



T.C.
Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

**ADSORPSİYONLU ISI POMPA SİSTEMLERİNDE
ALTERNATİF MALZEMELERLE GAZ
ADSORPSİYONUNUN FİZİKOKİMYASAL
PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ**

Nuray DİNİBÜTÜN KATİP

Yüksek Lisans Tezi

**ADSORPSİYONLU ISI POMPA SİSTEMLERİNDE
ALTERNATİF MALZEMELERLE GAZ
ADSORPSİYONUNUN FİZİKOKİMYASAL
PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ**

Nuray DİNİBÜTÜN KATİP



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ADSORPSİYONLU ISI POMPA SİSTEMLERİNDE ALTERNATİF
MALZEMELERLE GAZ ADSORPSİYONUNUN FİZİKOKİMYASAL
PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ**

Nuray DİNİBÜTÜN KATİP

Doç. Dr. Ali KARA

(Danışman)

Prof. Dr. Muhsin KILIÇ

(İkinci Danışman)

(Uludağ Üniversitesi)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA-2016

Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Nuray DİNİBÜTÜN KATİP tarafından hazırlanan “Adsorpsiyonlu Isı Pompa Sistemlerinde Alternatif Malzemelerle Gaz Adsorpsiyonunun Fizikokimyasal Parametrelerinin Belirlenmesi ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Ali KARA

İkinci Danışman: Prof. Dr. Muhsin KILIÇ (Uludağ Üniversitesi)

Başkan: Doç. Dr. Ali Kara

Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Anabilim Dalı

İmza

Üye: Prof. Dr. Nalan Tekin

Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Anabilim Dalı

İmza

Üye: Yrd. Doç. Dr. M.Özgün Korukçu

Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Enerji Anabilim Dalı

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Ali Osman DEMİR

Enstitü müdürü

../../....

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum tüm eserleri kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

18/05/2016
İmza
Nuray DİNİBÜTÜN KATİP

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ADSORPSİYONLU ISI POMPA SİSTEMLERİNDE ALTERNATİF MALZEMELERLE GAZ ADSORPSİYONUNUN FİZİKOKİMYASAL PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

Nuray DİNİBÜTÜN KATİP

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ali KARA

Prof. Dr. Muhsin KILIÇ

Günümüzde enerji ihtiyacının hızla artması ve buna bağlı olarak enerji üretim kaynaklarının sınırlı ve enerji üretim maliyetinin yüksek olması, mevcut enerjinin etkin ve verimli bir şekilde kullanılması zorunluluğunu beraberinde getirmiştir. Bu sebeple sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarının, özellikle ısıtma ve soğutma alanlarında kullanımı büyük önem taşımaktadır. Adsorpsiyonlu ısı pompası, sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarının ısıtma ve soğutma amaçlı kullanımını sağlaması açısından son yıllarda dikkatleri üzerine çekmiştir. Adsorpsiyonlu ısı pompaları her türlü ısı enerjisi ile rahatlıkla çalışabilen ve elektrik enerjisi ihtiyacı oldukça az olan cihazlardır. Pompa haricinde hareketli parçası olmayan bu sistemlerde gürültü, titreşim gibi sorunlar olmadığı gibi bakımları da kolaydır. Özellikle atık ısı kaynakları, güneş enerjisi, jeotermal enerjisi veya herhangi bir ısı kaynağı doğrudan kullanılarak soğutma işleminin sağlanabilmesi bu tip ısı pompalarını cazip hale getirmiştir. Bu tip sistemler, enerjiyi depolayabilme ve daha sonra kesikli olarak kullanabilme imkanı yaratmasından dolayı da uygulamada avantaj sağlamaktadır. Adsorpsiyonlu ısı pompalarının performanslarını arttırmaya ve kullanım alanlarını genişletmeye yönelik çalışmalar artarak devam etmektedir. Adsorpsiyonlu ısı pompalarının tasarımı ve imalatı için, sistemde kullanılacak adsorbent-adsorbat çiftine ait adsorpsiyon karakteristiklerin detaylı olarak bilinmesini gerektirmektedir.

Bu çalışmada adsorpsiyonlu ısı pompalarının çalışma prensipleri, detaylı bir literatür taraması, adsorpsiyon üzerine genel bilgiler, tasarlanan deney düzeneği ve sistemin deneysel sonuçları anlatılmıştır. Çalışma kapsamında mekanik soğutma sistemlerinde tercih edilen ve kullanımı yaygın olan ve düşük sıcaklık aralıklarında çalışabilmesi ve sistemde sızdırmazlık problemlerinin daha az olduğu florokarbon (HFC) tipi soğutucu akışkanlardan ilk olarak R134a ve daha sonra R404A adsorbat olarak seçilmiştir. Adsorbent olarak aktif-karbon, silika-jel, zeolit ve proje kapsamında üretilen polimerler kullanılmıştır. Daha sonra, bu düzenek üzerinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda, aktif karbonun en iyi adsorblama performansı gösterdiği görülmüştür. Ancak silikajellerinde aktif karbona yakın adsorplama potansiyeli olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyonlu ısı pompası; Adsorbent-Adsorbat çifti; R134a, Aktif karbon, Silikajel, Zeolit

2016, x, +132 sayfa.



ABSTRACT

MSc Thesis

DETERMINATION OF PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS OF THE GAS ADSORPTION WITH ALTERNATIVE MATERIALS IN THE ADSORPTION HEAT PUMP SYSTEM

Nuray DİNİBÜTÜN KATİP

Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali Kara
Prof. Dr. Muhsin KILIÇ

Nowadays, the rapidly increasing energy needs and accordingly limited to the high production costs of energy production and energy resources, it brought about the effective and efficient use of the available energy requirement. For this reason, sustainable and renewable energy sources, particularly for use in heating and cooling it is of utmost importance. Adsorption heat pumps, which have considerably sparked attentions in recent years, have the advantage of being environmentally friendly and operating with heat sources such as waste heat, solar and geothermal energies as well as storing the energy. These types of systems may store the energy and then creates the possibility is also advantageous due to use in a batch application. Improving the performance of heat pumps and usage continues to increase its efforts to expand. Adsorption heat pumps for the design and manufacture of the system to be used in the adsorbent-adsorbate requires to be known in detail the characteristics of the adsorption pair.

In this study, the adsorption heat pump working principles, a detailed literature review, general information on adsorption, designed experimental setup and experimental results of the system are described. In the present study, firstly R134a, then R404A adsorbates which are commonly used in mechanical systems were used, as these carbon type cooling fluids can operate in lower temperatures and cause less imperviousness problems in the system. As adsorbent activated carbon, silica gel, zeolite and polymer produced under the project were used. Then, the experimental work was performed on this system. As a result of these experiments, it was observed that the activated carbon showed the best adsorption performance. However it was concluded that the silica gel has the potential adsorption in the near activated carbon.

Key words: Adsorption heat pump; Activated Carbon, Polymer, R134a, Adsorbent-Adsorbate, Zeolite, Silicagel

2016, x, +132 pages.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin çalışmaları boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren danışmanım Doç. Dr. Ali Kara'ya teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında bilgi, kaynak ve tecrübelerini sürekli aktaran, en zor zamanlarımda yardımlarıyla hep yanımda olan ve moral veren yardımcı danışmanım Prof. Dr. Muhsin Kılıç'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Her türlü konuda tüm samimiyetiyle yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Necati Beşirli ve Doç. Dr. Bilgen Osman'a teşekkürü borç bilirim. Bana verdikleri bilimsel destek ve güzel dostlukları için Arş. Gör. Aslı Göçenoğlu'na, Emel Demirbel'e, Arş. Gör. Sevgi Sözügeçer'e teşekkür ederim.

Çalışmamda anlayışı ve bilimsel desteği ile yanımda olan doktora öğrencisi Ersan Gönül'e ve özverili yardımları ve moral desteği için arkadaşım Aysu Alan'a çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması TU1205 kodlu "***Building Integration of Solar Thermal Systems (BISTS)***" isimli COST aksiyonu kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenen 112M163 no'lu "***Adsorbsiyonlu ısı pompalarında kullanılan farklı tipteki soğutucu akışkanların aktif karbon, polimer ve aktif karbon katkılı polimer malzemelerce adsorblanma karakteristiklerinin belirlenmesi***" isimli TÜBİTAK-COST projesi dahilinde yapılan çalışmalar ile gerçekleştirilmiştir. Desteğinden ötürü TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman olduğu gibi tezim sırasında da en büyük desteği ve anlayışı gördüğüm eşim Fatih Katip'e, her zaman ayakta durmamı sağlayan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen en değerlilerim anneme ve babama çok teşekkür ederim.

Nuray DİNİBÜTÜN KATİP

18.05.2016

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ.....	iv
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1.GİRİŞ.....	1
2.KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2. 1.Tanımlar.....	3
2.1.1.Adsorpsiyon.....	3
2.1.2.Adsorpsiyon Türleri.....	5
2.1.2.1.Fiziksel Adsorpsiyon.....	5
2.1.2.2.Kimyasal Adsorpsiyon.....	6
2.1.2.3.Elektrostatik adsorpsiyon.....	6
2.1.3.Adsorpsiyon Denge Kuramları.....	7
2.1.4.Adsorpsiyon İzoterm Eğrileri.....	8
2.1.5. Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri.....	10
2.1.5.1.Langmuir İzotermi.....	10
2.1.5.2.Freundlich İzotermi.....	13
2.1.5.3. Branaur-Emmet-Teller (BET) izotermi.....	14
2.1.5.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi.....	15
2.1.6.Adsorpsiyon Kinetiği.....	16
2.1.6.1. Yalancı (pseudo) birinci dereceden kinetik model.....	17
2.1.6.2. Yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik model.....	18
2.1.6.3.Parçacık İçi Difüzyon Modeli.....	18
2.1.7.Adsorpsiyon Isısı.....	18
2.1.8. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	20
2.1.8.1.Adsorbatın Özellikleri.....	20
2.1.8.2. Adsorbentın Özellikleri.....	21
2.1.8.3.Adsorpsiyon ortamının özellikleri.....	22
2.2. Adsorbent Çeşitleri ve Özellikleri.....	23
2.2.1.Aktif karbon.....	23
2.2.1.1. Aktif Karbon Üretim Prosesi.....	25
2.2.1.2. Aktif Karbon Türleri.....	28
2.2.1.3. Aktif karbonun karakterizasyonu.....	29
2.2.2.Zeolit.....	30
2.2.2.1.Zeolitlerin Sınıflandırılması.....	31
2.2.2.2.Zeolitın karakteristik özellikleri.....	33
2.2.3. Silika Jel.....	34
2.2.3.1.Silika Jelin Özellikleri.....	35
2.2.3.2.Silika Jelin Kullanım Alanları.....	36
2.2.3.3.Silika Jel Türleri.....	36
2.2.4. Aktif Alümina.....	37
2.2.4.1. Aktif Alüminanın Özellikleri.....	38
2.2.4.2. Aktif Alüminanın Kullanım Alanları.....	38

2.2.5.Polimer	39
2.2.5.1.Polimerlerin Sınıflandırılması	40
2.2.5.2.Polimer Üretim Yöntemleri.....	41
2.2.5.3. Polimerlerin Özellikleri.....	43
2.2.5.4.Polimerlerin Termal Özellikleri	44
2.3.Isı Pompasının Tanımı	46
2.3.1. Isı Pompalarının Termodinamik Prensipleri	49
2.3.2. Isı Pompalarının Sınıflandırılması	52
2.3.3. Isı Pompası Uygulamaları	53
2.4.Adsorpsiyonlu Isı Pompası	55
2.5.Soğutucu Akışkanlar	56
2.5.1.Soğutucu Akışkanlar İle İlgili Kavramlar	57
2.5.1.1.Ozonu tahrip etme potansiyeli(ODP).....	57
2.5.1.2.Zehirlilik sınır değeri(TLV)	57
2.5.1.3.Küresel ısıtma potansiyeli(GWP)	58
2.5.1.4. Saf madde.....	58
2.5.1.5.Karışım.....	58
2.5.1.6.Azeotrop	58
2.5.1.7.Zeotrop	58
2.5.1.8.Kritik nokta	58
2.5.2.Mevcut Soğutucu Akışkanlar	59
3.MATERYAL ve YÖNTEM.....	72
3.1.Materyal	72
3.1.1.Adsorbentler.....	74
3.1.2.Adsorbatlar	76
3.1.3.R-134a Akışkanı ve Özellikleri.....	76
3.1.4.R404A Akışkanı ve Özellikleri.....	77
3.2.Yöntem.....	78
3.2.1.Deney Düzeninin Tanımlanması	78
3.2.2.Adsorpsiyon Ünitesinin Tanımlanması.....	78
3.2.3. Deney Prosedürü ve Deneyin Yapılışı	80
3.2.4.Adsorbent malzemelerin karakterizasyonu	84
3.2.4.1. Elementel Analiz.....	84
3.2.4.2. Boyut dağılımı, spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi analizi	84
3.2.4.3. Yüzey morfolojisi analizi.....	84
4.BULGULAR ve TARTIŞMA.....	85
4.1. Deneysel Sonuçlar.....	85
4.2. R134a soğutucu akışkanın adsorplama proseslerinde basıncının değişimi.....	87
4.3.İdeal gaz denklemi kullanılarak yapılan hesaplamalar	102
4.4. R404a soğutucu akışkanın adsorplama proseslerinde basıncın değişimi.....	116
5. SONUÇ	119
KAYNAKLAR	121
EKLER.....	128
EK 1	128
ÖZGEÇMİŞ	132

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
k_a	Adsorpsiyon hız sabiti
k_d	Desorpsiyon hız sabiti
q_e	Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_t	Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_m	Adsorbent tek tabaka kapasitesidir (mol/g)
P	Denge basıncı
R^2	Regrasyon katsayısı
R_L	Boyutsuz ayırma faktörü
K_F	Freundlich izoterm sabiti (mg/g) (L/mg) ^{1/n}
n	Heterojenlik faktörü
W	Adsorbent mikrogözenek hacmi (m ³)
W_0	Adsorbent maksimum gözenek hacmi (m ³)
κ	Adsorbent-adsorbat çiftinin karakteristik sabiti
A	Adsorpsiyon potansiyeli
β	Affinite katsayısı
k_1	Yalancı birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (1/dk)
k_2	Yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti ((g/mg)/dk)
k_{dif}	Partikül içi difüzyon katsayısı ((mg/g) dk ^{1/2})
ΔG	Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH	Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS	Entropi değişimi (kJ/mol K)
$\eta_{soğ}$	Sistemin soğutma verimi
$\eta_{ısıtma}$	Sistemin ısıtma verimi

Kısaltmalar	Açıklama
Aktif Karbon Granül	AK1
Aktif Karbon Pellet	AK2
Aktif Karbon Pellet	AK3
Aktif Karbon + Polimer	AK1+P1
Aktif Karbon + Polimer	AK1+P2
Silikajel Mavi	SJM
Silikajel Beyaz	SJB
Silikajel Kahverengi	SJK
Alümina 1	AL1
Alümina 2	AL2
Zeolit (Moleküler Sieve)	Z

