur (Şekil 4.2).

Zeolitlerin en önemli karakteristik özellikleri, yapısındaki kanallarda su molekülleri içermeleridir. Bu su moleküllerinin, hem katyonlara hem de silikat yapısına sıkı bağlı olduğu zeolitlerde, kristal yapısında herhangi bir değişme olmaksızın, su kaybı yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken, büyük boşluklu bazı zeolitlerde yüzeye tutunan su, düşük sıcaklıklarda zeoliti terkeder. Susuzlaştırma (dehidrasyon) adı verilen bu işlem sonucunda zeolit kristal yapısı bir, iki ve üç boyutlu kanallara ve çok geniş bir yüzey alanına sahip olur. Zeolit  $100\text{-}350^\circ\text{C}$  aralığında birkaç saat ısıtıldığında kanallardan geçebilecek büyüklükteki su ( $\text{H}_2\text{O}$ ), amonyak ( $\text{NH}_3$ ), civa buharı ( $\text{Hg}$ ) vb. moleküller, susuzlaşmış kanal ve gözenek yüzeylerinde tutunur. Kanalları geçemeyecek büyüklükte çapa sahip moleküller ise zeolite giremezler. Zeolitler, bu özelliklerden dolayı “moleküler elekler” olarak adlandırılırlar. Şekil 4.3’de  $4,5\text{\AA}$  çaplı gözeneklere sahip CaA tipi sentetik zeolit kanallarından birine pentan gibi  $4,3\text{\AA}$  çaplı hidrokarbon girebilmekte,  $5\text{\AA}$  çaplı izo pentan ise girememektedir (Mumpton 1986, Yörükoğulları 1997, Orhun 1997).





Şekil 4.2. Zeolit yapıyı oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları (Dyer 1988)



Şekil 4.3. a) Kanallara, doğrusal zincir hidrokarbonların girişi.

b) Büyük bir zincir hidrokarbonun tutulması (Orhun 1997)

Zeolitlerin, aluminosilikat anyon çatısında tutulan katyonların, temasta olduğu çözeltideki iyonlarla yerdeğişimine olanak sağlaması özelliği, farklı nedenlerle yoğun şekilde incelenmektedir. İyon değişimi yoluyla, katyonların girişinden, ana zeolitin gözenek çapının değiştirilmesinde yararlanıldığı zeolit modifikasyonu konusu oldukça ilgi çekmektedir. Örneğin Zeolit A'nın gözenek çapı yaklaşık  $5\text{\AA}$ 'dur. Zeolit A'nın sodyum katyonuyla iyon değişimi yapması durumunda sodyum katyonları pencere yakınlarında yer alarak pencere boyutunu  $4\text{\AA}$ 'na indirirler. Bu tür zeolitlere "modifiye zeolitler" denir.

İyon değişim yoluyla gözenek veya pencere boyutlarının değişimi olanağının yanı sıra, gözeneklere yerleşen katyonların türü, sayısı ve yerleri gözenek içindeki yük dağılımını etkiler. Bu durum adsorplama özelliklerini de değiştirecektir. İyon değişimi işlemleriyle ilgili çalışmalar, zeolitlerin endüstrideki kullanım alanlarını artırmaktadır.

Doğal zeolitlerin oluşumu hakkında çeşitli görüşler vardır. 1950 yılına kadar zeolitlerin volkanik kayaların içerisinde oluştuğu görüşü vardı. Daha sonra zeolitlerin düşük dereceli başkalaşım ve genç yaşlı tortul kayaların oluşmasından sonra aluminasilikatların gözenek suyu ile tepkimesi sonucu oluşurlar. Volkanik camların çoğu, doğal zeolitlerin oluşumu için gerekli aluminosilikat ortamlarıdır. Bunun dışında kil mineralleri feldspatlar, Al-Si jelleri de uygun koşullarda zeolitlere dönüşebilirler (Ünalı 1995, Orhun 1997).

### 4.3. Doğal Zeolitler

#### 4.3.1. Doğal Zeolitlerin Özellikleri

Zeolitler, düşük kısmi basınçlarda bile yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Bu durum toplam hacimlerinin %50'sini boşlukların ve toplam yüzey alanlarının yaklaşık %90'ını geniş iç yüzey alanları (1000 m<sup>2</sup>/g) oluşturmasıyla açıklanabilir. Ayrıca uniform gözenek boyutları ve seçimlilik özelliği nedeniyle diğer ticari adsorplayıcılar (aktif alüminyum, silika jel, aktif karbon...) arasında en önemli yeri tutmaktadır. Silika jel ve aktif karbon gibi adsorplayıcıların gözenek boyutları 10Å ile 100Å gibi çok geniş aralıkta değişirken zeolitlerin kristal yapısına bağlı olarak 3Å ile 10Å arasında tek bir kanal çapına sahiptir (Ülkü, Turgut 1991).

Zeolitlerin başka bir önemli özellikleri de diğer adsorplayıcılara kıyasla adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklıkla fazla değişmemesi nedeniyle yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmalarıdır. Zeolitlerdeki SiO<sub>2</sub>/AlO<sub>2</sub> mol oranının yüksek olması onların ısıya karşı dayanıklı olduklarını göstermektedir. Zeolitler yapılarında bulunan suyu 150°C-200°C'de, kristal suyunu ise yaklaşık 700°C'de atabilmektedir. Aynı zamanda asit ile muamele edildiklerinde iç gözeneklerinin büyümesi yanısıra gözenekler daha homojen bir şekil alabilirler (Orhun ve Yörükoğulları 1994).

### 4.3.2. Önemli Doğal Zeolit Türleri

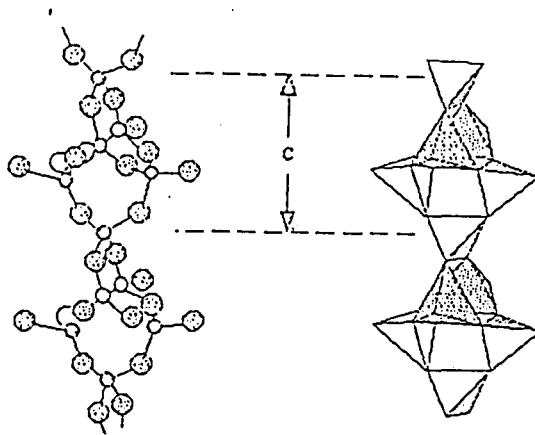
Zeolitler genel olarak yapısal özelliklerine göre yedi gruba ayrılır. (Çizelge 4.1)

#### a) Analsim; $\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}].16\text{H}_2\text{O}$

Cam parlaklığında, renksiz, genellikle kristal biçiminde bir mineraldir. Kristal sistemi kübiktir. Küflü kum taşlarının metamorfizmasının ilk evresinde oluşur. Analsimin %14,1'ini  $\text{Na}_2\text{O}$ , %23,2'sini  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %54,5'ini  $\text{SiO}_2$  ve %8,2'sini  $\text{H}_2\text{O}$  oluşturur. Sertliği 5-5,5, yoğunluğu  $2,25 \text{ g/cm}^3$  ve kırılma indisi 1,48-1,49'dur. Kristal özgül ağırlığı  $1,85 \text{ g/cm}^3$  olan analsimin kanal genişliği  $2,6\text{\AA}$  ve  $\text{Si/Al}=1,63$ 'dür. Kalsiyumca zengin analsim türü dehidratlandığında oda sıcaklığında argon, azot, metan ve etan gibi molekülleri kolay adsorplar (Glauco Gottardi-Galli 1985, Dyer 1988).

#### b) Natrolit; $\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}].16\text{H}_2\text{O}$

$(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$  dörtyüzlülerinden oluşan dörtlü halka serbest uçlar paylaşarak başka bir  $(\text{SiO}_4)$  veya  $(\text{AlO}_4)$  dörtyüzlüsü ile diğer bir halkaya bağlanır. Böylece C eksenine paralel sürekli bir zincir oluşur (Şekil 4.4). Kristal sistemi ortorombik, yoğunluğu  $2,23 \text{ g/cm}^3$  ve  $\text{Si/Al}$  oranı 1,44-1,58 arasındır. Sodyumca zengin bir yapıya sahip olmasına rağmen bazen yapısında  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{K}^+$  iyonları bulunabilir.



Şekil 4.4. Natrolit yapısında görülen  $(\text{Si}, \text{Al})$  dörtyüzlülerin oluşturduğu zincir yapı

Kristal özgül ağırlığı  $1,76 \text{ g/cm}^3$  olup 8 halkalı kanalların genişliği  $2,6 \times 3,9 \text{ \AA}$ 'dur. Adsorplayabileceği en büyük molekül amonyak ( $\text{NH}_3$ ) molekülüdür. Toplam boşluk hacmi %22, kinetik çapı  $\sigma = 2,6 \text{ \AA}$ 'dur (Dyer 1988, Tsitsishvili 1992).

**c) Şabazit;  $\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$**

Kristal sistemi rombohedraldir. Sertliği 4-5, yoğunluğu  $2,05-2,10 \text{ g/cm}^3$ , 8 halkalı kanal genişliği  $3,7 \times 4,2 \text{ \AA}$  ve 6 halkalı kanal genişliği  $2,6 \text{ \AA}$ 'dur. Kristal boşluğu %47, Si/Al oranı 1,6-3 arasındadır. Isıya oldukça dayanıklı bir zeolit mineralidir. %47  $\text{SiO}_2$ , %20  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %5  $\text{CaO}$ , % $\text{N}_2\text{O}$  ve %21  $\text{H}_2\text{O}$ 'dan oluşur. Stabil bir yapıya sahip olan şabazit diğer doğal zeolitlere göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Genelde  $\text{Ca}^{++}$  iyonları içeren yapı, bazen  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  içerebilir (Glaucio Gottardi-Galli 1985, Dyer 1988).

**d) Filipsit;  $(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2)_5[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$**

Kristal sistemi ortorombik, yoğunluğu  $2,15 \text{ g/cm}^3$  olan filipsit türünün Si/Al oranı 1,7-2,4 arasındadır. Toplam boşluk hacmi %30 olup kristal özgül ağırlığı  $1,58 \text{ g/cm}^3$ 'dür. Kristal yapısı  $200^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde bozulabilir. Adsorplayabileceği en büyük molekül su ( $\text{H}_2\text{O}$ ) molekülüdür. Kinetik çapı  $\sigma = 2,6 \text{ \AA}$ , toplam boşluk hacmi %30'dur (Dyer 1988, Tsitsishvili 1992).

**e) Höylandit;  $\text{Ca}[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$**

Höylandit zeolit olarak ilk defa tanımlanan bir mineraldir. Doğada çok geniş bir alana dağılmış zeolit grubudur. Bir çok ülkede geniş rezervlerinin bulunması ve önemli özelliklere sahip olması, araştırmalarda tercih sebebi olmaktadır. Höylanditin kristal yapısı monoklinik, 8 halkalı kanal genişliği  $4,0 \times 5,5 \text{ \AA}$ 'dur. 10 halkalı yapıda bu değer  $4,4 \times 7,2 \text{ \AA}$ 'a çıkar. Sertliği 3.5-4, yoğunluğu  $2,18-2,2 \text{ g/cm}^3$ 'dür. Camsı bir görünümü vardır. Renksiz veya sarı, kırmızı renklerde olabilir. %9,2  $\text{CaO}$ , %16,8  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %59,2  $\text{SiO}_2$ , %14,8  $\text{H}_2\text{O}$ 'nun bileşiminden oluşur.  $\text{H}_2\text{O}$  molekülleri bakımından zengin olan mineralde su miktarı 30 mole kadar çıkabilir. Kristal özgül ağırlığı  $1,69 \text{ g/cm}^3$ , kinetik

çapı  $\sigma = 2,6\text{\AA}$ 'dır. Eğer  $130^{\circ}\text{C}$ 'de dehidratlanırsa, adsorplayabileceği en büyük molekül  $\text{NH}_3$ 'tür (Dyer 1988, Tsitsishvili 1992).

**f) Mordenit;  $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}].24\text{H}_2\text{O}$**

Kristal yapısı ortorombiktir. Kristal yoğunluğu  $2.13 \text{ g/cm}^3$  olan mineralin, %28'lik bir kristal boşluğu vardır. 8 halkalı yapının kanal genişliği  $6,7-7,8\text{\AA}$ 'dur. Si/Al oranı  $4,17-5,0$ 'dır. Oldukça kararlı bir yapısı vardır. Adsorplayabileceği en büyük molekül  $\text{C}_2\text{H}_4$ 'tür. Havanın oksijence zenginleştirilmesinde endüstriyel alanda önemli bir yeri vardır.

**g) Fojasit;  $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$**

Kübik yapıya sahip, yoğunluğu  $1,91 \text{ g/cm}^3$ 'tür. 12 halkalı kanal genişliği  $7,4\text{\AA}$ , kristal özgül ağırlığı  $1,27 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Oldukça kararlı yapısı olan mineralin adsorplayacağı en büyük molekülün  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{N}$  olduğu bilinmektedir.

**Çizelge 4.1. Zeolitlerin Sınıflandırılması (Tsitsishvili 1992).**

<b>Zeolit Grubu</b>	<b>Zeolitler</b>
Analsim	Analsim, Lömandit,
Natrolit	Natrolit, Tetranatrolit, Mesolit, Tomsonit, Edingtonit
Şabazit	Şabazit, Omelitit, Eriyonit, Ofredit, Gmelinit
Filipsit	Filipsit, Harmotom, Garronit, Gismandit
Höylandit	Höylandit, Klinoptilolit, Stilbit
Mordenit	Mordenit, Ferriyerit, Deshiartit
Fojasit	Fojasit, Linde A

**4.3.3. Doğal Zeolitlerin Genel Kullanım Alanları**

Zeolitler, gazların ve sıvıların adsorpsiyonu, iyon değiştirme ve reaksiyonları katalizleme olmak üzere üç önemli özelliğe sahip olmalarından dolayı endüstri alanında oldukça etkin bir yere sahiptirler. Yapılarındaki adsorplanmış suyun yapıdan kolayca uzaklaştırılması sonucu aktif hale gelen silika jel, aktif karbon ve zeolitler günümüzde en

çok kullanılan ticari adsorbentlerdir. Sentetik zeolitler doğal zeolit türlerine göre daha mükemmel özelliklere sahip olmalarına rağmen doğal zeolitlerin doğada bol miktarda bulunması, ucuz olması ve modifiye etme imkanının olması nedeniyle endüstriyel alanda, tarım ve hayvancılık alanında ve çevre kirliliğinin kontrolünde kullanım potansiyeli bulmuştur. En fazla endüstriyel kullanımı olan bazı doğal zeolitler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Zeolitlerin genel kullanım alanlarını özelliklerine göre üç ana başlık altında toplamak mümkündür.

#### 4.3.3.1. Adsorpsiyon Uygulamaları

Zeolitlerin adsorbent olarak tercih edilmesinde etken özelliklerden biri, düşük kısmi basınçlarda bile bazı sıvı ve gazlar için gösterdiği yüksek adsorplama kapasiteleridir. Zeolitlerin adsorbent olarak kullanım alanları iki ana grupta toplanabilir:

- 1) Arıtma
- 2) Ayırma

Arıtma, gaz yada sıvı bir materyalin içinde bulunması istenmeyen safsızlıkların tutulması olarak tanımlanabilir. Arıtma işlemi zeolit polar yada polarize olabilen moleküllere karşı gösterdiği yüksek kapasite ve seçicilik özelliği ilkesine dayanmaktadır. Genelde materyalin içinde bulunan safsızlığın oranı %3 veya daha azdır. Örneğin doğal gazın içinde kaliteyi bozan  $H_2S$  (hidrojensülfür),  $CO_2$  (karbondioksit), kükürt bileşenleri,  $H_2O$  (su buharı),  $N_2$  (azot), He (helyum) ve  $C_5H_{10}$  (pentan) gibi safsızlıklar mevcuttur.  $H_2S$  zehirleyici,  $CO_2$  boğucu gazlardır. Su buharı ise doğal gazın ısı değerini düşüren etkidir (Gündoğmuş 1993). Zeolit kullanarak doğal gaz istenen saflığa dönüştürülebilir. Yine su, kükürtlü hidrojen karbondioksit gibi gazlar, petrol ve petrokimya ürünlerinden zeolitler kullanılarak arıtılabilir (Munson 1976).

Bazı arıtma işlemlerinde zeolit polar molekül eleme özelliğinden yararlanır. Örnek olarak  $3\text{Å}$  zeoliti etilen fabrikalarında parçalanma ürünü gazın kurutulması esnasında etilen ve daha ağır hidrokarbonların tutulması gösterilebilir (Hayhurst, Lee 1988).

Hava kirliliğinin kontrolü (baca ve egzoz gazlarından  $NO_x$  ve  $SO_x$  tutularak ayrılması), biyogazın saflaştırılması, güneş enerjisini depolama-soğutma işlemleri,

parçalama ürünü gazların kurutulması, civa, fosfor gibi buharların giderilmesi ve çift camlı pencerelerde nem tutucu olarak kullanımları yine arıtma işlemi uygulamalarıdır.

Ayırma işlemlerinin zeolitlerin moleküler eleme özelliğine dayandığı söylenebilir. Ayırma işlemlerinde adsorplanan madde karışımının %3 ile %50 oranında önemli bir kısmını oluşturur. Özellikle kimya endüstrisinde ayırma işlemlerinin uygulamalarına sıkça rastlanmaktadır. Havadan oksijen ve azot eldesi, normal parafin/izoparafin ayrılması, ksilen ve olefinlerin ayrılması adsorpsiyona dayalı ayırma işlemleriyle gerçekleştirilir (Yörükoğulları 1997).

Zeolitlerin diğer ilginç kullanımları, depolanması güç olan gazların adsorplanarak depolanmasıdır (Munson 1976). Hidrojen depolama ortamı olarak zeolit kullanımı, zeolitlerdeki kapsülasyon çalışmalarından alınan olumlu sonuçlardan sonra önem kazanmıştır (Altan 1996). Yine zeolitlerin metan ya da doğal gaz adsorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır (Predescu, Tezel, Stelmeck 1991). Doğal gazın zeolit gibi büyük gözeneklere sahip adsorbentler üzerinde depolanması ile doğal gazla çalışan araçların yakıt depolarının kapasitelerine artış getirecektir (Munson, Clifton 1971).

#### 4.3.3.2. İyon Değiştirici Olarak Uygulamaları

İyon değiştiriciler, değişebilir katyon ve anyonları taşıyan, çözünür olmayan katı maddelerdir. İyon değiştirici, bir elektrolit çözelti ile temasta iken bu iyonlar aynı işaretli diğer iyonların stokiyometrik olarak eşdeğer miktarıyla yer değiştirebilir. Tipik bir katyon değişimi;



şeklindedir. Bu eşitlik iyon değişimiyle suyun sertliğinin giderilmesi işlemi ifade eder. Burada  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi (sert su)  $\text{Na}^+$  formundaki katı iyon değiştirici ile işleme tabi tutuluyor. İyon değiştirici, çözüldüğü  $\text{Ca}^{+2}$  iyonlarını uzaklaştırır ve  $\text{Na}^+$  iyonlarıyla  $\text{Ca}^{+2}$  iyonlarının yerdeğiştirmesini sağlar. Bu işlem sonunda  $\text{Na}^+$  formundaki katyon değiştirici  $\text{Ca}^{+2}$  formuna dönüşür (Orhun 1997).

Zeolitlerdeki iyon değişiminden suyun sertliğini giderici bileşen olarak deterjan üretiminde, nükleer reaktörlerin sıvı atıklarındaki izotopların tutulmasında, kentsel ve tarımsal atık suların arıtılmasında ve giderek artan çevresel uygulamalarda yararlanılmaktadır.  $\text{NH}_4^+$ , balıklar ve sudaki canlılar için toksik etki göstermesinin yanında alglerin hızla büyümesine uygun bir ortam oluşturarak, göller ve akarsulardaki doğal yaşam dengesinin alt üst olmasına yol açmaktadır. 1971'de bu soruna bir çözüm bulmak amacı ile Tahoe gölünde hareketli bir iyon değişim ünitesi inşa edilmiştir (Orhun 1997). Yurdumuzda Bigadiç klinoptiloliti atık sulardan  $\text{NH}_4^+$  giderilmesi uygulamalarında kullanılan potansiyel bir adaydır (Sirkecioğlu, Şenatalar 1991). Yine zeolitlerin  $\text{NH}_4^+$  iyonlarını tutma yeteneği sayesinde Bigadiç yöresi zeolitleri kullanılarak hemodiyaliz sıvısının rejenerasyonu yapılmıştır (Taşal 1991).

Kullanılmış nükleer yakıt elemanları, bir nükleer reaktörden uzaklaştırılınca, havuzların dibinde depolanır. Derin su diplerinde depolama, uzun zaman dilimi için düşünülürse  $\text{Cs}^{137}$  ve  $\text{Sr}^{90}$  gibi radyoizotoplar şeklinde fisyon ürünlerinin suyun dibinde oluşmasına yol açacaktır. Bu ürünleri içeren suyun arıtılması gerekir. Uzun bir süreden bu yana nükleer endüstride zeolitler arıtma amaçlı kullanılmaktadır (Orhun 1997).

Yaklaşık 20 yıldan beri, deterjanlarda kullanılan polifosfatların çevreye verdiği zararın giderek artması, deterjan sektörünü çevreye daha az zarar veren bir bileşenin kullanılabilirliğini araştırmaya yöneltmiştir. Kaliteli bir çamaşır yıkama için gereken suyun sertliğini gideren polifosfatlar yerine zeolitlerin kullanımı çevre açısından sorunu çözmüştür (İzci 1995).

#### 4.3.3.3. Katalizör Uygulamaları

Otomobil egzozundan yayılan zehirli gazları tutmak amacı ile aluminosilikat yapılı zeolitler ve sentetik moleküler eleklerden tasarlanan katalizörler üzerinde 1949 yılından bu yana çalışılmaktadır (Sakızcı 1997).

Parçalama, hidrokraking, metil alkolden benzin eldesi,  $\text{NO}_x$  indirgenmesi, hidrojenleme, izomerleşme gibi işlemler yine katalizör uygulamalarını kapsar (Ülkü, Turgut 1991).



## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada Prof. Dr. Ertuğrul Yörükoğulları tarafından temin edilen Bigadiç-Balıkesir doğal zeoliti (klinoptilolit) üzerinde yapılan deneysel çalışmalar altı aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada toz haline getirilen zeolitin ısıtmalı yığın yöntemi ile farklı iyon değiştirilmiş formları hazırlanmıştır. İkinci aşamada bu numunelerin Nova 2200 marka “Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon Analizörü” ile yoğunlukları tayin edilmiştir. Üçüncü aşamada iyonik formların X-ışını kırınım diyagramları elde edilmiştir. Dördüncü aşamada iyonik formların DTA eğrileri çizilerek bu eğrilerin yorumları yapılmıştır. Beşinci aşamada ise N<sub>2</sub> gazının adsorpsiyonu sonucu tekli ve çoklu nokta BET ile Langmuir özgül yüzey alanları belirlenmiş, izoterm eğrileri elde edilmiş ve gözenek çapları bulunmuştur. Son aşamada ise N<sub>2</sub> adsorpsiyonu sonucu elde edilen parametreler gözönüne alınarak metan gazı için en uygun formda olan Na<sup>+</sup> modifiye zeolitin metan adsorpsiyonu çalışılmıştır. Ancak metan gazının Bigadiç-Balıkesir doğal zeolitinin uygun gözenek çapı boyutundaki iyonik formu üzerinde iyi tutunmaması üzerine “Karbonmonoksitin doğal zeolitlerde adsorpsiyonu” yüksek lisans çalışmasını yürüten Zafer Dikmen’den temin edilen “iyon değişim kolonu” yöntemi ile hazırlanan önceden asitle yıkanmış numuneler kullanılmıştır. Bu numuneler Manisa-Gördes yöresine ait klinoptilolit türü doğal zeolittir.

### 5.1. Doğal Zeolitin Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması

Zeolit numunelerinin iyon değiştirilmiş formlarının hazırlanması için üç farklı normalitede çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltiler 0,1N, 0,5N ve 1N’lik Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Na<sup>+</sup> ve Li<sup>+</sup>’dir bu çözeltideki madde miktarları;

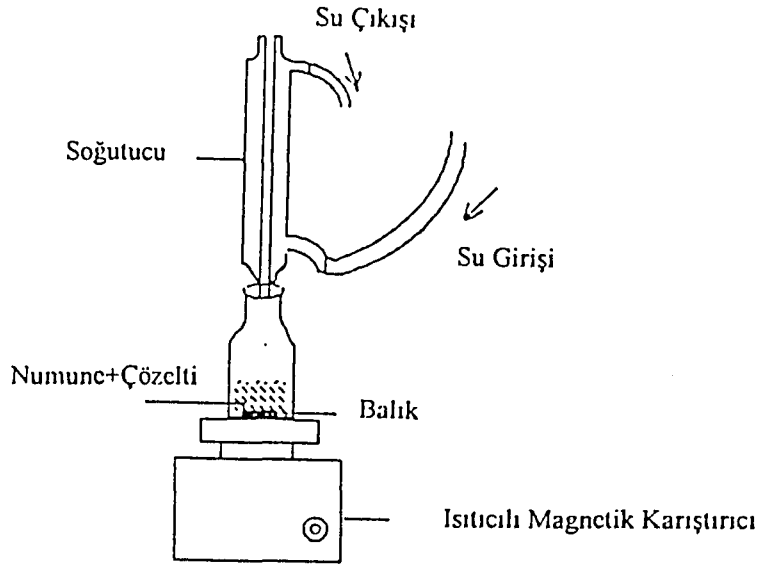
$$m = \frac{NeV}{1000} \quad (5-1)$$

formülü ile hesaplanmıştır. Burada m; gram cinsinden çözünen madde miktarı, N; çözeltilerin normalitesi, V; cm<sup>3</sup> cinsinden çözeltilerin hacmi, e; çözünen maddenin eşdeğer gramıdır.

Bir tuz için eşdeğer gram sayısı, tuzun molekül ağırlığının toplam kation değerliğine bölümü olarak tanımlanır (Mortimer 1984).

Zeolit numunelerinin iyon değiştirilmiş formlarının hazırlanması ısıtmalı yığın yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan kimyasal maddeler ise Merck marka  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  ve  $\text{LiCl}$  tuzlarıdır.

Bu yöntemde, herbir kimyasal maddenin  $100 \text{ cm}^3$ 'lük deiyonize su ile hazırlanan 0,1N, 0,5N ve 1N'lik çözeltileri içine toz halinde 20'şer gram zeolit atılarak Şekil 6.1'de görülen ısıtıcılı magnetik karıştırıcıda  $98^\circ\text{C}$ 'de 2 saat kaynatılmıştır. Bu işlem sonunda çözelti süzülerek elde edilen numune, kaynama sıcaklığındaki deiyonize su ile 8 defa yıkanmıştır. Yıkanan numuneler süzülerek etüvde  $110^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 16 saat boyunca aktiflenmiştir.



Şekil 5.1. Geri soğutmalı, magnetik karıştırıcılı ve ısıtıcılı iyon değişim sistemi

## 5.2. Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formlarının Yoğunluk Tayini

Birim hacim başına düşen kütle miktarı maddenin yoğunluğu olarak tanımlanır.

$$d = \frac{m}{V} \quad (5-2)$$

Yüksek hızlı gaz sorpsiyon analizöründe yoğunluk tayini yaparken sağlıklı sonuç almak için numunenin mutlaka aktiflenmiş olması gerekir. Aktiflenen numuneden bir

miktarının kütlesi ölçülerek hücre içerisinde cihazın istasyonlarından birine yerleştirilir. Yoğunluk tayininin başlaması için komut verildiğinde, önceden iç hacmi bilinen hücreye gaz gönderilerek numunenin hacmi bulunur. Kütlesi bilinen numunenin yoğunluğu Eş.(5-2)'den hesaplanır.

### 5.3. İyon Değiştirilmiş Formlarının X-Işını Kırınım Diyagramları

X-ışınları 1895 yılında Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Röntgen, katod ışınları üzerindeki çalışmaları esnasında bu ışınların camın çeperine çarptıkları yerde çok girici bazı ışınların var olduğunu gözlemiş ancak bunların özelliğini bilmediği için bu yeni ışınları "X-ışınları" adını vermiştir. Bu ışınlar günümüzde "Röntgen Işınları" olarak da adlandırılır.

X-ışınları, içerisinde yüksek vakum yapılmış bir cam kaptaki bir katoddan çıkan ve bir elektrik alanında hızlandırılan elektronların metal yüzeye çarpması sonucu oluşur. Bir çok cisim içinden kolaylıkla geçen X-ışınlarına karşı özellikle hafif atomlardan oluşmuş (H,C,O gibi) cisimler oldukça geçirgendirler (Gündüz 1992).

İlk kez 1912 yılında İngiliz Fizikçi W.L. Bragg tarafından üretilip, X-ışınlarının bir kristal tarafından saçılmaya uğratılması sonucu kristal yapının aydınlatılmasında kullanıldığı için Eş.(5.3)'e "Bragg Kırınım Denklemi" adı verilir. Şekil 5.2.'de görüldüğü gibi aralarında d mesafesi olan A ve B, birbirlerine eşit uzaklıkta bulunan atomlardan oluşan kristal düzlemlerdir. 1 ve 2;  $\lambda$  dalga boylu gelen ışınlar, 1' ve 2' ise kırınımına uğrayan ışınlardır. Gelen ışınlar kristal düzlemine  $\theta$  açısıyla gelirler. Kırınımına uğramış ışınlar da  $\theta$  açısına eşit bir yansıma açısı ile düzlemi terkedeceklerdir. 1 ve 2 ışınları, K ve L atomları tarafından saçılırlar ve 1K1' ve 2K2' ışınları için yol farkı;

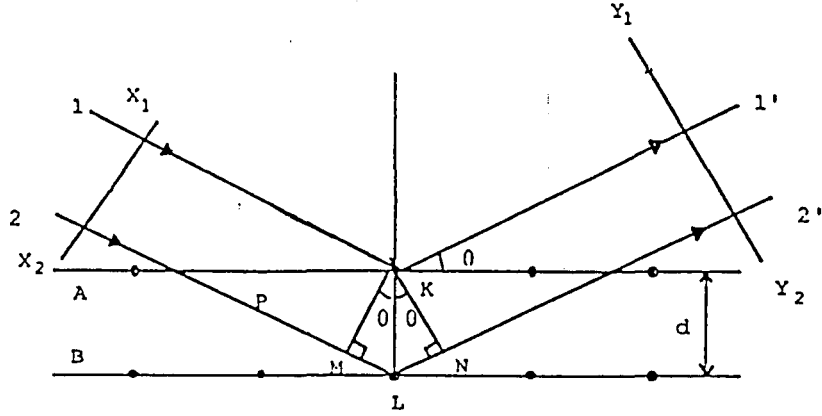
$$MN+LN=2d\sin\theta \quad (5-3)$$

şeklindedir. Eğer bu yol farkı dalga boyunun tam katına eşit ise;

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad (5-4)$$

olur (Aygün 1988).

Atomların kristal içindeki bağıl yerlerine dair fikir verdiği için X-ışınlarının kristallerdeki kırınımı önemli bir olaydır. X-ışınımının incelenmesi, molekül yapısının ve bu yapının kimyasal, fiziksel özelliklerle nasıl bağdaştırılabileceğinin anlaşılması konusunda oldukça önemli bir metoddur (Mahan 1972).



Şekil 5.2. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımı

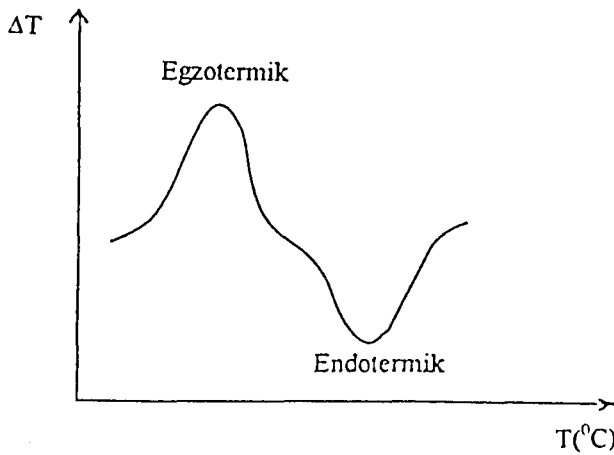
Zeolit numunelerinin X-ışını kırınım desenleri Etibank Seydişehir Alüminyum Tesislerinde bulunan Siemens D-5000 marka X-ışınları cihazı ile elde edilmiştir. Doğal zeolitin yığın yöntemi ile hazırlanmış iyonik formlarının X-ışını kırınım diyagramları Ek.1'de verilmiştir.

#### 5.4. İyon Değiştirilmiş Formların DTA Eğrilerinin Elde Edilmesi

Bir termal analiz yöntemi olan DTA, serbest bırakılan ve soğurulan ısının gözlenmesi yoluyla kimyasal tepkimelerin ve faz değişimlerinin izlenme tekniği olup, özellikle yüksek sıcaklıklarda bir katının yapısal değişimleri ile ilgili çalışmalarda kullanılır. Numune ile termal olarak inört olan bir referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür. Termal eğri, sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığının fonksiyonu olarak çizilmesi ile elde edilir.

Numune ile referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, numunede bir kimyasal tepkime, faz değişimi veya yapısal değişim gibi bir olay gerçekleştiği zaman gözlenecektir. Örneğin killerde ve zeolitlerde adsorplanmış su düşük sıcaklıklarda yapıdan uzaklaştırılabilir. İndirgenmiş haldeki organik bileşiklerin ve metal iyonlarının

oksidasyonu şeklindeki olaylar ara sıcaklıklarda meydana gelir. Yüksek sıcaklıklarda ise  $H_2O$  şekline dönüşen  $OH^-$  iyonuyla,  $CO_2$  şekline dönüşen  $(CO_3)^{2-}$  iyonunun yapıyı terketmesi aslında kristal suyunun yapıdan atılarak amorf hale gelmesi, başka bir deyişle yapının çökmesi söz konusu olmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte DTA eğrilerinde meydana gelen değişimler maddenin içindeki oluşumları ve bozulmaları göstermektedir. Eğer bu olaylarda  $\Delta T$  pozitif ise (endotermik tepkime) numune sıcaklığı referans maddeninkinin gerisinde kalacak, eğer  $\Delta T$  negatif ise (egzotermik tepkime) numune sıcaklığı referans maddenin sıcaklığını geçecektir. (Yıldız, Genç 1993).



Şekil 5.3. Egzotermik ve endotermik pikleri gösteren diferansiyel termal analiz eğrisi (Yıldız 1993).

Şekil 5.3'de de gösterildiği gibi ısı alan pikler aşağı doğru, ısı veren pikler yukarı doğrudur. Bu piklerin sivri olması kil ve zeolit numunesinin iyi bir kristal yapıya sahip olduğunu, piklerin yayvan olması ise iyi bir kristal yapıya sahip olmamasının göstergesidir (Ünaldı 1995).