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2. 1.Katı adsorbent yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon	3
Şekil 2. 2.Fiziksel adsorpsiyonun şematik gösterimi	5
Şekil 2. 3.Kimyasal adsorpsiyonun şematik gösterimi.	6
Şekil 2. 4.Adsorpsiyon izoterm eğrileri	10
Şekil 2. 5.BET izoterm modelinin şematik gösterimi	14
Şekil 2. 6.lnP- 1/T grafiği.....	20
Şekil 2. 7.Aktif karbonun yapısı	25
Şekil 2. 8.1.Fiziksel aktivasyon prosesi basamakları	26
Şekil 2.8. 2.Kimyasal aktivasyon prosesi basamakları	26
Şekil 2.9. (a)Toz aktif karbon, (b) granüler aktif karbon, (c) pellet aktif karbon	28
Şekil 2.10.Zeolitın moleküler yapısı	30
Şekil 2.11.Doğal Gördes Klinoptilolitin SEM fotoğrafı	32
Şekil 2.12.Sentetik 13X zeolitinin SEM fotoğrafı	33
Şekil 2.13.Silika jelin yapısı.....	34
Şekil 2.14.Silikal jelin görünümü	35
Şekil 2.15.Aktif alümina	38
Şekil 2.16.Polimer zincir biçim ve ilişkilerinin şematik gösterimi	40
Şekil 2.17.ısı makinesi ve ısı pompası prensip şeması	47
Şekil 2.18.Soğutma makinesi ve ısı pompasının şematik gösterimi.	48
Şekil 2.19.Ters Carnot soğutma makinesinin şematik gösterimi ve çevrimim T-s diyagramı.....	49
Şekil 2.20. Adsorpsiyonlu Isı Pompası	54
Şekil 2.21.Adsorpsiyonlu ısı pompası çevrimi lnP-(-1/T)diyagramı.....	54
Şekil 2.22.Soğutucu akışkanların yıllara göre değişimi.....	61
Şekil 3.1. Adsorpsiyon ünitesinin genel görünümü	78
Şekil 4.1.Sabit sıcaklıkta AK1 (Numune No.1)-R134a çiftinin adsorplama prosesinde malzeme ve gaz tanklarında basınç değişimi: (a) 10°C , (b) 20°C, (c) 40°C, (d) 50°C ve (d) 70°C.....	87
Şekil 4.2.Sabit sıcaklıkta AK2 (Numune No.2)-R134a çiftinin adsorplama prosesinde malzeme ve gaz tanklarında basınç değişimi: (a) 10°C , (b) 20°C, (c) 30°C ve (d) 50°C.	89
Şekil 4.3.Sabit sıcaklıkta AK3 (Numune No.3)-R134a çiftinin adsorplama prosesinde malzeme ve gaz tanklarında basınç değişimi: (a) 20°C , (b) 30°C.....	90
Şekil 4.4.20°C sabit sıcaklıkta (AK1+P1) (Numune No.4)-R134a çiftinin adsorplama prosesinde malzeme ve gaz tanklarında basınç değişimi.	91
Şekil 4.5.Sabit sıcaklıkta (AK1+P2) (Numune No.5)-R134a çiftinin adsorplama prosesinde malzeme ve gaz tanklarında basınç değişimi: (a) 20°C , (b) 50°C.....	91
Şekil 4.6.Sabit sıcaklıkta SJM(Numune No.6) -R134a çiftinin adsorplama prosesinde malzeme ve gaz tanklarında basınç değişimi:(a) 10°C, (b) 20°C, (c) 30°C ve (d) 50°C. 93	
Şekil 4.7.Sabit sıcaklıkta SJB(Numune No.7) -R134a çiftinin adsorplama prosesinde malzeme ve gaz tanklarında basınç değişimi: (a) 10°C, (b) 20°C, (c) 40°C, (d) 50°C, (e) 60°C ve (f) 80°C.....	95

Şekil 4.8.Sabit sıcaklıkta SJK(Numune No.8) -R134a çiftinin adsorplama prosesinde malzeme ve gaz tanklarında basınç değişimi: (a) 10°C, (b) 20°C, (c) 30°C, (d) 40°C, (e) 50°C ve (f)70°C.	98
Şekil 4.9.Sabit sıcaklıkta AL1(Numune No.9)-R134a çiftinin adsorplama prosesinde malzeme ve gaz tanklarında basınç değişimi:(a) 20°C, (b) 30°C, (c) 40°C, (d) 50°C ve (e) 70°C.	99
Şekil 4.10.Sabit sıcaklıkta AL2(Numune No.10)-R134a çiftinin adsorplama prosesinde malzeme ve gaz tanklarında basınç değişimi:(a) 20°C ve (b) 50°C.	100
Şekil4.11.Sabit sıcaklıkta Zeolit (Numune No.11)-R134a çiftinin adsorplama prosesinde malzeme ve gaz tanklarında basınç değişimi:(a) 20°C ve (b) 40°C.	101
Şekil 4.12.Farklı gazlar için sıkıştırabilirlik faktörü	102
Şekil 4.13.Saf madde için kritik nokta	103
Şekil 4.14.Farklı gazlar için sıkıştırabilirlik faktörünün bulunuşu	105
Şekil 4.15.AK1 (Numune No.1)-R134a çiftinin sabit sıcaklıkta adsorplama prosesinde adsorbentın soğutucu akışkanı adsorplama oranı (% kg_ adsorbat/kg_ adsorbent).	111
Şekil 4.16.AK2 (Numune No.2)-R134a çiftinin sabit sıcaklıkta adsorplama prosesinde adsorbentın soğutucu akışkanı adsorplama oranı (% kg_ adsorbat/kg_ adsorbent).	111
Şekil 4.17.AK3 (Numune No.3)-R134a çiftinin sabit sıcaklıkta adsorplama prosesinde adsorbentın soğutucu akışkanı adsorplama oranı (% kg_ adsorbat/kg_ adsorbent).	112
Şekil 4.18.(AK1+P1) (Numune No.4)-R134a çiftinin sabit sıcaklıkta adsorplama prosesinde adsorbentın soğutucu akışkanı adsorplama oranı (% kg_ adsorbat/kg_ adsorbent).	112
Şekil 4.19.(AK1+P2) (Numune No.5)-R134a çiftinin sabit sıcaklıkta adsorplama prosesinde adsorbentın soğutucu akışkanı adsorplama oranı (% kg_ adsorbat/kg_ adsorbent).	113
Şekil 4.20.SJM (Numune No.6)-R134a çiftinin sabit sıcaklıkta adsorplama prosesinde adsorbentın soğutucu akışkanı adsorplama oranı (% kg_ adsorbat/kg_ adsorbent).	113
Şekil 4.21.SJB (Numune No.7)-R134a çiftinin sabit sıcaklıkta adsorplama prosesinde adsorbentın soğutucu akışkanı adsorplama oranı (% kg_ adsorbat/kg_ adsorbent).	114
Şekil 4.22.SJK (Numune No.8)-R134a çiftinin sabit sıcaklıkta adsorplama prosesinde adsorbentın soğutucu akışkanı adsorplama oranı (% kg_ adsorbat/kg_ adsorbent).	114
Şekil 4.23.AL1 (Numune No.9)-R134a çiftinin sabit sıcaklıkta adsorplama prosesinde adsorbentın soğutucu akışkanı adsorplama oranı (% kg_ adsorbat/kg_ adsorbent).	115
Şekil 4.24.AL2 (Numune No.10)-R134a çiftinin sabit sıcaklıkta adsorplama prosesinde adsorbentın soğutucu akışkanı adsorplama oranı (% kg_ adsorbat/kg_ adsorbent).	115
Şekil 4.25.Z1 (Numune No.11)-R134a çiftinin sabit sıcaklıkta adsorplama prosesinde adsorbentın soğutucu akışkanı adsorplama oranı (% kg_ adsorbat/kg_ adsorbent).	116
Şekil 4.26.Sabit sıcaklıkta AK1 (Numune No.1)-R404a çiftinin adsorplama prosesinde malzeme ve gaz tanklarında basınç değişimi: (a) 20°C , (b) 30°C, (c) 40°C, (d) 50°C, 70 °C ve (f) 80 °C	118

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2. 1. R_L (dağılma sabiti) değerleri ve İzoterm Tipleri	13
Çizelge 2. 2. Aktif karbonun gözenek yapısı ve yüzeyindeki fonksiyonel grupların adsorpsiyona etkisi	24
Çizelge 2. 3. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	25
Çizelge 2. 4. Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeler	27
Çizelge 2. 5. Klinoptilolit kimyasal yapısı ve özellikleri	32
Çizelge 2. 6. Silika jelin özellikleri	35
Çizelge 2. 7. Aktif alüminanın özellikleri	38
Çizelge 2. 8. Polimerizasyon Yöntemlerinin Karşılaştırılması	42
Çizelge 2. 9. Isı pompalarının sınıflandırılması	52
Çizelge 2. 10. Isı Pompalarının Performans Katsayıları.	56
Çizelge 2. 11. Mevcut soğutucu akışkanlar ve özellikleri	59
Çizelge 2. 12. Adsorbent-adsorbat çiftlerinin karşılaştırılması	63
Çizelge 3. 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan adsorbentler	75
Çizelge 3. 2. R134a soğutucu akışkanının fiziksel özellikleri	76
Çizelge 3. 3. R404A soğutucu akışkanının fiziksel özellikleri	77

1.GİRİŞ

Günümüzde enerji ihtiyacının hızla artması ve buna bağlı olarak enerji üretim kaynaklarının sınırlı ve enerji üretim maliyetinin yüksek olması, mevcut enerjinin etkin ve verimli bir şekilde kullanılması zorunluluğunu beraberinde getirmiştir. Bu sebeple sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarının ısı geri kazanım sistemleri ve soğutma sistemlerinde kullanımı büyük önem taşımaktadır. Adsorpsiyonlu ısı pompası, sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarının ısıtma ve soğutma amaçlı kullanımını sağlaması açısından son yıllarda dikkatleri üzerine çekmiştir.

Adsorpsiyonlu ısı pompaları; her türlü ısı enerjisi ile rahatlıkla çalışabilen ve elektrik enerjisi ihtiyacı oldukça az olan cihazlardır. Özellikle atık ısı kaynakları, güneş enerjisi, jeotermal enerjisi veya herhangi bir ısı kaynağı doğrudan kullanılarak soğutma işleminin sağlanabilmesi bu tip ısı pompalarını cazip hale getirmiştir. Bu tip sistemler, enerjiyi depolayabilme ve daha sonra kesikli olarak kullanabilme imkanı yaratmasından dolayı da uygulamada avantaj sağlamaktadır. Adsorpsiyonlu ısı pompalarının en önemli dezavantajları ise performans parametrelerinin düşük olmasıdır.

Adsorpsiyonlu ısı pompaları eski bir geçmişe sahiptir. Adsorpsiyonlu ısı pompası çevrimleri ilk defa Faraday tarafından tanımlanmış(1848);ticari amaçlı soğutucu(veya ısı pompası)teşebbüsü ise 1920'de başlamıştır. Ancak kompresörlü ısı pompalarının sahip olduğu büyük pazar hacminden ve STK(Soğutma Tesir katsayısı) değerlerinin yüksek olmasından dolayı uzun bir süre adsorpsiyonlu ısı pompaları üzerine araştırma yapılamamıştır. Son yıllarda, özellikle ısı kaynaklarının diğer enerji türlerine çevrilmeden kullanılması, cihazların birincil enerji veriminin artırılması ve atık ısı kaynaklarının değerlendirilmesi konularının önem kazanması nedeniyle adsorpsiyonlu ısı pompalarıyla yapılan çalışmalar etkinlik kazanmıştır (Demir ve ark. 2005).

Zeolit, silika jel, aktif karbon ve aktif alümina, özgül yüzey alanlarını arttıran gözenekli yapıları ve sıvı veya gaz fazındaki akışkanları yüksek kapasitede adsorbe edebilme özelliklerinden dolayı kurutma, atık su ve gazların arıtılması uygulamalarında yaygın olarak kullanılan adsorbent malzemelerdir. Zeolit ve silika jel'in su buharını adsorplama kapasitesi yüksek olduğundan ısı pompalarında adsorbat olarak su kullanılmaktadır. Suyun ısı pompalarında adsorbat olarak kullanılmasında, buharlaşma ısısının yüksek olması, yanıcı olmaması ve çevreci olması gibi avantajları mevcuttur. Fakat atmosfer basıncında buharlaşma sıcaklığı yüksek olduğundan soğutma uygulamalarında

kullanılabilmesi için sistemin vakum altında tutulması gerekmektedir. Bu sistemlerde, sızdırmazlığın sağlanması önemli bir sorun olmaktadır. Aktif karbon ise tüm mekanik soğutma sistemlerinde tercih edilen florokarbon (HFC) tipi soğutucu akışkanları, amonyak gibi sanayide yüksek kapasiteli soğutma sistemlerde kullanılan inorganik soğutucu akışkanı, metanol veya etanol gibi gazları yüksek miktarda adsorplayabilmektedir. Son yıllarda adsorpsiyon özelliği olan polimerler de, hijyenik kurutma, hidrokarbonların arındırılması, ağır metal giderimi ve farklı arıtma uygulamalarında yoğun bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Adsorpsiyon amacıyla kullanılacak polimerlerde, yüksek bağlama kapasitesi ve hızlı bağlanma kinetiği özellikleri bulunması istenir. Bir soğutma çevriminde ısının bir ortamdaki alınıp başka bir ortama taşınmasında ara madde olarak soğutucu akışkanlar kullanılmaktadır. Belli bir uygulama için kullanılacak soğutucu akışkanın, sadece ısıyı taşıyıcı yeterliliği dışında zehirliliği, tutuşabilirliği, yoğunluğu, viskozitesi, temin edilebilirliği ve en önemlisi çevresel etkileri göz önüne alınmalıdır (Gürler ve ark.). Amonyak ve HFC tipi atmosfer basıncında düşük sıcaklıklarda buharlaşabilen soğutucu akışkanların kullanılması sistemi vakum altında tutma gereksinimini ortadan kaldırmaktadır. Desorpsiyonun düşük kaynama sıcaklıklarında gerçekleşebilmesi diğer bir avantajdır.

Bu çalışmada, farklı adsorbent malzemelerin (aktif karbon, polimer, zeolit, silika jel) farklı soğutucu gazları adsorplama performansları karşılaştırılacaktır. Tasarlanan deney düzeneği ile test edilecek farklı adsorbent-adsorbat çiftleri için sabit sıcaklıkta basınca bağlı adsorplama kapasitesindeki değişimi veren izoterm eğrileri elde edilecektir. Farklı adsorpsiyon çiftleri için, izoterm eğrileri kullanılarak adsorpsiyonlu soğutma sisteminin teorik modellemesi yapılacak ve sistemin performansları karşılaştırılacaktır.

Bu tez çalışmasında, enerjinin giderek pahalandığı ve alternatif enerji kaynaklarına yönelindiği günümüzde, son yıllarda atık ısı ve alternatif termal enerjiden daha fazla yararlanmak için üzerindeki çalışmaların giderek arttığı adsorpsiyonlu ısı pompa sistemlerinin geliştirilmesi kapsamında düşük sıcaklıktaki farklı ısı kaynakları kullanabilen adsorpsiyonlu soğutucu tasarımı için gerekli adsorbent-adsorbat çiftlerine ait karakteristik özellikler belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, bugüne kadar adsorpsiyonlu ısı pompası ile ilgili yapılan çalışmaların gözden geçirilmesi yapılmış ve farklı adsorbent malzemelerin (aktif karbon, zeolit, silika jel, polimer) farklı soğutucu gazları adsorplama performansları karşılaştırılmıştır.

2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

2. 1.Tanımlar

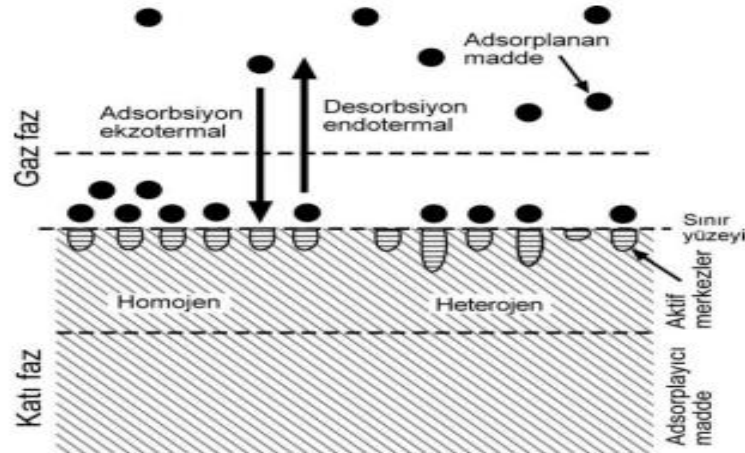
2.1.1.Adsorpsiyon

Bir yüzeye moleküllerin adsorpsiyonu herhangi bir yüzey aracılı kimyasal bir proses için gerekli bir ön koşuldur. Örneğin; yüzey kataliz reaksiyonu durumunda aşağıdaki beş temel adımı izleyerek döngü sürecini kontrol etmek mümkündür:

- 1) Yüzey aktif maddelerin difüzyonu
- 2) Yüzey üzerine bir veya daha fazla maddenin adsorpsiyonu
- 3) Yüzey reaksiyonu
- 4) Yüzeyden ürünlerin desorpsiyonu
- 5) Ürünlerin yüzeyden uzaklaştırılarak difüzyonu

Yukarıda verilen proses adımları sadece '**adsorpsiyon**' sürecinde değil aynı zamanda bu sürecin tersi olarak tanımlanan '**desorpsiyon**' süreci için de geçerlidir.

Bir gaz, sıvı veya homojen bir karışımın katı bir yüzey tarafından depo edilmesi adsorpsiyon olarak isimlendirilir. Adsorpsiyon sürecinde depo edilen malzeme **adsorplanan** ya da **adsorbat**, depo eden malzeme ise **adsorban** ya da **adsorbent** olarak adlandırılır. Bu sürecin tersi ise desorpsiyon olarak tanımlanır. Moleküllerin katı adsorban yüzeyinde yer alan aktif merkezlere tutunması 'adsorpsiyon', tutunan adsorbatların yüzeyden ayrılması 'desorpsiyon' süreçleri şematik olarak Şekil 2.1. de gösterilmiştir.



Şekil2.1.Katı adsorbent yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon(Demir,2014)

Adsorpsiyon katı yüzeyler üzerinde dengesiz moleküler kuvvetlerin etkisi sonucu ortaya çıkmaktadır. Böylece katı bir yüzey, bir sıvı veya gaz ile etkileştiğinde, katı ile sıvı veya gazın yüzeyleri arasında çekimsel bir kuvvet oluşur. Buhar fazı içinde gaz veya sıvı, gaz veya buhar niteliğine göre, katı yüzeyin yakın çevresinde katı yüzeyden daha büyük bir konsantrasyon oluşturur. Yüzeyde aşırılığa neden olan bu proses adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır (Zahoor, 2011).

Adsorpsiyonun diğer bir tanımı ise; bir gazın/sıvının sıvı/katı haldeki başka bir maddenin yüzeyi ile fiziksel veya kimyasal etkileşmesi olayıdır. Ancak bir sıvı/gaz akışkanın diğer bir sıvı/katı maddenin içine difüzyonu söz konusu ise bu olay da absorpsiyon adını alır. Her iki olay birlikte oluştuğunda ise olay sorpsiyondur. Gaz veya çözünen madde 'adsorplanan' ya da 'adsorbat' , bunları adsorplayan katıda 'adsorban' ya da 'adsorbent' olarak adlandırılır.

Katı maddeler tarafından gazların adsorpsiyonu aşağıdaki özellikleri gösterir. (Berkem ve diğ., 1994)

- Adsorpsiyon hızlı bir olaydır, adsorbentın doygunluğa yaklaşması oranında hız azalır.
- Adsorpsiyon adsorbentın yüzey alanına bağlı olduğu kadar kimyasal tabiatına ve geçirmiş olduğu işlemlere bağlıdır.
- Adsorpsiyon seçimsel bir olaydır. Aynı adsorbent tarafından bazı maddeler az bazıları ise daha fazla adsorplanır.
- Adsorpsiyon iki yönlü bir olaydır.
- Adsorbentın birim kütlesi veya hacmi tarafından adsorplanan gaz miktarı gazın derişimi veya kısmi basıncıyla orantılıdır. Adsorbent doygunluğa ulaştınca bu etkiler ortadan kalkar.

Adsorpsiyonun sıvı ve gaz fazı olmak üzere endüstride çeşitli uygulamaları bulunmaktadır.

Sıvı adsorpsiyonu uygulamalarına örnek olarak;

1. Koku giderme,
2. İçme sularından çözülmüş organik maddelerin uzaklaştırılması,
3. İçme sularından koku, tat ve renk veren maddelerin giderimi,
4. Atık su veya endüstriyel atıkların saflaştırılması,
5. İçme sularından veya atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması verilebilir.

Gaz adsorpsiyonu uygulamaları ise;

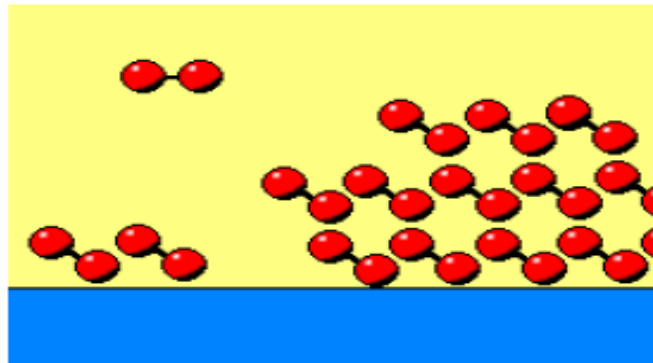
1. Organik çözücü buharlarının geri kazanılması,
2. Havadan koku veren zehirli bileşenlerin uzaklaştırılması,
3. Havadan organik çözücülerin ayrılması(hidrokarbonlar, alkoller, klorlu hidrokarbonlar, esterler vs.),
4. Gazlardan nem giderme,
5. Isıtma ve soğutma sistemlerinde gözenekli adsorbentler yardımıyla ısıtma ve soğutma performansının artırılmasıdır.

2.1.2.Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon olayında, adsorbent ve adsorbat arasında zayıf veya kuvvetli etkileşimler olmakta ve adsorpsiyonda bu etkileşim türlerine göre sınıflandırılmaktadır.

2.1.2.1.Fiziksel Adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde arasında zayıf Van der Waals etkileşimlerinin olduğu adsorpsiyon olayıdır. Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda meydana gelir ve ortamın sıcaklığının artması ile azalmaktadır. Adsorpsiyon ısı, genellikle 10 kcal/mol'den düşüktür. Bu adsorpsiyon türü oldukça hızlı olup sıfıra yakın bir aktivasyon enerjisi eşliğinde yürür. Adsorpsiyon dengesi ekzotermik ve tersinirdir. Bu nedenle adsorplanmış gaz fazı sıcaklığının yükseltilip basıncın düşürülmesi ile kolaylıkla desorplanabilir (Yörükoğulları,1997). Yüzey örtünmesi tek tabaka veya çok tabakalı olabilmektedir. Bir yüzey üzerindeki adsorpsiyon miktarı adsorbandan çok adsorbata bağlıdır. Adsorbatın basıncı arttıkça adsorplama miktarı artar. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmayıp, yüzey üzerinde hareketli durumdadır.

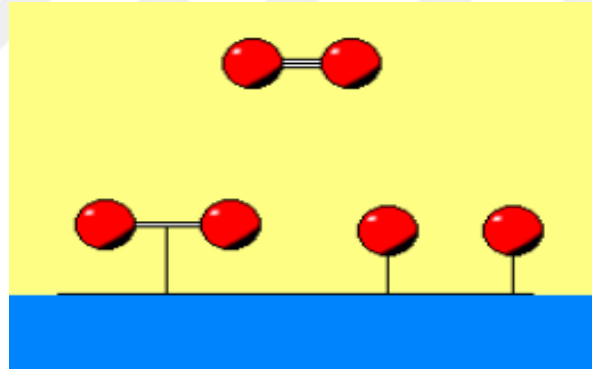


Şekil 2. 2. Fiziksel adsorpsiyonun şematik gösterimi(Yıldız,2004)

2.1.2.2.Kimyasal Adsorpsiyon

Yüzey moleküllerinin değerlik kuvvetleri nedeniyle yüzey üzerinde adsorplanan maddenin monomoleküler tabakası ile bir kimyasal bağın oluşması sonucu meydana gelen adsorpsiyon olayıdır. Adsorbent ile adsorbat arasında kovalent bağ oluşmaktadır. Adsorpsiyon olayı yüksek sıcaklıklarda meydana gelir ve sıcaklık yükseldikçe adsorpsiyon artar. Adsorpsiyon ısı 40kcal/mol ' den daha büyüktür. Kimyasal adsorpsiyon endotermiktir ve tersinmezdir. Kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri, adsorbent ile adsorbat arasındaki bir kimyasal tepkime ürünü olabilir(Mayers, 1999).

Adsorpsiyon prosesi için aktivasyon enerjisi gerekir ve adsorpsiyon hızını aktivasyon enerjisinin büyüklüğü belirler. Adsorbatın basıncındaki artış adsorpsiyon miktarının azalmasına neden olur. Kimyasal adsorpsiyon katının tüm yüzeyinde gerçekleşmez, adsorbat aktif merkezler yüzeylere bağlanır. Bu nedenle yüzey örtünmesi en fazla tek tabakalı olabilir ve moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Diğer tabakalar ancak fiziksel adsorpsiyonla oluşabilir.



Şekil 2. 3. Kimyasal adsorpsiyonun şematik gösterimi(Yıldız,2004).

2.1.2.3.Elektrostatik adsorpsiyon

Adsorplanan ile yüzey arasındaki elektriksel çekim nedeniyle oluşan adsorpsiyon türüdür. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan ile adsorbent yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Farklı yüklere sahip moleküllerin çekimi, difüzyon aşamasında ortaya çıkan sorunları azaltarak adsorpsiyon verimini arttırmaktadır. Adsorpsiyon süreçlerinde çoğu zaman birden çok adsorpsiyon tipi gözlenmektedir, bu nedenle tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen adsorpsiyon türünü

tek bir adsorpsiyon çeşidiyle açıklamak zordur bazen de mümkün değildir (Özkan, 2005).

2.1.3. Adsorpsiyon Denge Kuramları

Katı bir yüzey bir gaz ile etkileştiğinde, gaz molekülleri katı yüzeyine çarpar. Çarpan moleküllerin bir kısmı katı yüzeyine tutunarak adsorbe olurken, bir kısmı geri döner. Başlangıç durumunda adsorpsiyon miktarı büyüktür ancak adsorbat molekülleri katı yüzeyini zamanla kaplar ve adsorpsiyon hızı sürekli azalır. Başka bir ifadeyle desorpsiyon artar. Dengeye ulaşıncaya kadar adsorpsiyon miktarı azalırken, desorpsiyon miktarı artmaya devam eder.

Belirli bir adsorpsiyon sistemi için adsorpsiyon kapasitesi gazın basıncına ve adsorpsiyon sıcaklığına bağlı olarak değişim gösterir. Adsorpsiyon sistemleri için denge halinde; sabit sıcaklıkta adsorpsiyon izotermi, sabit basınçta adsorpsiyon izobarı ve sabit denge halindeyken ise adsorpsiyon izotermi kavramlarından söz edilebilir.

Belirli bir adsorpsiyon sistemi için; x/m denge halinde birim kütle başına adsorplanan miktar, P basınç ve T adsorpsiyon sıcaklığı olmak üzere bir fonksiyon tanımlanabilir.

$$\frac{x}{m} = f(P, T) \quad (2.1)$$

Yukarıda verilen (2.1.) ifadesinden yola çıkarak belirli bir adsorbent-adsorbat sisteminde basınç sabit tutulup T değişken olduğu zaman (2.2.) denklemi elde edilir ve bu denklem 'adsorpsiyon izobarı' olarak tanımlanır.

$$\frac{x}{m} = f(T) \quad (P=\text{sabit}) \quad (2.2)$$

T sabit tutulup p değişken olduğunda ise 'adsorpsiyon izoterm' denklemi elde edilir.

$$\frac{x}{m} = f(P) \quad (T=\text{sabit}) \quad (2.3)$$

Adsorplanan denge miktarı sabit, sıcaklık değişken, x/m sabit tutularak sıcaklığın bir fonksiyonu tanımlanan 'adsorpsiyon izotermi' elde edilir.

$$P = f(T) \quad \left(\frac{x}{m}=\text{sabit}\right) \quad (2.4)$$

Adsorpsiyon izoterminden; adsorbat, adsorbent ve izlenen adsorpsiyon prosesin takibinde oldukça yararlanılır. Adsorbentin yüzey alanı, gözenek yapısı ve boyut dağılımının belirlenmesinde yardımcı olurlar. Adsorpsiyon izobarları; adsorpsiyon türlerinin belirlenmesinde ve adsorpsiyon mekanizması hakkında fikir verirler.

Adsorpsiyon izosteri ise; Clasius-Clapeyron denklemi kullanılarak iki farklı sıcaklık aralığında adsorpsiyon ısısının hesaplanmasında kullanılır. (Zahoor, 2011)

2.1.4.Adsorpsiyon İzoterm Eğrileri

Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki (gaz adsorpsiyonu durumunda denge basıncı) bağıntıya 'adsorpsiyon izotermi' olarak tanımlanır. Adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon enerjisi ve adsorpsiyon türü hakkında bilgi verir (Kertmen, 2006).