Zeolitlerin bazı iyonik formlarının DTA eğrileri Netzch d-8672 Marka DTA cihazında çekilmiş olup, bu cihazın hücre modeli 404 EP, yazıcısı ise Netzsch Geratebau XT-Recorder 1.3010 modelidir.

DTA'ları çekilen numuneler yığın yöntemi ile hazırlanan 0,1N ve 0,5N  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$  formlarında modifiye zeolitlerdir.

### 5.5. Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon Analiz Cihazı

Nova 2200 marka hızlı gaz sorpsiyon analiz cihazının çalışma teorisi kısaca şu şekilde açıklanabilir.

Sıvı azotun içine kısmen dalmış boş bir numune hücrenin bir  $T_a$  sıcaklığında bir manifolddan transfer olan  $V_M$  hacminde azot gazının mol sayısına  $n$  dersek;

$$n = n_c + n_w \quad (5-5)$$

Burada,  $n_c$ ; hücrenin soğuk bölgesine transfer olan gazın mol sayısı,  $n_w$ ; hücrenin sıcak bölgesine transfer olan gazın mol sayısıdır.

Eş(5-5) basınç, sıcaklık ve hacim cinsinden yazarsak;

$$\frac{\Delta P_M V_M}{RT_a} = \frac{\Delta P_C V_C}{RT_C} + \frac{\Delta P_W V_W}{RT_W} \quad (5-6)$$

şekline dönüşür. Burada,  $\Delta P_M$  hücreye gaz transferi olduğunda manifold basıncındaki değişimdir. Numune hücrenin soğuk ve sıcak bölgeye ait olan basınçtaki değişim  $\Delta P_W = \Delta P_C = \Delta P$  olursa Eş(5-6) şu şekle dönüşecektir.

$$\frac{\Delta P_M V_M}{RT_a} = \frac{\Delta P}{R} \left( \frac{V_C}{T_C} + \frac{V_W}{T_W} \right) \quad (5-7)$$

Numune hücrenin soğuk ve sıcak bölgeleri arasında bir sıcaklık gradyanti olduğundan dolayı hücre içindeki gazın hacmi sanki soğuk ve sıcak bölge tarafından paylaşılarak bölgeler arasında sonsuz bir gradyant varmışçasına davranır. Yani ara sıcaklıkların olmayışı hesaplamaların hatasız olduğunu gösterir.

Eş.(5-7) soğuk bölgedeki ideal olmayan gaz faktörü için yeniden düzenlenirse;

$$\frac{\Delta P_M V_M}{RT_a} = \frac{\Delta P}{R} \left( \frac{V_W}{T_W} + \frac{V_C(1 + \alpha P)}{T_C} \right) \quad (5-8)$$

elde edilir. Burada  $P$  hücre içindeki basınç,  $\alpha$  ise ideal olmayan gaz faktörüdür. Örneğin azot gazı için bu değer  $6.6 \times 10^{-5}$  1/torr'dur.

Soğuk bölgenin hacmi  $V_c$  ; hücre için numune konduğunda azalacaktır. Burada  $V_s$  yerine  $M_s \rho_s^{-1}$  yazıldığında, ( $M_s$  ve  $\rho_s$  sırasıyla numunenin kütlesi ve yoğunluğudur) Eş.(5-8) şu şekle dönüşecektir.

$$\frac{\Delta P_M V_M}{R T_s} = \frac{\Delta P}{R} \left( \frac{V_w}{T_w} + \frac{(V_c - M \rho^{-1}) (1 + \alpha P)}{T_c} \right) \quad (5-9)$$

Manifoldda bulunan gazın mol sayısı  $n_A$  Eş (5.10)'a eşit olacaktır.

$$n_A = \frac{\Delta P}{R} \left( \frac{V_w}{T_w} + \frac{V_c (1 + \alpha P)}{T_c} \right) \quad (5-10)$$

Aynı şekilde numune hücresinde numunenin bulunduğu fakat adsorpsiyonun olmadığı zaman aynı hücre basıncının oluşması için manifoldtaki gazın mol sayısı;

$$n_B = \frac{\Delta P}{R} \left( \frac{V_w}{T_w} + \frac{(V_c - M \rho^{-1}) (1 + \alpha P)}{T_c} \right) \quad (5-11)$$

olacaktır. Eş.(5-11)'den Eş.(5-19) çıkarılırsa;

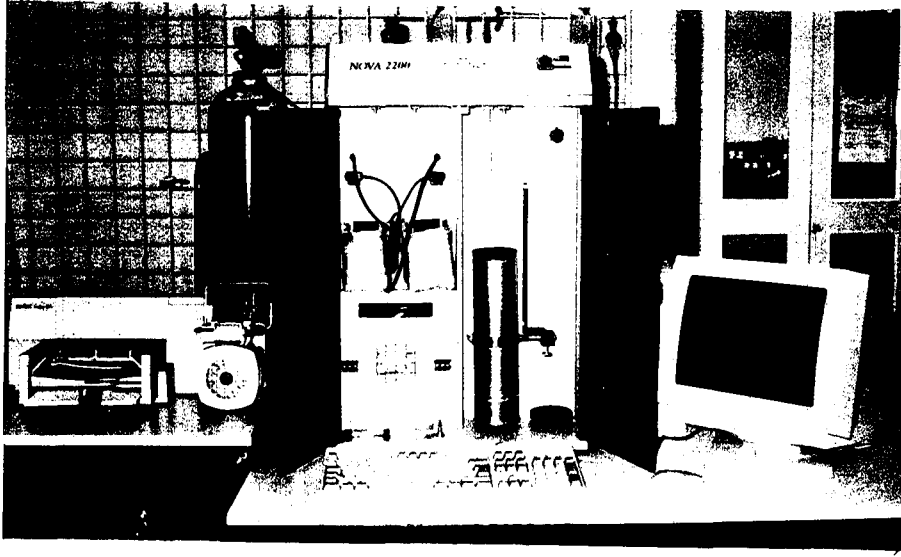
$$n_B = n_A - \frac{\Delta P}{R} \frac{(M \rho^{-1}) (1 + \alpha P)}{T_c} \quad (5-12)$$

Standart sıcaklık ve basınçtaki (STP) gaz hacimlerine uyması için (5.12) yeniden düzenlenirse;

$$V_B = V_A - \frac{\Delta P M \rho^{-1} (1 + \alpha P)}{760} \frac{273,16}{T_c} \quad (5-13)$$

şekline dönüşür.

Kullanıcı numunenin hacmini veya kütle ve yoğunluğunu girdiğinde Nova 2200'in destekleyici programı "Nova Data Reduction Package" ile bu temel bağıntılar kullanılarak tekli ve çoklu nokta BET ile Langmuir özgül yüzey alanı, adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi, Langmuir izotermi, ortalama gözenek çapı ve yoğunluk tayini belirlenebilir ( Nova 2200 kullanım kılavuzu ).



Şekil 5.4 Nova 2200 Yüksek Hızlı Sorpsiyon Analizörü

### 5.6. Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formların Tekli ve Çoklu Nokta BET ile Langmuir Özgül Yüzey Alanlarının Bulunması ve İzoterm Eğrileri

Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu genellikle katı materyallerin yüzey alanlarının bulunmasında oldukça kullanışlıdır. Aşağıda verilen BET denkleminde;

$$\frac{1}{W \left[ \left( \frac{P}{P_0} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (5-14)$$

W; bir P/P<sub>0</sub> bağıl basıncında adsorplanmış gazın ağırlığı, W<sub>m</sub> ise çok tabakalı yüzeyi örten gazın ağırlığıdır. C sabiti birinci tabakanın adsorpsiyon enerjisi ile adsorplanan maddenin yoğunlaşması enerji arasında exponansiyel bir bağıntıya karşılık gelir. BETC sabiti olarak da nitelendirilir.

BET denkleminde göre azot gazının birçok katı üzerinde adsorpsiyonu sonucunda P/P<sub>0</sub> değerine karşı 1/[W (P/P<sub>0</sub>)-1] değerleri grafiğe geçilirse bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi,

$$s = \frac{C - 1}{W_m C} \quad (5-15)$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (5-16)$$



ise doğrunun kayma miktarıdır. Eş(5.15) ve Eş(5.16)'dan  $W_m$  şu şekilde yazılabilir.

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (5-17)$$

$W_m$  bulunduktan sonra ikinci adım, BET metoduna göre yüzey alanının hesaplanmasıdır. Adsorplanan molekülün kesit yüzey alanı;  $A_{cs}$ , Nova 2200'in hafızasında önceden girilmiştir. Numunenin toplam yüzey alanı  $S_t$

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (5-18)$$

denklemlerle bulunur. Bu denklemde  $N$  Avogadro sayısı ( $6,023 \cdot 10^{23}$  molekül/mol) ve  $M$  ise adsorplanan gazın molekül ağırlığıdır.

Özgül yüzey alanı, toplam yüzey alanının numunenin ağırlığına bölünmesiyle elde edilir.

$$S = S_t / W \quad (5-19)$$

Tekli nokta BET metoduyla yüzey alanı ölçümlerinde sadece tek bağıl basınç değeri (mikro gözenekli katılar için tercihen  $P/P_0=0,3$ ) kullanılır. Genellikle azot adsorpsiyonunda  $C$  değeri, BET denkleminde kaymanın sıfır olduğu varsayılırsa, oldukça büyük bir değer alır. Buna göre BET denklemi Eş.(5-14) indirgenildiğinde,

$$W_m = W(1-P/P_0) \quad (5-20)$$

şekline dönüşür.

Adsorplanmış  $N_2$  gazının miktarı sadece tek bağıl basınç değerinde ölçülerek çok tabaka kapasitesi  $W_m$ ; Eş.(5-20) ve ideal gaz denklemi yardımıyla hesaplanır.

$$W_m = \frac{PVM}{RT}(1-P/P_0) \quad (5-21)$$

Tekli nokta için toplam yüzey alanını ise Eş. (5-18) yardımıyla hesaplamak mümkündür.

$$S_t = \frac{PVNA_{cs}(1-P/P_0)}{RT} \quad (5-22)$$

Yukarıdaki temel denklemlere ve sistemin bu denklemlere dayalı çalışma teorisine bağlı olarak numunelerin tekli ve çoklu nokta BET yüzey alanları tespit edilir ve izoterm eğrileri çizilir. Bunun için öncelikle yüksek hızlı volumetrik adsorpsiyon cihazının analiz kurgusunun yapılması gerekir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon için 9 nokta seçilir. Seçilen bütün noktalar adsorpsiyonda artan, desorpsiyonda ise azalan sırada olmalıdır. Noktalar arasındaki minimum bağıl basınç 0,025 ile 0,1 arasında bir değer olmalıdır. İkinci aşama ise adsorplanan gaza uygun olarak gaz parametrelerinin girilmesidir. Bu parametreler sırasıyla gazın molekül ağırlığı (g/mol), yoğunluğu (g/cm<sup>3</sup>) tesir kesiti (Å<sup>2</sup>/molekül), ideal olmayan düzeltme faktörü (1/mmHg) ve P<sub>0</sub> değeri (mmHg) ile soğutucunun banyo sıcaklığıdır. Analiz kurgusu tamamlandıktan sonra ağırlığı ve yoğunluğu bilinen numune hücreye konularak cihazın analiz istasyonuna yerleştirilir. Soğutucu olarak kullanılan dewar kabında bulunan -195,8 °C (77,4 °K) sıcaklığındaki sıvı azotun seviyesi de kontrol edildikten sonra ekrana numunenin yüzey alanı ( m<sup>2</sup>/g ) gelecektir. Cihazdan “Nova Data Reduction” programının yüklü olduğu bilgisayara veri aktarımı yapılarak analizi yapılan numunenin bu program tarafından tekli ve çoklu nokta BET ile Langmuir özgül yüzey alanları hesaplanır ve izoterm eğrileri çizilir ( Nova 2200 kullanım kılavuzu ).

### 5.7. Ortalama Gözenek Çaplarının Bulunması

Doğal zeolit ve iyonik formlarının ortalama gözenek çaplarının bulunması numunelerin analizi esnasında belirlenir. Numunenin gözeneğini dolduran N<sub>2</sub> gazının hacmi, o gözeneğin hacmine eşit olacaktır. Toplam hacim ve yüzey alanı bilindiğine göre aşağıda verilen

$$d_p = \frac{V}{S} \quad (5-23)$$

bağıntısı yardımıyla “Nova Data Reduction” programında ortalama gözenek çapı hesaplanır.

### 5.8. Doğal Zeolitler Üzerinde Metan Adsorpsiyonu ve İzoterm Eğrileri

Deneysel çalışmanın son aşaması olan metan adsorpsiyonunda kullanılan zeolitler “Karbonmonoksitin doğal zeolitler üzerinde adsorpsiyonu” yüksek lisans tezi için modifiye edilmiş bir zeolit türü olan klinoptilolit numuneleridir (Dikmen 1998). Bu numuneler Manisa-Gördes yöresinden alınıp, iyon değiştirilmiş formlarının hazırlanması iyon değişim kolonu yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde NaCl, LiCl, KCl ve CaCl<sub>2</sub> kimyasal tuzlarından deiyonize su ile hazırlanmış 100 ml’lik 0,1N, 0,5N ve 1N’lik çözeltileri içine, önceden 1N’lik HCl çözeltisi ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuş 20 gramlık zeolit atılarak hazırlanmıştır. Bu numuneler iyon değişim kolonuna yerleştirilerek, giren çözeltinin değişimi ile çıkan çözeltinin derişimi eşit olana kadar birkaç kez geçirilmiştir. Bu işlem sonunda, kolondan çıkarılan numuneler deiyonize su ile 8defa banyo edilerek, etüvde 110<sup>0</sup>C sıcaklıkta 16 saat süreyle aktif hale getirilmiştir. Numunelerin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ile özgül yüzey alanları, ortalama gözenek çapları ve yoğunlukları yüksek hızlı volumetrik adsorpsiyon cihazında tespit edilerek, karakterize edilmiştir.

Toz haline getirilmiş yaklaşık 0,3 gram numune, adsorpsiyon hücresine konularak, gaz giderme istasyonunda, yapısındaki bütün adsorplanmış suyu atması için 10 militorr’luk vakum altında, 110<sup>0</sup>C’de 3 saat süreyle yeniden aktiflenmiştir. 5,6 Å çaplı moleküllerden oluşan metanı adsorplamada en uygun gözenek çapına sahip 1N Na<sup>+</sup> iyonik formundan başlayıp , toplam 12 farklı modifiye zeolit üzerinde metan adsorpsiyonu çalıştırılmıştır.

Metan adsorpsiyonun gerçekleşmesi için gerekli banyo sıcaklığı, metan gazının buharlaşma sıcaklığına karşılık gelir. -161<sup>0</sup>C (112<sup>0</sup>K) olan bu sıcaklık -195,8<sup>0</sup>C’ deki sıvı azotun sıcaklığının -161<sup>0</sup>C’ye yükseltilmesi ile sağlanabilir. Bunun için bir çamur banyosu hazırlamak gerekir. Bu çamur banyosunun hazırlanışı şöyledir: Dewar kabındaki izopentan çözeltisi sürekli olarak karıştırılırken üzerine çok yavaş bir şekilde sıvı azot dökülür. Elde edilen bu çözeltinin davranışı tıpkı çamur banyosu gibidir. Bu banyonun sıcaklık artışı, şayet 47x125 mm boyutlarındaki bir dewar

kabında bulunuyorsa, oda sıcaklığında dakikada  $0,2^{\circ}\text{C}$  sıcaklık artışı gösterir (Rondeau 1965).

Metan adsorpsiyonuna ait izotermier  $-161^{\circ}$  ile  $-157^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığında ve  $P_0=12\text{mmHg}$  değerinde düşük basınçlarda elde edilmiştir. Bu izotermierin çizilmesinde metan gazı için molekül ağırlığı  $16,04\text{ g/mol}$ , yoğunluğu  $0,466\text{ g/cm}^3$ , kesit alanı  $15\text{ Å}^2/\text{molekül}$ , ideal olmayan düzeltme faktörü  $17,76.10^{-5}\text{ 1/mmHg}$  değerleri kullanılır.

## 6. DENEYLERİN SONUÇLARI

Bu bölümde altı aşamadan oluşan deneysel çalışmalar bitiminde elde edilen sonuçlar, çizelgeler ve grafikler halinde verilmiştir.

### 6.1. Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formların Yoğunlukları

Çizelge 6.1'de Bahkesir-Bigadiç yöresine ait doğal zeolit ve yığın yöntemi ile hazırlanmış iyonik formlarının yoğunluk değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.1. Doğal zeolit ve iyonik formlarının yoğunlukları

Numune Adı	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
Doğal Zeolit	2,20
0,1N Na <sup>+</sup>	2,47
0,5N Na <sup>+</sup>	2,54
1N Na <sup>+</sup>	2,60
0,1N Li <sup>+</sup>	2,14
0,5N Li <sup>+</sup>	2,24
1N Li <sup>+</sup>	2,47
0,1N Ca <sup>+2</sup>	2,39
0,5N Ca <sup>+2</sup>	2,47
1N Ca <sup>+2</sup>	2,50
0,1N Mg <sup>+2</sup>	2,56
0,5N Mg <sup>+2</sup>	2,65
1N Mg <sup>+2</sup>	2,69

## 6.2. İyon Değiştirilmiş Formların DTA Eğrileri

DTA'ları çekilen numuneler yığın yöntemi ile hazırlanan 0,1N ve 0,5N Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup> modifiye zeolitlerdir. Bu formların DTA eğrileri Ek.2'de sunulmuştur. Bu zeolitlerin DTA eğrilerindeki egzotermik ve endotermik piklerin açıklamaları aşağıda verilmiştir.

### 6.2.1. 0,1N ve 0,5N Na<sup>+</sup> İyonik Formunun DTA Eğrisi

i) 30-90°C arasında gözlenen egzotermik pik, yapıdaki adsorplanmış suyun atılmasından önce yapıya girmiş olan Na<sup>+</sup> iyonlarının yapıda çeşitli kristalizasyona girdiğini gösterir.

ii) Yaklaşık 100-200°C civarında gözlenen büyük ve yayvan endotermik pik, yapıdan adsorplanmış suyun atılması sonucudur.

iii) 600°C, 625°C ve 775-800°C'de gözlenen endotermik pikler, kristal yapıda değişmelerin başladığını gösterir.

iv) 950-1000°C arasında bulunan iki egzotermik pik, yapıdaki kristalizasyon nedeniyledir.

v) 925°C ve 975°C civarında gözlenen biri sivri diğeri küçük ve yayvan olan iki endotermik pik, suyun atılması ve faz değişimi sonucudur.

### 6.2.2. 0,1N ve 0,5N Li<sup>+</sup> İyonik Formunun DTA Eğrisi

i) 100-200°C arasında gözlenen büyük ve yayvan endotermik pik, yapıdaki adsorplanmış suyun atılmasından kaynaklanır.

ii) Yaklaşık 600°C de gözlenen küçük pikler, kristal yapıda değişmelerin başladığını gösterir.

iii) 700 °C ve 800 °C deki yayvan ve küçük endotermik pikler, kristal suyunun atılması sonucudur.

iv) 925 °C ve 950 °C de gözlenen sivri ve küçük endotermik pikler, yapıdan su atıldığı ve faz değişimini gösterir.

v) 900°C ve 1000°C arasındaki küçük egzotermik pikler yapıdaki kristalizasyondan kaynaklanır.

### 6.2.3. 0,1N ve 0,5N Ca<sup>+2</sup> İyonik Formunun DTA Eğrisi

i) 50-400°C arasında gözlenen çok büyük endotermik pik adsorplanmış suyun atılmasından dolayıdır.

ii) 600 °C' deki endotermik pik, kristal yapıdaki değişimlerin başlaması sonucudur.

iii) 925 °C' de gözlenen endotermik pik, faz değişiminden ve su atılmasından dolayıdır.

iv) 900-1000 °C arasında gözlenen egzotermik pikler, kristalizasyon olduğunu gösterir.

### 6.2.4. 0.1N ve 0.5N Mg<sup>+2</sup> İyonik Formunun DTA Eğrisi

i) 50-300°C arasında gözlenen büyük ve yayvan endotermik pik adsorplanmış suyun atılması sonucudur.

ii) 600°C' deki küçük endotermik pik, kristal yapıda değişmelerin sonucudur.

iii) 775°C' de gözlenen endotermik pik, yapıdan kristal suyunun atıldığını gösterir.

iv) 925 °C' deki endotermik pik, faz değişimi ve su atılmasından dolayıdır.

v) 950-1000 °C arasındaki küçük egzotermik pikler, kristalizasyondan kaynaklanır.

## 6.3. Tekli ve Çoklu Nokta BET ile Langmuir Özgül Yüzey Alanları ve İzoterm Eğrileri

Çizelge 6.2'de Balıkesir-Bigadiç yöresinden alınan doğal zeolit ve iyonik formlarına ait tekli ve çoklu nokta BET ile Langmuir özgül yüzey alanları verilmiştir. Tekli nokta BET özgül yüzey alanları yaklaşık 0,30 mmHg bağıl basınçlarda belirlenmiştir. Çünkü çoğu gözenekli katılara uygun olan bağıl basınç 0,30 mmHg'dir. Çoklu nokta BET özgül yüzey alanları ise  $0,05 < P/P_0 < 0,35$  bağıl basınç aralığında, Langmuir yüzey alanları ise  $0,05 < P/P_0 < 0,50$  bağıl basınç aralığında belirlenmiştir.

Çizelge 6.2. Doğal zeolit ve iyonik formlarının yüzey alanları

Numune Adı	Tekli Nokta BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Çoklu Nokta BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	BET Korelasyon Katsayısı	Langmuir Özgül Yüzey Alanı	Langmuir Korelasyon Katsayısı
Doğal Zeolit	30,86	30,35	0,999975	65,42	0,995255
0,1N Na <sup>+</sup>	34,29	35,12	0,999895	61,08	0,992703
0,5N Na <sup>+</sup>	33,17	34,74	0,999910	69,59	0,992401
1N Na <sup>+</sup>	32,80	33,72	0,999970	78,59	0,979403
0,1N Li <sup>+</sup>	34,19	35,05	0,999929	74,81	0,982774
0,5N Li <sup>+</sup>	31,37	32,10	0,999890	73,98	0,982911
1N Li <sup>+</sup>	30,90	31,78	0,999933	73,50	0,982255
0,1N Ca <sup>+2</sup>	30,74	31,52	0,999921	51,79	0,991394
0,5N Ca <sup>+2</sup>	30,66	31,32	0,999999	57,83	0,987450
1N Ca <sup>+2</sup>	30,47	31,28	0,999961	62,67	0,989770
0,1N Mg <sup>+2</sup>	31,58	32,26	0,999958	64,05	0,916500
0,5N Mg <sup>+2</sup>	31,46	32,38	0,999960	64,54	0,987840
1N Mg <sup>+2</sup>	31,01	32,48	0,999950	65,10	0,990170

Doğal zeolit ve iyonik formlarının izoterm grafikleri (P/P<sub>0</sub>,V) Ek.3'te verilmiştir.

Doğal zeolit ve iyonik formlarının BET izoterm grafikleri (P/P<sub>0</sub>, [1/{W(P/P<sub>0</sub>-1)}]) Ek.4'de verilmiştir.

Doğal zeolit ve iyonik formlarının Langmuir izoterm grafikleri (P/P<sub>0</sub>,P/W) Ek.5'de verilmiştir.



#### 6.4. Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formlarının Ortalama Gözenek Çapları

DeneySEL çalışmanın dördüncü aşaması olan ortalama gözenek çapları Çizelge 6.3’de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Doğal zeolit ve iyonik formlarının ortalama gözenek çapları

Numune Adı	Ortalama Gözenek Çapları (Å)
Doğal Zeolit	32,79
0,1N Na <sup>+</sup>	22,85
0,5N Na <sup>+</sup>	21,50
1N Na <sup>+</sup>	20,31
0,1N Li <sup>+</sup>	39,07
0,5N Li <sup>+</sup>	32,69
1N Li <sup>+</sup>	31,60
0,1N Ca <sup>+2</sup>	34,55
0,5N Ca <sup>+2</sup>	32,34
1N Ca <sup>+2</sup>	30,12
0,1N Mg <sup>+2</sup>	22,10
0,5N Mg <sup>+2</sup>	21,36
1N Mg <sup>+2</sup>	20,98

#### 6.5. İyon Değiştirilmiş Formların Metan Adsorpsiyon ve Desorpsiyon İzoterm Eğrileri

Manisa-Gördes yöresinden alınan “iyon değişim kolonu” yöntemiyle hazırlanmış zeolit numuneleri üzerinde yapılan metan adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri Ek.6’da verilmiştir.

## 7. SONUÇ, YORUM VE ÖNERİLER

Doğal gazın endüstri alanındaki yaygın kullanımı ve özellikle de taşıtlarda kullanımının sağladığı büyük avantajlar, bilim adamlarını bu gazın depolama yöntemlerini araştırmaya yöneltmiştir. Mikro gözenekli katılarda adsorpsiyona dayalı uygun bir depolama sistemi geliştirme olasılığı uzun yıllardır araştırılmaktadır. Bu alanda zeolit kullanımı, zeolit üzerine doğal gazın adsorpsiyonu çalışmalarından alınan olumlu sonuçlardan sonra önem kazanmıştır.

Bigadiç yöresi doğal zeoliti üzerinde yapılan çalışmalar doğrultusunda şu sonuçlara varılmıştır:

Öncelikle doğal zeolitin metan gazını adsorplama yeteneklerini belirlemek amacıyla değişebilir katyonlar olan  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  ve  $\text{Mg}^{+2}$  formları hazırlanmıştır. Doğal zeolitin ve bu formlarının yoğunlukları incelendiğinde  $1\text{N Mg}^{+2}$  formu en büyük yoğunluğa ( $2,69 \text{ g/cm}^3$ ),  $0,1\text{N Li}^+$  ise en az yoğunluğa ( $2,14 \text{ g/cm}^3$ ) sahiptir. Aynı iyonik formlar aralarında karşılaştırıldığında normalitenin artmasıyla yoğunluğun arttığı gözlenmektedir. Literatürde klinoptilolit türü doğal zeolitin yoğunluğu  $2,18-2,20 \text{ g/cm}^3$  dür.

Modifiye zeolitlerin X-ışını kırınım desenlerinde gözlenen sivri ve keskin pikler kristallenmenin iyi olduğunu gösterir.

Numunelerin DTA eğrilerinin incelenmesi sonucunda eğrilerde bir takım benzerlikler ve farklılıklar olduğu gözlenmektedir. En çarpıcı benzerlik adsorplanmış suyun büyük bir kısmının  $150-200^\circ\text{C}$ 'de atılmasıdır. Bir başka benzerlik ise, yaklaşık  $600^\circ\text{C}$ 'de kristal yapının bozulmaya başlaması,  $700-900^\circ\text{C}$  sıcaklık arasında kristal suyunun yapıdan uzaklaşması ve  $900-1000^\circ\text{C}$  arasında ise tamamen yapıdaki suların tamamen atılması ile faz değişimleridir. DTA eğrilerindeki farklılık ise iyon değiştirilmiş formların karşılaştırılmasıyla ortaya çıkar.  $0,1\text{N}$  ve  $0,5\text{N}$  karşılaştırıldığında, yaklaşık  $150-200^\circ\text{C}$ 'de gözlenen endotermik pikler normalitenin artmasıyla keskinleşme, bu da kristallenmenin daha iyi olduğunu göstermektedir.

Gözenekli katıların karakterizasyonunda kullanılan  $\text{N}_2$ 'nin doğal ve iyon değiştirilmiş zeolit numuneleri tarafından adsorpsiyonundan elde edilen izotermier yardımıyla malzeme hakkında fikir edinilebilir. Bu izotermier, birinci tabakanın

adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon modeline uymaktadır. Genelde mikro ve mezo gözeneklerin bir arada olduğu katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir. Yine izoterm eğrilerinden 0,1N Li<sup>+</sup> formunun N<sub>2</sub> gazını, diğer formlara göre iyi adsorpladığı sonucuna varılmıştır.

Numunelerin çoklu nokta BET özgül yüzey alanları, tekli noktaya göre daha büyük değerler almıştır. En büyük BET özgül yüzey alanına 0,1N Na<sup>+</sup> formu sahipken, 1N Ca<sup>+2</sup> en küçük yüzey alanına sahiptir. Tekli ve çoklu nokta BET özgül yüzey alanları normalitenin artmasıyla birlikte artmaktadır. Langmuir özgül yüzey alanları incelendiğinde ise Li<sup>+</sup> formu dışında, diğer bütün iyonik formların normalitesinin azalmasıyla yüzey alanlarının azaldığı görülür. Langmuir'e göre 1N Na<sup>+</sup> formu en büyük yüzey alanına, 0,1N Ca<sup>+2</sup> formu ise en küçük yüzey alanına sahiptir.

Langmuir ile BET özgül yüzey alanları karşılaştırıldığında, Langmuir özgül yüzey alanları iki kat fazla değerdedir. Gözenekli yapıya sahip katılarda Langmuir denklemlerinin daha uygun olduğu göz önünde bulundurulursa, Langmuir özgül yüzey alanlarının daha doğru olduğu söylenebilir. Literatürde doğal zeolite ait özgül yüzey alanı 30 ile 380 m<sup>2</sup>/g arasında değişmektedir.

Doğal zeolit ve iyonik formlarından 1N Na<sup>+</sup> en küçük, 0,1N Ca<sup>+2</sup> büyük ortalama gözenek çapına sahiptir. Buradan gözenek çapı dağılımının artmasıyla özgül yüzey alanların küçüldüğü görülmektedir. Langmuir özgül yüzey alanları ile ortalama gözenek çapları genelde uyum göstermektedir.

Manisa-Gördes zeolitlerinin metan gazını Bigadiç-Balıkesir zeolitlerine göre daha iyi adsorpladığı saptanması üzerine, önceden asitle yıkanmış ve kolon yöntemiyle hazırlanmış numuneler üzerinde düşük basınçlarda metan adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Elde edilen izotermi çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon olduğunu gösterir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu izoterm tipine uyduğu söylenebilir. Grafiklerden de anlaşıldığı üzere adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izlemesi sonucu histerezis oluşmuştur. Bu durum küçük çaplı gözeneklerin gazla dolarak, daha büyük çaplı

gözeneklerden boşaldığını gösterir. Bu izotermelerinden metanı en iyi 1N Na<sup>+</sup> formunun adsorpladığı anlaşılmaktadır. Gördes zeolitinin 1N Na<sup>+</sup> formunun gözenek boyutu, (18,31Å) metan gazını (molekül çapı 5,6Å) adsorplamada uygun olmaktadır.

Manisa-Gördes zeolitlerinin Bigadiç- Balıkesir zeolitlerine göre farklı yöntemle hazırlanması, önceden asitle yıkanarak safsızlıklarından arınmış olması gibi nedenlerle metanı daha iyi adsorpladığı söylenebilir.

Genelde yapılan çalışmaların amacı, gelecekte çok daha fazla ihtiyaç duyacağımız enerjiyi mümkün olduğu kadar temiz, ucuz, etkili ve güvenli bir şekilde kullanıma sunmak olmuştur. Bilim çevrelerinin doğal gazın kullanımı yaygınlaştırmak amacıyla, diğer depolama sistemlerine alternatif olarak ZEOLİTLER ÜZERİNE DOĞAL GAZIN DEPOLANMASI araştırmaları hızla artmaktadır.

Hava kirliliği sorununun çözümlenmesinde etkin bir rol oynayacak olan doğal gazın taşıtlarda kullanımında doğal gaz-zeolit ikilisi güvenli depolamada önemli bir yer alacaktır.

## KAYNAKLAR

1. ULTANIR, M.Ö., *Hidrojen*, Bilim ve Teknik, 344, s.58-62, 1996.
2. SERT, M., *Enerji Planlamasında Çevre Faktörü*, Türkiye 7.Enerji Kongresi, Ankara, s.69-85, 3-8 Kasım 1997.
3. GÜNGOĞMUŞ, H., *Doğal Gaz Tekniği*, Özyurt Yayınevi Matbaası, Ankara, 1994.
4. MENTASTY, L., WOESTYN, A.M., and ZGABLICH, G., *High-Pressure Methane Adsorption on Natural and Synthetic Zeolites*, Adsorption Science&Technology, 11, 2, p. 123-133, 1994.
5. PREDESCU, L., TEZEL, F.H., STELMACK, P., *Adsorption of Nitrogen and Methane on Natural Clinoptilolite*, J. Phys. Chem., 97, p.507-513, 1995.
6. SOYHAN, H.S., SORUŞBAY, C., *Doğal Gaz*, Doğal Gaz Dergisi, 37, s.156, 1995.
7. SANCAR, M.S., *Petrol ve Doğal Gazın Enerji Kaynakları Arasındaki Yeri*, Türkiye 7.Enerji Kongresi, Ankara, s.281-296, 3-8 Kasım 1997.
8. TALU, O., *An Overview of Adsorptive Storage of Natural Gas*, Proc. IVth Conf. on Fundamentals of Adsorption, Kyoto, p.655-662, May 17-22,1992.
9. SARIKAHYA, Y., GÜLER, Ç., SARIKAHYA, F., *Genel Kimya*, Cilt I, Ege Üniversitesi Basımevi, Bornova- İzmir, 1989.
10. TEKİN, M., *İçten Yanmalı Motorlarda Alternatif Yakıt Olarak Doğal Gaz*, Türkiye 7.Enerji Kongresi, Ankara, s. 43-47, 3-8 Kasım 1997.
11. ALBAYRAK, K., YAŞI, O.S., ERALP, O.C., *Otobüslerde Doğal Gaz Kullanımı*, İstanbul I. Uluslararası Doğal Gaz Kullanımı ve Dönüşümü Sempozyumu, 1992.

12. ERGENEMAN, M., ARSLAN, E., SORUŞBAY, C., *Şehir İçi Ulaşımında Kullanılan Otobüslerde Doğal Gaz Uygulanması*, İstanbul I. Uluslararası Doğal Gaz Kullanımı ve Dönüşümü Sempozyumu, 1992.
13. GÜRÜ, M., ALICILAR, A., *Doğal Gaz ve Çevre*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, s.30-35. 1994.
14. ÜNAL, N., *Doğal Gaz*, Y. Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 104s., 1995.
15. YÖRÜKOĞULLARI, E., *Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 58s., 1997.
16. ORHUN, Ö., *Zeolitlerde İyon Değişimi*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 53s., 1997.
17. SARIKAYA, Y., *Fizikokimya(2)*, Ankara Üniversitesi Fen Fak. Kimya Bölümü Fizikokimya Ana Bilim Dalı, Ankara, s.632-649, 1993.
18. CEBE, M., *Fizikokimya (2)*, Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa, 1987.
19. BERKEN, A., ve BAYKUT, S., *Fizikokimya(2)*, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, s.787-817, 1980.
20. YÖRÜKOĞULLARI; E., *Fiziksel Adsorpsiyon*, Yüksek Lisans Ders Notları, 1995.
21. YÖRÜKOĞULLARI; E., *Moleküler Elek Zeolitler*, Doktora Ders Notları, 1993.
22. ÜNALDI, T., *Bigadiç Yöresi Doğal Zeolitinin İyon Değiştirilmiş Formlarının CO<sub>2</sub> Adsorpsiyonu*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 128s., 1995.