Deneysel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi Şekil 2.4. de verilmiştir. Genellikle buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu eğrilerin bazıları çözüldüden adsorpsiyon için de geçerli olmaktadır. Şekilde P/P_0 bağıl denge basıncını ifade etmekte ve $P/P_0= 1$ olduğunda ise adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde ise adsorpsiyon süreci tamamlanmaktadır.

1. Şekil 2.4a izoterm modeli nispeten küçük dış yüzeylere sahip olan mikrogözenekli katılarda gözlenir. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözeneklerin tamamı dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Tersinir olan bu izoterm türü, P/P_0 ekseninde içbükeydir ve P/P_0 değeri 1'e yaklaştığında belli bir limit değere yaklaşır. Düşük yüzey örtülmelerinde meydana gelen adsorpsiyon prosesleri Henry yasası ile lineer bir ilişki gösterir. Heterojen yüzeylerde bu lineer ilişki deneysel olarak ölçülebilen en düşük basınç değerinin altına düşebilir

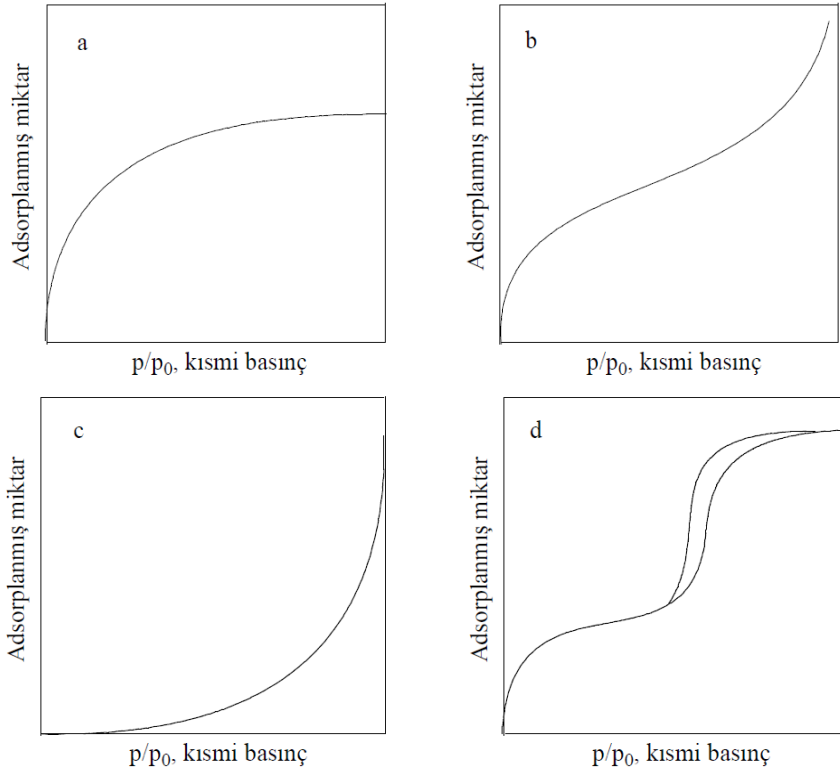
2.Şekil 2.4b de gösterilen izoterm gözeneksiz (nonporous) veya mikrogözenekli bir adsorbent ile elde edilmiş bir izoterm şeklidir. Bu tür izoterm modeli sınırsız tek tabaka-çok tabaka adsorpsiyonunu temsil eder. İzotermin lineere yaklaştığı orta kısmının başlangıcı tek tabaka yüzey örtülmesininin sona erdiğini ve çok tabakalı yüzey örtülmesininin başladığını gösterir.

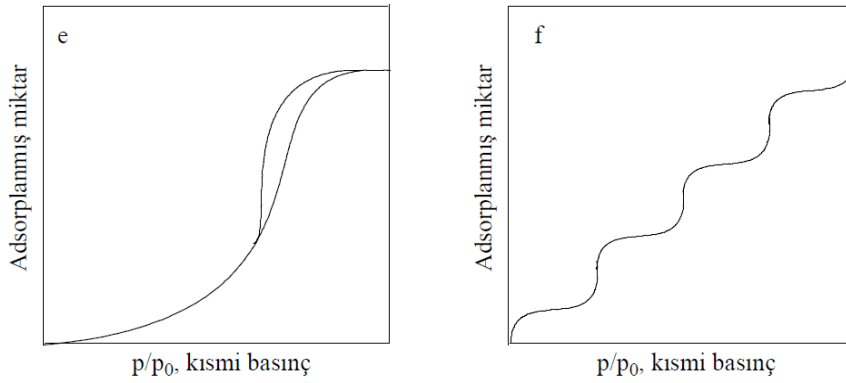
3. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Tersinir üçüncü tür izoterm P/P_0 ekseninde konveks (dışbükey)'dir. Bu tür izotermelerde birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük ve kılcal yoğunlaşma oldukça azdır (Şekil 2.4c).

4. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekil 2.4d' de görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine 'adsorpsiyon histerezisi' denir. Bu durum dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalması ile açıklanabilir. Bu tür izoterm mikro ve mezo gözenekli endüstriyel adsorbentler için elde edilir.

5. Şekil 2.4e de verilen izoterm modelinde birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşma oldukça fazladır. Adsorplanma gücü düşük olan mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

6. Basamaklı olan bu tip izotermere az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermide bu tip eğrilere benzemektedir. Basamakların yüksekliği, adsorplanmış her tabakanın tek tabaka kapasitesini gösterir. (Şekil 2.4f)





Şekil 2. 4. Adsorpsiyon izoterm eğrileri (Abak, 2008)

2.1.5. Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri

Deneysel verilerden elde edilen sonuçlara göre adsorpsiyon izotermelerini değerlendirmek için çok sayıda adsorpsiyon denklemi türetilmiştir. Adsorpsiyon izotermelerinde, adsorbe olan madde miktarı, adsorbat derişiminin kompleks bir fonksiyonudur. Gazlar için derişim mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilirken, çözeltiler için mg/L, mol/L, ppm gibi kütle birimleri olarak verilmektedir.

Bir adsorpsiyonun hangi izoterm türüne uygun olduğunun belirlenmesi için deneysel veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanır ve grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu izoterm türü o adsorpsiyon için en uygun modeldir. Oluşturulan grafiğin doğrusallığı korelasyon katsayısı ile belirlenir ve korelasyon katsayısı R^2 , 0,95'den büyük olması gerekir(Sözüğeçer, 2013).

Yaygın olarak uygulanan adsorpsiyon denklemleri; Langmuir, Freundlich, Brunauer Emmet Teller (BET), Temkin, Dubinin – Radushkevich ve Clausius – Clapeyron izotermeleri şeklinde sıralanabilir.

2.1.5.1. Langmuir İzotermi

Bu kuramsal bağıntı, çok sayıda sistemin denge adsorpsiyon davranışını yorumlamak ve katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını belirlemek için Langmuir tarafından 1915 yılında ortaya çıkmış olup her basınç aralığında kullanılabilir.

Langmuir adsorpsiyon izotermi bazı karakteristik kabullere dayanmaktadır. Bu kabuller aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.

- Adsorpsiyon lokalizedir, adsorplanan moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler.
- Adsorplanmış moleküller arasında etkileşim söz konusu değildir. Bu nedenle birim yüzeye adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına etkisi yoktur.
- Yüzey homojendir ve gaz moleküllerinin katı yüzeyindeki tüm noktalarının adsorpsiyon aktivitesi aynıdır.
- Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.
- Gaz fazı molekülleri yüzeyde adsorpsiyon merkezleri diye adlandırılan farklı noktalarda adsorplanmıştır. Her bir yer sadece tek bir maddenin adsorplanması için uygundur. (Mckay, 1989; Abak, 2008)

Langmuir izoterminin matematik ifadesi şu şekildedir:

Gaz fazındaki moleküllerin dinamik denge halinde olduğu farz edilirse;



Denklemden verilen k_a ve k_d sırasıyla, adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitleridir. Adsorbentin yüzey alanı S , gaz fazındaki moleküller M ve adsorbat tarafından kaplanan kesir θ , adsorbat tarafından kaplanmamış kesir $(1 - \theta)$ ve desorpsiyondan dolayı yüzey örtülmesinde meydana gelen değişim hızı, denge basıncı (P) ile orantılı olacaktır.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a (1 - \theta)p \quad (2.7)$$

Desorpsiyondan dolayı değişim hızı adsorplanmış θ ile orantılı olacağından,

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d \theta \quad (2.8)$$

eşitliği yazılabilir. 2.8. eşitliğine göre, desorpsiyon hızı basınçtan bağımsız, ancak θ 'ya bağlıdır. Denge konumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşit olacağından

$$k_a(1 - \theta)p = k_d\theta \quad (2.9)$$

ifadesi yazılabilir.

Bu eşitlikte;

$$b = \frac{k_a}{k_d} \quad (2.10)$$

yazılır ve düzenlenirse;

$$\theta = \frac{b P}{1+b P} \quad (2.11)$$

elde edilir. Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktar;

$$q_e = q_m \theta \quad (2.12)$$

eşitliği ile verilir. θ 'nın değeri yerine yazılır ve düzenlenirse;

$$\frac{P}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{P}{q_m} \quad (2.13)$$

elde edilir. Çözeltiden adsorpsiyon için P denge basıncı yerine C denge derişimi alınır. Burada q_m , adsorbentin tek tabaka kapasitesidir (mol/g). Bu eşitlik Langmuir eşitliği olarak bilinir. P/q_e 'nin P'ye karşı eğrisi, eğimi $1/q_m$ ekstrapolasyonu $1/bq_m$ olan düz bir doğru verecektir. (Sarıkaya,2008)

Adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan adsorbat hacmi de dolayısıyla:

$$V = V_m \theta = \frac{V_m b P}{1+b P} \quad (2.14)$$

olur. Düşük basınçlarda paydada yer alan b P terimi ihmal edilebilir ve denklem şu hale gelir.

$$V = (V_m \cdot b)P = k_a \quad (2.15)$$

Çok yüksek basınçlarda da 2.14. eşitliğinde paydadaki (1) terimi ihmal edilebilir ve denklem:

$$V = V_m = k_d \quad (2.16)$$

halini alır. Bu durum adsorbanın tek tabaka ile örtülmesi anlamına gelir. Langmuir denklemi ortalama basınçlarda uygulandığında, denklem:

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m} \quad (2.17)$$

V_m değeri sıcaklığa bağlı değildir. b sabitinin değeri büyük olduğunda adsorpsiyonun düşük basınçlarda gerçekleştiği söylenebilir. V_m değeri büyük olduğunda ise adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi fazladır. Adsorpsiyon ısısının değeri büyük olduğunda b değeri ve adsorbanın yüzey alanı fazlaysa V_m değeri büyüktür. (Yörükoğulları 1997)

Boyutsuz ayırma (R_L) faktörünün, belirlenmesi Langmuir izotermi ile ilgili önemli özelliklerin yorumlanması hakkında bilgi verir. Bu değer 0 ile 1 arasında değerler alır ve bu değerler adsorpsiyonun elverişlilik durumu hakkında fikir sahibi olmamızı sağlar. R_L değeri şu denklem yardımıyla hesaplanır:

$$R_L = \frac{1}{1+bP} \quad (2.18)$$

Çizelge 2. 1. R_L (dağılım sabiti) değerleri ve İzoterm Tipleri

R_L Değerleri	İzoterm tipi
$R_L > 1$	Adsorpsiyona istemli değildir.
$R_L = 1$	Lineer izoterm oluşturur.
$0 < R_L < 1$	Adsorpsiyona istemlidir.
$R_L = 0$	Adsorpsiyon tepkimesi tersinmezdir.

Yukarıda verilen Çizelge 2.1. yardımıyla adsorpsiyonun elverişlilik durumu değerlendirilebilir.

2.1.5.2.Freundlich İzotermi

Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için izoterm denklemi önerilmiştir. Bu denklemin geçerliliği için adsorpsiyon olayının fiziksel bir proses olması gerekir.

Freundlich izoterminin denklemi şu şekilde ifade edilebilir:

$$q_e = K_F P^{1/n} \quad (2.18)$$

Burada q_e , adsorbentin birim yüzeyine adsorplanan madde miktarı, K_F , adsorbent kapasitesini ifade eder ve değeri ne kadar büyükse kapasite o kadar yüksektir. n (birimsiz),adsorpsiyon yoğunluğunu belirtmekte ve n ' nin değeri 2-10 aralığında değişmektedir. $1/n$ faktörü de heterojenite faktörü olarak tanımlanır ve değeri ne kadar sıfıra yakın olursa yüzeyinde o kadar heterojen olduğu söylenebilir.

Eşitlik (2.18) in her iki tarafında logaritması alınıp, yeniden düzenlendiğinde:

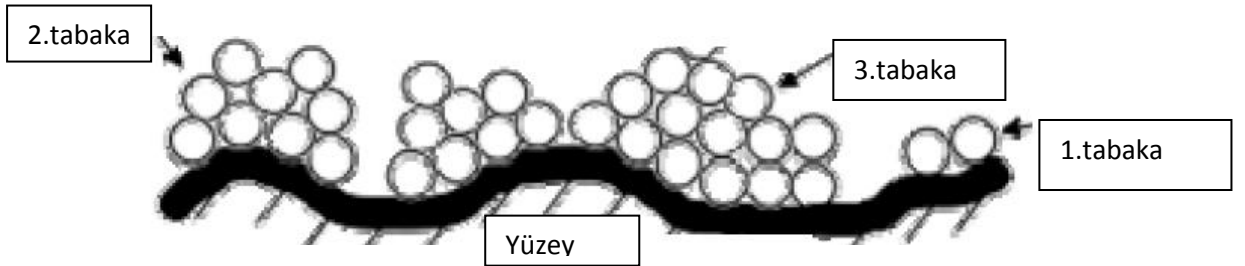
$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log P \quad (2.19)$$

$\log q_e$ değerlerine karşılık $\log P$ grafiğinin yardımıyla K_F ve n sabitleri belirlenebilir. Bu doğru grafiğinin ordinatı $\log K_F$ değerine, eğimi de $1/n$ değerine eşittir bu değerlerin belirlenmesiyle incelenen adsorpsiyon olayı yorumlanabilir.

2.1.5.3. Branaur-Emmet-Teller (BET) izotermi

1938'de geliştirilen bu BET adsorpsiyon modeli genellikle iki adsorpsiyon tabakası olduğunu ve her tabakanın eşit adsorpsiyon enerjisine sahip olduğunu kabul eder ve çok tabakalı adsorpsiyonu gösteren izotermi verir.