23. DYER, A., *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Willey , p.80, 1988.
24. MUMPTON, F.A., *Minerology and Geology of Natural Zeolites*, Minerology Society of America, 1986.
25. TSITSISHVILI, G.V., *Natural Zeolites*,p.4-17, Ellis Horwood, 1992.
26. GOTTARDI, G., GALLI, E., *Natural Zeolites*, Springer Verlag, Berlin, 1985.
27. ÜLKÜ, S., TURGUT, F., *Zeolitler ve Uygulama Alanları*, 5. Ulusal Kil Sempozyumu, Eskişehir, s. 387-400, 16-20 Eylül 1991.
28. ORHUN, Ö., YÖRÜKOĞULLARI E., ve ÜNALDI, T., *Doğal Klinoptilolitin K<sup>+</sup> Formlarının Hazırlanmasında Isıtmalı ve Isıtmasız Batch (Yığın) Yönteminin Karşılaştırılması*, 7. Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara, 27-30 Eylül 1995.
29. HAYHURST, D.T., LEE J.C., *High Pressure Adsorption of Gases in Zeolites*, Journal of Colloid and Interface Science, v.122, 2, April 1988.
30. MUNSON, R.A., *Properties of Natural Zeolites*, BuMines TPR38, August, 11pp, 1973.
31. YÖRÜKOĞULLARI, E., TAŞAL, E., ve ORHUN Ö., *Hemodiyaliz Sıvısının Doğal ve Modifiye Zeolitlerde Regenerasyonu*, 5. Ulusal Kil Sempozyumu, Eskişehir, s. 400-407, 16-20 Eylül 1991.
32. İZCİ, E., *Doğal Zeolitlerin Deterjan Üretiminde Kullanabilirliğinin İncelenmesi*, Y. Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 59s., 1995.
33. ALTAN, M., *Hidrojenin Zeolitlerde Depolanması*, Y. Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 62s., 1996.

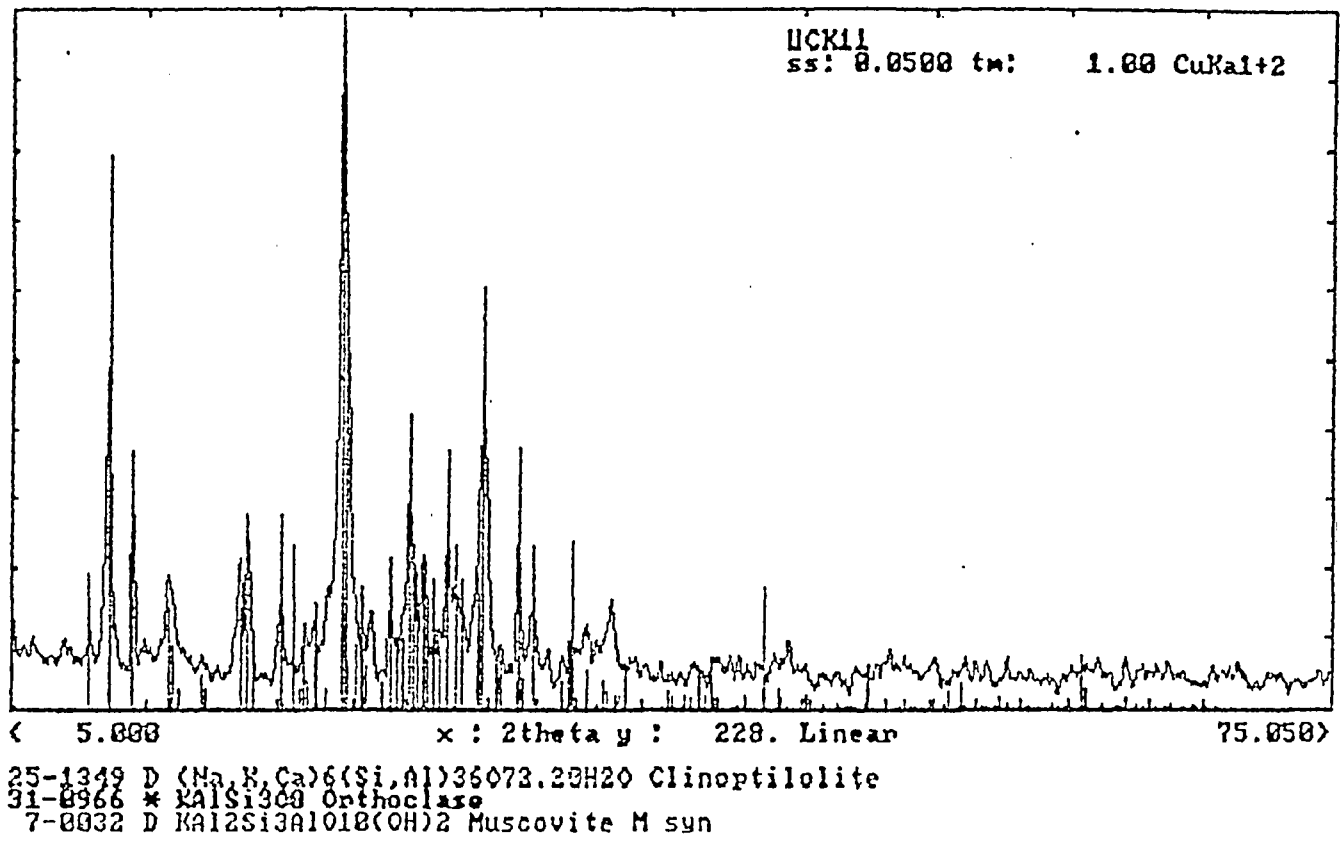
34. SAKIZCI, M., *Zeolit ve Silikalit Üzerinde Egzoz Gazları ile Hidrokarbonların Adsorpsiyonu (Katalitik Konvertörler)*, Y. Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 58s., 1997.
35. SİRKECİOĞLU, A., ERDEM-SENATALAR, A., *Bigadiç Klinoptilolit Rezervi İçin Örneklerin Zeolit İçeriklerini Belirlemekte Kullanılabilecek Pratik Bir Yöntem*, 1. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, O.D.T.Ü., Ankara, 13-16 Eylül 1994.
36. MUNSON, R. A. and Jr CLIFTON, R.A., *Natural Gas Storage with Zeolites*, U. S. Bur. Mines Tech. Prog. Rept. 38, 1971.
37. RONDEAU, R.E., *Slush Baths*, Journal of Chemical and Engineering Data, 10, p.124, 1965.
38. MAHAN, B.H., *Üniversite Kimyası*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 1972.
39. MORTIMER, C.E., *Modern Üniversite Kimyası*, Çağlayan Kitapevi, İstanbul, 1990.
40. AYGÜN, E., ZENGİN, M.D., *Kuantum Fiziği*, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Ankara, 1992.
41. YILDIZ, A., GENÇ, Ö., *Enstrümantal Analiz*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 1972.
42. Nova 2200 Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon Analizörü, Kullanım Kılavuzu.
43. DİKMEN, Z., *Karbonmonoksitin Doğal Zeolitlerde Adsorpsiyonu*, Y. Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1998.



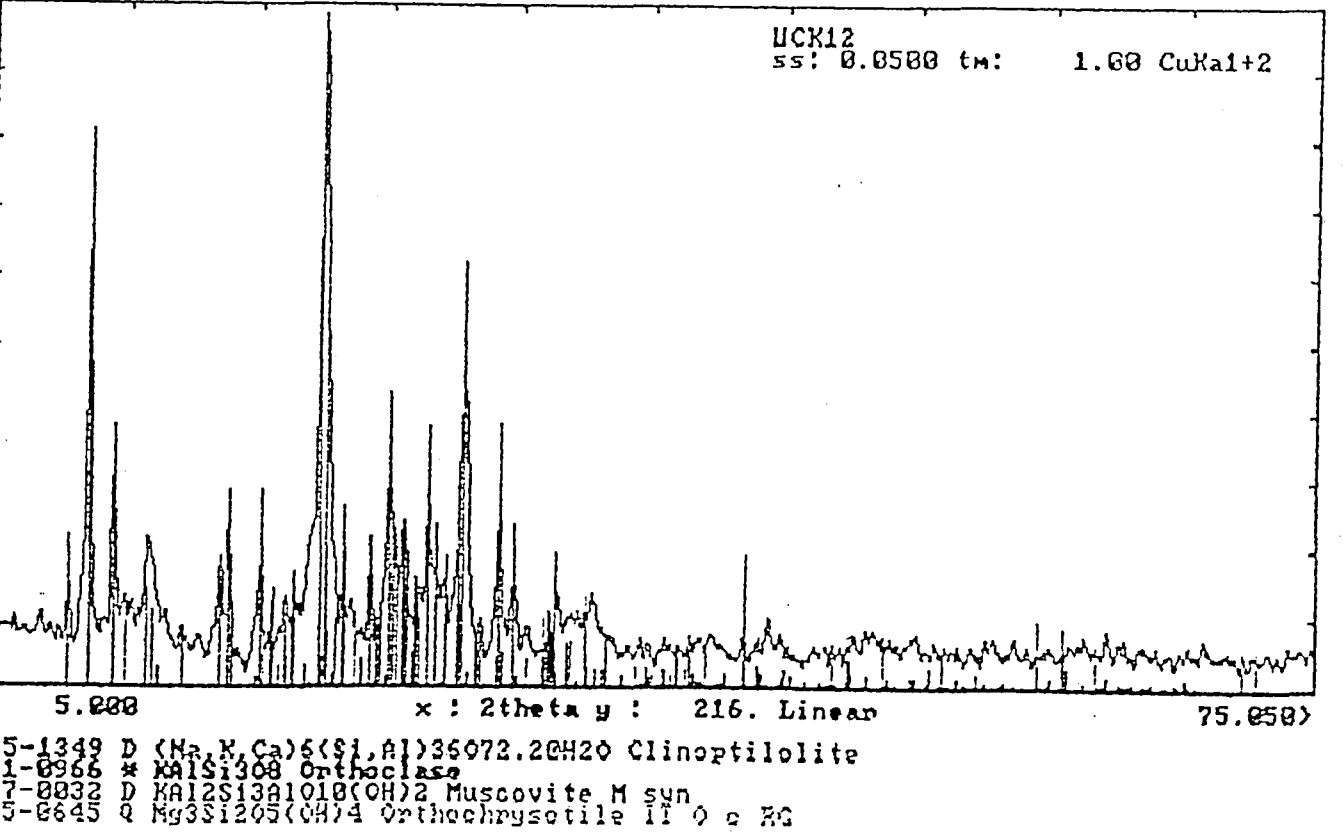
## **EKLER**

**EK 1.**

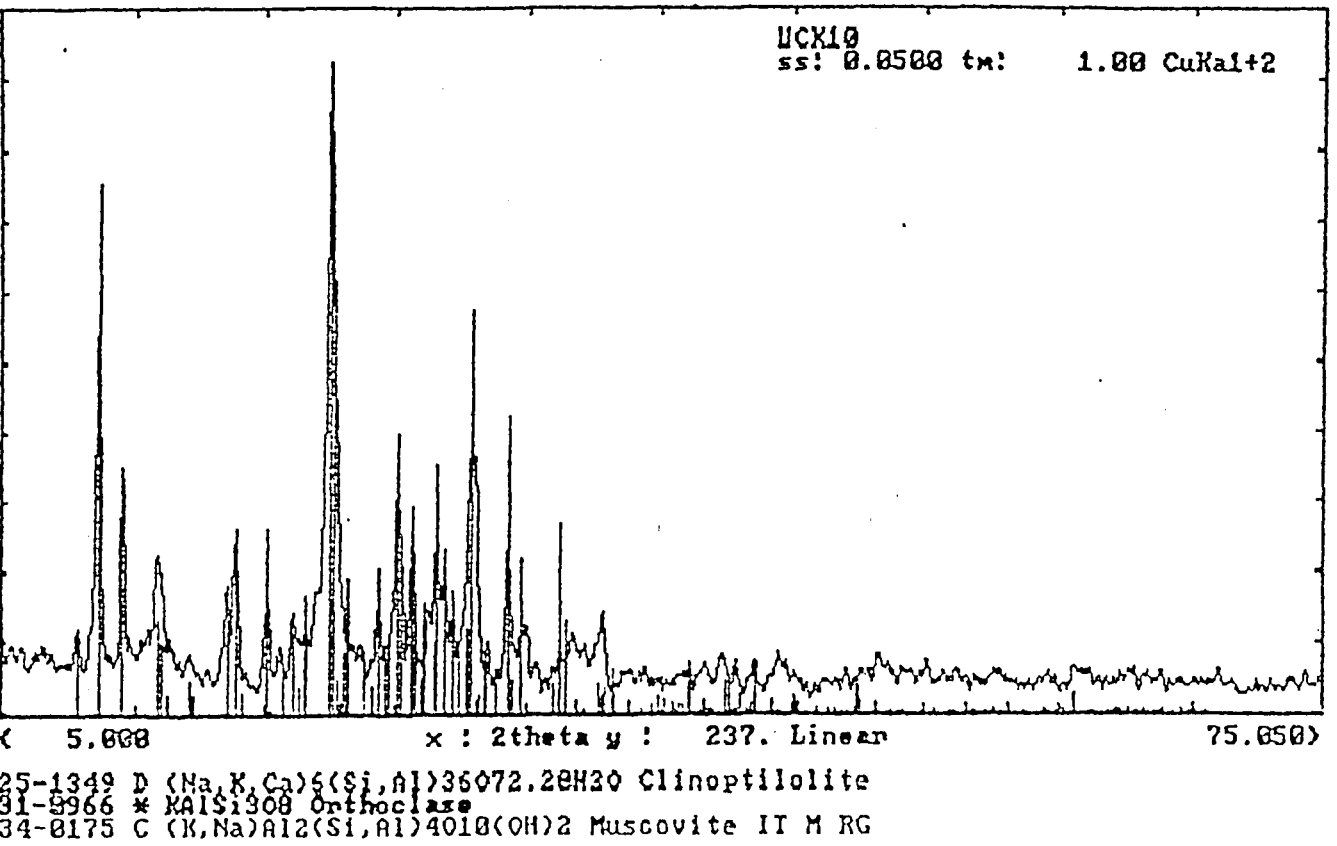
**DOĞAL ZEOLİTİN  
İYON DEĞİŞTİRİLMİŞ FORMLARININ  
X-IŐİNİ KİRİNİM DİYAGRAMLARI**



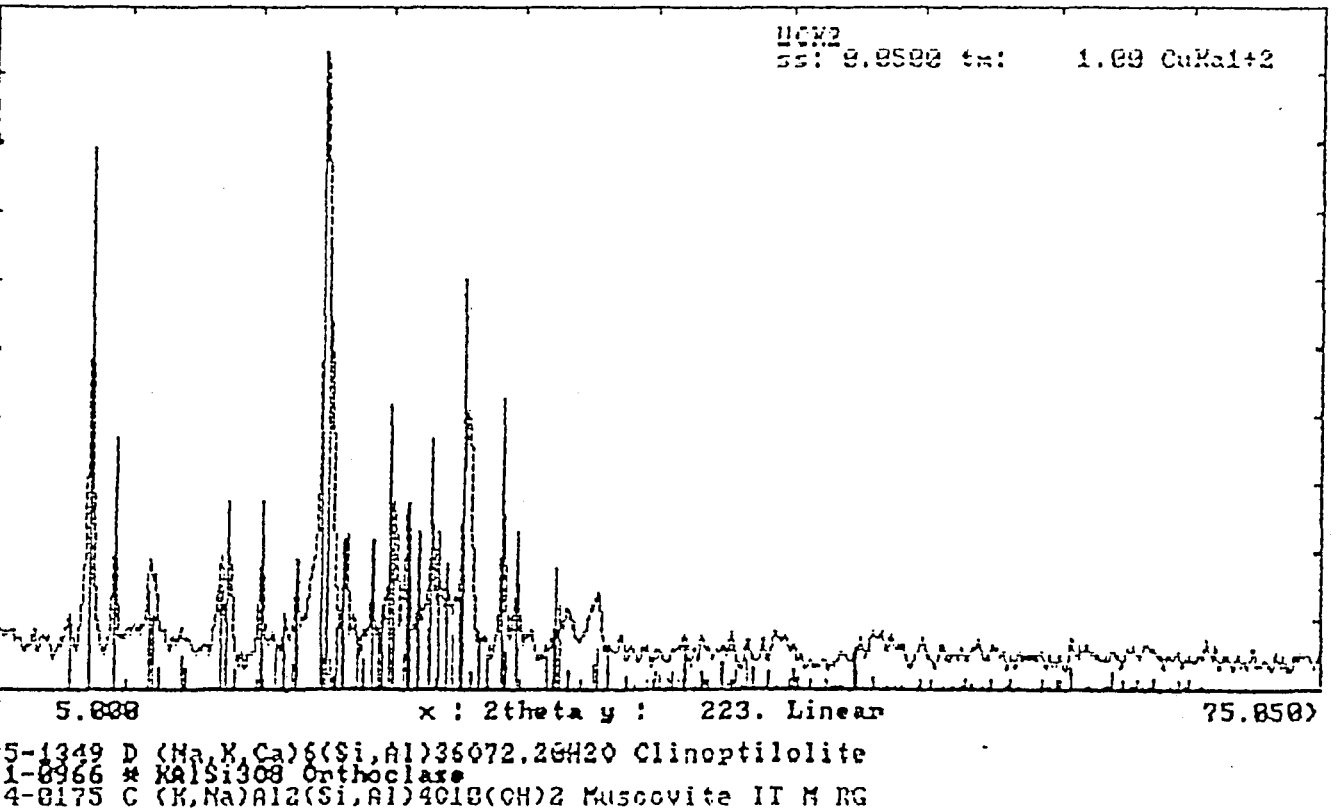
Şekil E1.1. 0,1N Na<sup>+</sup> iyonik formun X-ışını kırınım diyagramı



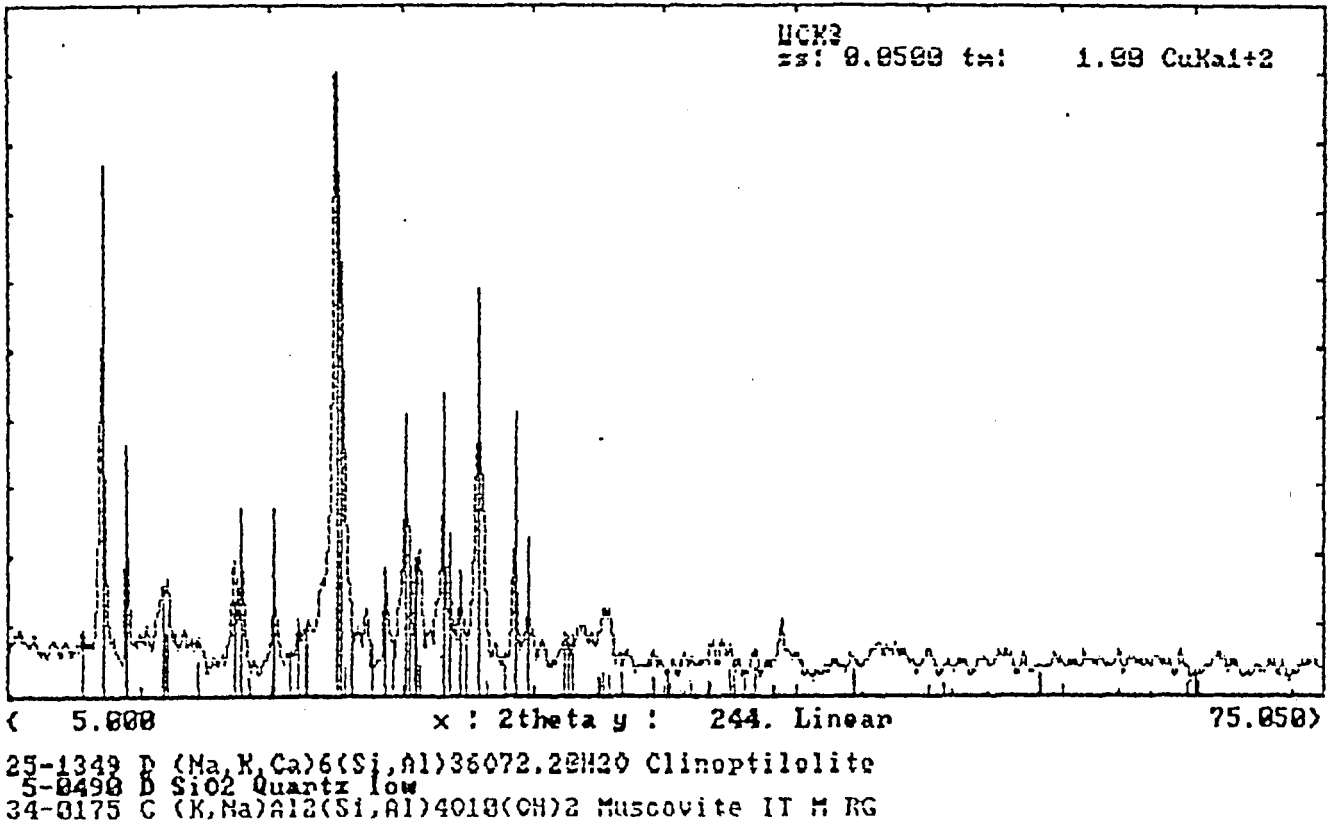
Şekil E1.2. 0,5N Na<sup>+</sup> iyonik formun X-ışını kırınım diyagramı



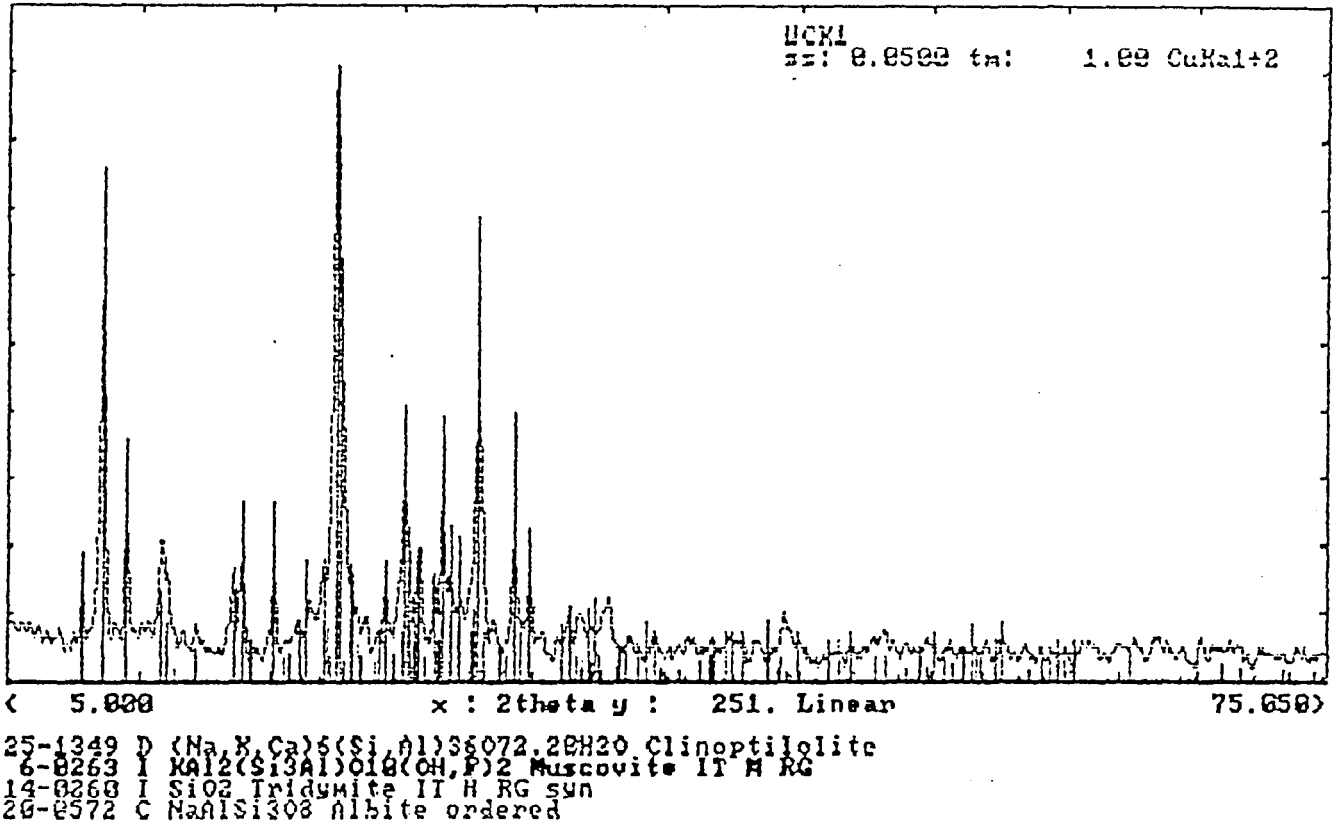
Şekil E1.3. 1N Na<sup>+</sup> iyonik formun X-ışını kırınım diyagramı



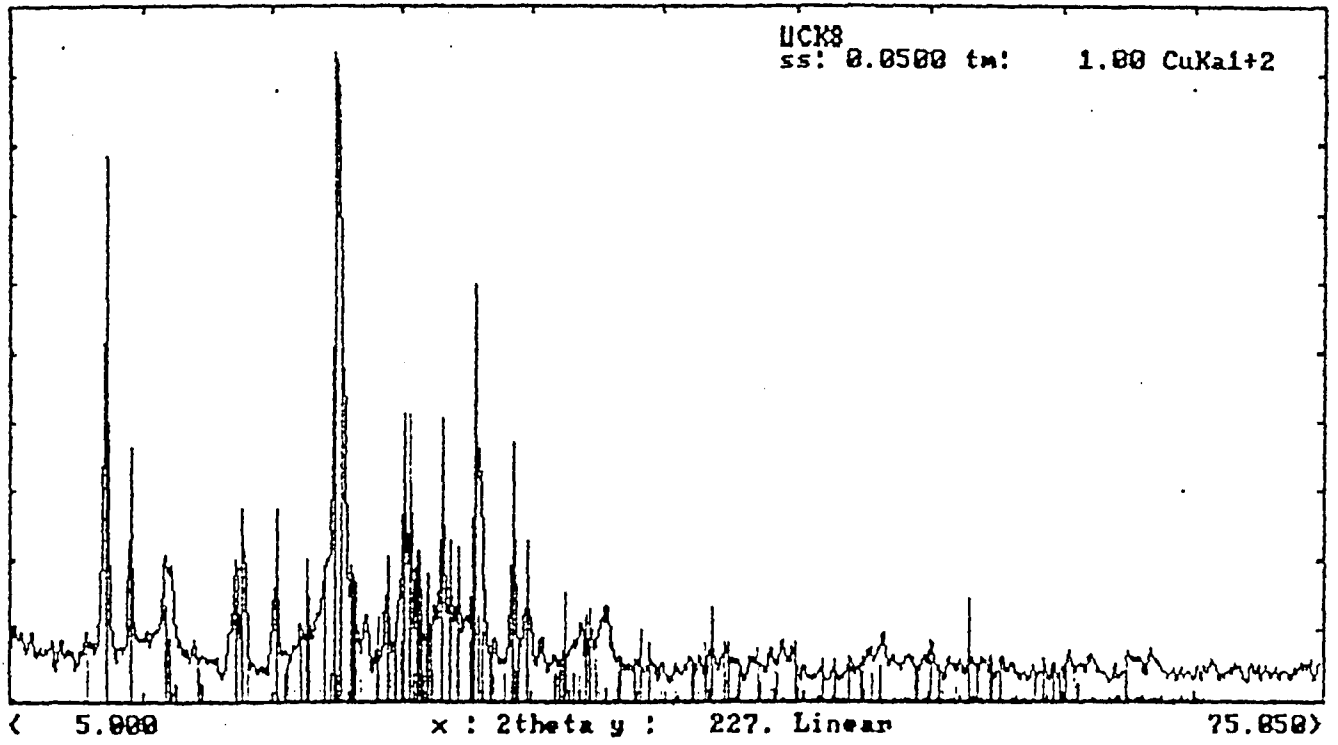
Şekil E1.4. 0,1N Li<sup>+</sup> iyonik formun X-ışını kırınım diyagramı



Şekil E1.5. 0.5N Li<sup>+</sup> iyonik formun X-ışını kırınım diyagramı

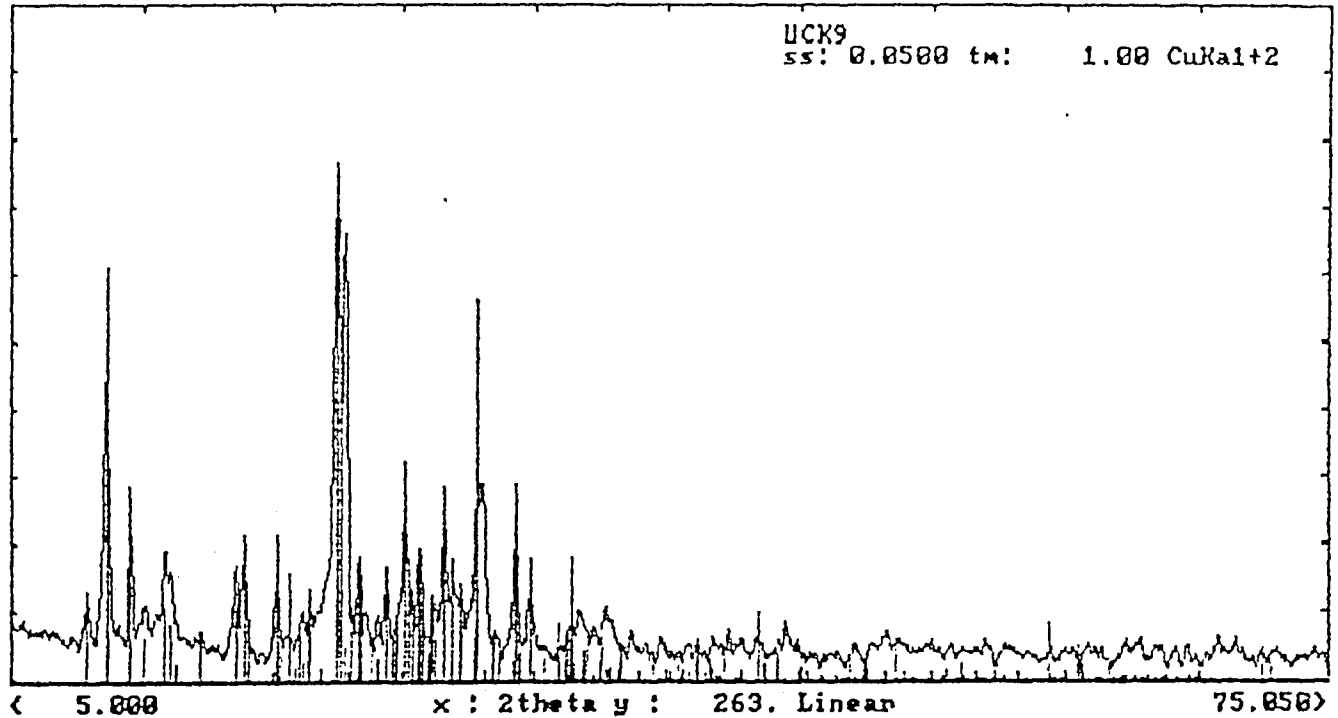


Şekil E1.6. 1N Li<sup>+</sup> iyonik formun X-ışını kırınım diyagramı



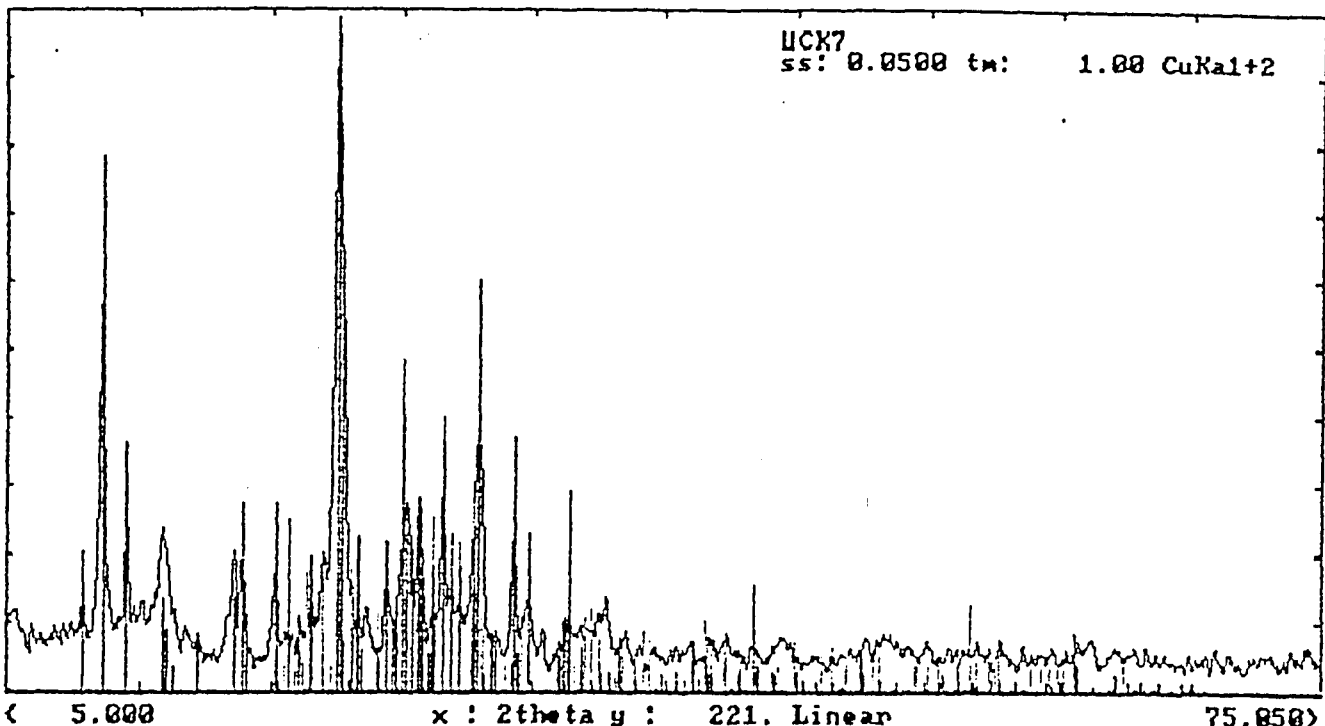
25-1349 D (Na,K,Ca)6(Si,Al)36O72.20H2O Clinoptilolite  
31-0966 \* KAlSi3O8 Orthoclase  
14-0260 I SiO2 Tridymite II H RG syn  
7-0032 D KAl2Si3AlO10(OH)2 Muscovite M syn

Şekil E1.7. 0.1N Ca<sup>+2</sup> iyonik formun X-ışını kırınım diyagramı



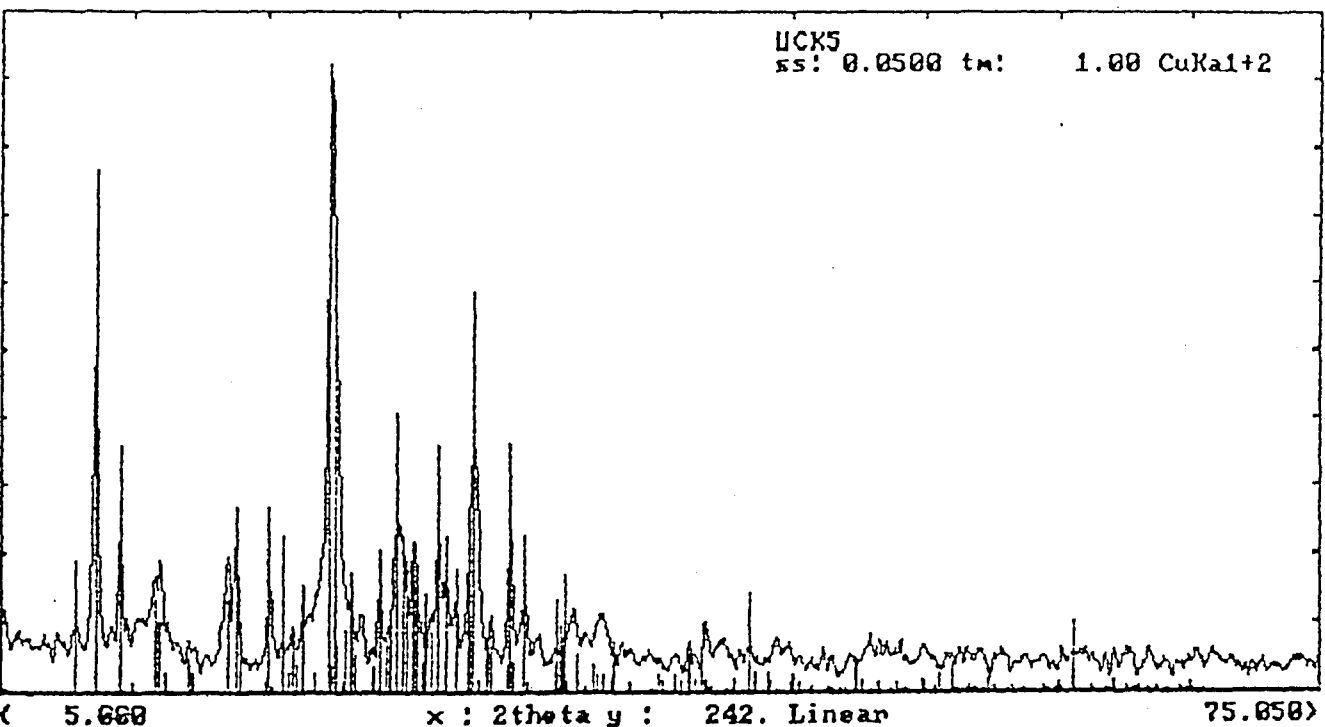
25-1349 D (Na,K,Ca)6(Si,Al)36O72.20H2O Clinoptilolite  
31-0966 \* KAlSi3O8 Orthoclase  
7-0032 D KAl2Si3AlO10(OH)2 Muscovite M syn  
25-0645 Q Mg3Si2O5(OH)4 Orthochrysotile II O c RG

Şekil E1.8. 0.5N Ca<sup>+2</sup> iyonik formun X-ışını kırınım diyagramı



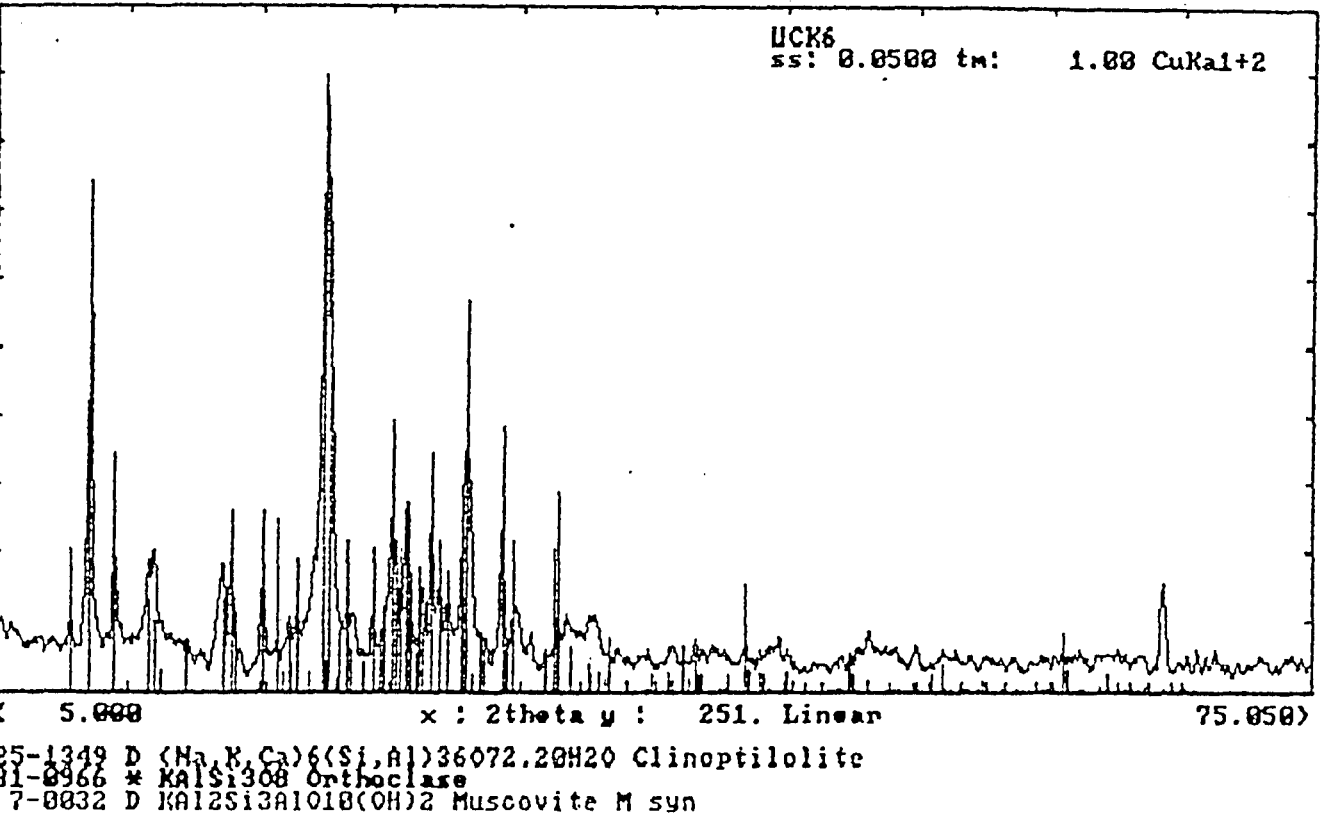
25-1349 D (Na,K,Ca)6(Si,Al)36O72.20H2O Clinoptilolite  
 31-0966 \* KAlSi3O8 Orthoclase  
 7-0032 D KAl2Si3AlO10(OH)2 Muscovite M syn  
 14-0260 I SiO2 Tridymite IT H RC syn

Şekil E1.9. 1N Ca<sup>2+</sup> iyonik formun X-ışını kırınım diyagramı

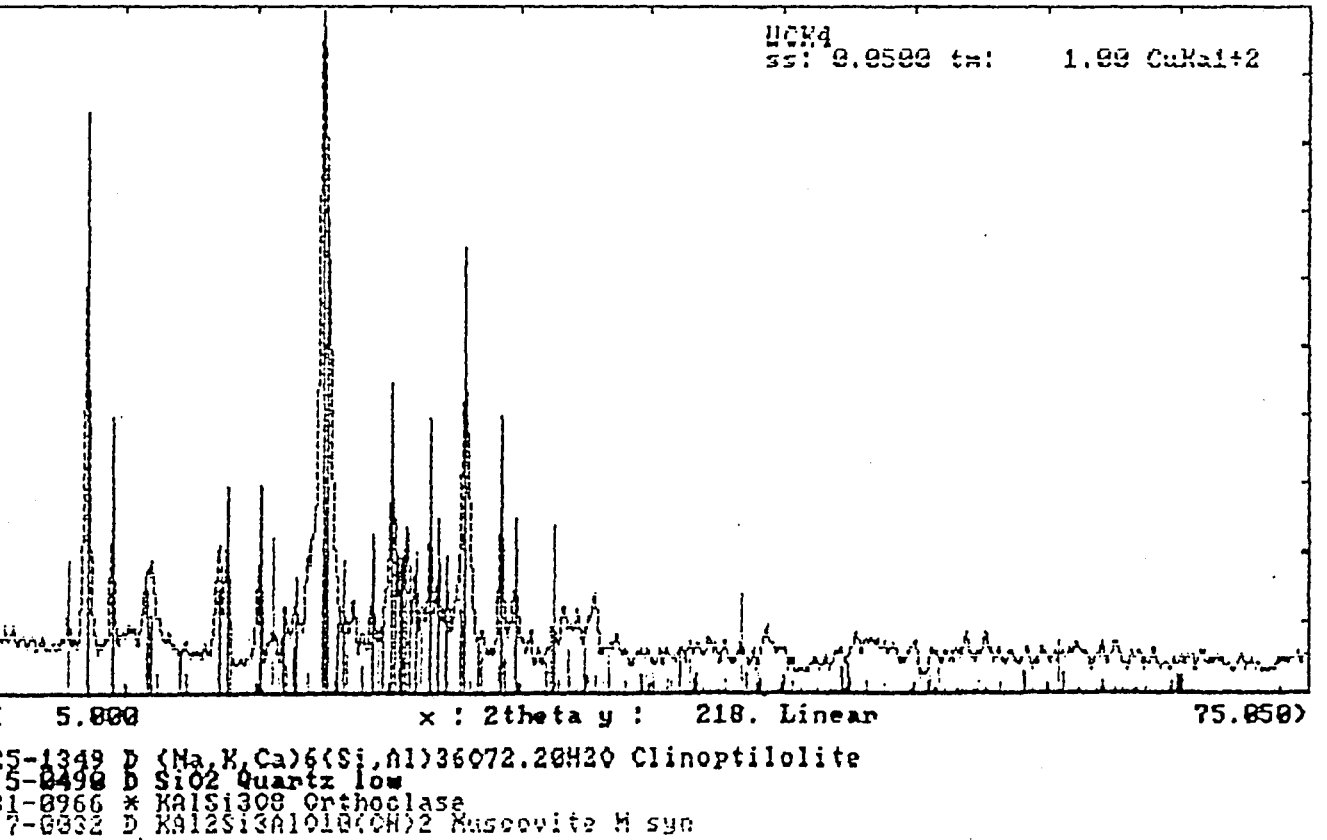


25-1349 D (Na,K,Ca)6(Si,Al)36O72.20H2O Clinoptilolite  
 31-0966 \* KAlSi3O8 Orthoclase  
 7-0032 D KAl2Si3AlO10(OH)2 Muscovite M syn

Şekil E1.10. 0,1N Mg<sup>2+</sup> iyonik formun X-ışını kırınım diyagramı



Şekil E1.11. 0,5N Mg<sup>+2</sup> iyonik formun X-ışını kırınım diyagramı

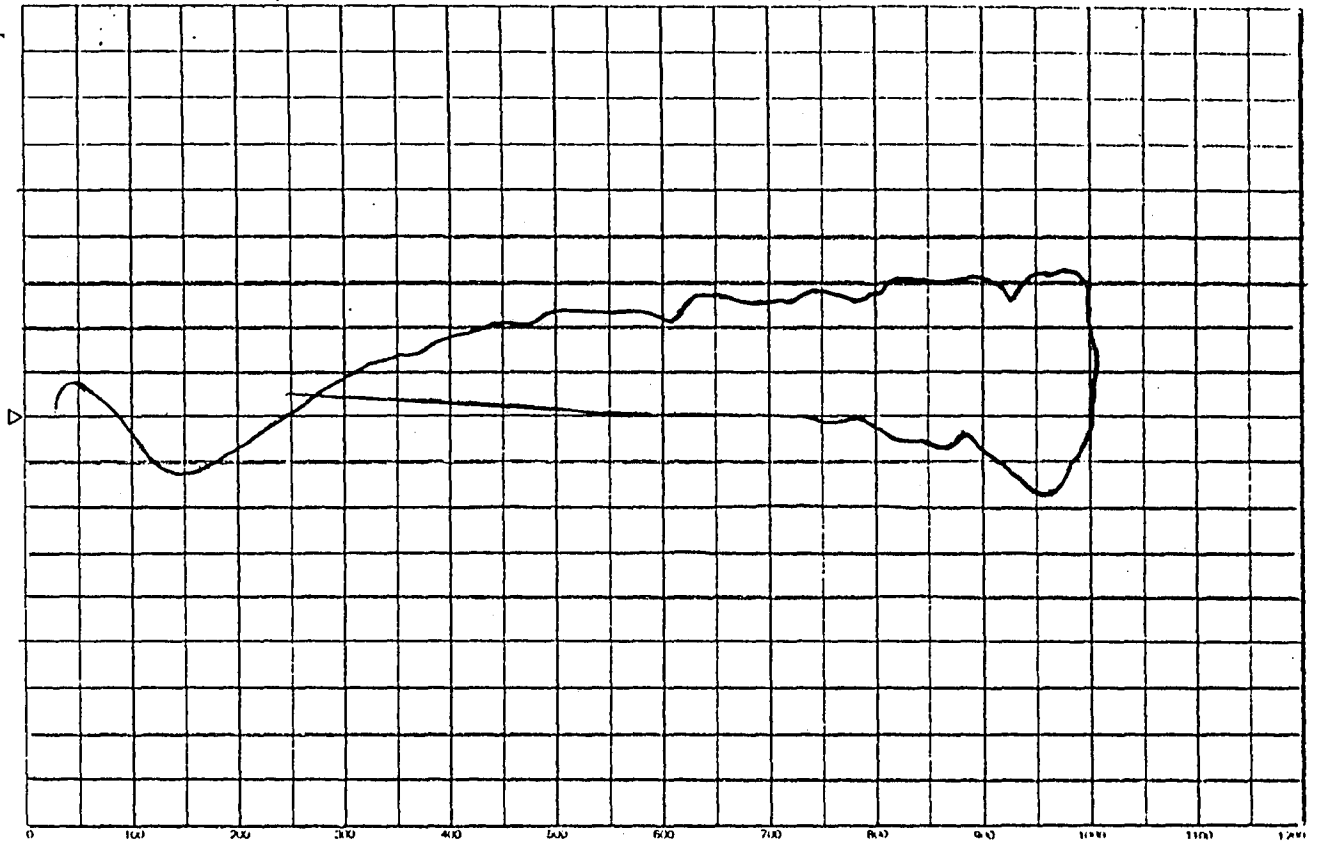


Şekil E1.12. 1N Mg<sup>+2</sup> iyonik formun X-ışını kırınım diyagramı



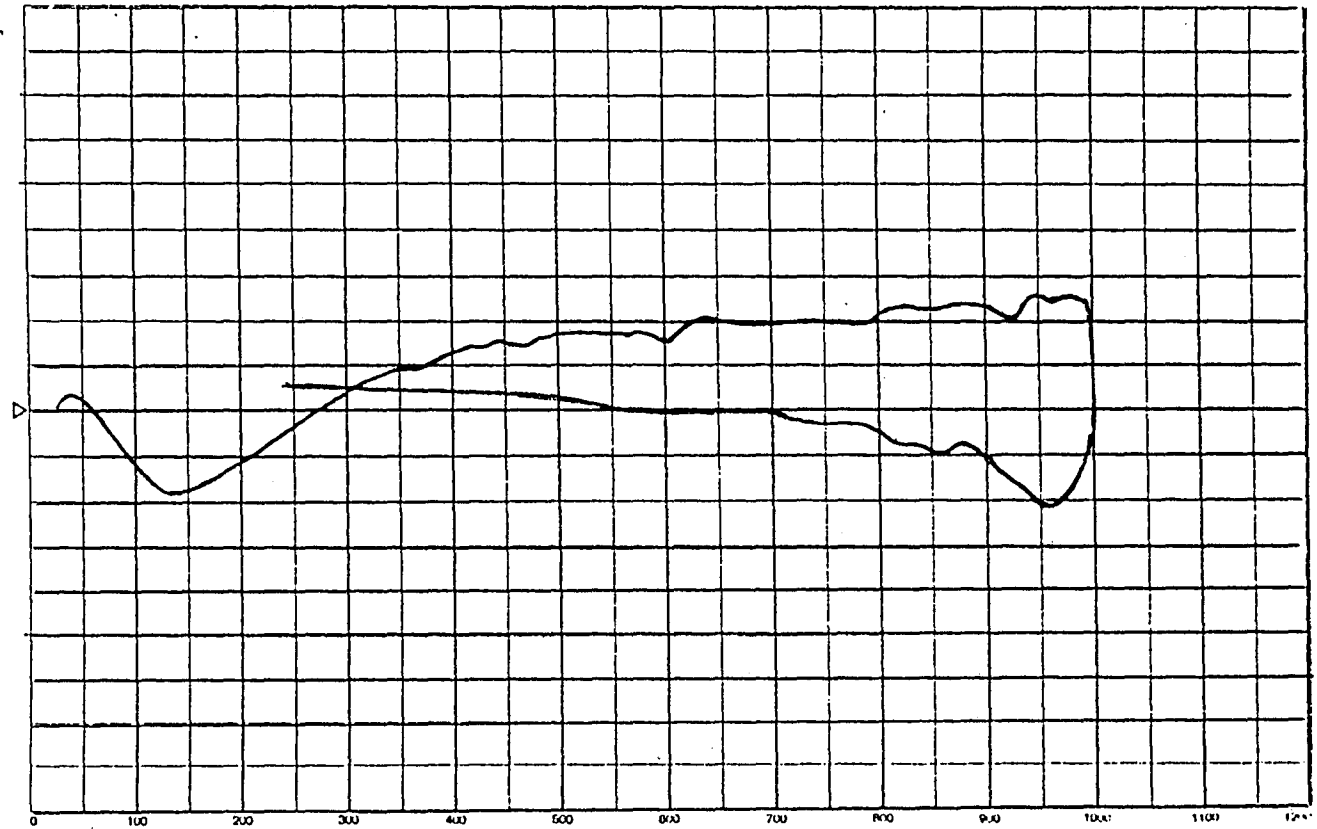
**EK 2.**

**DOĞAL ZEOLİTİN  
İYON DEĞİŞTİRİLMİŞ FORMLARININ  
DTA EĞRİLERİ**



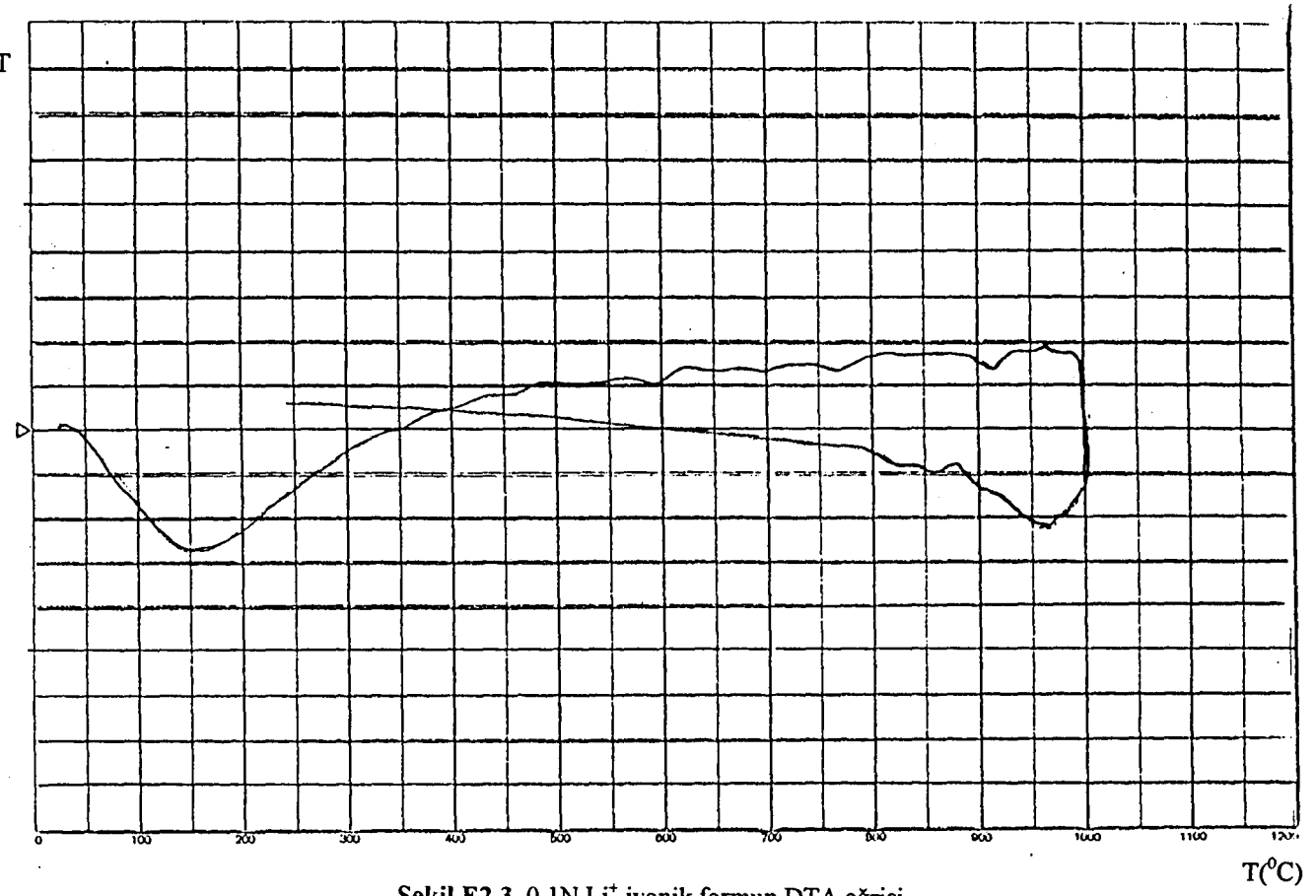
Şekil E2.1. 0,1N Na<sup>+</sup> iyonik formun DTA eğrisi

T(°C)

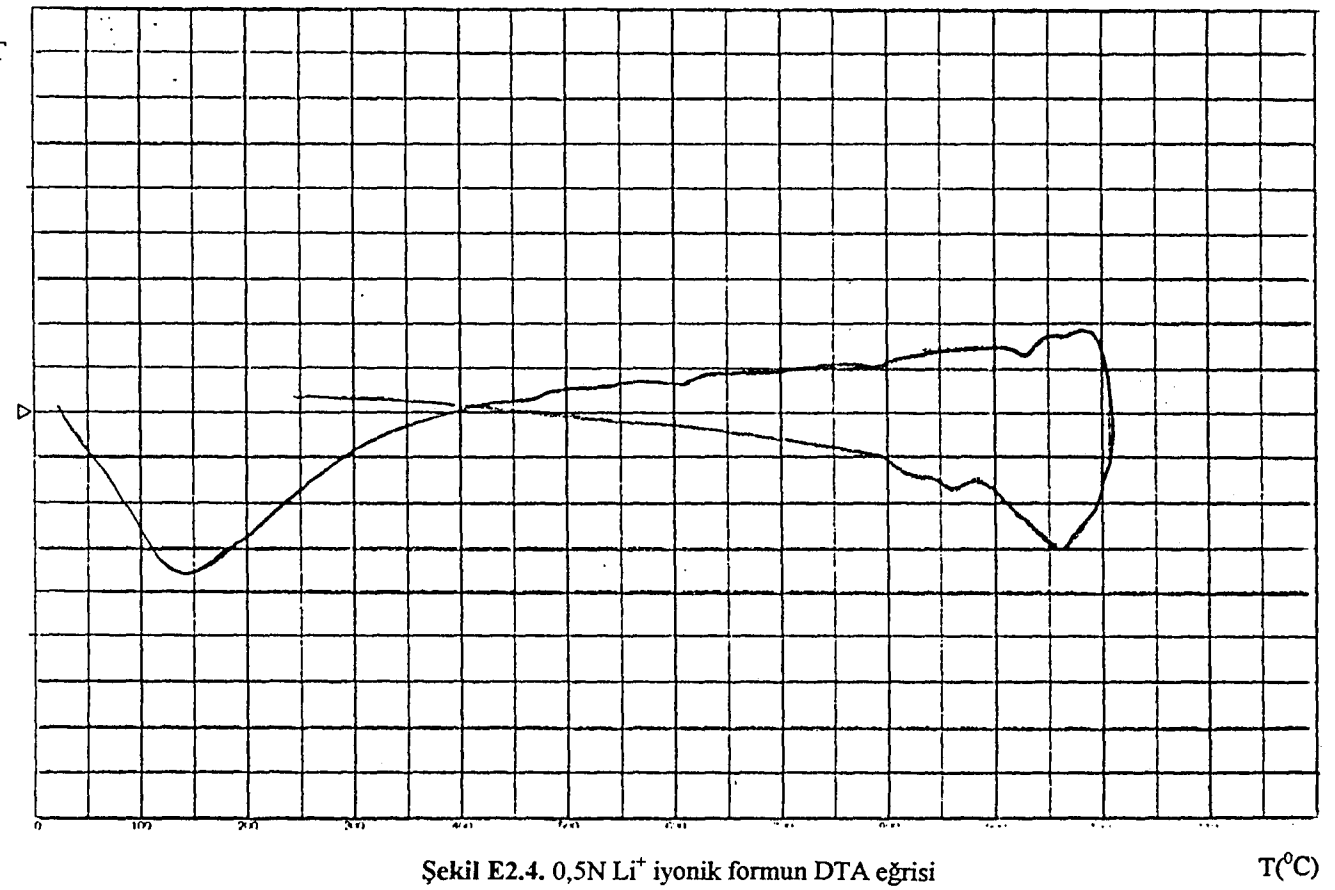


Şekil E2.2. 0,5N Na<sup>+</sup> iyonik formun DTA eğrisi

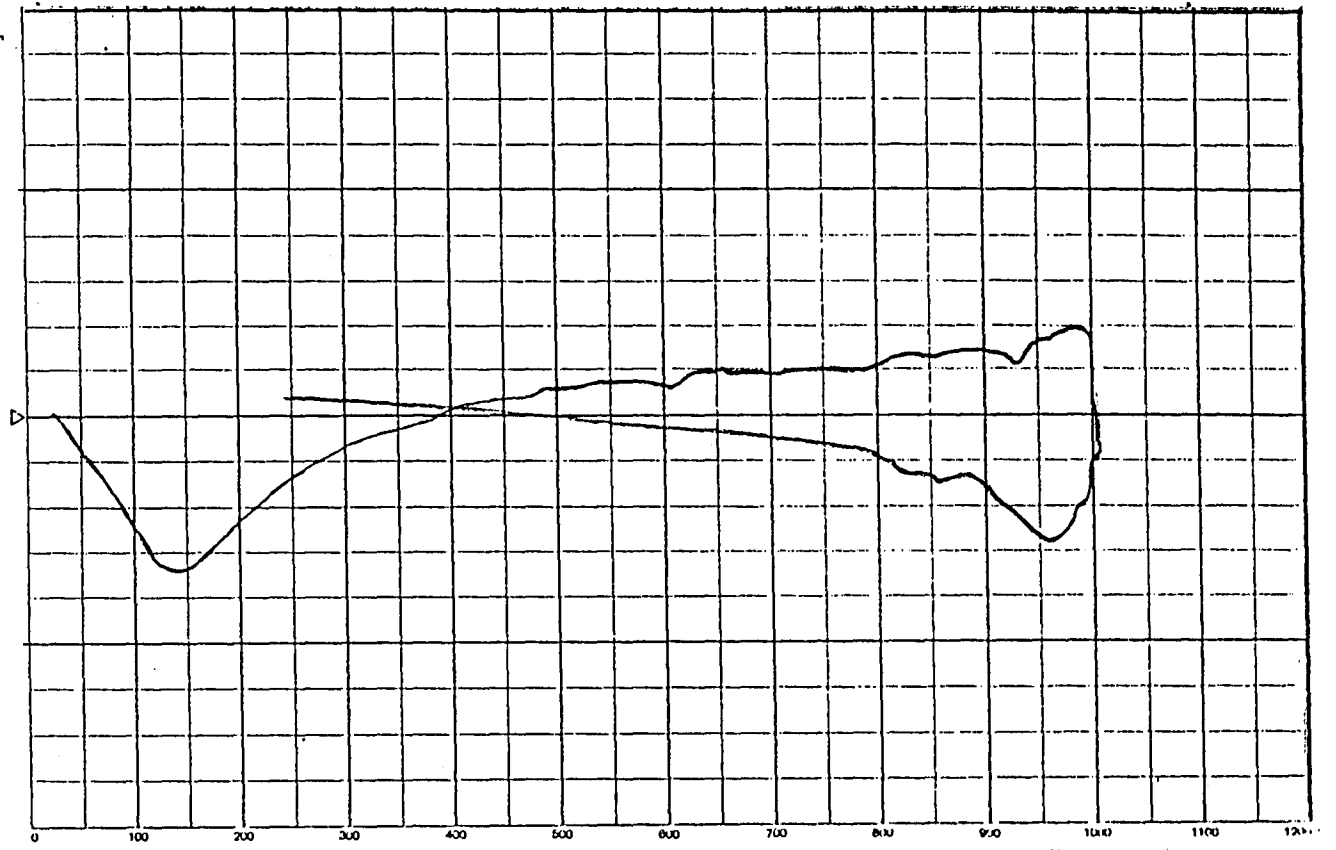
T(°C)



Şekil E2.3. 0,1N  $Li^{+}$  iyonik formun DTA eğrisi

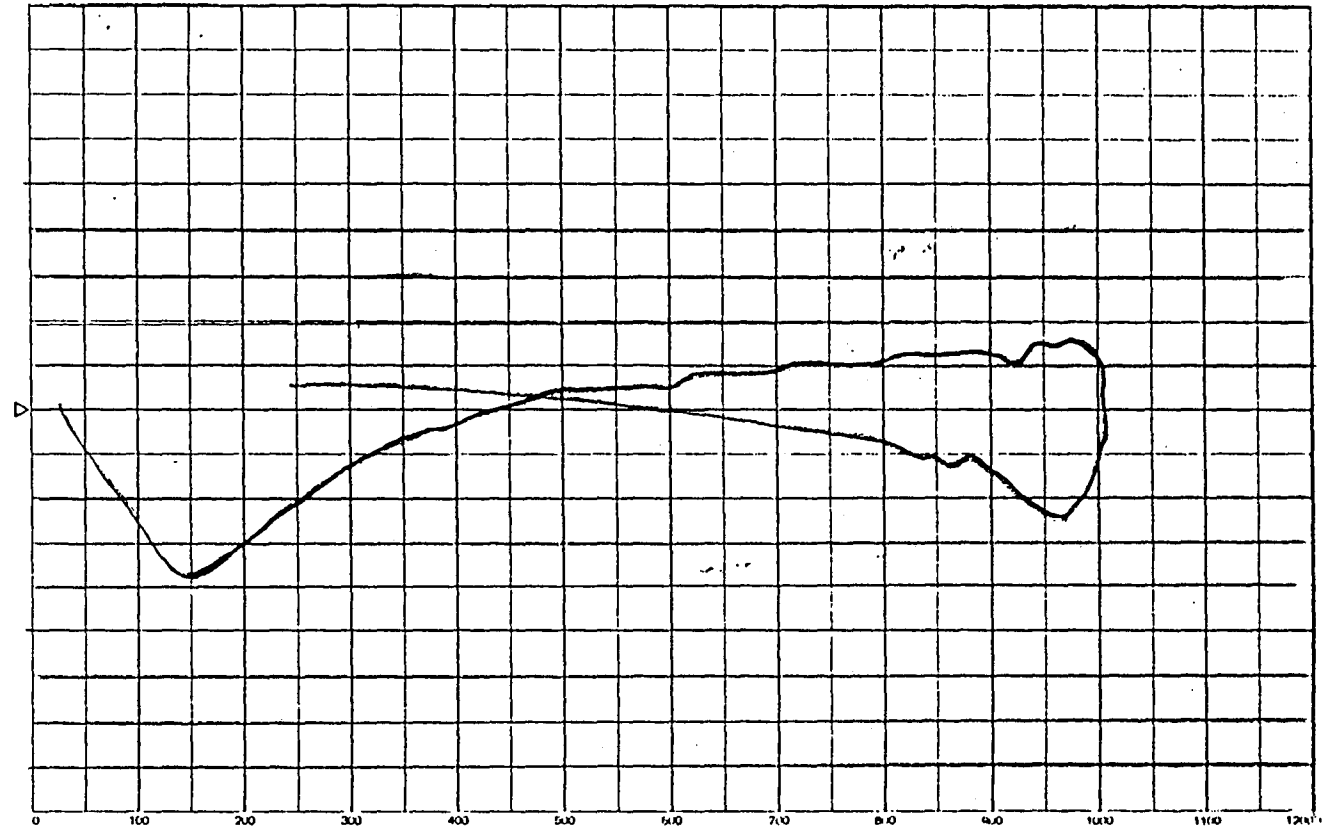


Şekil E2.4. 0,5N  $Li^{+}$  iyonik formun DTA eğrisi



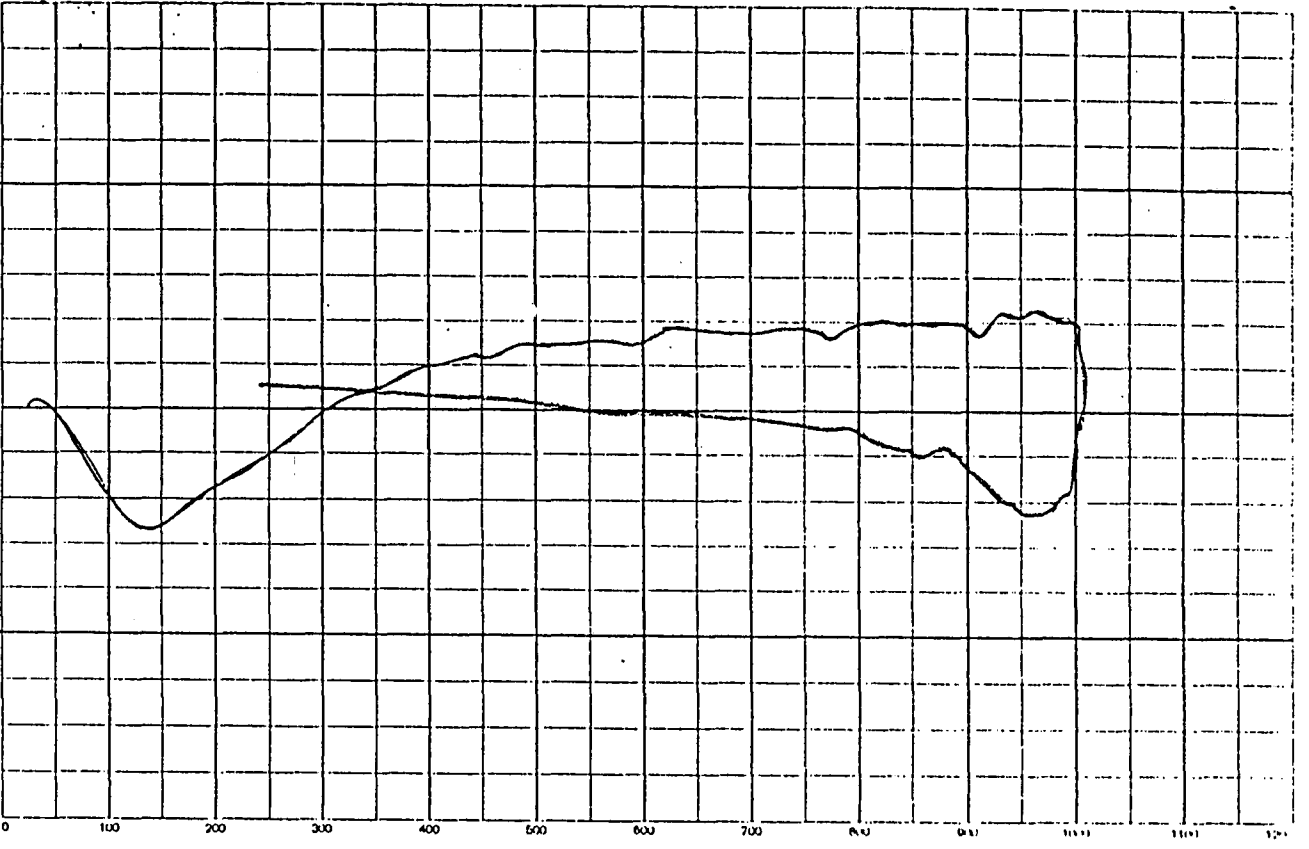
Şekil E2.5. 0,1N Ca<sup>+2</sup> iyonik formun DTA eğrisi