Bir adsorpsiyon olayı ile çevresindeki adsorpsiyon olayları arasında etkileşim olmadığı kabul edilir. Ancak BET modelinde adsorpsiyonun gerçekleşmesiyle oluşan ilk tabakanın yeni bir adsorpsiyon yüzeyi oluşturduğu düşünülerek yeni tabakaların da oluştuğunu kabul edilir(Sözüğeçer, 2013).



Şekil 2. 5.BET izoterm modelinin şematik gösterimi (Yıldız, 2004)

BET izoterm denklemleri:

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m} \frac{P}{P_0} \quad (2. 20)$$

ifade edilebilir.

Denklemlerde P basınç, V toplam hacim, V_m adsorbent yüzeyinde tamamlanmış unimoleküler tabaka oluşturmak için gereken gazın hacmi, P₀ doymuş buhar basıncı, P/P₀ bağıl buhar basıncı ve C adsorbentin bir molekülünün tek tabakada kapladığı ortalama alanı ifade eder.

P' ye karşı (P/P₀) ,eğimi (C-1)/V_mC) ve kesim noktası (1/V_mC) olan düz bir çizgi verir. Böylece eğim ve kesim noktası yardımıyla V_m ve C değerleri hesaplanabilir. Bu denklemin verileri grafiğe geçirildiğinde $0,05 < P/P_0 < 0,35$ aralığında bir doğru bulunmaktadır.

2.1.5.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi

Dubinin-Radushkevich (1947) Polonyi karakteristik eğrisini mikrogözenek hacimlerinin adsorpsiyon potansiyeline göre değişimini veren bir Gauss dağılımı olduğunu ileri sürerek adsorpsiyon potansiyeli A ile uyumlu olan ampirik bir eşitlik geliştirmiştir. D-R adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon enerjisini hesaplamak için kullanılır ve bu enerji değerleri adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi verir.

Bu eşitlik şu şekilde ifade edilebilir:

$$W = W_0 \exp (-\kappa. A^2) \quad (2. 21)$$

Eşitlikte W; adsorbentin mikrogözenek hacmi (m³), W₀ ; adsorbentin maksimum gözenek hacmi (m³), κ ; adsorbent-adsorbat çiftinin karakteristik sabiti, A; adsorpsiyon potansiyelini ifade eder(Hutson ve ark, 1997).

$$A = R T \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (2. 22)$$

(2.22) eşitliğinde T; adsorbentin sıcaklığı, P; denge basıncı, P₀ doymuş buhar basıncı, R; gaz sabiti olarak tanımlanır.

Gözenekli olmayan katların adsorpsiyonu gözenekli katların adsorpsiyondan daha farklıdır. Bu nedenle (2.21) eşitliği türetilmiştir, ancak D-R denklemi bazı sınırlamalara sahiptir. Bunlar;

- Homojen ve uniform mikrogözenek yapıdaki katı adsorbanlar için geçerlidir,
- Düşük basınçta Henry yasasından sapmalar başlar,
- Adsorplama gücü çok yüksek olan küçük gözenekler için adsorpsiyon potansiyeli çok büyüktür. Bu nedenle, mikrogözenekler küçükten büyüğe doğru sıralanmalıdır. Bu eşitlik 0,15 ten daha yüksek mikro doldurma dereceleri için geçerlidir.

Sonraki yıllarda Dubinin –Astakhov(D-A) , D-R denklemini geliştirerek eşitliği şu şekilde türetmişlerdir:

$$W = W_0 \exp - \left(\left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^n \right) \quad (2. 23)$$

Burada E_0 ; karakteristik adsorpsiyon enerjisi, β ; affinite katsayısı, n ; heterojenlik faktörünü ifade eder. Aktif karbon için $n \approx 2$, zeolit için $n \approx 4 - 6$ olarak adsorbent türüne göre heterojenlik faktörü değişmektedir (Hutson ve ark, 1997).

D-R izotermi adsorbent poroz yapısıyla ilgilidir ve adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olması ile ilgili bilgi verir. Adsorbatın molekülü başına ortalama adsorpsiyon enerjisini ifade eden E değeri adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olup olmadığı hakkında bilgi verir. E değeri 8 kJmol^{-1} ve daha büyük bir değer ise adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olduğu söylenebilir. D-A denklemi bazı sınırlamaları olsa da, deneysel olarak belirlenebilen üç bilinmeyen parametreyle bu kapsamlı model soğutma sistemlerinin elverişliliğini değerlendirmek için kullanılabilir (Demirocak, 2008).

2.1.6.Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği; etkin adsorbat-adsorbent temas süresinin belirlenmesinde önemlidir. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesinde adsorpsiyon işleminin hızına etki eden basamaklar vardır. Adsorbatın adsorbent tarafından adsorplanması 4 ana basamağı gerektirir (Basibuyuk ve Forster, 2003).

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat molekülleri, adsorbenti kaplayan bir film tabakasına difüze olur.
2. Film tabakasına gelen adsorbat, adsorbentin gözeneklerine yönelir. (sınır tabakası difüzyonu)
3. Adsorbatın, adsorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeylere difüzyonu (tanecik içi difüzyon) gerçekleşir.
4. Son olarak adsorbat, adsorbentin gözenek yüzeyine tutunur ve adsorpsiyon olayı tamamlanır(sorpsiyon).

Eğer adsorbent hareketsiz fazda ise; birinci basamak yavaş ilerler ve bu basamak adsorpsiyon hızının belirlenmesinde rol oynar. Bu fazın hareketli halde olması durumunda yüzey tabakasının kalınlığı artacağı için buna bağlı olarak adsorpsiyon hızında da artış gözlenecektir. Adsorpsiyon işleminde son basamak ölçülemeyecek kadar hızlıdır. Birinci basamakta da iyi karıştırma gerçekleşirse adsorpsiyon hızını 2. ve 3. basamaklar belirleyecektir. Adsorpsiyon prosesinin ilk birkaç dakikasında 2. basamak gerçekleşirken 3.basamak adsorpsiyonun prosesinin geri kalan kısmını oluşturur ve daha uzun sürede meydana gelir. Bu nedenle 3.basamağın adsorpsiyon hızını tam olarak etkilediği söylenebilir.

Adsorpsiyon prosesini karakterize eden yani adsorbent-adsorbat çiftinin adsorpsiyon olayı sırasında ne tür bir mekanizma izlediği hakkında fikir sunan çeşitli kinetik modeller öne sürülmüştür. Bu kinetik modeller:

- Yalancı birinci dereceden kinetik model (Pseudo-first order kinetik model)
- Yalancı ikinci dereceden kinetik model (Pseudo-second order kinetik model)
- Partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model)

olarak 3 sınıfta incelenebilir.

2.1.6.1. Yalancı (pseudo) birinci dereceden kinetik model

Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren (1898) tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2. 24)$$

Burada k_1 yalancı birinci derece adsorpsiyon hız sabitini (1/dk), t zamanı (dk), q_e ve q_t ise sırasıyla dengedeki ve herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitelerini (mg/g) göstermektedir.

t 'ye karşı $\log(q_e - q_t)$ grafiğe geçirildiğinde eğim $k_1/2,303$ 'ü; y eksenini kesim noktası ise; $\log q_e$ 'i verir.

2.1.6.2. Yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik model

Yalancı ikinci derece kinetik model şöyle ifade edilmektedir: (Ho ve McKay 1999)

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2} \right) + \frac{1}{q_e} t \quad (2. 25)$$

ifade edilir.

q_e ve q_t sırasıyla dengedeki ve herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitelerini (mg/g) göstermektedir. k_2 dengedeki yalancı ikinci derece hız sabitidir ((g/mg)/dk). t/q_t 'ye karşı t değerleri grafiğe geçirildiğinde eğim ve kesim noktasından q_e ve k_2 elde edilir.

2.1.6.3. Parçacık İçi Difüzyon Modeli

Adsorpsiyon mekanizmasının Lagergren ya da Ho eşitlikleriyle belirlenemediği durumlarda adsorpsiyon kinetiği partikül içi difüzyon modeliyle açıklanmaya çalışılır (Tekin ve ark. 2006).

Parçacık içi difüzyon modeli:

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (2. 26)$$

ifade edilebilir.

Burada, k_{dif} partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g. dak²), $t^{1/2}$ yarı zaman (dk^{1/2}), q_t değeri de t zamanda adsorplanan adsorbat miktarının mg/g cinsinden değeri ve C adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir. Bu değer büyüklüğü fazla olduğunda, sınır tabakasının adsorpsiyona etkisi fazla olur Hız sabiti k_{dif} , q_t 'nin $t^{1/2}$ karşı çizilen grafiğinin eğiminden C ise kesim noktasından hesaplanır.

2.1.7. Adsorpsiyon Isısı

Gazların katılar üzerindeki adsorpsiyonu; adsorpsiyon ısısı, aktivasyon enerjisi, adsorplanan fazın ısı kapasitesi gibi ölçülebilen enerji nicelikleri ile tanımlanabilir. Adsorpsiyon ısısını, adsorpsiyon izosterleriyle ya da izotermik ve adyabatik kalorimetre ile belirlemek mümkündür. Kalorimetrik yöntemle adsorpsiyon ısısı; adsorbentin yapısına, kalorimetrenin çeşidine, ölçüm sıcaklığı çeşitli parametreler yardımıyla

belirlenebilir. Kalorimetrik olmayan yöntemle ise; $1/T$ 'ye karşı $\ln P$ 'nin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen izosterin eğiminden hesaplanabilir.

Adsorpsiyon izosterleri yardımıyla adsorpsiyon ısısını hesaplayabilmek için;

$$\left[\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right]_0 = -\frac{\Delta H_{st}}{RT^2} \quad (2.32)$$

eşitliğinden yararlanılır. Bu eşitlik Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliği ve Van't Hoff eşitliği birlikte çözülerek türetilebilir.

$$\theta = \frac{K.P}{1+K.P} \quad (2.33)$$

Bu eşitlikte,

θ : adsorplanan moleküllerle kaplanan adsorbent yüzey kesri,

K: adsorpsiyon denge sabiti $=k_a/k_d$ =adsorpsiyon hız sabiti/ desorpsiyon hız sabiti,

P: adsorplanan gazın denge basıncı

(2.33) eşitliği yardımıyla,

$$K.P = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (2.34)$$

ve θ =sabit olduğunda (izoster koşulu)

$$\ln K + \ln P = \text{sabit} \quad (2.35)$$

yazılabilir.

$$\text{Van't Hoff eşitliği: } \left[\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right]_0 = -\frac{\Delta H_{st}}{RT^2} \quad (2.36)$$

$\ln K + \ln P = \text{sabit}$ olduğundan $\ln K = -\ln P$ yazılabilir. Bu durumda ;

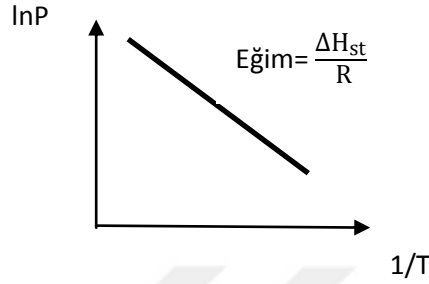
$$\left[\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right]_0 = -\left[\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right]_0 = -\frac{\Delta H_{st}}{RT^2} \quad (2.37)$$

yazılabilir.

(2.37) eşitliğinde $\frac{\partial(1/T)}{\partial T} = -\frac{1}{T^2}$ ifadesi kullanılarak,

$$\left[\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)}\right]_0 = \frac{\Delta H_{st}}{R} \quad (2.38)$$

yazılabilir. Son eşitlikte , çalışılan sıcaklık aralığında adsorpsiyon ısısı sabit kabul edilerek, 1/T ye karşı çizilen lnP grafiği, eğimi $\frac{\Delta H_{st}}{R}$ olan bir doğru vermelidir.



Şekil 2. 6. lnP- 1/T grafiği

2.1.8. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon olayında birçok parametre adsorpsiyon sürecine etki etmektedir. Laboratuvar çalışmalarında olduğu kadar endüstriyel uygulama sürecinde de adsorbent seçimi ve adsorpsiyon işleminde hangi parametrelerin süreci ne yönde etkilediğinin belirlenmesi adsorpsiyonun verimi ve tekrarlanabilirliği açısından oldukça önemlidir.

Genel olarak adsorpsiyonu etkileyen faktörler;

- Adsorbatın özellikleri
- Adsorbentin özellikleri
- Adsorpsiyon ortamının özellikleri

olarak sınıflandırılabilir.

2.1.8.1. Adsorbatın Özellikleri

Adsorpsiyon prosesini etkileyen önemli parametrelerden biriside şüphesiz ortamdan uzaklaştırılmak istenen adsorbatın kimyasal yapısı ile ilişki olan çözünürlük, molekül büyüklüğü ve iyon yükü gibi özellikleridir.

Çözünürlük: Lundelius'un önerdiği ve sonrasında da Traube'nin desteklediği yaklaşımlardan; adsorplanacak moleküllerin çözünürlüğü arttıkça, moleküllerin çözelti ortamında kalmak istemeyip adsorban yüzeyine daha az afinite göstereceği sonucuna varılabilir.

Molekül büyüklüğü: Adsorbata ait diğer önemli bir özellik ise adsorbatın molekül büyüklüğüdür. Endüstriyel uygulamalar başta olmak üzere adsorbanın seçilmesinde ortamdaki uzaklaştırılmak istenen ya da geri kazanılmak istenen moleküllerin boyutudur. Molekül büyüklüğü seçilen adsorbanın gözeneklerine göre büyük olan adsorbatın, adsorbanın gözeneklerine tutunması zordur. Bu nedenle molekül büyüklüğünün artması adsorpsiyon işlemini zorlaştırır dolayısıyla adsorpsiyon süresinin uzamasına ve adsorpsiyon miktarının azalması neden olur (Weber, 1972).

İyon yükü: Adsorpsiyon olayında adsorbatın iyonizasyon etkisinde dikkat edilmesi gereken önemli bir parametredir. Nötral moleküller yüklü moleküllere oranla daha hızlıdır. Adsorban yüzeyi ile adsorbat yüzeyi birbiriyle aynı iyon yüküne sahip olduğunda ise aralarındaki elektrostatik etkileşimler nedeniyle birbirlerini iterler ve bu durum adsorpsiyon işlemini zorlaştırır.

2.1.8.2. Adsorbentın Özellikleri

Adsorpsiyon işleminde adsorpsiyon verimi açısından adsorbent seçimi oldukça önemlidir. Adsorbentın fiziksel özelliklerinden yüzey alanı, gözenek yapısı ve tanecik boyutu adsorpsiyon sürecini önemli ölçüde etkiler.

Yüzey alanı: Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olay olduğu için geniş yüzey alanına sahip bir adsorbent tercih edilir. Böylece daha fazla molekülü yüzeyinde tutacak dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesi de artacaktır (Weber,1992).

Gözenek yapısı: Adsorbentın gözenek yapısı da adsorpsiyon prosesine yön vermektedir. Adsorbentın gözenek yapısı; gözeneklerin büyüklüğünü, toplam adsorbent hacmi içerisindeki oranı ve gözenek boyut dağılımını ifade etmektedir.

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), adsorbentler için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre üçe ayırmıştır. Bunlar:

- 1) Makro gözenekler ($r > 50 \text{ nm}$)
- 2) Mezo gözenekler ($2 < r < 50 \text{ nm}$)
- 3) Mikro gözenekler ($r < 2 \text{ nm}$)
 - a) Süper- mikro gözenekler ($1 < r < 2 \text{ nm}$)
 - b) Ultra- mikro gözenekler ($r < 0.5 \text{ nm}$).

Mikro gözenekler iç yüzeyin önemli bir kısmını teşkil ederler (~%95). Makro gözenekler ise adsorpsiyon için nispeten önemli olmamakla birlikte, ancak mikro gözeneklere doğru difüzyonun hızlı olması için iletici olarak gereklidirler. Makro

gözenekler molekülün adsorbanın içerisine girmesini, mezo gözenekler daha iç bölgelere doğru taşınmasını sağlarken, mikro gözenekler ise adsorpsiyon olayı için kullanılırlar.

Tanecik boyutu: Adsorbent tanecik boyutu da adsorpsiyonda etkilidir. Adsorbent tanecik sayısı arttıkça adsorpsiyon prosesinde birim adsorbent yüzeyinde tutacağı molekül sayısı da artar. Böylece yüzeylerde adsorpsiyon yüksek oranda gerçekleşir. Ticari olarak toz, granül ve pelet şeklinde farklı tanecik boyutunda adsorbentler değişik uygulamalara yönelik kullanılırlar.

2.1.8.3. Adsorpsiyon ortamının özellikleri

Adsorpsiyon ortamının sıcaklığı, pH değeri, ortamda bulunan moleküllerin çeşitliliği ve temas süresi adsorpsiyon olayını önemli ölçüde etkilemektedir.

Sıcaklık: Adsorpsiyon prosesinin endotermik ya da ekzotermik olmasına bağlı olarak sıcaklığın etkisinde değişmektedir. Ekzotermik adsorpsiyonda sıcaklık artışıyla adsorpsiyon kapasitesinde azalış gözlenirken, adsorpsiyon olayının endotermik olduğu proseslerde sıcaklık artışıyla adsorpsiyon kapasitesinde artmaktadır.

pH: Çözelti adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametrelerden biri pH dır. Çünkü çözelti ortamının pH'ı hem adsorbatın iyonlaşmasını hem de adsorbent yapısını etkiler. Örneğin; asidik pH değerlerinde adsorbent yüzeyine pozitif yüklenme ihtimali arttığından yüzey negatif yüklü bir adsorbatın adsorpsiyonuna uygun hale gelir. Bazik pH değerlerinde ise adsorbent yüzeyi aktif hale gelir ve bu yüzeyde pozitif yüklü bir adsorbatın adsorpsiyonu daha fazla gerçekleşir. Bunlara ek olarak ortamın pH'sı pozitif ve negatif adsorbat moleküllerinin iyonlaşarak çözünmesini de etkiler. Bazı maddeler asidik pH'da daha çok iyonlaşırken, bazıları da bazik pH'da iyonlaşarak daha fazla adsorpsiyona neden olurlar.

Ortamda bulunan diğer çözülmüş maddeler: Adsorpsiyon ortamında bulunan diğer çözülmüş maddelerin adsorpsiyona etkisi yarışan iyonların etkisi olarak tanımlanabilir. Çok bileşenli ortamda bulunan bir madde genellikle saf olarak bulunduğu hale göre daha az adsorplanmaktadır. Çünkü diğer iyonların adsorban yüzeyine doğru yönelmeleri esas uzaklaştırılmak istenen maddenin adsorpsiyonunu engeller.

Temas süresi: Temas süresi, adsorbatla adsorbent temas halinde olduğu andan adsorpsiyon işleminin tamamlanmasına kadar geçen süredir. Bu süre deneysel olarak

belirlenmektedir. Belirli bir temas süresi sonunda adsorbatla adsorbent dengeye ulaşır. Temas süresinin uzatılmasıyla adsorpsiyonda artış gözlenmez.

2.2. Adsorbent Çeşitleri ve Özellikleri

Adsorpsiyon prosesinde gözenekli her katı maddenin adsorbent olarak kullanılabilmesi düşünülürse bir adsorbatın endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir olması için bazı özelliklere sahip olması gerekir.

Bu özellikler:

- Ekonomik olarak maliyetinin düşük olması
- Fazla miktarlarda bulunabilir olması,
- Kolay ve ucuz yöntemlerle elde edilebilmesi,
- Fiziksel olarak sağlam olup rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilmesi,
- Adsorbat ve adsorbentın geri kazanımının yüksek olması,
- Adsorpsiyon ortamlarında kararlı yapıda olup, ortam çözücüsü ile kimyasal reaksiyona girmemesi,
- Yüksek yüzey alanına sahip olması,
- Adsorbentın gözenek büyüklüğünün fazla olması ,
- Adsorpsiyonu istenilen sıvı ve gazlara karşı adsorpsiyon kapasitesinin yüksek

olması,

- Ortamdan uzaklaştırılmak istenen ya da geri kazanımı istenen moleküllere karşı yüksek seçicilikte olması şeklinde sıralanabilir (Küçükgül, 2004).

Genel olarak adsorbentler doğal ve yapay adsorbentler olmak üzere ikiye ayrılabilir. Doğal adsorbentler, kolay elde edilebilen, maliyeti düşük maddelerdir. Doğal adsorbentlere, kömür, kitosan, zeolit, selüloz ve kil gibi maddeler örnek olarak verilebilir. Yapay adsorbentler, maliyeti doğal adsorbentlere göre daha yüksek olan, ihtiyaca ve kullanım alanına göre istenilen özelliklerde (yüzey özellikleri) üretilebilen maddelerdir. Alümina silikatlar olarak bilinen yapay zeolitler, silika jel ve karbon içeriği yüksek olan maddelerin aktifleştirilmeleri sonucu elde edilen aktif karbonlar ve polimerik adsorbentler yapay adsorbent sınıfına girerler.

2.2.1. Aktif karbon

Aktif karbon endüstride kullanılan adsorbentlerden en önemlisi olup, yapısında karbon içeren maddelerin kimyasal ya da termal aktifleştirilmesi sonucu farklı gözenek sayısı,

gözenek hacmi ve yüzey alanına sahip, adsorplama kapasitesi yüksek olan modifiye edilmiş karbonlardan oluşur. Geniş spesifik yüzey alanı, yüksek derecede reaktif yüzeyi, ve uygun gözenek boyut dağılımı gibi karakteristik özellikleri onu diğer adsorbentlerden farklı kılmaktadır.

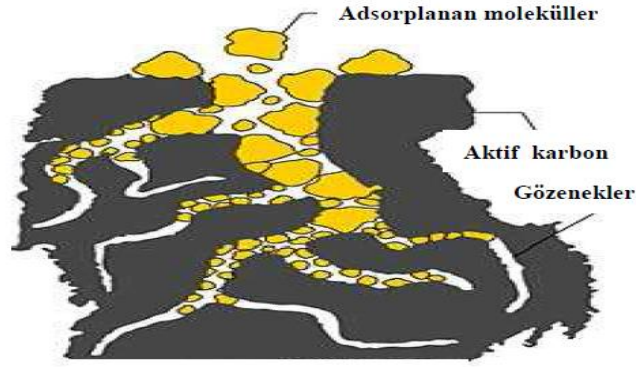
Aktif karbon üretiminde bitkisel kökenli (odun, tarımsal atıklar, hindistan cevizi kabukları, meyve çekirdekleri vb), mineral kökenli (kömür, linyit, petrol) veya polimerik maddeler (plastikler, eskimiş lastikler) karbon olarak kullanılabilir. Bu nedenle aktif karbonların spesifik özelliği, kullanılan ham maddeye ve üretim yöntemine göre değişiklik gösterir (Yeganeh ve ark. 2006).

Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde toplam spesifik yüzey alanı, gözenek yapısı ve gözenek yüzeyindeki fonksiyonel gruplar etkili olmaktadır.

Çizelge 2. 2.Aktif karbonun gözenek yapısı ve yüzeyindeki fonksiyonel grupların adsorpsiyona etkisi

Gözenek büyüklüğü	Adsorpsiyon kapasitesini belirler.
Karbon yüzeyinin kimyasal yapısı	Adsorplanması istenen molekül ile aktif karbonun etkileşimini etkiler.
Yüzey gruplarının elektriksel yükü	Adsorplanması istenen hedef moleküllerin adsorpsiyonunu azaltabilir ya da arttırabilir.
Aktif gruplar	Diğer moleküller ile kimyasal reaksiyonun tipini belirler.

Adsorplanması istenen molekül karbon yüzeyiyle aynı elektriksel yüke sahipse moleküller birbirini iter ve adsorpsiyon işlemi engellenir. Bunun aksine, eğer adsorplanması istenen molekül ile karbon yüzeyinin elektriksel yükleri zıt ise moleküller arası çekim meydana gelir ve adsorpsiyon artar. Bu nedenle, aktif karbonun belirlenmesinde sadece yüzey alanı etkin bir parametre değildir. Çünkü aynı yüzey alanına sahip fakat farklı yöntem ve aktivasyon işlemleriyle hazırlanan aktif karbonlar genellikle farklı adsorpsiyon özelliği göstermektedir. Etkin bir adsorplama kapasitesi gözlenmesi için aktif karbon adsorplanması istenen hedef molekülü tutacak uygun gözenek büyüklüğüne, hedef moleküle zıt elektriksel yüke ve büyük spesifik yüzey alanına sahip olmalıdır.



Şekil 2. 7. Aktif karbonun yapısı (Gürten, 2008)

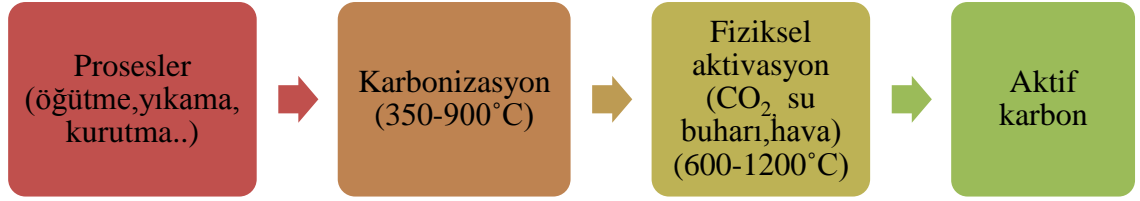
2.2.1.1. Aktif Karbon Üretim Prosesi

Çevreye katı atık olarak bırakılan ve biyokütle olarak adlandırılan çeşitli zirai yan ürünler ve bitkisel kaynaklı atıklardan aktif karbon üretimi diğer adsorbentlere göre daha cazip hale gelmiştir. Yeterli miktarda karbon içeren, kolay elde edilebilen ve düşük maliyete sahip hemen her madde, aktif karbon hammaddesi olarak kullanılabilir. Aktif karbon üretiminde kullanılan bazı materyaller Çizelge 2.3.'te verilmiştir.

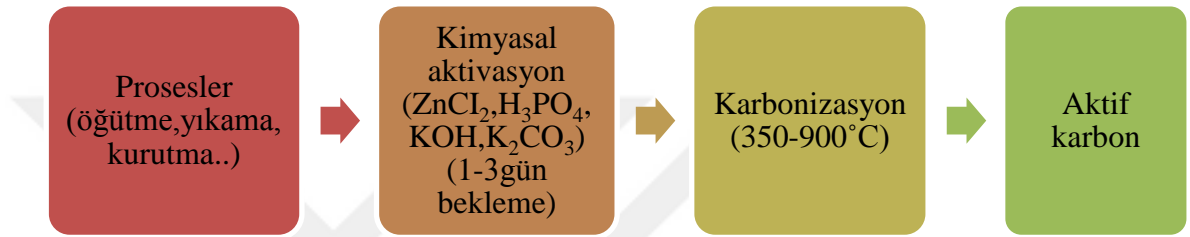
Çizelge 2. 3. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Mısır koçanı ve mısır sapı	Pirinç kabuğu
Hindistan cevizi kabuğu	Fındık kabuğu
Meyve çekirdeği atığı	Testere talaşı
Kahve çekirdeği	Meyve özü atığı
Odun	Kömür
Şeker kamışı	Deniz yosunu
Lignin	Petrol
Kauçuk atığı	Mısır şekeri
Turbo	Linyit

Yüksek yüzey alanına sahip, aktif karbonlar fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki farklı yöntemle hazırlanabilmektedir. Şekil 2.8.1'da fiziksel aktivasyon, 2.8.2'de kimyasal aktivasyon prosesinin izlediği işlem basamakları verilmiştir.



Şekil 2. 8. 1.Fiziksel aktivasyon prosesi basamakları (Gürten, 2008)



Şekil 2. 8. 2.Kimyasal aktivasyon prosesi basamakları (Gürten,2008)

Fiziksel karbonizasyon prosesinde karbon içeren ham maddenin pirolitik ayrışmasıyla H,N,O ve S elementleri ayrılır. Düşük molekül ağırlıklı uçucular, aromatik bileşikler açığa çıkar. Son ürün olarak karışık karbonlu bir yapı elde edilir. Karbonizasyon işlemi Karbonizasyon işlemi 350-900 °C’ de gerçekleştirilir. Karbonizasyon sonrasındaki elde edilen ürünün gözenek yapısı adsorban olarak kullanılmaya elverişli değildir. Bunun için yüzey özellikleri aktivasyon işlemiyle iyileştirilir. Aktivasyon ürünün su buharı, karbondioksit veya hava atmosferinde oksidasyonu ile yapılır. Böylelikle gazlar karbon atomlarıyla reaksiyona girer ve katının dış yüzeyinden bazı safsızlıkların uzaklaşmasını sağlar. Sonuçta, gözenek hacminin ve yüzey alanının büyük oranda artması sağlanarak mikro gözenekli adsorbent oluşur. Aktivasyon şartları ham maddenin karakteristik özelliklerine ve aktivasyon ajanına bağlı olarak değişir. (Dias ve ark, 2007).