T(°C)



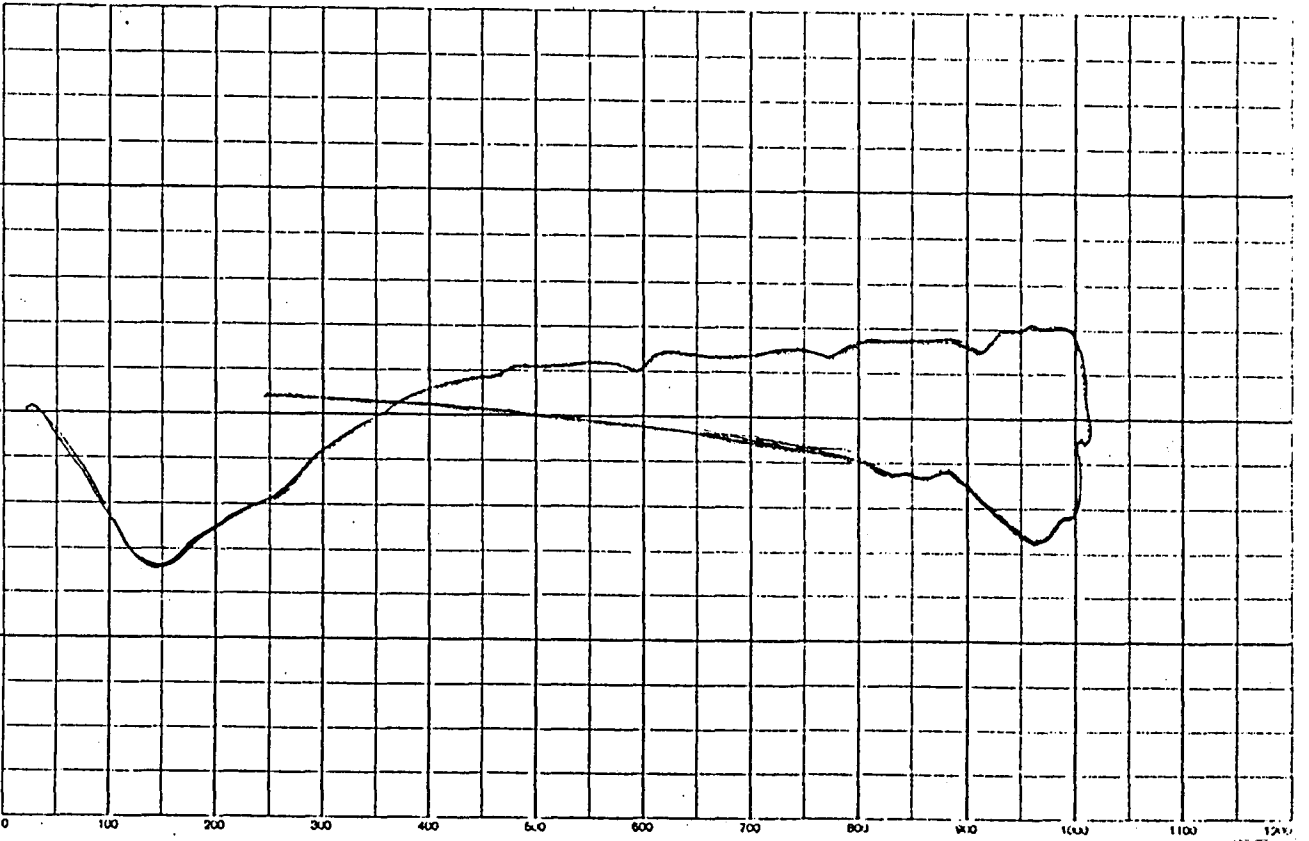
Şekil E2.6. 0,5N Ca<sup>+2</sup> iyonik formun DTA eğrisi

T(°C)



Şekil E2.7. 0,1N Mg<sup>2+</sup> iyonik formun DTA eğrisi

T(°C)

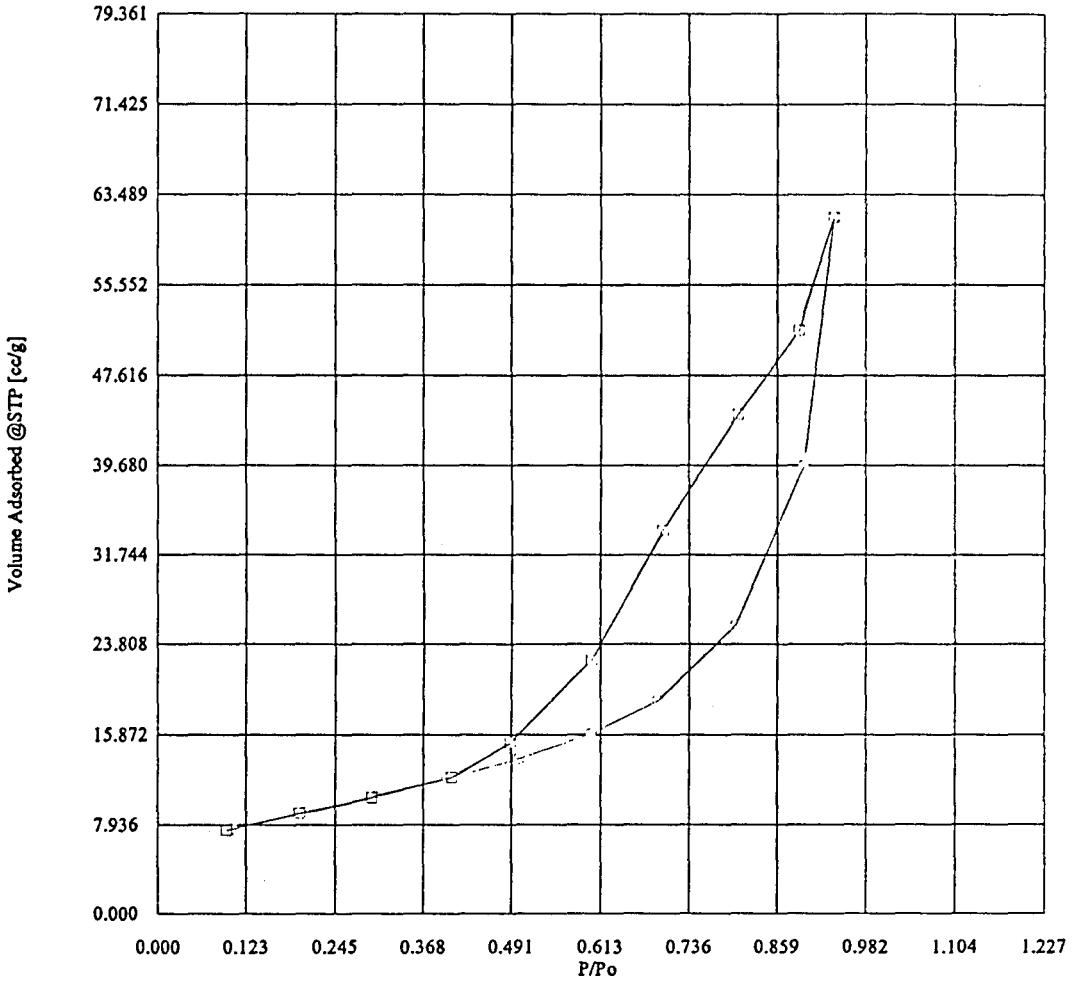


Şekil E2.8. 0,5N Mg<sup>2+</sup> iyonik formun DTA eğrisi

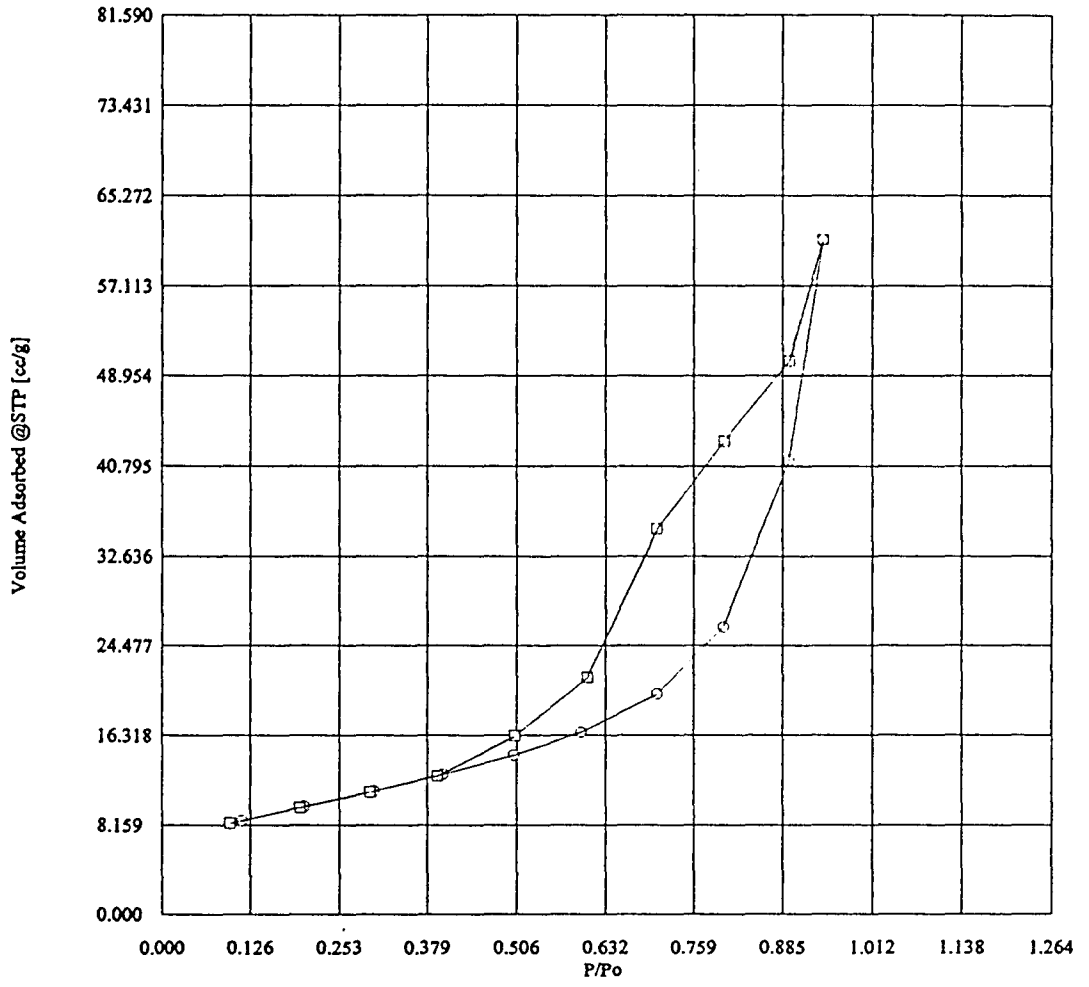
T(°C)

**EK 3.**

**DOĞAL ZEOLİT VE  
İYON DEĞİŞTİRİLMİŞ FORMLARIN  
AZOT ADSORPSİYONU  
İZOTERM EĞRİLERİ**

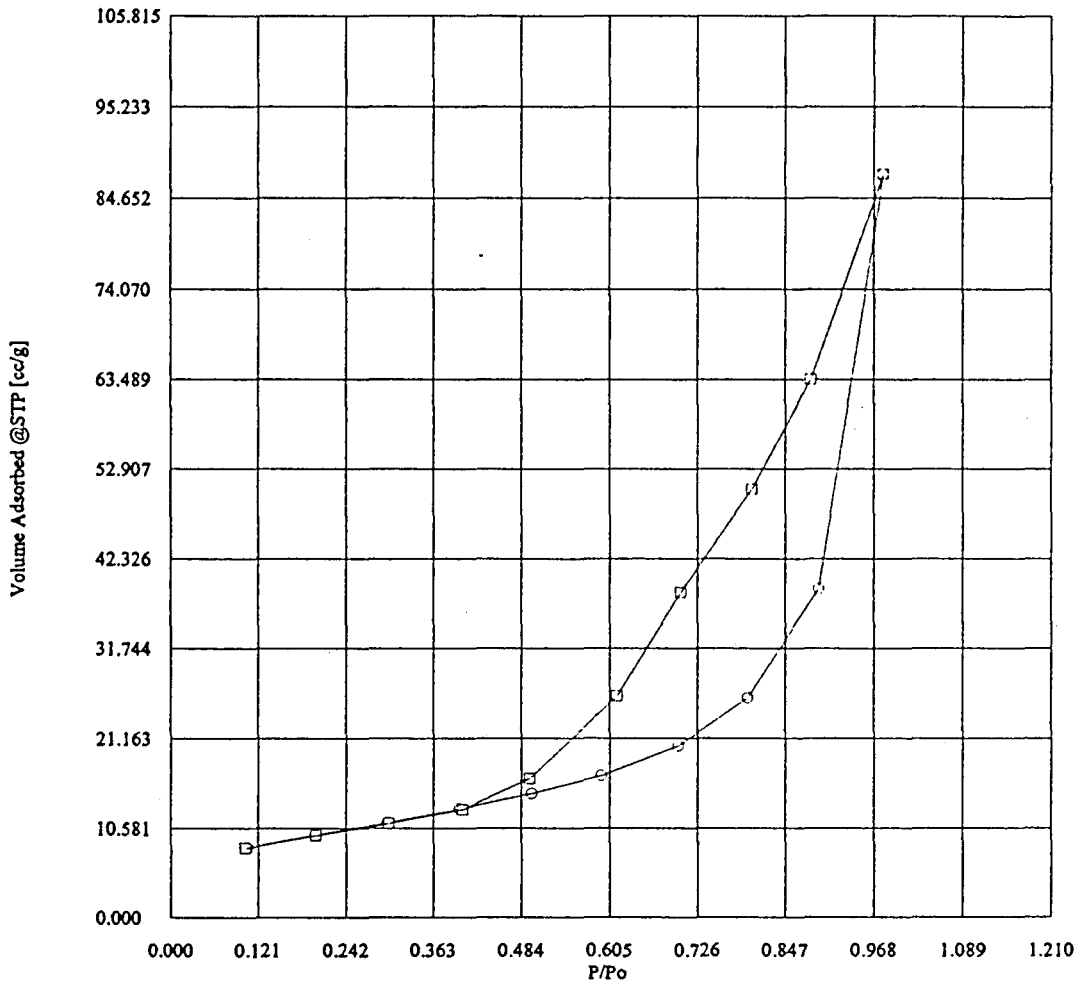


Şekil E3.1. 0,1N Na<sup>+</sup> İyonik Formunun İzoterm Eğrisi

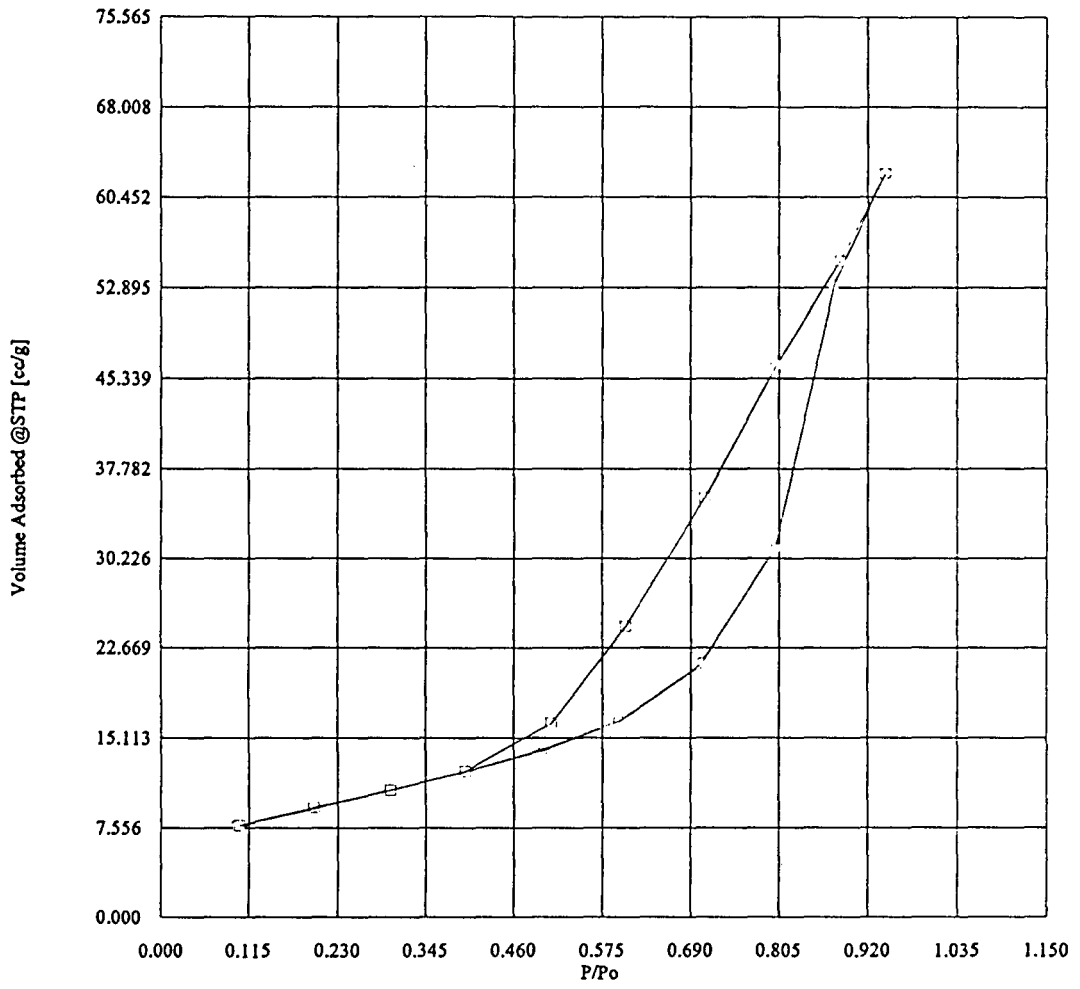


Şekil E3.2. 0,5N Na<sup>+</sup> İyonik Formunun İzoterm Eğrisi

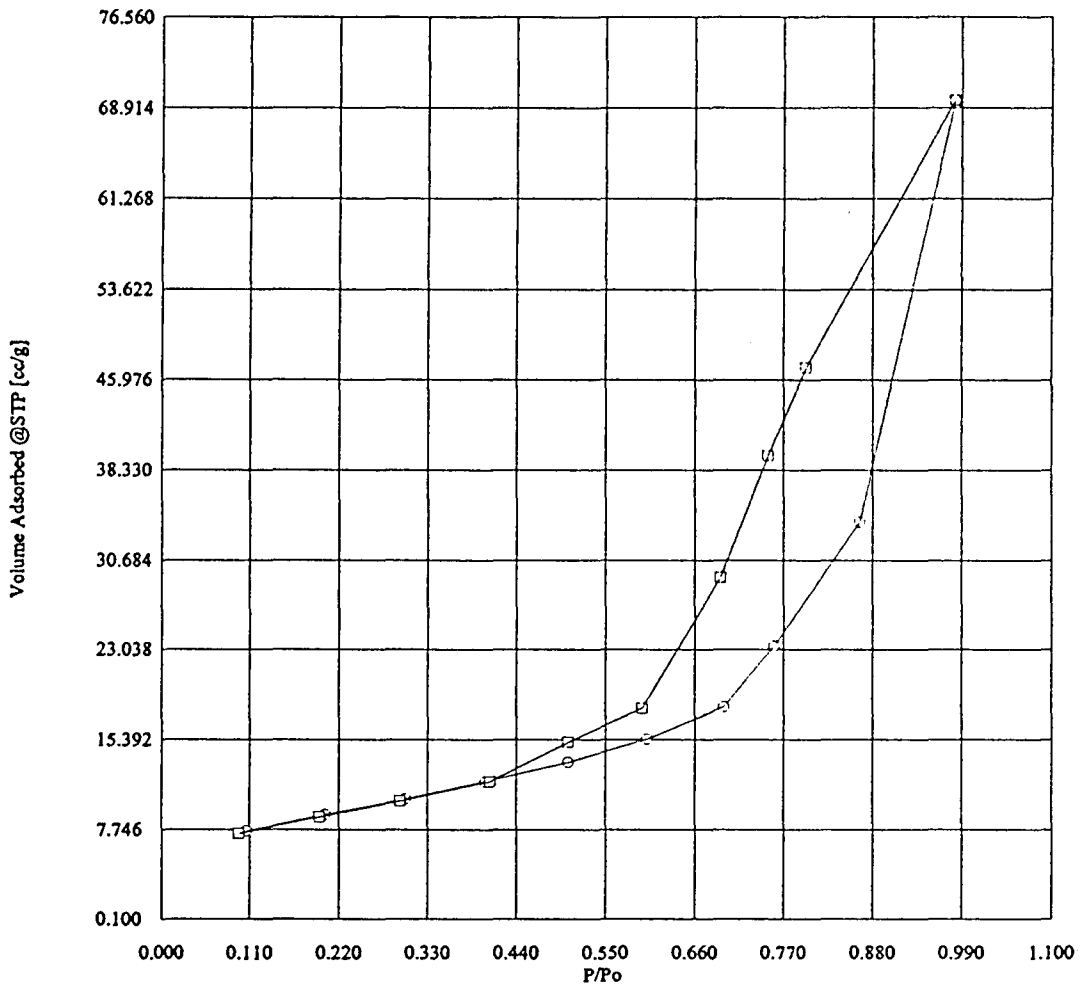




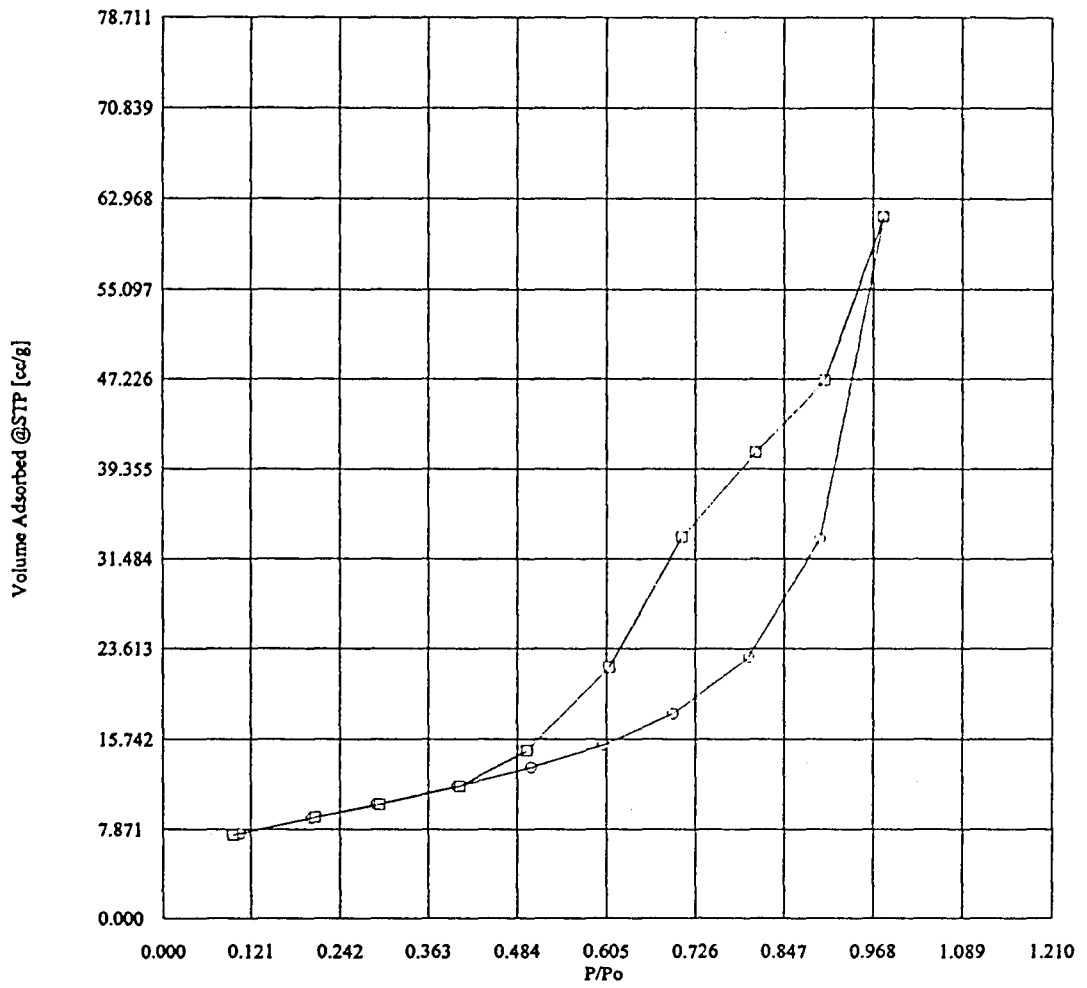
Şekil E3.3. 1N Na<sup>+</sup> İyonik Formunun İzoterm Eğrisi



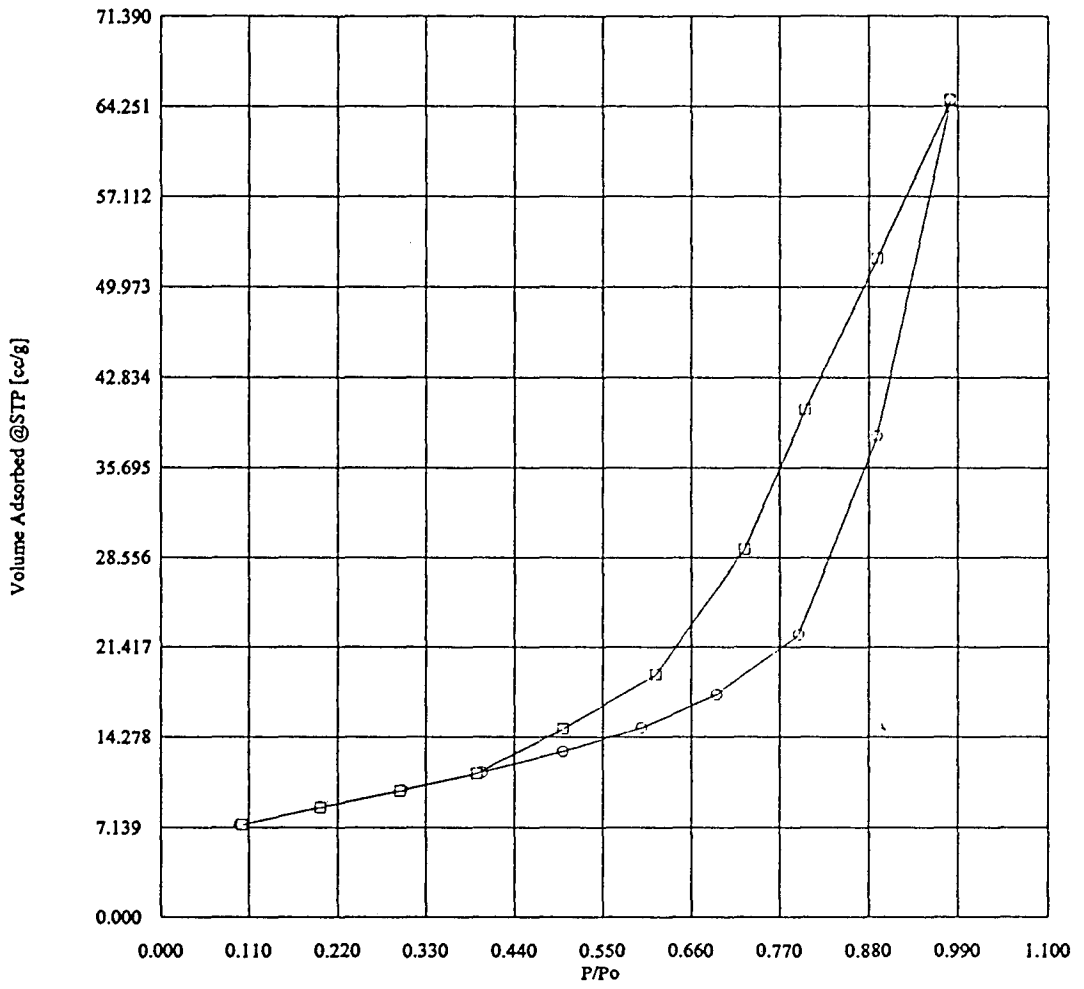
Şekil E3.4. 0,1N Li<sup>+</sup> İyonik Formunun İzoterm Eğrisi



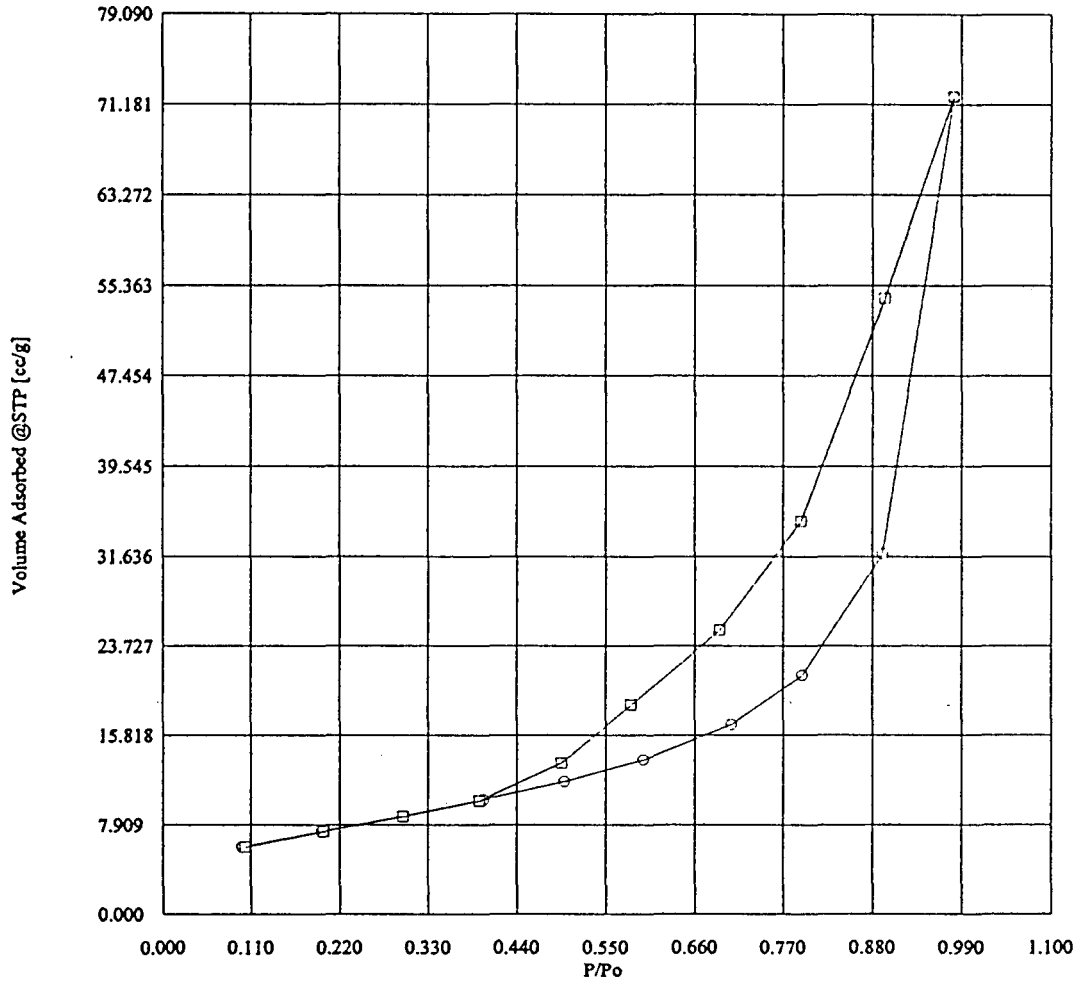
Şekil E3.5. 0,5N Li<sup>+</sup> İyonik Formunun İzoterm Eğrisi



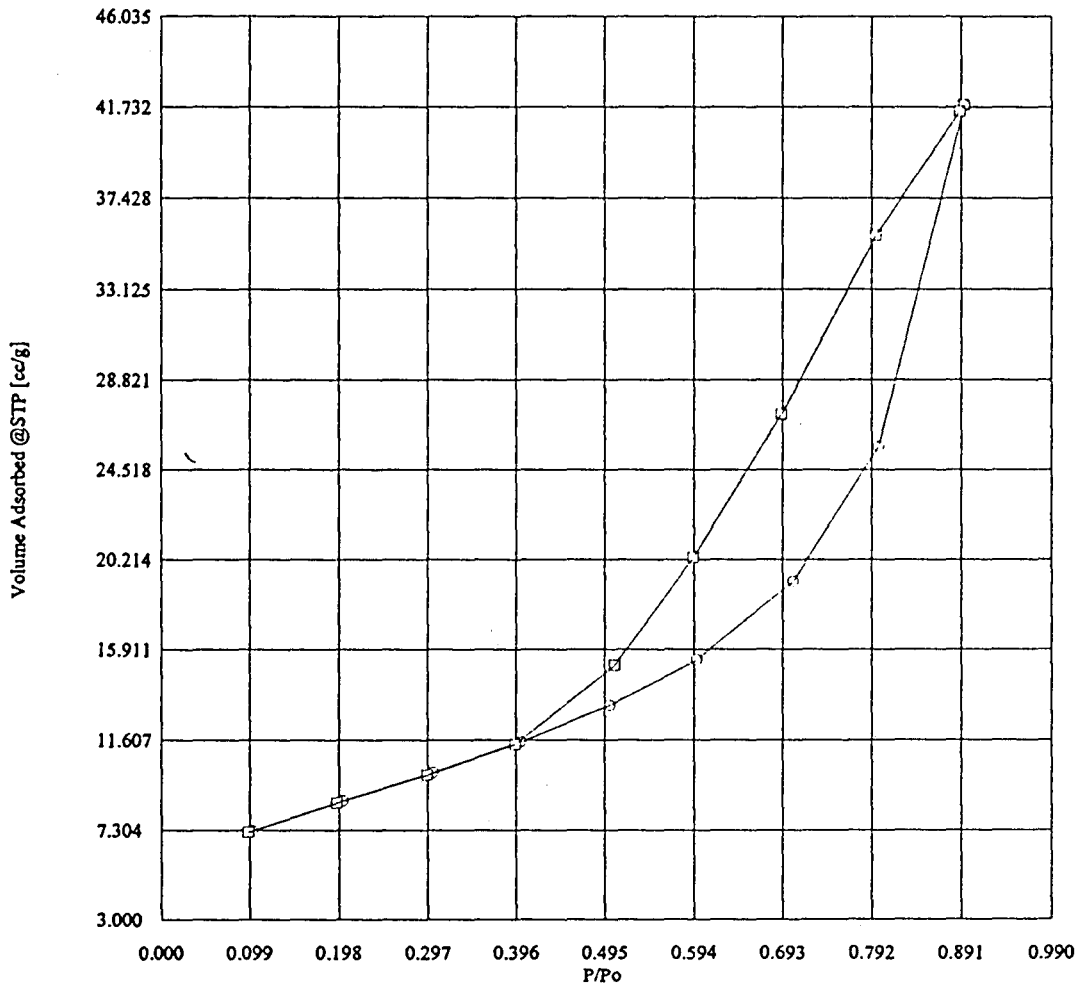
Şekil E3.6. 1N Li<sup>+</sup> İyonik Formunun İzoterm Eğrisi



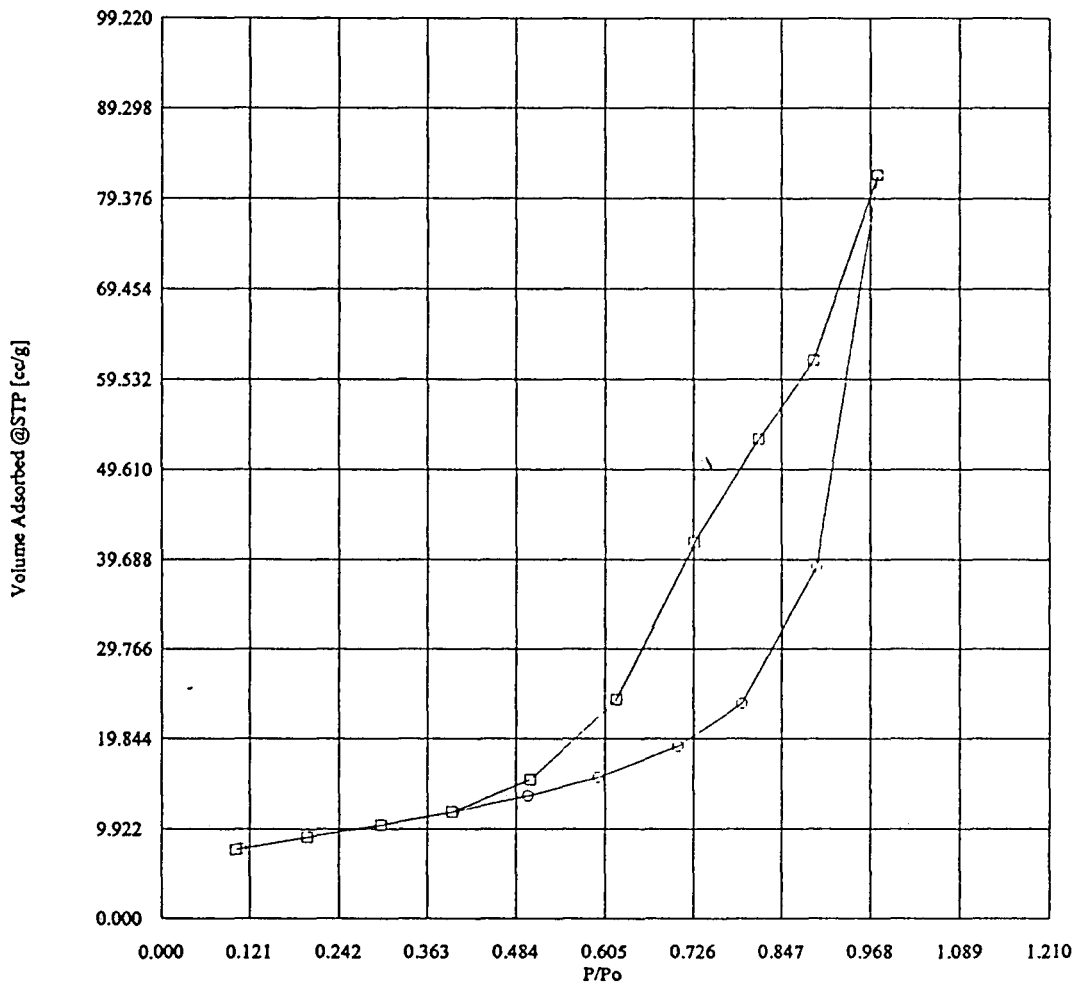
Şekil E3.7. 0,1N Ca<sup>2+</sup> İyonik Formunun İzoterm Eğrisi



Şekil E3.8. 0,5N Ca<sup>+2</sup> İyonik Formunun İzoterm Eğrisi

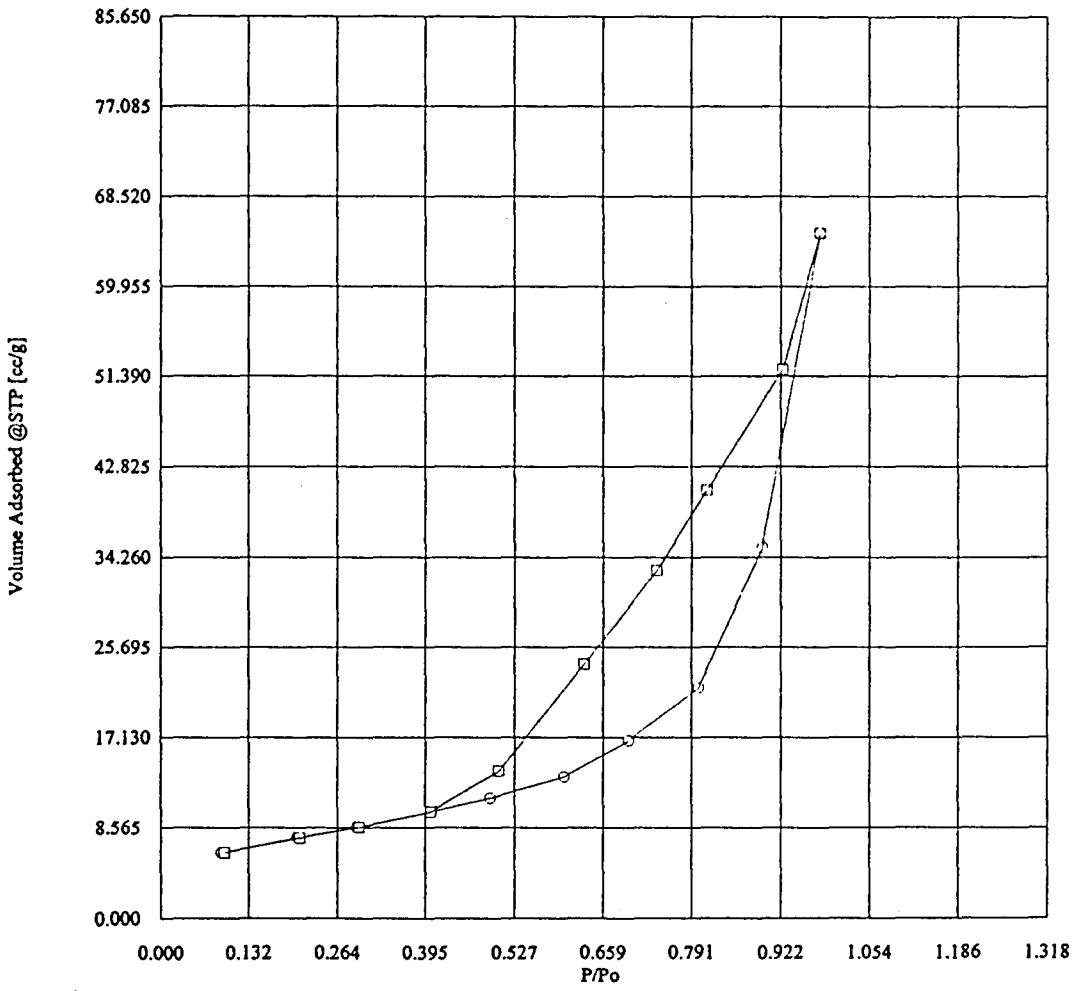


Şekil E3.9. 1N Ca<sup>+2</sup> İyonik Formunun İzoterm Eğrisi

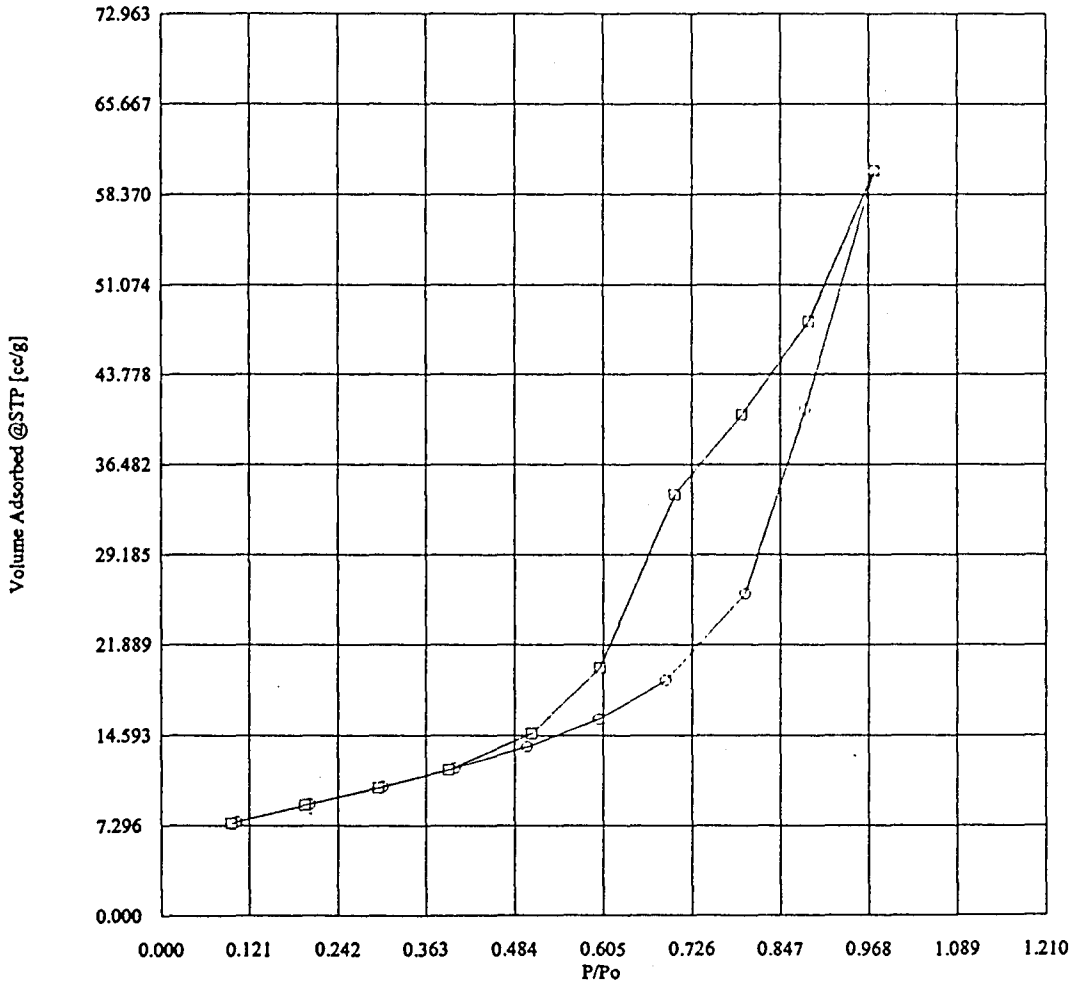


Şekil E3.10. 0,1N Mg<sup>+2</sup> İyonik Formunun İzoterm Eğrisi

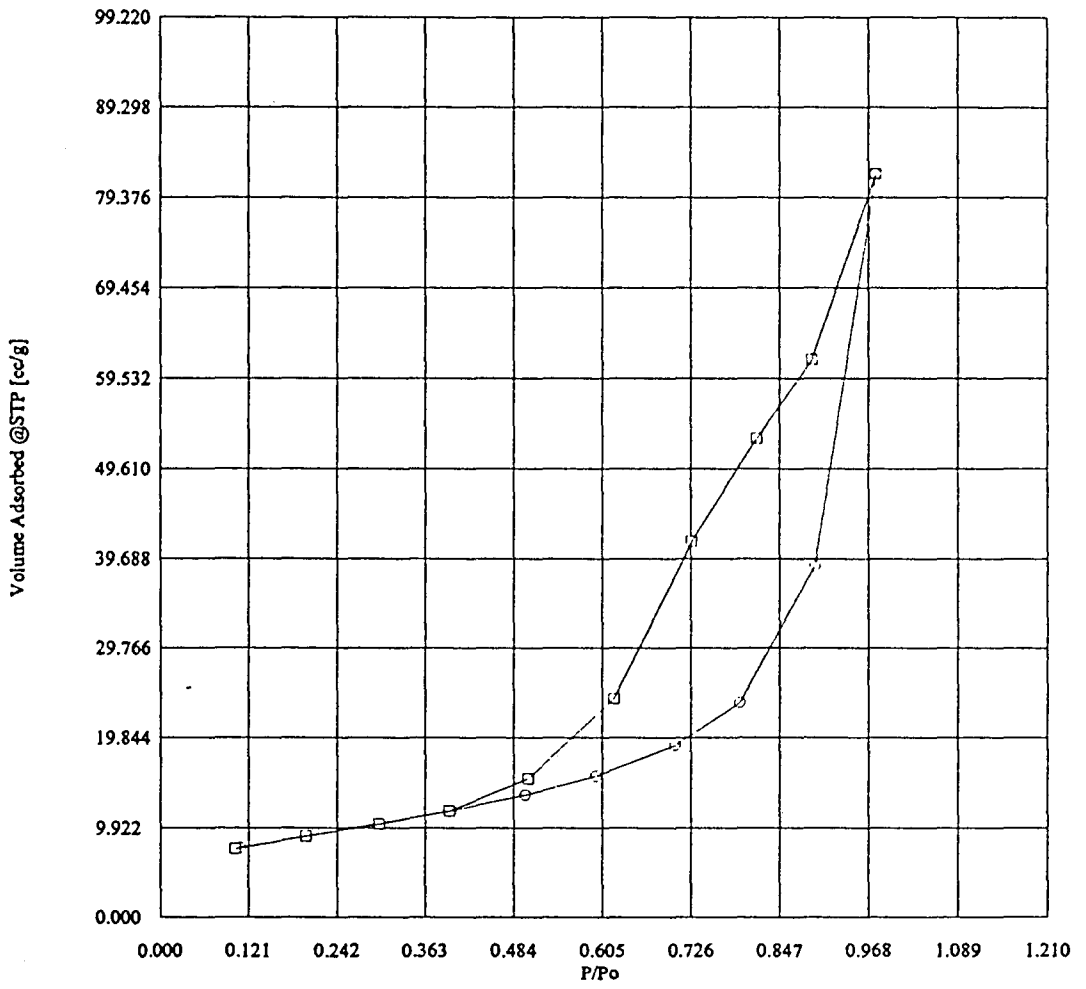




Şekil E3.11. 0,5N  $Mg^{+2}$  İyonik Formunun İzoterm Eğrisi



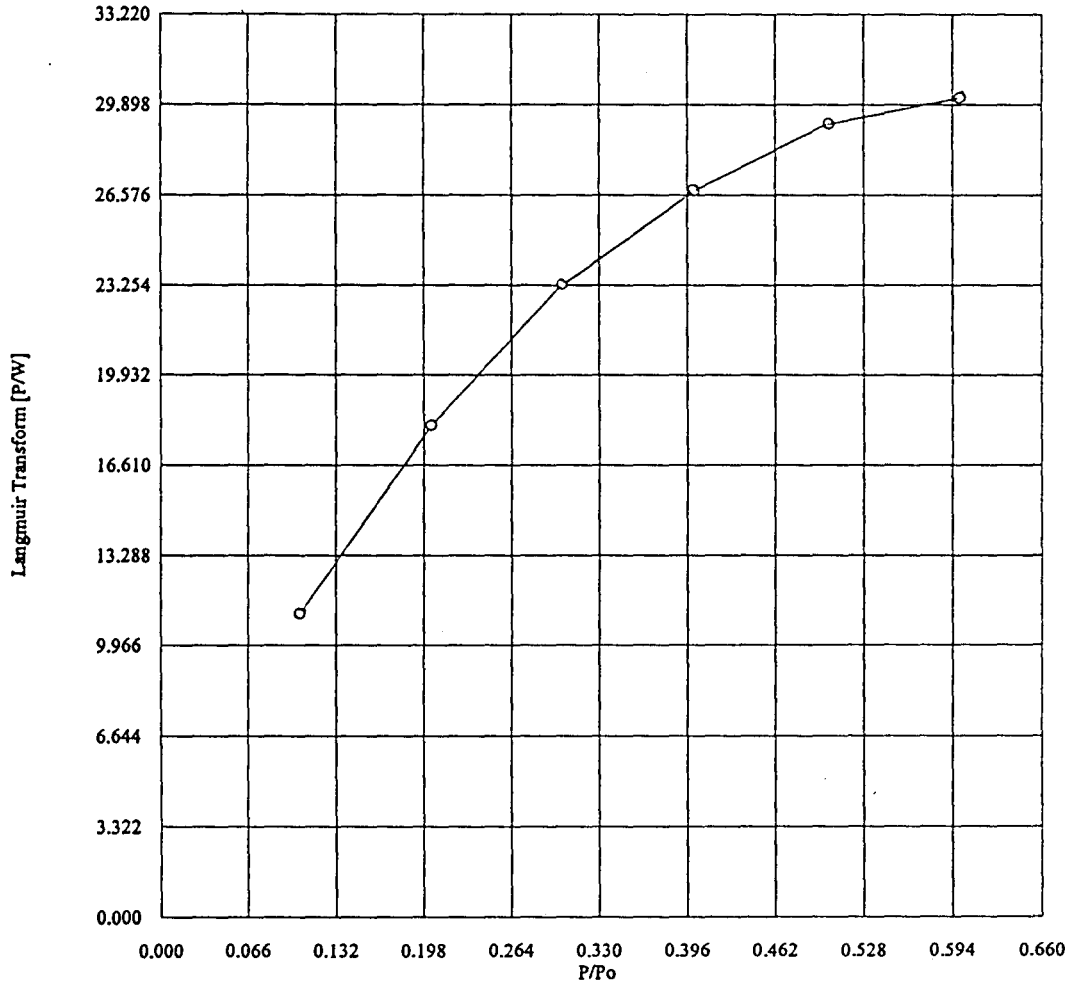
Şekil E3.12. 1N Mg<sup>+2</sup> İyonik Formunun İzoterm Eğrisi



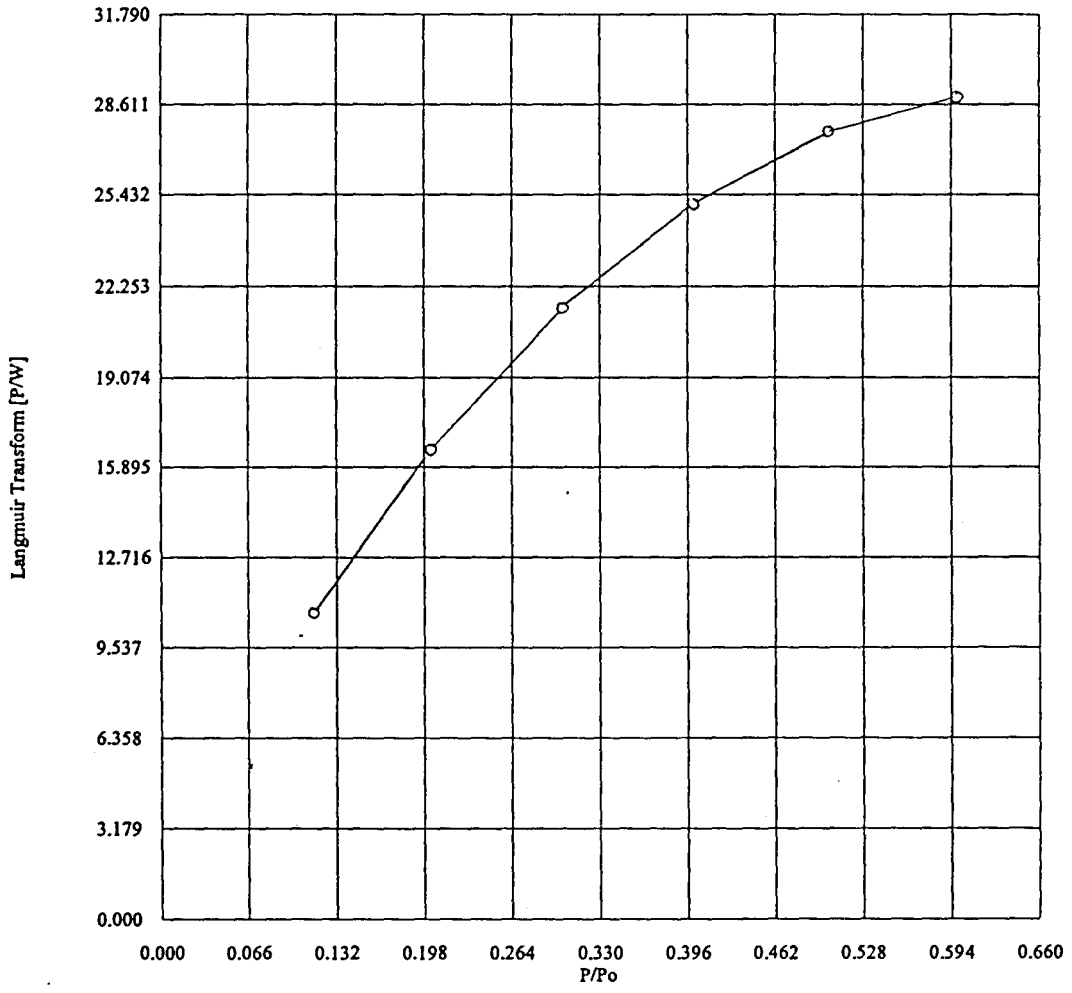
Şekil E3.13. Doğal Zeolitin İzoterm Eğrisi

**EK 4.**

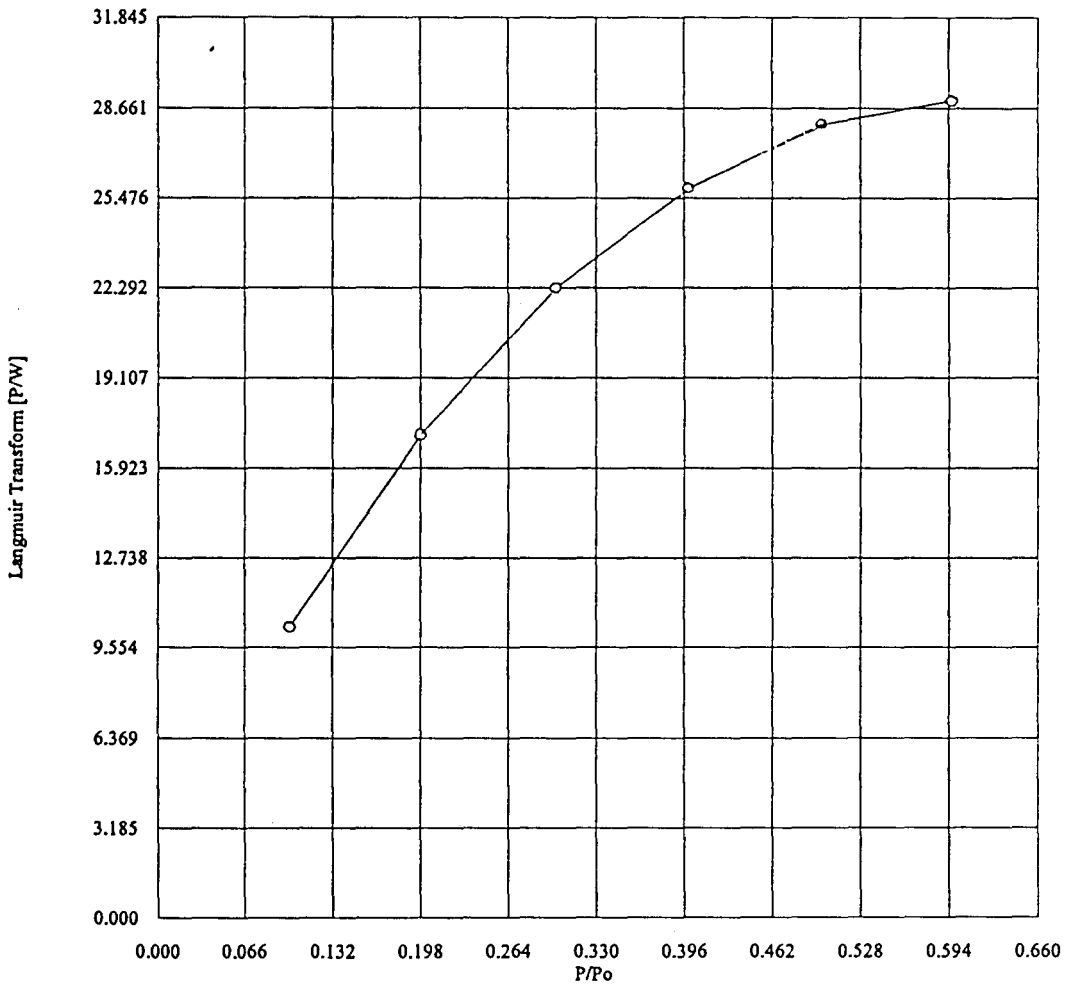
**DOĞAL ZEOLİT VE  
İYON DEĞİŞTİRİLMİŞ FORMLARIN  
AZOT ADSORPSİYONU LANGMUIR  
İZOTERM EĞRİLERİ**



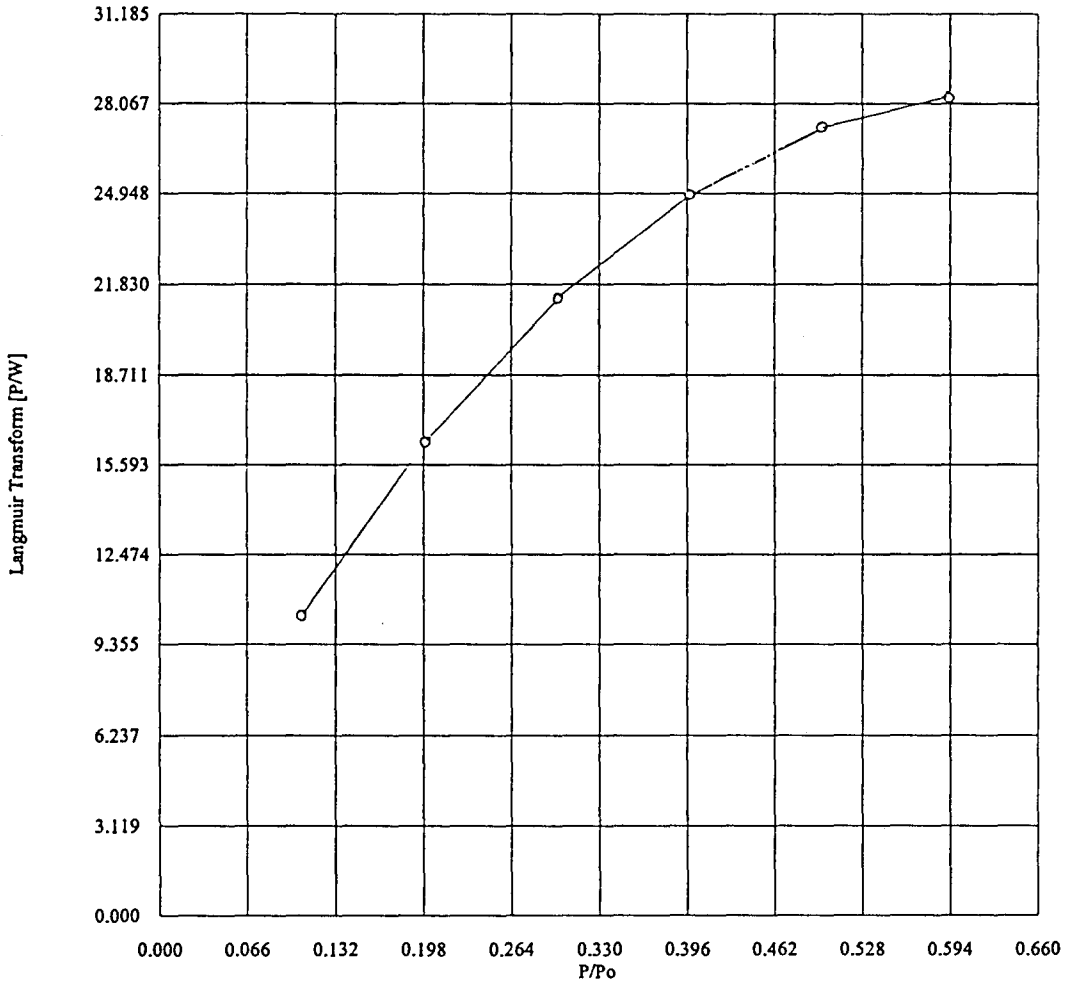
Şekil E4.1. 0,1N Na<sup>+</sup> İyonik Formunun Langmuir İzoterm Eğrisi