Yüksek yüzey alanlı aktif karbon üretim yöntemlerinden bir diğeri de kimyasal aktivasyondur. Kimyasal aktivasyonda, ham madde çeşitli kimyasallar ile muamele edilir. Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 2.8’de verilmiştir (Şamdan, 2013)

Çizelge 2. 4. Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeler

Borik asit	Fosforik asit	Demir klorür	Mangan klorür
Kalsiyum hidroksit	Sülfürk asit	Potasyum permanganat	Sodyum klorür
Kalsiyum klorür	Kükürt dioksit	Potasyum hidroksit	Sodyum fosfat
Kalsiyum fosfat	Çinko klorür	Potasyum karbonat	Sodyum sülfat
Dolomit	Mangan sülfat	Potasyum tiyosiyandır	Nitrik asit

Kimyasal aktivasyonda ham madde bu kimyasallarla değişik oranlarda karıştırılır böylece uçucuları minimum seviyeye indirilmiş olur ve katran oluşumu engellenir. Karışım 350-900°C’ de karbonize edilir. Ayrıca bu kimyasallar hammaddenin dehidrasyonuna neden olurlar ve böylece sıvı ürün oluşumu engellenir, katı ürün verimi artar. Her bir kimyasal ajan karbon yapılı ham maddede farklı etkiler yaratarak farklı gözeneklerin oluşmasını sağlar. Karbonların gözenek boyutu kimyasal aktivasyon ajanı ile hammadde arasındaki emdirme oranına bağlıdır. Yüksek oran daha fazla mikro gözenek oluşumunu sağlar. Kullanılan kimyasal ajanın geri kazanılabilirliği prosesin elverişliliğini göstermektedir.

Endüstride aktif karbon üretiminde kimyasal ajan olarak en çok $ZnCl_2$, H_3PO_4 ve potasyum hidroksit kullanılır. Ancak, son yıllarda, çinko klorür, fosforik asit gibi korozif ve çevreye zararlı kimyasalların aktivasyon amaçlı kullanımında azalma gözlenmektedir. Çünkü bu kimyasallar, yıkama yöntemleriyle yapıdan uzaklaştırılmamakta bu durumda kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Buna karşın potasyum karbonatın, gıda katkı maddesi olarak kullanılması ve sağlık açısından zararsız olması nedeniyle etkin bir aktivasyon aracı olarak kullanımı gün geçtikçe artmaktadır (Tsai ve ark. 2001).

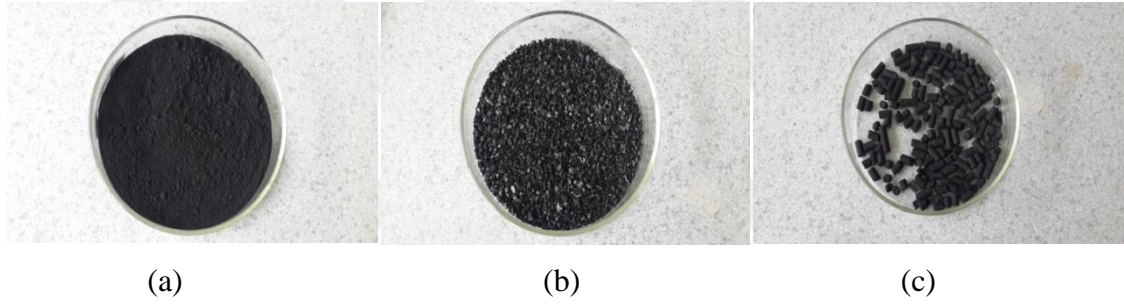
Fiziksel ve kimyasal aktivasyon işlemleri sırasında hammadde yüzeyinde tepkimeler gerçekleşir ve yapıda gözeneklilik meydana gelir ve böylece yüzey alanı artar. Fiziksel aktivasyona göre kimyasal aktivasyon daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Ayrıca çok daha yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar elde edilir.

2.2.1.2. Aktif Karbon Türleri

Kullanım yeri ve amaçlarına göre çeşitli ham maddelerden, farklı yöntemler uygulanarak aktif karbonların farklı türlerde üretilmeleri mümkündür. Başlıca aktif karbon türleri:

- Toz halindeki aktif karbonlar,
- Granüle aktif karbonlar,
- Pellet halindeki aktif karbonlardır.

Elde edilecek aktif karbonun türünü; kullanılan hammadde, aktivasyon yöntemi (fiziksel veya kimyasal aktivasyon) ve kimyasal belirler. Granüler aktif karbon; granül haldeki hammaddelerden elde edilirken, toz aktif karbonlar ise genellikle granüler ürünlerin toz haline getirilmesiyle elde edilir. Silindirik formdaki hammaddenin uygun hücrelere sıkıştırılıp karbonize edilmesiyle de pellet halindeki aktif karbonlar üretilmektedir.



Şekil 2. 9. (a) Toz aktif karbon, (b) granüler aktif karbon, (c) pellet aktif karbon

Toz aktif karbon: Öğütülmüş toz halde ve boyutları 0,18 mm' den küçük olan karbonun kimyasal aktivasyonu sonucu üretilen aktif karbon türüdür. Bu tip aktif karbonun geniş yüzey alanı vardır. Sıvı ve gaz fazı uygulamaları mevcuttur. Çözelti fazı adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. Sıvı faz uygulamalarında atık suların temizlenmesi ve koku giderimi işlemlerinde, gaz faz uygulamalarında ise baca gazlarının arıtılmasında kullanılır. Bu gruba giren aktif karbonlar, tıbbi amaçlar ve renk giderme için kullanılmaktadır.

Granüler aktif karbon: Granüler hammaddelerden elde edilen boyutları 0,2-5 mm arasında değişen aktif karbon türüdür. Gaz aktivasyonu ile üretilen granüle ürünler daha çok gazların saflaştırılması işlemlerinde kullanılırlar. Difüzyon hızı yüksektir. Bu aktif karbon türünün uygulamalarında boyutu oldukça önemlidir. Adsorplanacak gaz aktif karbon yatağından geçirilir. Parçacıkların boyutu yatağın yüksekliğine göre seçilir. Yüksekliğin fazla olması, granüllerin boyutunu artırır. Parçacık boyutu küçükse, yatak

boyunca basınç düşüşü gözlenir ve gaz tarafından karbon parçacıkları sürüklenir. Bu tip aktif karbonlar, suların saflaştırılmasında, renk gideriminde ve akış sistemlerinde bileşenlerin ayrılmasında kullanılmaktadır. Ayrıca organik ve inorganik maddelerin uzaklaştırılmasında da oldukça iyi sonuçlar vermektedirler. Toz aktif karbona göre daha büyük tanecik boyutuna ve daha küçük yüzey alanına sahiptirler.

Pellet aktif karbon: Toz aktif karbonların 0,8-5 mm çapında silindirik kaplarda basınç etkisiyle sıkıştırılması sonucunda elde edilir. Pellet aktif karbonlar yüksek mekanik kararlılığından ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında tercih edilir. Koku, solvent ve atık su arıtma tesislerinde H₂S giderim uygulamalarında ve organik buharların gideriminde kullanılmaktadır.

2.2.1.3. Aktif karbonun karakterizasyonu

Ticari aktif karbonun kullanım yeri ve amacını sahip olduğu farklı özellikler belirlemektedir. Yüzey morfolojisinin ve adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde bu özelliklerin bilinmesi oldukça önemlidir. Bu özellikler aşağıda sıralanmaktadır.

Yüzey alanı: Kullanım alanına göre farklı yüzey alanına sahip aktif karbonlar tercih edilir. Aktif karbonun yüzey alanı BET yöntemine göre N₂ gazı kullanılarak 77K'de ölçülür ve m²/g olarak ifade edilir. Literatürde yer alan aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili sayısal veriler aşağıda verilmiştir: (Gürten, 2008)

Aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili sayısal değerler:

Yüzey alanı: 400–1600 m²/g (BET N₂)

Gözenek hacmi: >0.030 m³/100 g

Gözenek genişliği: 0,3 nm -1000 nm

Gözenek boyutu ve dağılımı: Her iki özellikte adsorpsiyon hız ve kapasitesinin belirlenmesinde önemli özelliklerdir.

Görünen yoğunluk: Belirli koşullarda belirli hacimdeki maddenin ağırlığı olarak tanımlanır.

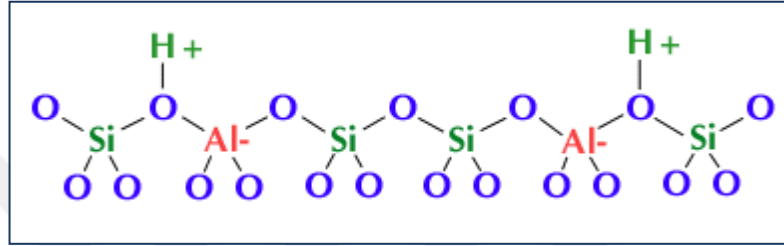
Kül içeriği: Aktif karbonun yapısındaki safsızlık olarak tanımlanan kül içeriği, maddede bulunan minerallerin bir ölçüsüdür. Kül içeriğinin yüksek olması, istenilmeyen bir durumdur ve adsorpsiyon kapasitesini düşürmektedir.

İyot Sayısı: Aktif karbonun performansını karakterize eden en önemli parametrelerden biri olup mikro gözenek içeriğinin göstergesidir.

Metilen mavisi adsorpsiyonu: Mezo gözenek yapı ölçüsüdür.

2.2.2.Zeolit

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerin (özellikle Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba) kristal yapıya sahip kolay ve çok bulunabilen sulu alümina silikat kristalleridir. İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklar olmasına rağmen genel olarak zeolitler $(M^+, M^{+2})O \cdot Al_2O_3 \cdot 9SiO_2 \cdot nH_2O$ ifadesiyle formülize edilebilirler. Burada M^+ bir alkali katyon olup genellikle (Na^+ veya K^+), M^{+2} ise bir toprak alkali katyonudur ve genellikle (Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2}) olabilir.



Şekil 2. 10.Zeolitinin moleküler yapısı (Tazebay, 2013)

Zeolitleri çeşitli uygulamalarda gelecek vaat eden materyal yapan farklı ticari uygulamaları vardır. Günümüzde zeolitler, katalizör, adsorbent ve iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır. Zeolitlerin karakteristik özellikleri onun güvenilir bir materyal olarak kullanılmasına olanak verir.

Bu karakteristik özellikler;

- düzenli gözenek boyutları ile mikrogözenekli karaktere sahip olmaları,
- büyüklük ve şekillerine bağlı olarak bazı moleküllerin geçişine izin vermeyip, belirli moleküllerin kristallere girmesine izin vermeleri,
- iç asidite geliştirme yeteneğine sahip olmaları ki bu özellik zeolitleri organik reaksiyonları katalize etmek için ilginç materyaller yapar,
- yüksek termal kararlılığa sahip olmaları şeklinde ifade edilebilir. (Bekkum ve ark., 1991)

Zeolitler, diğer mikro gözenekli adsorbentlerden (aktif karbon, silika jel ve alümina gibi) farklı olarak, homojen bir mikropencere veya kanal giriş çapına sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı, bir gaz veya sıvı karışımından sadece bu pencerelerden geçebilecek moleküllerin geçişine izin verilir ve adsorplanır, daha büyük olanlar zeolit

yapısının dışında kalır. Bu nedenle, zeolitler "moleküler elek" olarak tanımlanmaktadır (Mumpton, 1999). Adsorpsiyon olayı sırasında, bir gaz veya sıvı ile temas eden zeolit gözenekleri öncelikle bu moleküler tarafından hızla doldurulur ve gözenekler tamamen dolduğunda adsorpsiyon sonlanır. Diğer adsorbentlerle karşılaştırıldığında, adsorbe edilen gazların çok düşük kısmi basınçlarında bile adsorpsiyon gerçekleşir. Ayrıca, adsorplama kapasitesinin diğer adsorbentlere göre sıcaklıkla daha az değişmesi ve yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorplama göstermesi zeoliti avantajlı kılmaktadır. Yapısal özellikleri, düşük maliyetli olmaları zeolitlere endüstride potansiyel bir kullanım alanı sunmaktadır. Birçok alanda kullanılabilir hale gelen zeolitin uygulama alanlarına örnek olarak şunlar verilebilir:

- İyon değiştirme ve adsorpsiyon özelliği nedeniyle kirlilik kontrolünde,
- Enerji sektöründe kömür gazlaştırma azotoksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde ve güneş enerjisi üretiminde ısı değiştirici olarak,
- Tarım sektöründe gübrelerin koku gideriminde ve asit volkanik toprakların pH'nın yükseltilmesi amacıyla,
- Metalurjide bazı ağır metallerin tutulmasında,
- İnşaat sektöründe beton katkı maddesi olarak,
- Sağlık sektöründe diş macunu ve ilaç üretiminde,
- Adsorban olarak ağır metal içeren atık suların arıtımında, adsorpsiyonlu ısı pompalarında, gaz ayırma ve saflaştırmada kullanılmaktadır (Gülen ve ark, 2012).

2.2.2.1. Zeolitlerin Sınıflandırılması

Zeolitler; doğal ve sentetik zeolit olmak üzere iki sınıfta incelenmektedir.

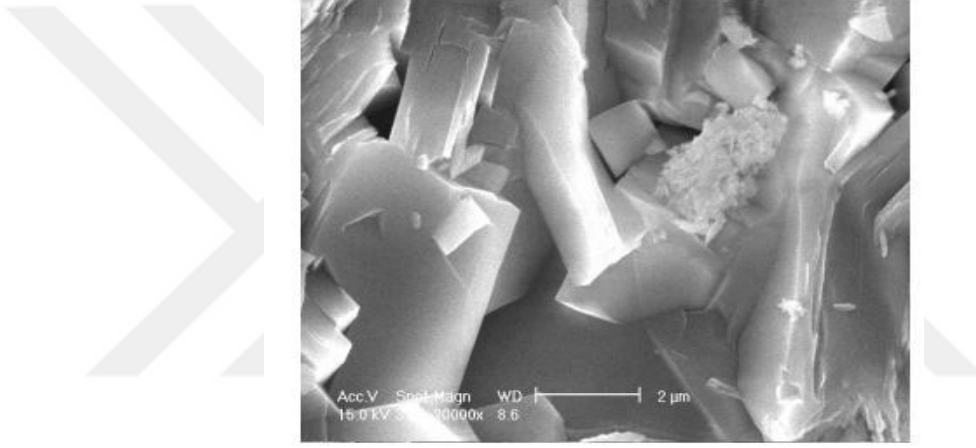
Doğal Zeolitler

Doğal zeolitler sentetik zeolitlere göre düşük maliyetli olmaları nedeniyle tercih edilmektedir. Yapılan çalışmalar doğrultusunda şu ana kadar 40'in üzerinde doğal zeolit minerali tespit edilmiştir. Dünyada rezerv olarak bolca bulunan ve karakteristik özellikleri oldukça iyi olan zeolit minerali 'Klinoptilolit' minerali olarak bilinmektedir. Bu mineral yüksek oranda silis içermekte olup, iyon değişimi ve kataliz özelliklerine sahiptir.

Çizelge 2. 5. Klinoptilolit kimyasal yapısı ve özellikleri

İsim	Formül	Boşluk Kısmı (%)	Ana Kanalların Serbest Açıklıkları (Å)	Isıl Kararlılık	İyon Değişirme Kapasitesi (meq/g)
Klinoptilolit	$(Na_3K_3)(Al_6Si_{30}O_{72}) \cdot 24H_2O$	34	3,9 x 5,4	Yüksek	2.16

Klinoptilolit mineralinin ısıl dayanımı oldukça yüksek olup 750°C dir. Yüksek katyon değişimi, ağır metal adsorpsiyonu, geniş yüzey alanı ve yüksek su tutma kapasitesi gibi özelliklerinden dolayı endüstride kullanılmaktadır.