Şekil E4.2. 0,5N Na<sup>+</sup> İyonik Formunun Langmuir İzoterm Eğrisi

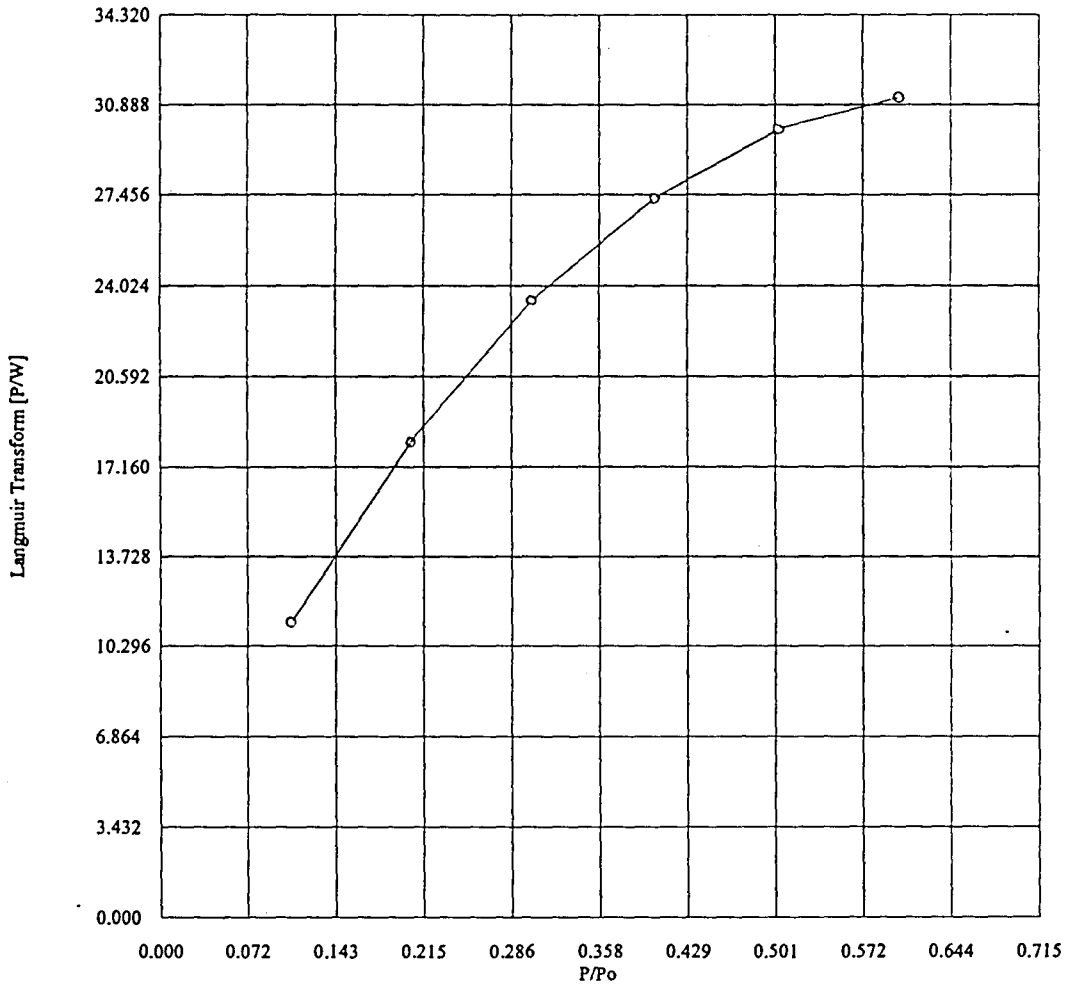


Şekil E4.3. 1N Na<sup>+</sup> İyonik Formunun Langmuir İzoterm Eğrisi

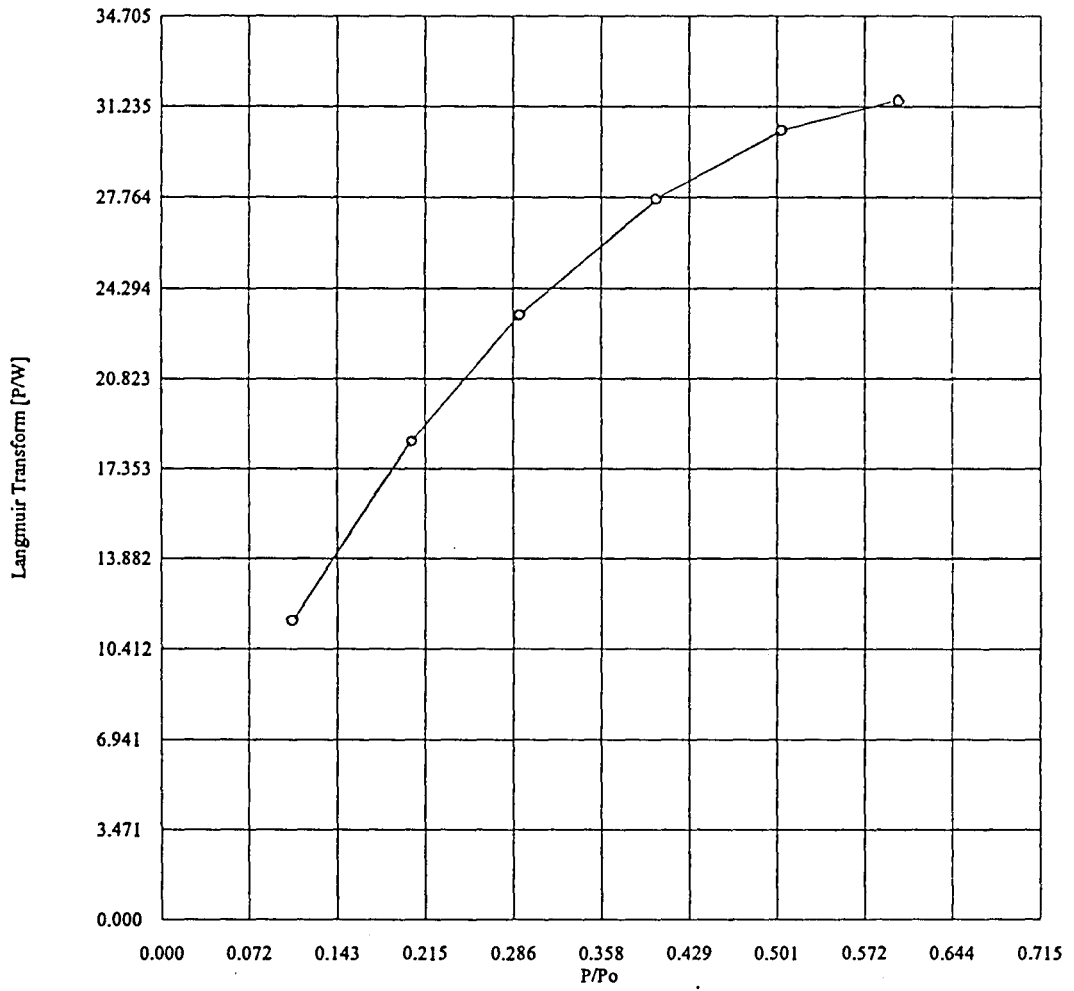


Şekil E4.4. 0,1N Li<sup>+</sup> İyonik Formunun Langmuir İzoterm Eğrisi

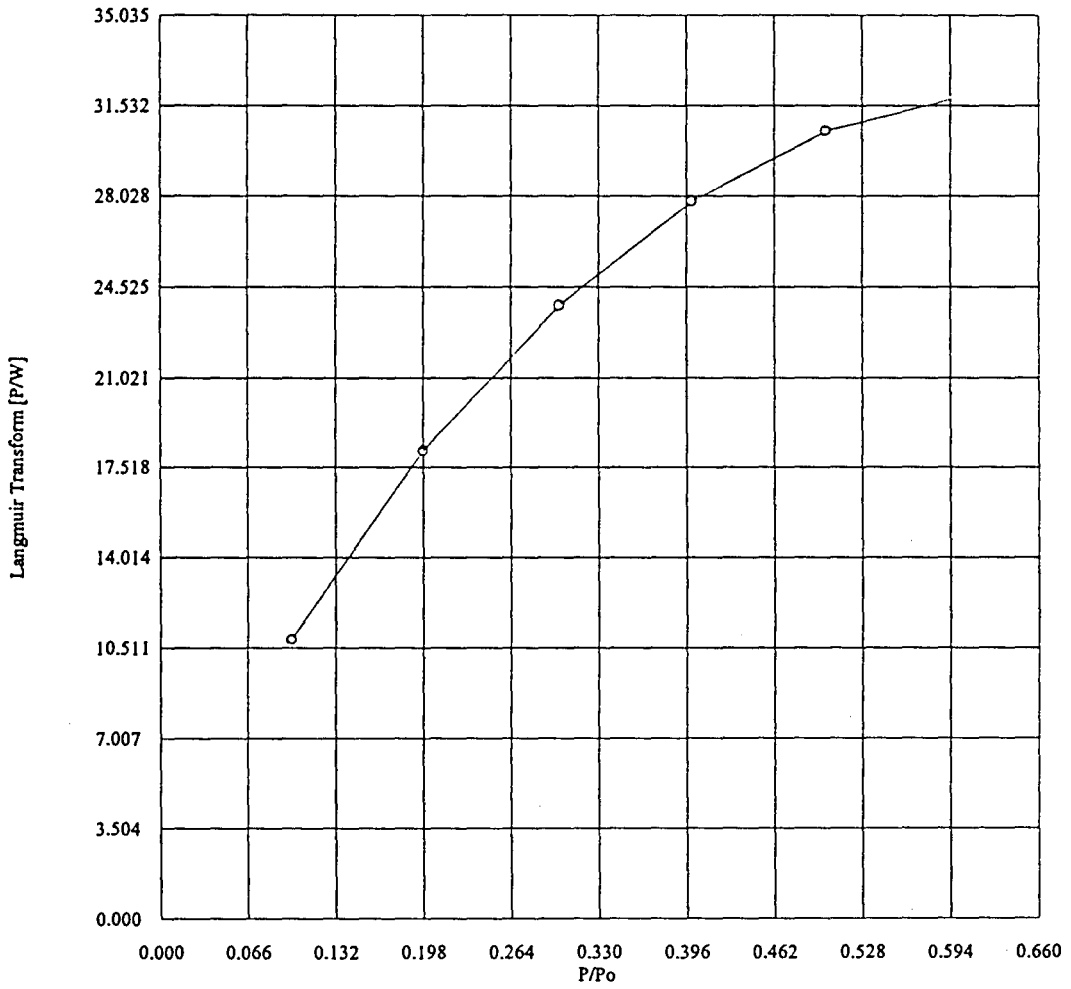




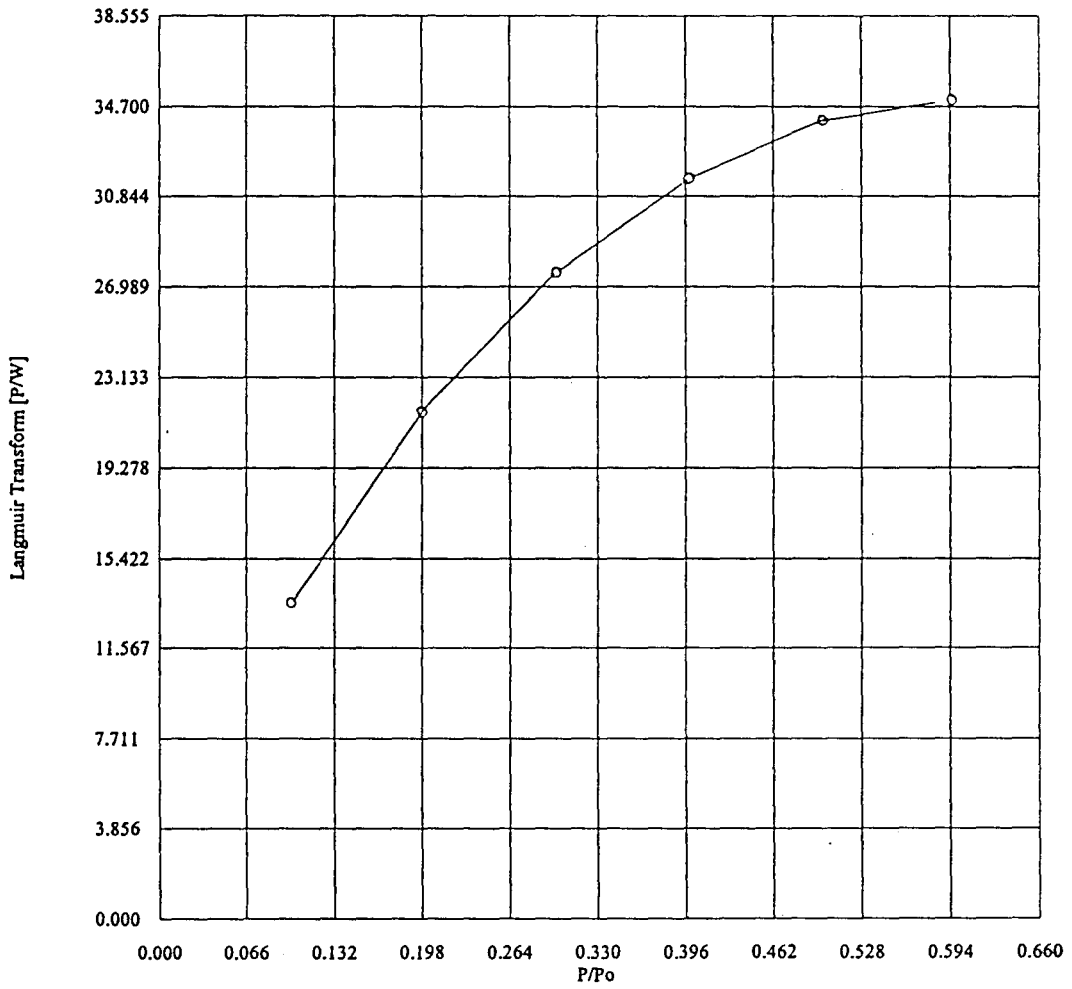
Şekil E4.5. 0,5N Li<sup>+</sup> İyonik Formunun Langmuir İzoterm Eğrisi



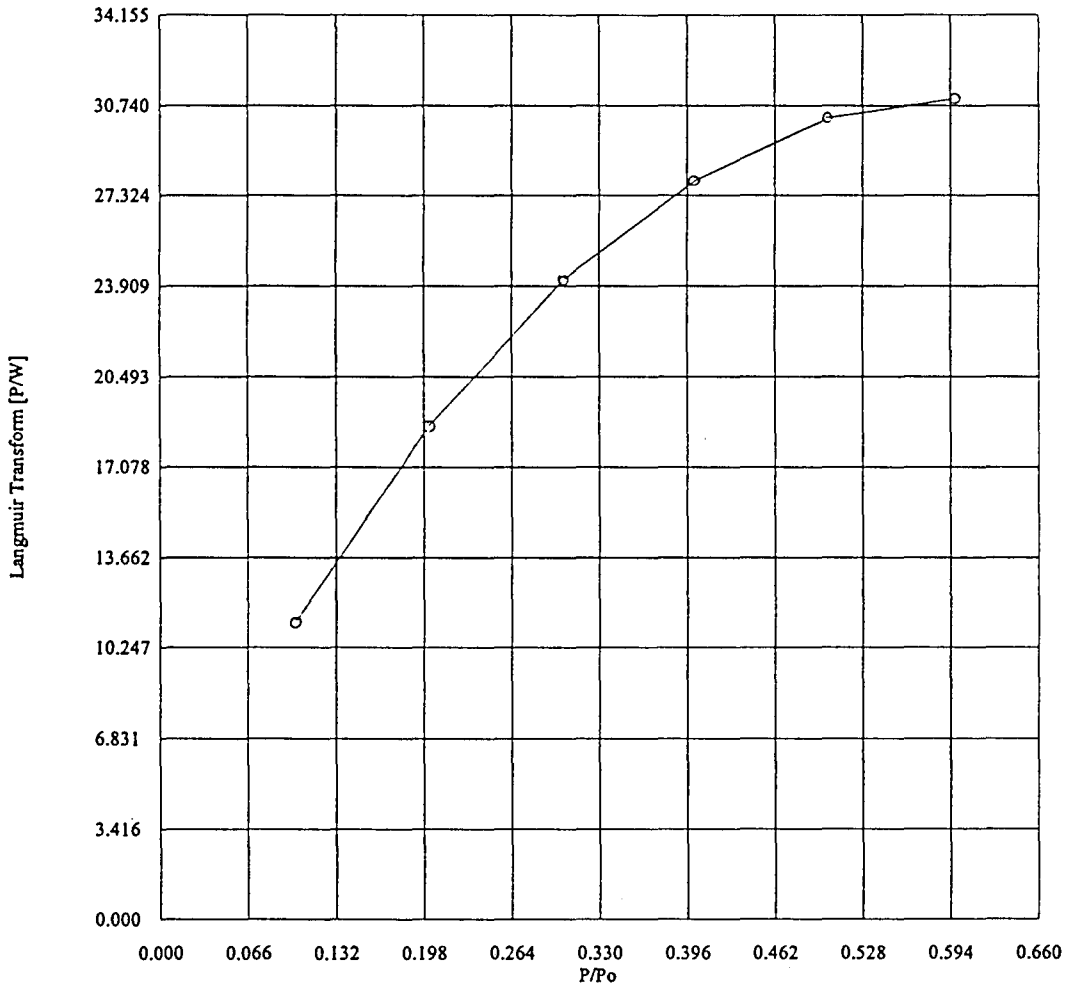
Şekil E4.6. 1N Li<sup>+</sup> İyonik Formunun Langmuir İzoterm Eğrisi



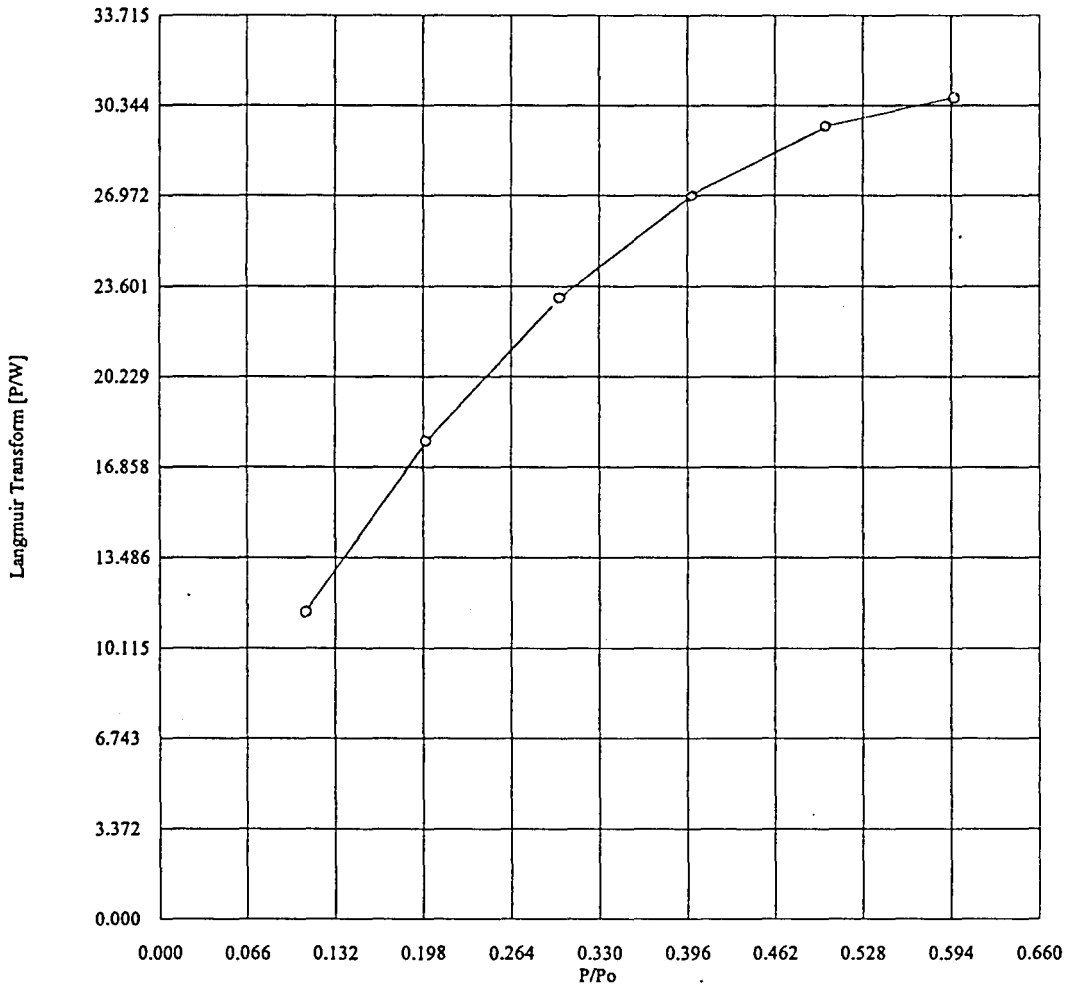
Şekil E4.7. 0,1N  $Ca^{+2}$  İyonik Formunun Langmuir İzoterm Eğrisi



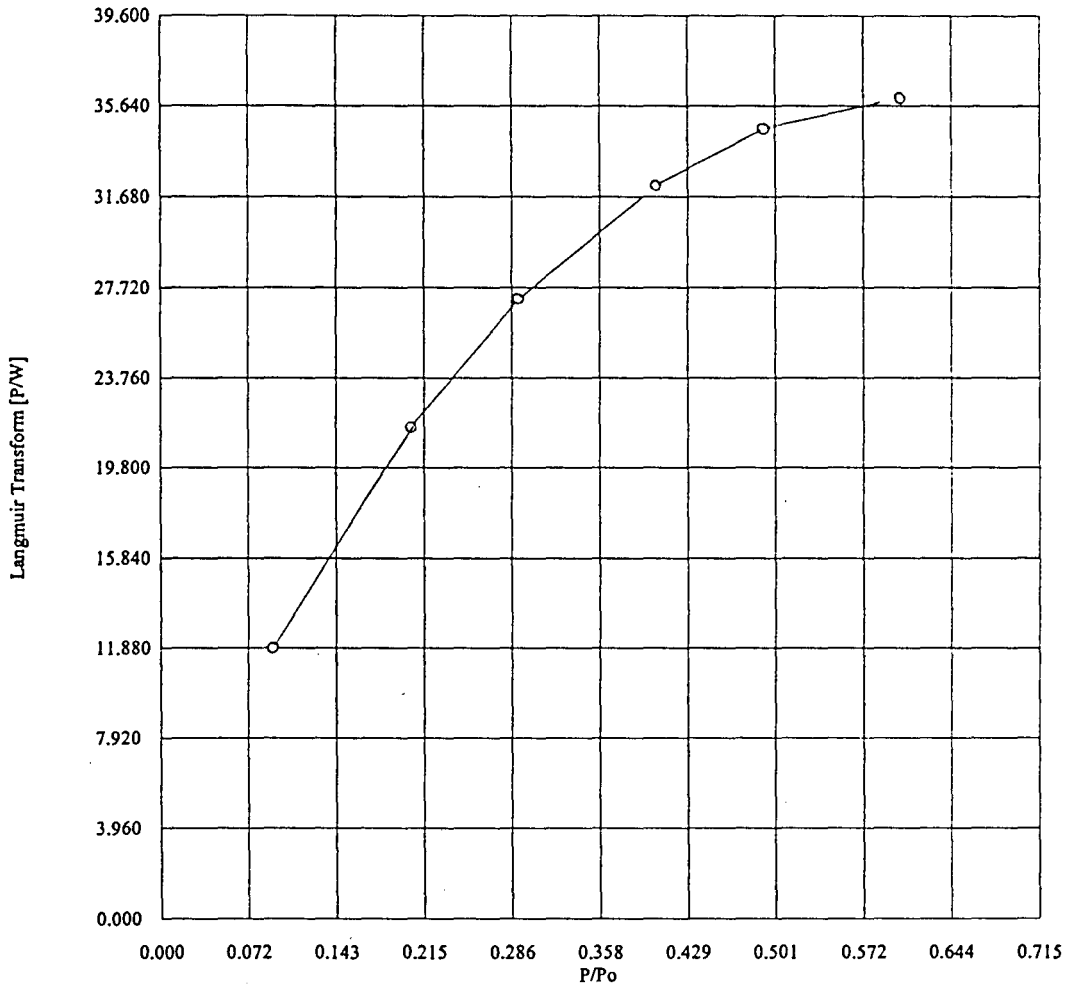
Şekil E4.8. 0,5N Ca<sup>2+</sup> İyonik Formunun Langmuir İzoterm Eğrisi



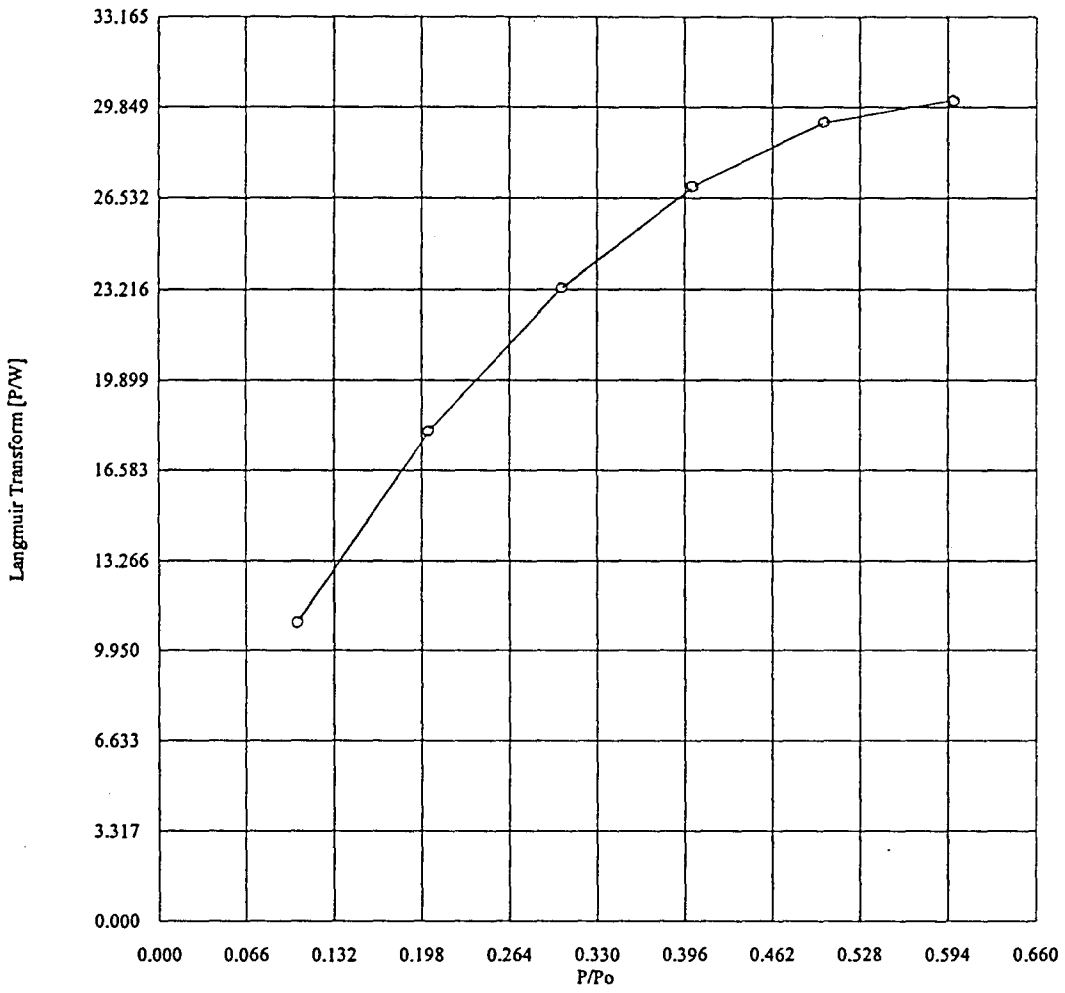
Şekil E4.9. 1N Ca<sup>2+</sup> İyonik Formunun Langmuir İzoterm Eğrisi



Şekil E4.10. 0,1N  $Mg^{+2}$  İyonik Formunun Langmuir İzoterm Eğrisi

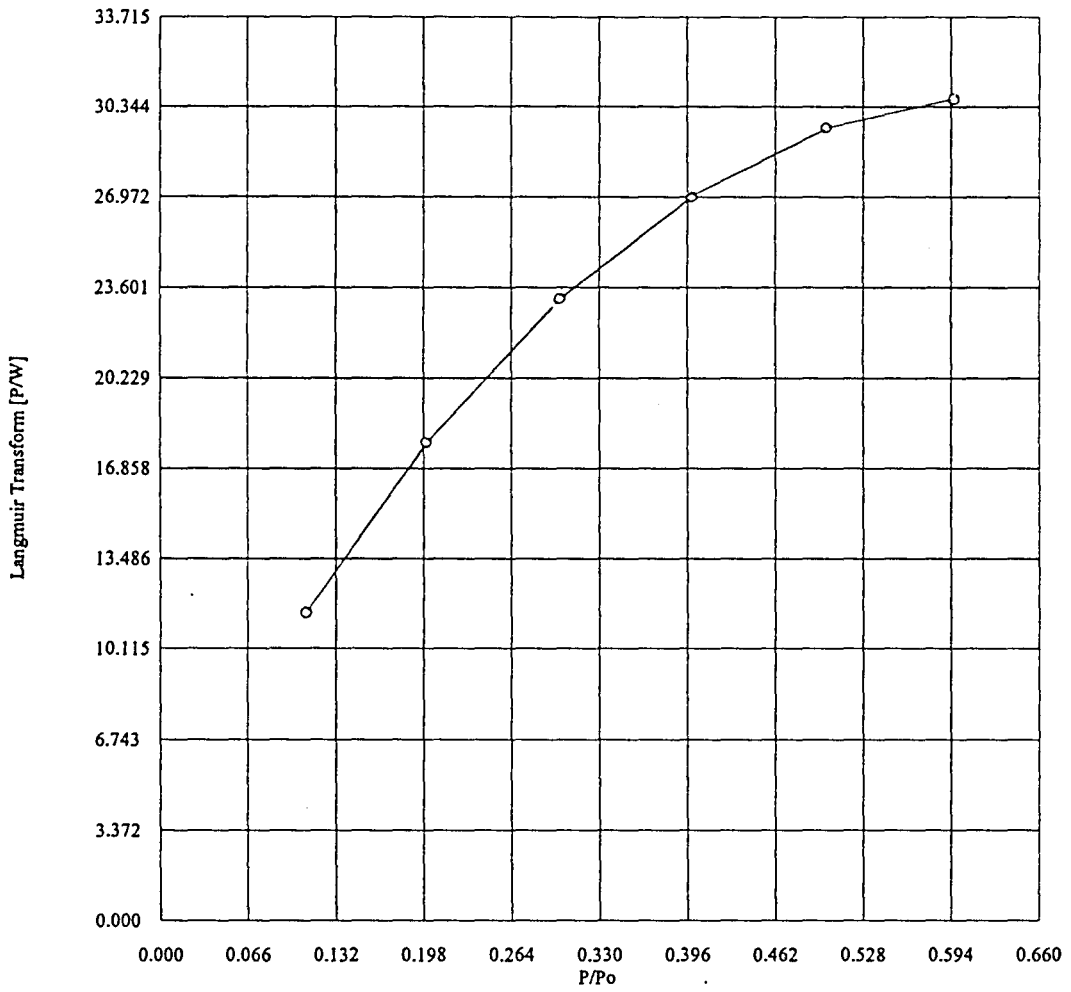


Şekil E4.11. 0,5N  $Mg^{+2}$  İyonik Formunun Langmuir İzoterm Eğrisi



Şekil E4.12. 1N  $Mg^{+2}$  İyonik Formunun Langmuir İzoterm Eğrisi

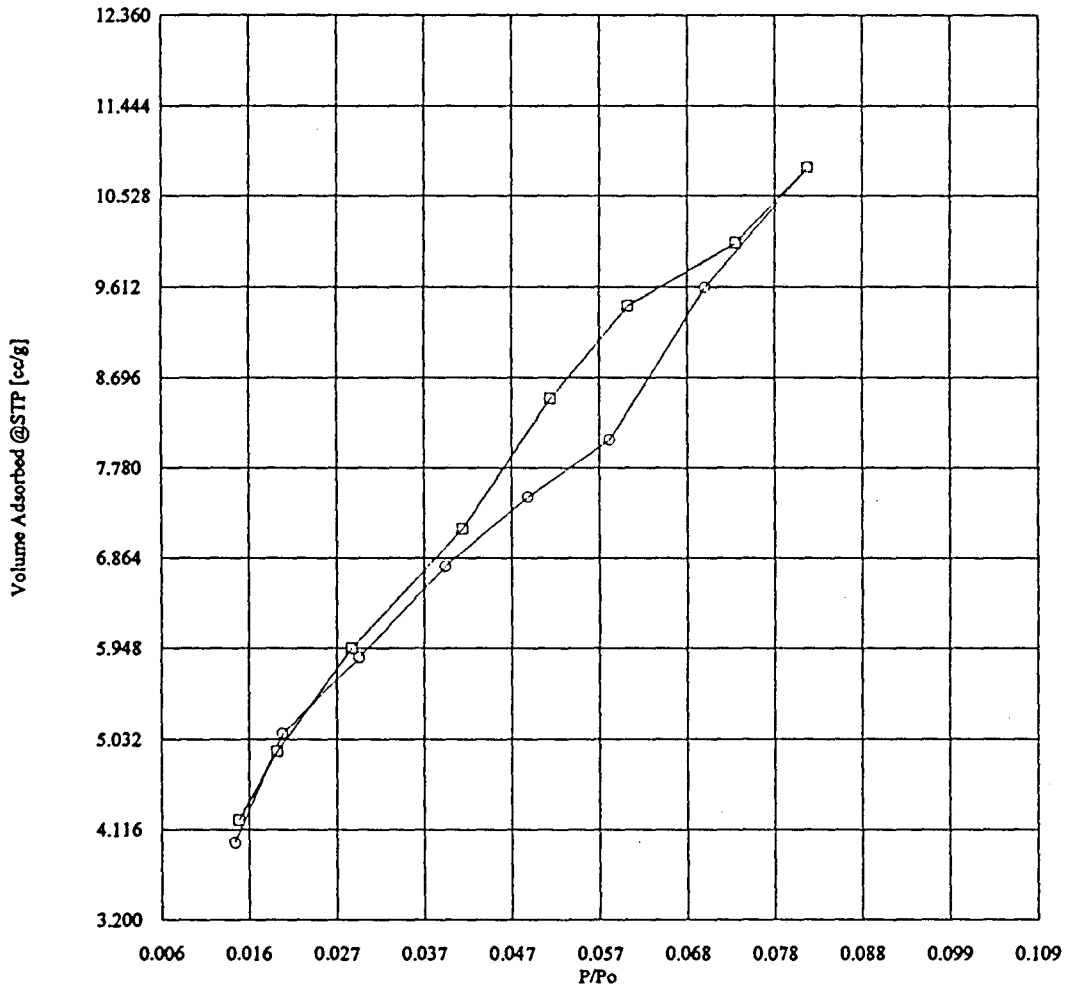




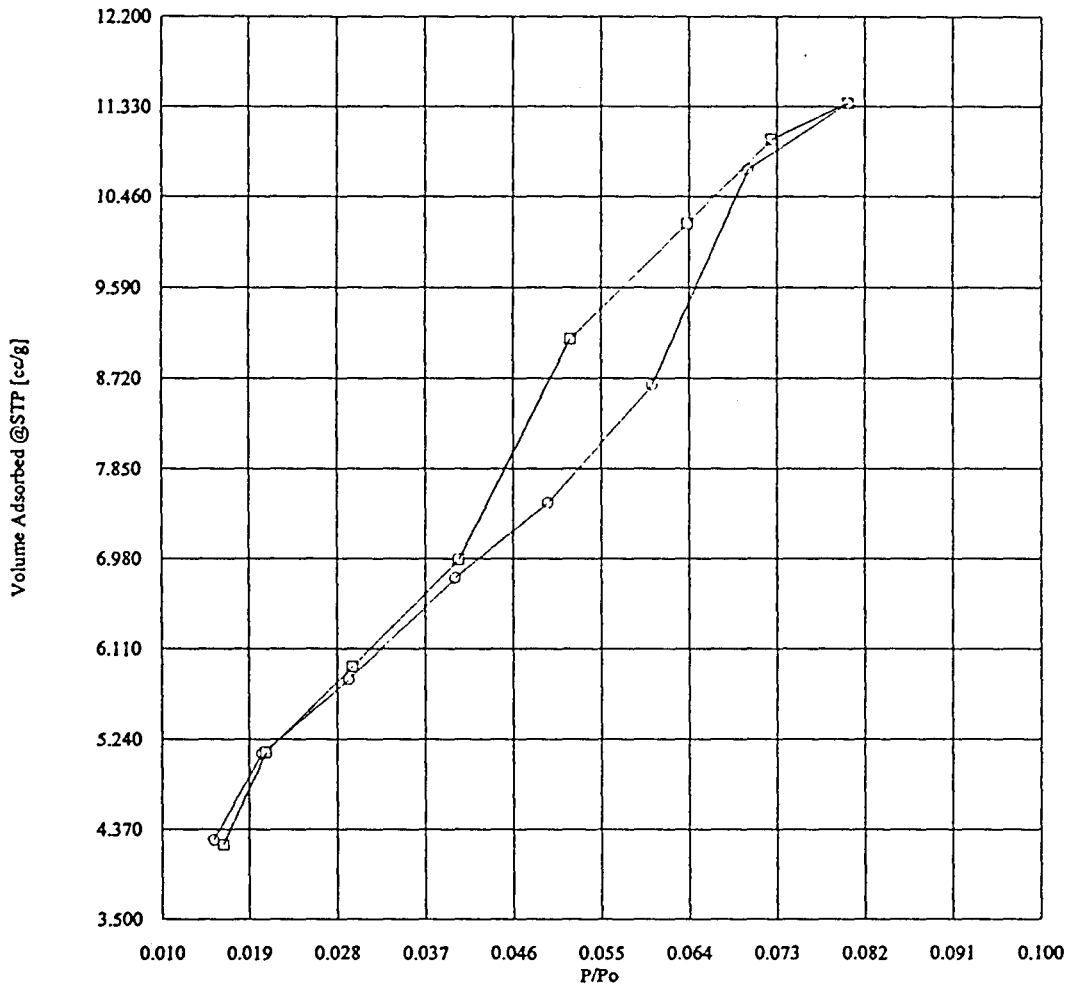
Şekil E4.13. Doğal Zeolitin Langmuir İzoterm Eğrisi

**EK 5.**

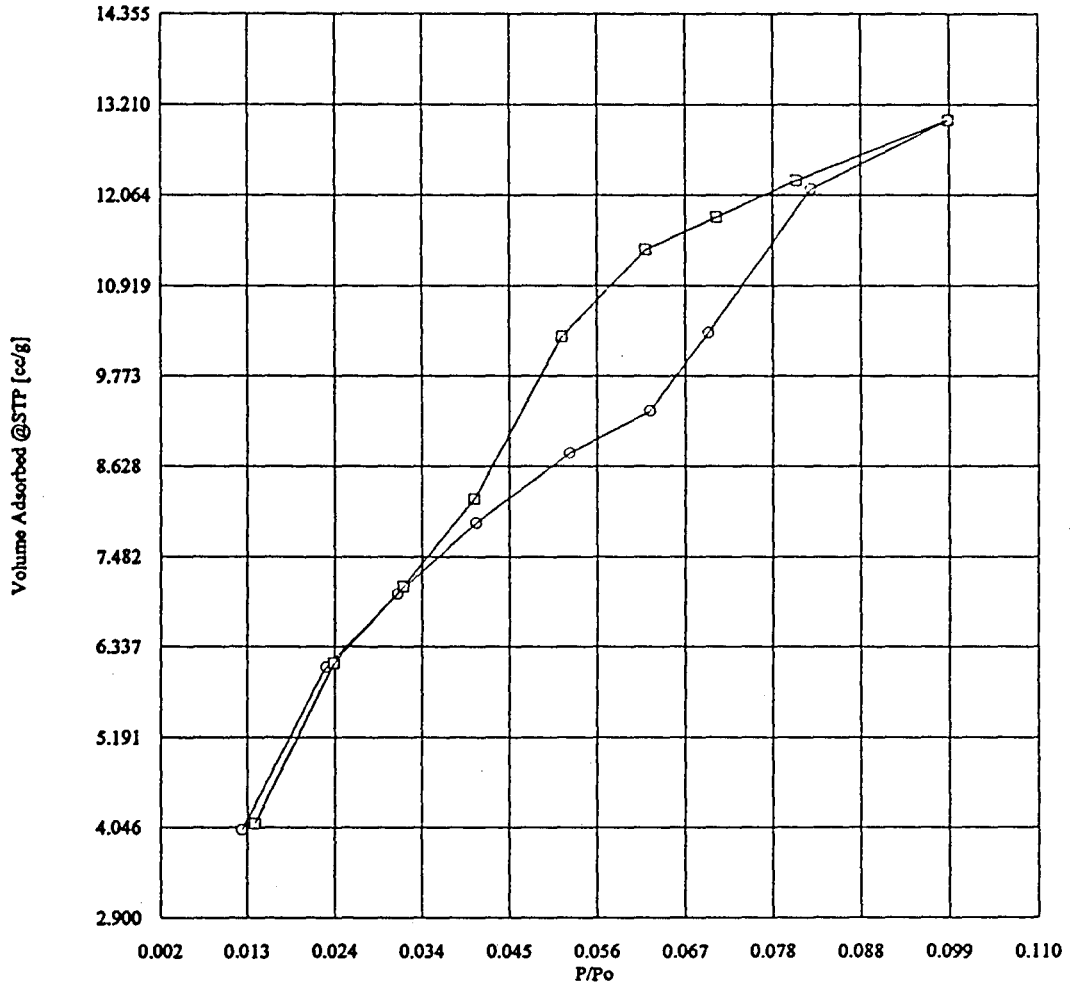
**DOĞAL ZEOLİTİN  
İYON DEĞİŞTİRİLMİŞ FORMLARININ  
METAN ADSORPSİYON-DESORPSİYON  
İZOTERM EĞRİLERİ**



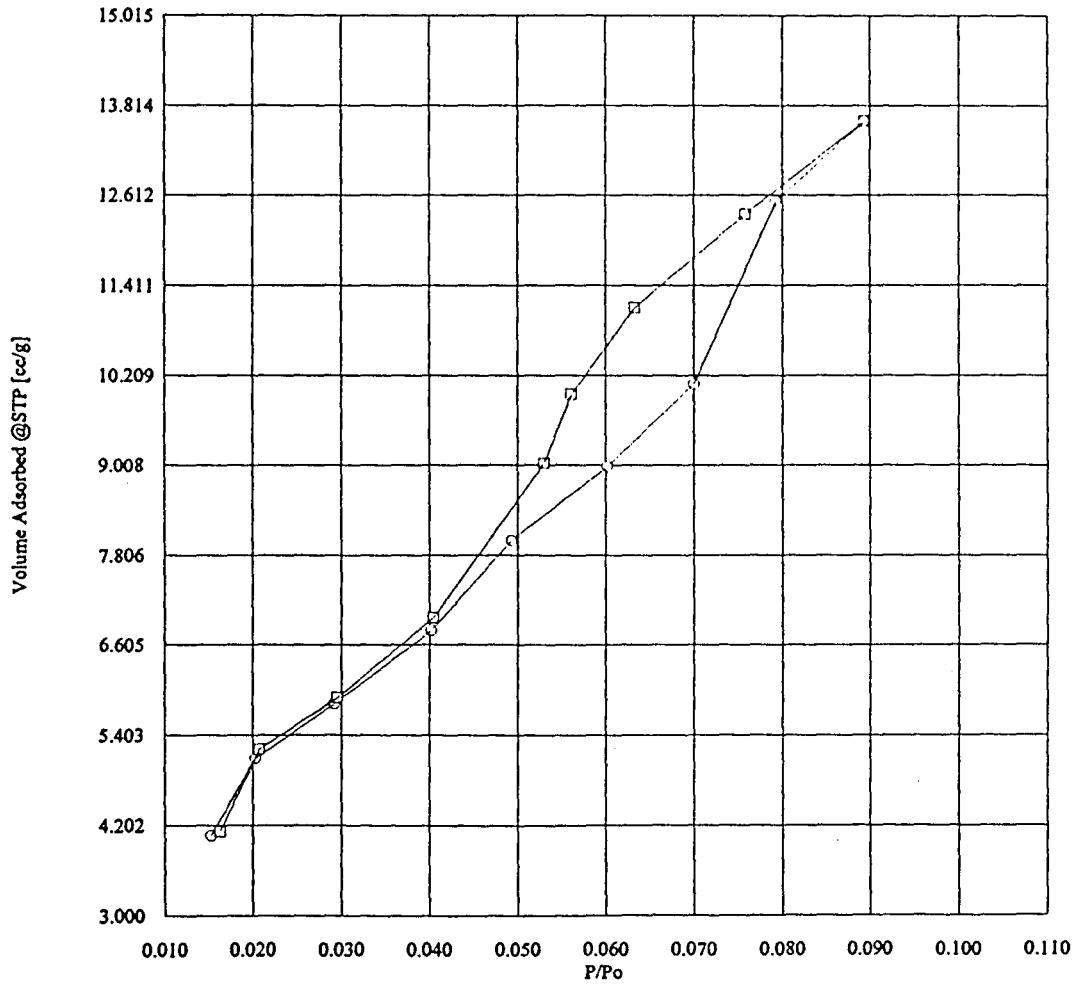
Şekil E5.1. 0,1N Na<sup>+</sup> İyonik Formunun Metan Adsorpsiyon-Desorpsiyon Eğrisi



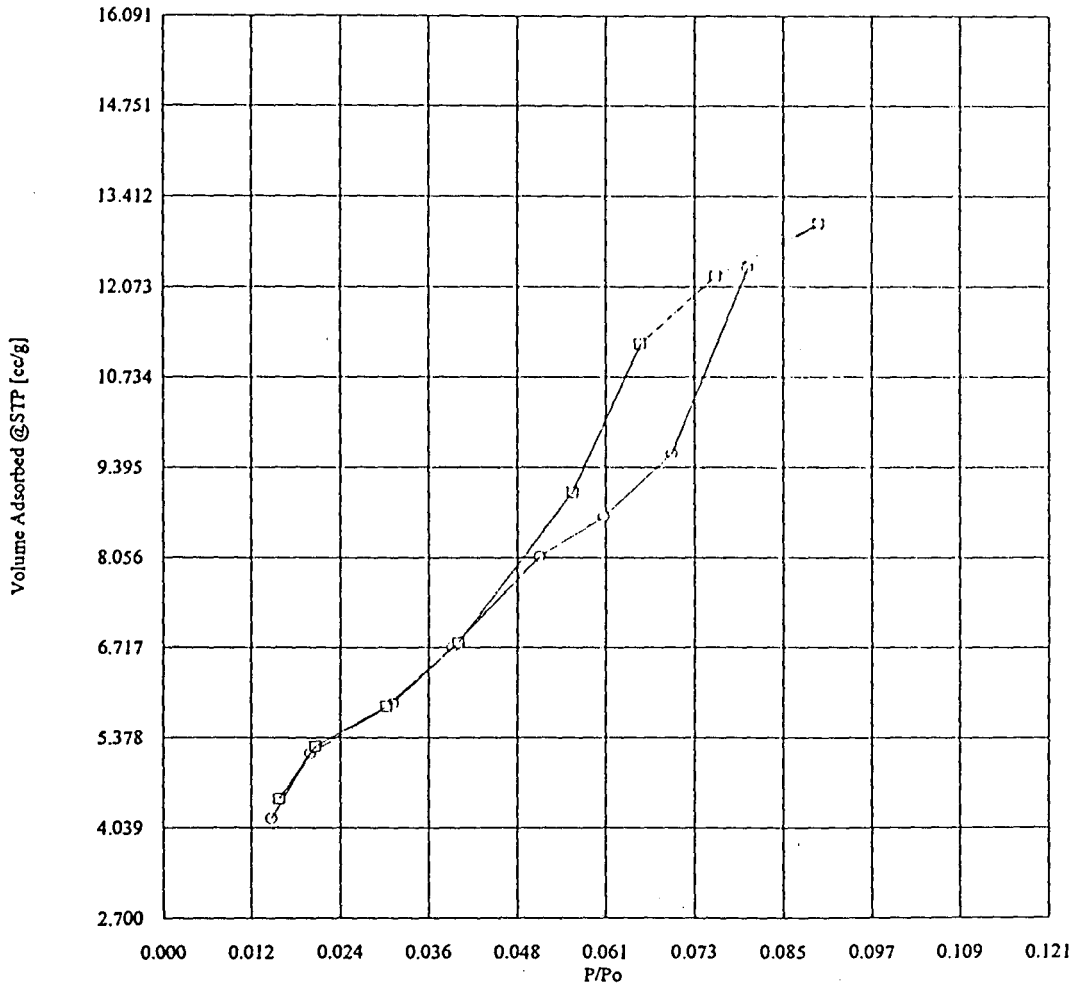
Şekil E5.2. 0,5N Na<sup>+</sup> İyonik Formunun Metan Adsorpsiyon-Desorpsiyon Eğrisi



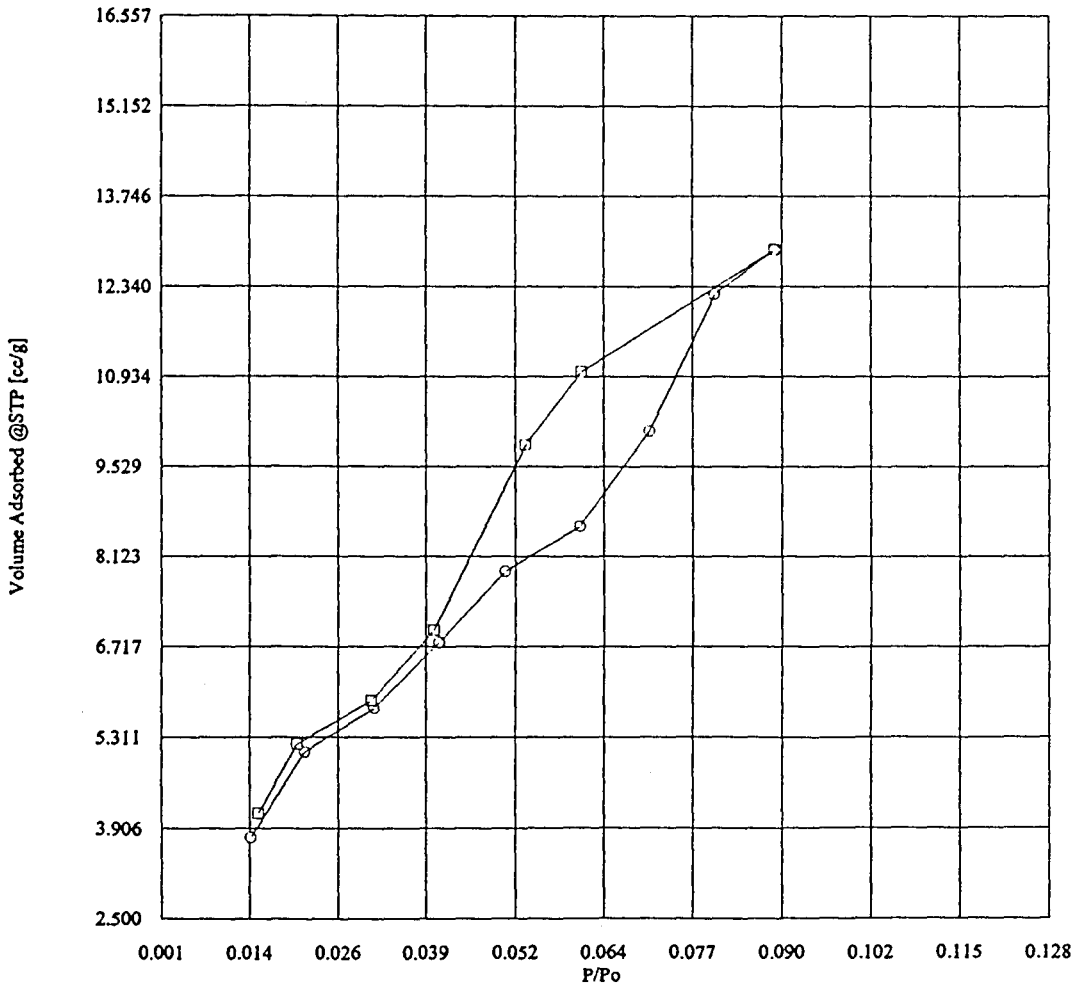
Şekil E5.3. 1N Na<sup>+</sup> İyonik Formunun Metan Adsorpsiyon-Desorpsiyon Eğrisi



Şekil E5.4. 0,1N K<sup>+</sup> İyonik Formunun Metan Adsorpsiyon-Desorpsiyon Eğrisi

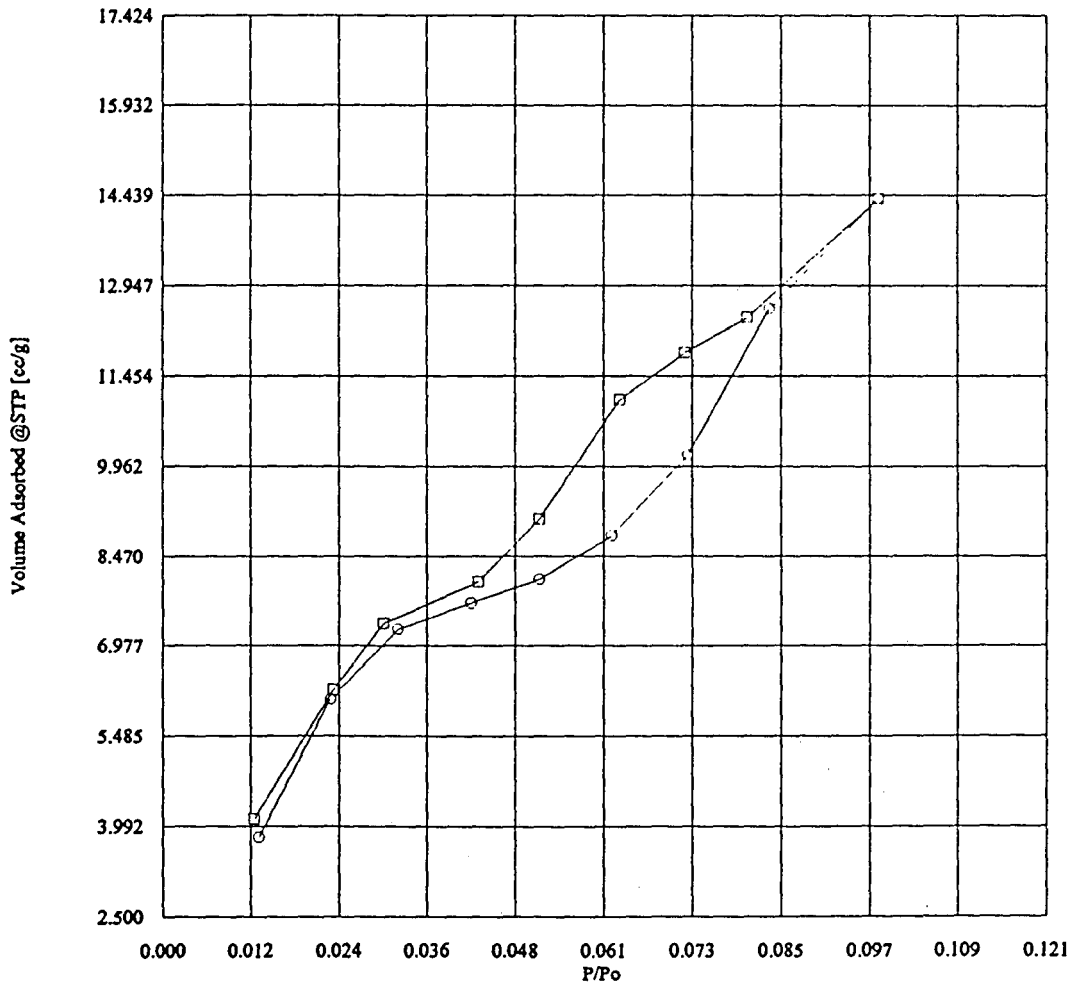


Şekil E5.5. 0,5N K<sup>+</sup> İyonik Formunun Metan Adsorpsiyon-Desorpsiyon Eğrisi

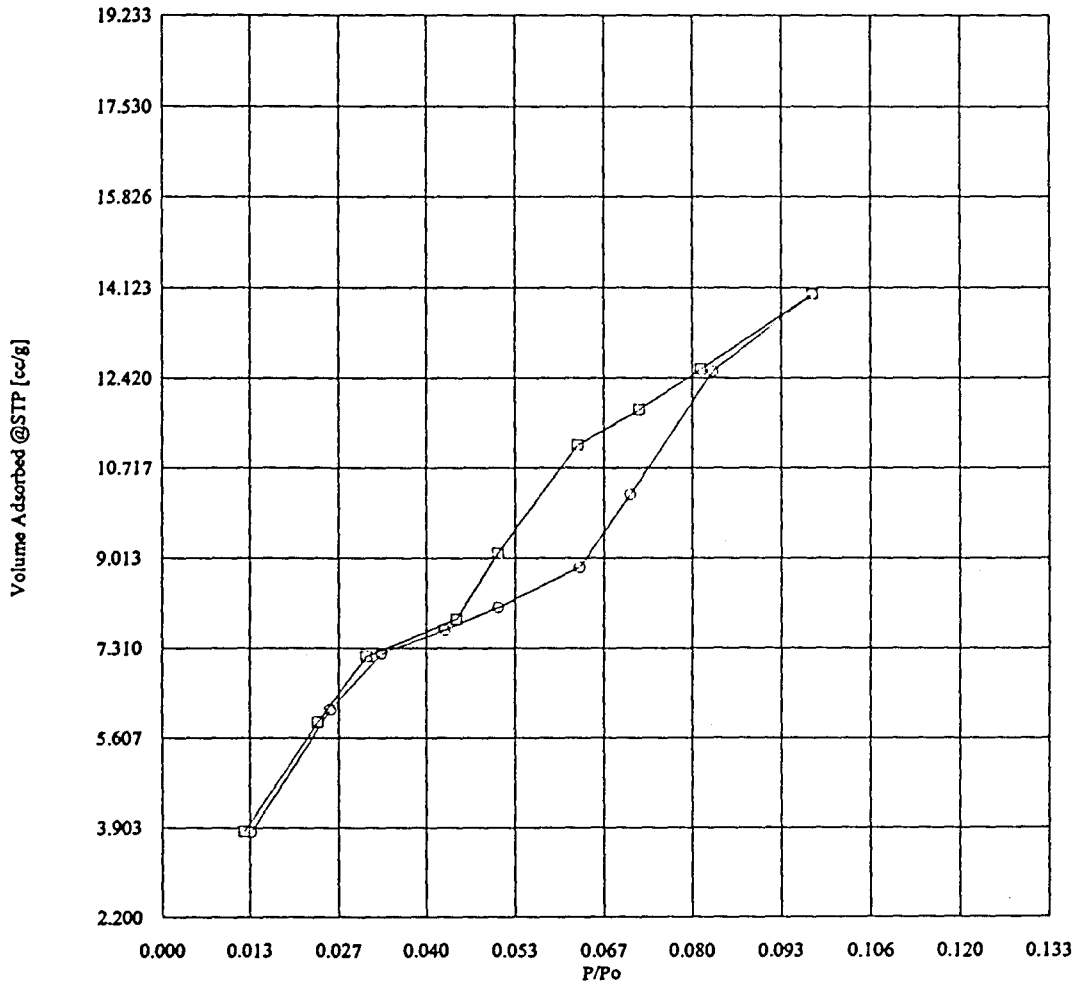


Şekil E5.6. 1N K<sup>+</sup> İyonik Formunun Metan Adsorpsiyon-Desorpsiyon Eğrisi

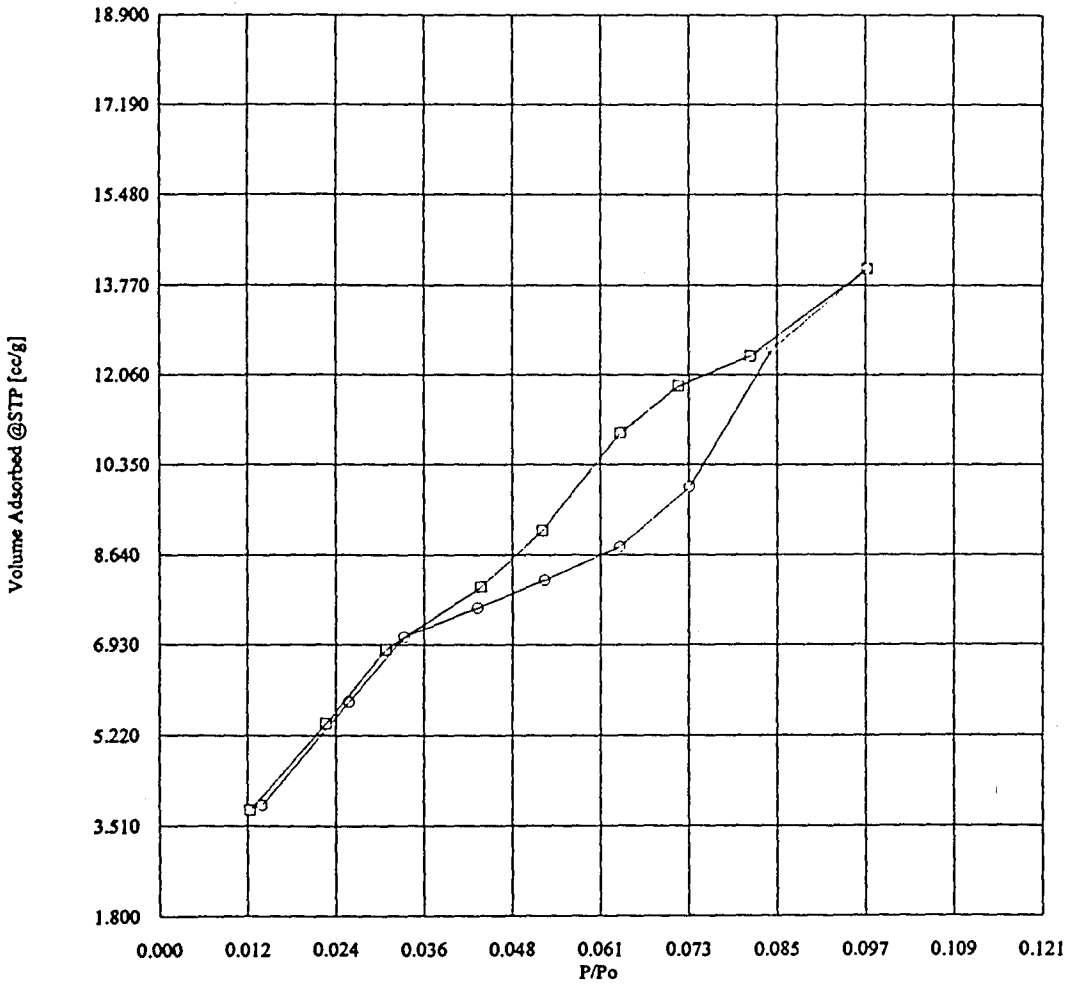




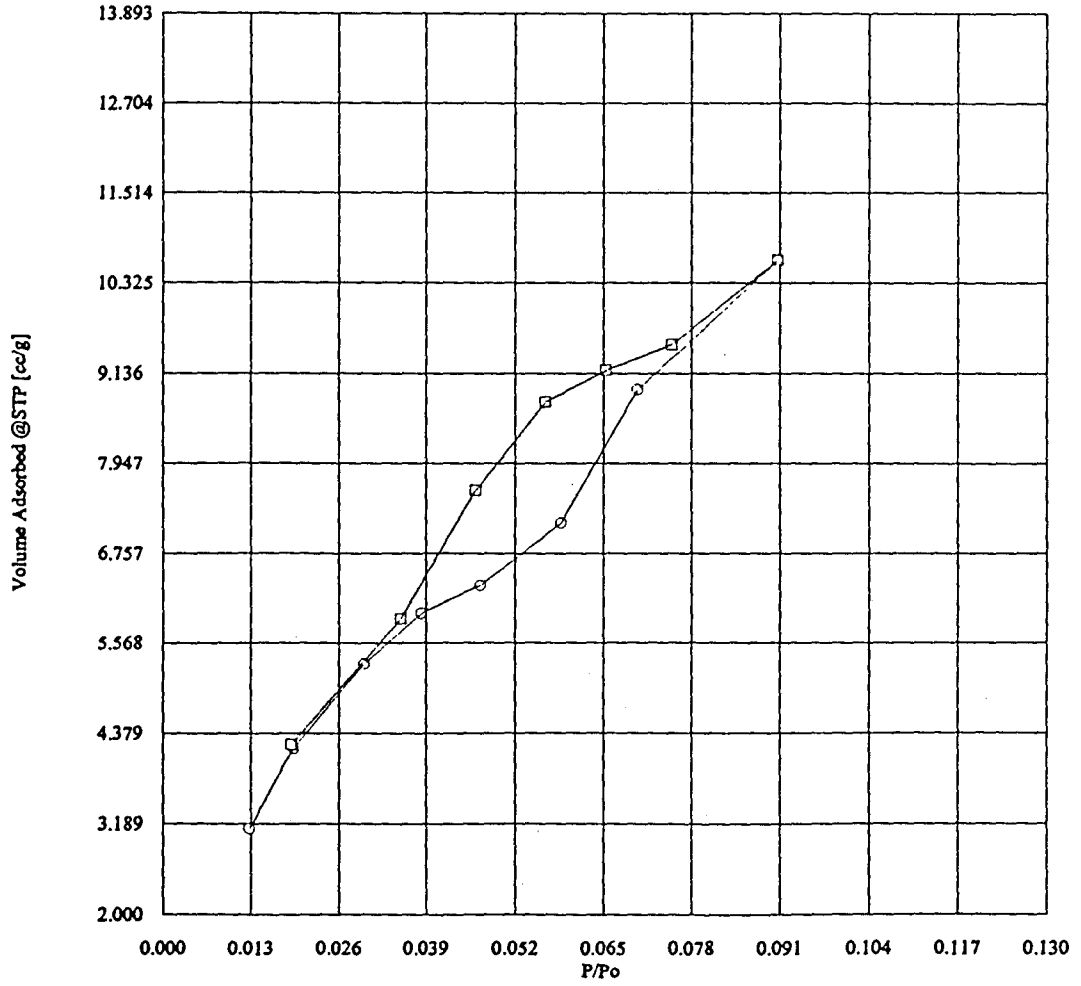
Şekil E5.7. 0,1N Li<sup>+</sup> İyonik Formunun Metan Adsorpsiyon-Desorpsiyon Eğrisi



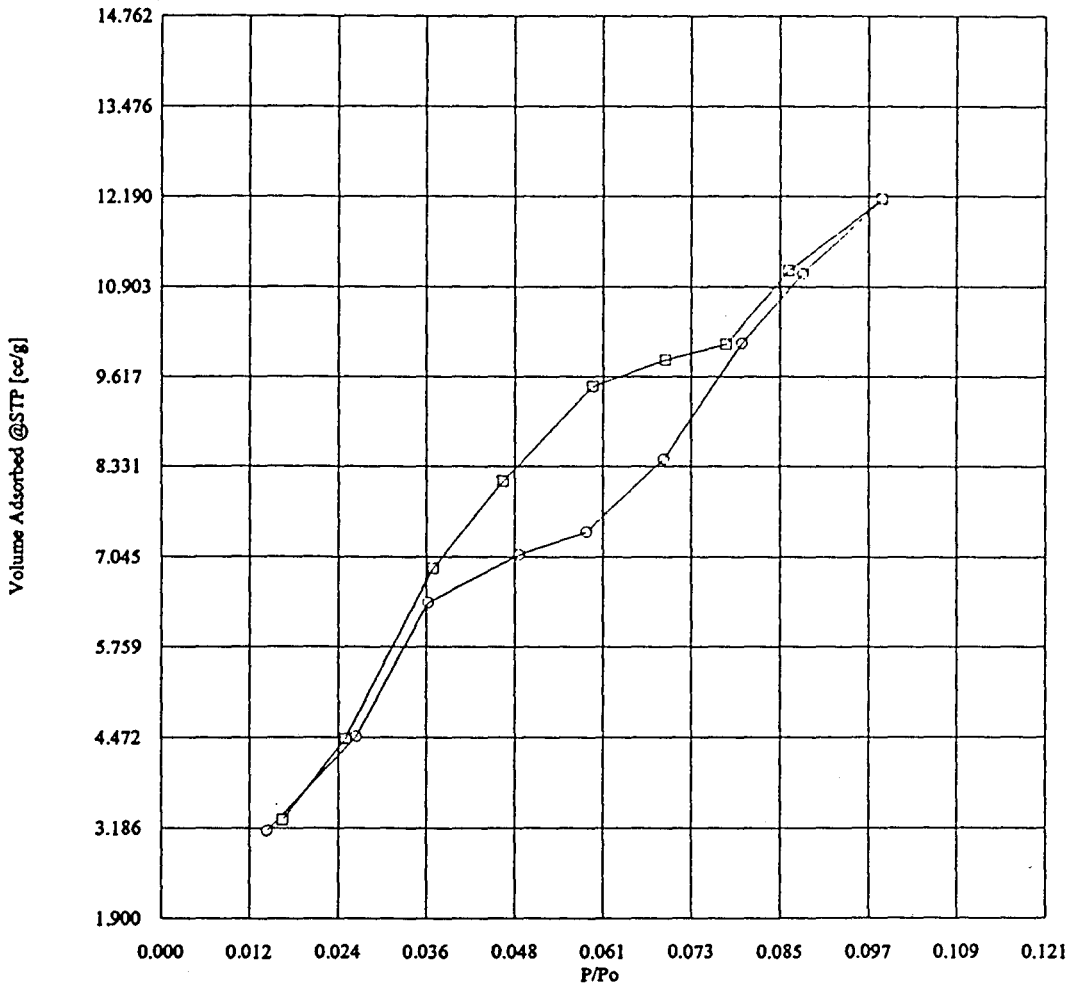
Şekil E5.8. 0,5N Li<sup>+</sup> İyonik Formunun Metan Adsorpsiyon-Desorpsiyon Eğrisi



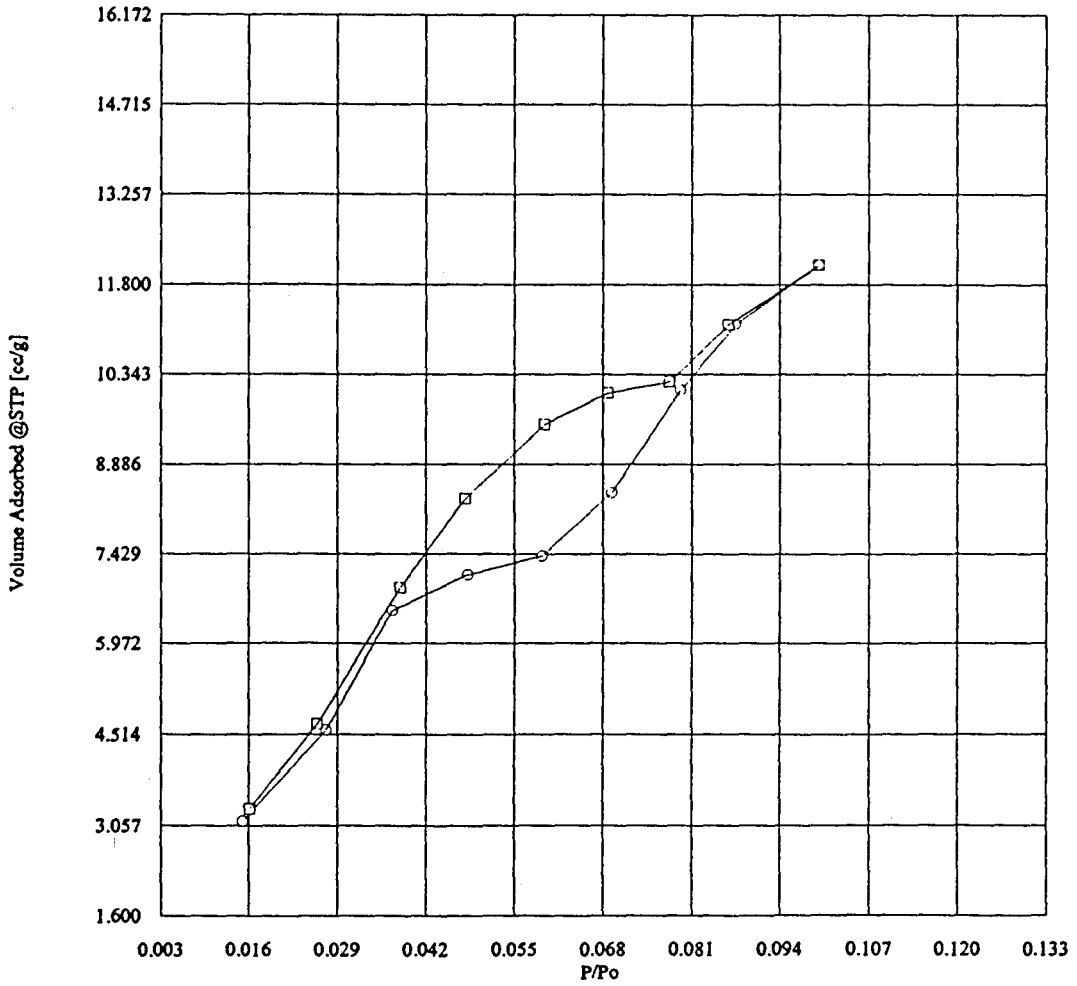
Şekil E5.9. 1N Li<sup>+</sup> İyonik Formunun Metan Adsorpsiyon-Desorpsiyon Eğrisi



Şekil E5.10. 0,1N Ca<sup>+2</sup> İyonik Formunun Metan Adsorpsiyon-Desorpsiyon Eğrisi



Şekil E5.11. 0,5N Ca<sup>+2</sup> İyonik Formunun Metan Adsorpsiyon-Desorpsiyon Eğrisi



Şekil E5.12. 1N Ca<sup>2+</sup> İyonik Formunun Metan Adsorpsiyon-Desorpsiyon Eğrisi