Şekil 2. 11.Doğal Gördes Klinoptilolitinin SEM fotoğrafı(Dikmen, 2008)

Sentetik Zeolitler

Sentetik zeolitler; silika ve alüminanın çeşitli alkali ve toprak alkali hidroksitler veya metal tuzları ve gerektiğinde jel aktifleştirici olarak kuarterner amin bileşikleri ile tespit edilen parametreler (pH, sıcaklık, süre, basınç vb.) yardımıyla hidrotermal olarak laboratuvar ortamında sentezlenmesiyle elde edilen zeolit mineralleri olarak tanımlanmaktadır (Dikmen, 2008).

Sentetik zeolitler doğal zeolitlerle karşılaştırıldığında homojen bir yapı ve tanecik boyutuna sahip olmanın yanında maksimum değişebilen katyon miktarına ve iyon değişim kapasitesine sahiptirler. Zeolitlerin adsorplama kapasitesi, katalizör olma özelliği, çevre koşullarında ve ısıya karşı yapısının kararlılığı ve iyon ve katyon değişirme özelliği gibi faktörler bu adsorbentlerin ticari kullanımını etkileyen unsurlardır. Günümüzde yaklaşık olarak 150'den fazla sentetik zeolit çeşidi olup

bunların adsorplama ve iyon değiştirme karakteristiklerine göre sanayide farklı uygulamaları bulunmaktadır.

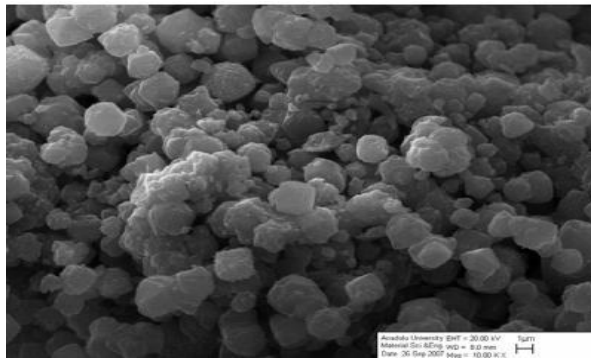
Zeolit X, boşluk yüzdesi %50 ve ana kanallardaki açıklık derecesi 7,4A° olan birim hücre formülü $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{12}]_{100}.264\text{H}_2\text{O}$ olan bir sentetik zeolit türüdür. Her birim hücre 192 adet (Si, Al)O₄ dörtyüzlüsünü içerir. Her bir birim hücredeki alüminyum iyonlarının sayısı 77'den 96'a ya kadar bir aralıktadır değişirse (Si/Al=1 ile 1,5 arası) zeolit X, her bir birim hücredeki alüminyum iyonları sayısı 48'den 78'e kadar olan aralıktaysa (Si/Al=1,5 ile 3 arası) zeolit Y adını alır (Dikmen, 2008).

Moleküler elek 3A alkali alümine silikat kristallerden potasyum formunda oluşan, moleköl ölçüsü 3A° olan ve $0.4\text{K}_2\text{O}.0.6\text{Na}_2\text{O}. \text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.4.5\text{H}_2\text{O}$ moleköl formülüyle ifade edilen bir sentetik zeolit türüdür.

Moleküler elek 4A geniş gözenekli alkali alümine silikat kristallerinden oluşur. Moleköl ölçüsü 4A° olup, $\text{Na}_2\text{O}. \text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.4,5\text{H}_2\text{O}$ sodyum formundan oluşan kimyasal formülüyle ifade edilir.

Moleküler elek 5A alkali alümine silikat kristallerinden kalsiyum formunda oluşmakta ve moleköl ölçüsü 5A° olup $0.7\text{CaO}.0.3\text{Na}_2\text{O}. \text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.4.5\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüdür.

Moleküler elek 13X ise, alkali silikat kristallerinden X tipi yapısıyla sodyum formunda oluşur. Bu zeolit türü geniş gözenekli olup, $\text{Na}_2\text{O}. \text{Al}_2\text{O}_3.2,45\text{SiO}_2.6\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüne sahiptir



Şekil 2. 12. Sentetik 13X zeolitinin SEM fotoğrafı (Dikmen, 2008)

2.2.2.2. Zeolitlerin karakteristik özellikleri

İyon değiştirme: Zeolitlerin bu özelliği, zeolit bileşiminde alüminyumun silisyumdan daha fazla olmasının yarattığı bir sonuçtur. +3 değerde doğan yük eksikliği zeolit bileşimine alkali veya toprak alkali metallerin katkısıyla dengelenir ve bu yapılarda

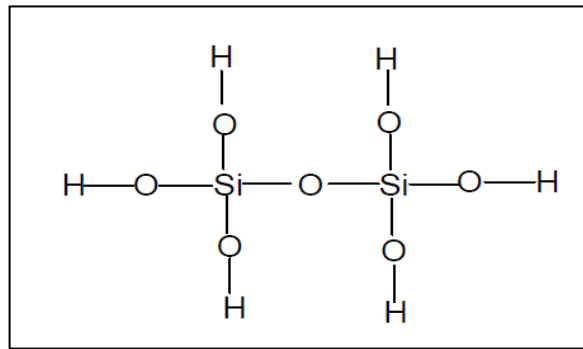
kristal yapıya zayıf etkileşimlerle bağlandığından zeolitinin içinde bulunduğu çözeltilerdeki iyonlarla yer değişimi olmaktadır (Şenol, 2011).

Adsorbent özelliği: Zeolitlerin kurutulması sırasında mikro boşluklarındaki suyun uzaklaştırılmasına bağlı olarak bazı gazlar ve çözeltiler bu boşluklarda tutulur. Bu kanallar çapları oranınca gaz ve çözeltileri bünyelerine hapsederek adsorpsiyon özelliği gösterirler (Şenol, 2011).

Dehidratasyon: Zeolitlerin ısıtma işleminden sonra orijinal kristal formlarını korumaları oldukça önemlidir. Hölandit, lamontit gibi bazı zeoliti türleri 300° C'nin üzerinde ısıtıldıklarında kristal yapıda deformasyonlar görülür. Yapıyı terk eden su buharı geri dönemez. Bu tür zeolitler ancak bu derecenin altından dehidratasyon işlemlerinde kullanılabilir yani dehidratasyon değerleri düşüktür. Sentetik zeolitlerin ve bazı doğal zeolit türlerinin 700-800°C gibi yüksek sıcaklık değerlerinde bile dehidratasyon değerleri yüksek olduğu için orijinal kristal yapılarını korurlar ve kullanılmaya devam ederler (Şenol, 2011).

2.2.3. Silika Jel

Silika jel, Sir Thomas Graham tarafından (1861) sodyum silikatın sudaki çözeltisi ile hidroklorik asidi karıştırması sonucunda elde ettiği silika solunu diyaliz ederek silika jeli hazırlamıştır (Scott,1993). Gözenekli bir yapıya ve geniş yüzey alanına sahip olan silika jel, siloksan (Si-O-Si) ve silanol (Si-OH) gruplarından oluşur. Silika jelin reaktivitesini ve adsorpsiyon davranışlarını yüzeyinde bulunan silanol (Si-OH) grupları belirler. Bu silanol gruplarının değişik organik gruplarla reaksiyona sokulması ile silika jel yapısı zenginleştirilip saf silika jele göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorbentler hazırlanabilmektedir (Kara ve Fisher, 2012).



Şekil 2. 13. Silika jelin yapısı(Çelik,2011)

Silika jelin avantajları:

- Silika jel üzerine çeşitli silanol grupları bağlanarak istenilen fonksiyonelleştirme sağlanabilir.
- Silika jel yüzeyine bağlanma, organik destekler üzerine bağlanmadan daha kolaydır (Organik polimerik destekler çok fazla çapraz bağlar içerdiğinden yüzey aktivasyon dengesine ulaşması saatler alır.)
- Silika jelin sabit bileşimi ve geniş yüzey alanı onu adsorpsiyon gibi yüzey çalışmaları için en popüler substrat haline getirmiştir.
- Silika jelin şişme özelliği yoktur.
- Silika jel su ve organik çözücülere karşı büyük bir dirence sahiptir.
- Isıl işlemlere karşı yüksek termal kararlılığa sahiptir.

Bu avantajları yanında seçiciliğinin az olması kullanım alanlarını kısıtlamaktadır.

2.2.3.1.Silika Jelin Özellikleri

Çizelge 2. 6.Silika jelin özellikleri

Fiziksel özellikler	Kimyasal içeriği	Görünüm
Tane büyüklüğü: 1-3mm şeffaf boncuk biçimindedir. Yoğunluk: 0,8 g/cm ³ Spesifik yüzey alanı: 700-800 m ² /kg Por çapı: 21A°	SiO ₂ : % 98,2 Al ₂ O ₃ : % 0,7 NaO ₂ : % 0,3	Granüle, mavi, beyaz, şeffaf, boncuk /amorfi SiO ₂ x H ₂ O



Şekil 2. 14.Silikal jelin görünümü (www.damlakimya.com)

2.2.3.2.Silika Jelin Kullanım Alanları

- Renk değiştiren (indikatörlü) silika jeller özellikle trafolarında, yağ tanklarında ve kimyasal tankların nefesliklerinde,
- Endüstriyel hava kurutma sistemlerinde,
- İstenmeyen gazların uzaklaştırılmasında,
- Ağır metallerin ve gazların adsorpsiyonunun incelenmesinde,
- Rutubet istenmeyen her tür ortamda,
- İlaçlarda,
- Gıda ürünlerinin korunmasında,
- Elektronik malzemelerin korunmasında,
- Hassas birçok malzemenin kuru ve güvenli saklanması,
- Tank depolama sahalarında,
- Kapalı devrelerde gaz kurutmada (kuvvet santralleri,vb.)
- Laboratuvarlarda (Desikatörler, U boruları, kurutma kolonları) kullanılmaktadır.

2.2.3.3.Silika Jel Türleri

Beyaz silika jel

Beyaz silika jel, geniş gözenekli, renksiz veya birazcık sarı saydam camsı bir maddedir. Kurutucu olarak, nem absorplayıcı, elektronik aletler, ilaç, tekstil ürünleri ve diğer paketlenen materyalleri korumak amacıyla ve organik ürünlerin dehidratasyonla arıtılmasında bu tür silika jel etkili bir adsorbenttir. Ayrıca düşük nem oranı altında etkili nem tutma kapasitesine sahip olmasından dolayı, havanın temizlenmesi, giyim eşyalarının kurutulması, bebek bezleri ve soğutma sistemlerinde de kullanılmaktadır. Adsorbsiyon-kurutma ünitelerinde, hem düşük maliyet avantajları sağlar, hem de atıklarının çevreye zarar vermemesinden dolayı çevre dostudur.

Mavi silika jel

Mavi silika jel geniş gözenek çapında, amorf, yüksek kısmi basınç altında yüksek nem adsorpsiyon kapasitesine sahip indikatör içeren silika jel türüdür. Ağırlıkça %35'inden fazla nem tutma özelliğine sahiptir. Boncuklar, nemi içine alarak yavaş yavaş açık maviye dönerler. Pembeye döndükleri zaman eski haline dönme ihtiyacını gösterirler. Bu ürün başlıca, bir miktar nemini almak için indikatör olarak ve kap içerisindeki nem adsorpsiyonu için tercih edilmektedir. Ayrıca laboratuvarlarda (desikatör, kurutma

kolonları vs.), hassas birçok malzemenin kuru ve güvenli saklanması için kullanılmaktadır.

B tipi silika jel

Ortalama gözenek çapı 40-70 Å ve tanecik boyutu 1-8 mm arasındadır. Adsorpsiyon kapasitesi % 60-80 (% 90 nem oranı altında) arasındadır. Bu jel oldukça mekanik kararlılığa sahip olup su ile temasta çatlamayan yapıdadır. Kurutucu ve nem absorplayıcı olarak, kromatografi kolonlarını doldurmada ve jel kokusunu almak için ham materyal olarak kullanılabilir (Yüksel, 2005).

Yeşil-turuncu belirteç

Bu silika jel türü 2-5mm boyutunda boncuk biçiminde, adsorpsiyon yöntemleri ve genel kullanım için uygundur. Boncuk silika jeller, tam benzeri olan taneli yapılarından daha düşük tozlanmaya sahiptir. Orijinal rengi koyu yeşil olup kullanım sırasında koyu yeşilden turuncuya renk değişimi verir. Çiçek kurutmak ve küçük paketlerde paketleme için tercih edilirler (Yüksel, 2005).

2.2.4. Aktif Alümina

Alümina, dünyada en çok kullanım yeri bulan oksit maddeleri arasındadır. Boksit cevherinden Bayer prosesi ile üretilen alüminanın yaklaşık % 93'ü alüminyum metali eldesinde, geriye kalan kısmı ise özel alümina kimyasalları ve kalsine alümina üretiminde kullanılmaktadır. Alümina kimyasalları aktif alümina, alüminyum hidroksit ve kalsine alümina olarak üç gruba ayrılmaktadır.

Aktif alümina, alüminyum hidroksitlerin 1000°C'nin altındaki ısı işlem ile aktivasyonu sonucu elde edilmektedir. Yüksek gözenekli yapısının yanında yüzeyi asidik ve bazik karakterdeki merkezleri içerir. Bu merkezler oksidasyon ve indirgenme özelliklerine de sahiptir. Alümina yüzeylerinin polaritesi, gazların ve sıvıların kurutulmasına yardımcı olur (Ruthven, 1984).

Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip alüminanın(Al_2O_3) avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- Yüksek kimyasal saflıktadır.
- Parçalanmaya ve ufalanmaya karşı dirençli olup, yüksek termal kararlılık gösterir.
- Rejenerasyonu için daha az enerji gereklidir.
- Yüksek nem tutma kapasitesine sahiptir.

- Her türlü gazın kurutulmasında kullanılır. Karbondioksit, ağır metal, sülfürler ve hidrokarbonlar gibi safsızlıkların tutulmasında yüksek performans gösterir.

2.2.4.1. Aktif Alüminanın Özellikleri

Çizelge 2. 7. Aktif alüminanın özellikleri

Fiziksel özellikler	Kimyasal içeriği	Görünüm
Spesifik yüzey alanı: 350 m ² /g Yoğunluk: 0,8 g/cm ³ Kırılma mukavemeti: 13,6 kg Tanecik boyutu: 1,4-4,0 mm	Al ₂ O ₃ :% 94,6 SiO ₂ :% 0,02 Fe ₂ O ₃ :%0,02 Na ₂ O:%0,35	Beyaz, yuvarlak bilye şeklinde



Şekil 2. 15. Aktif alümina (www.damlakimya.com)

2.2.4.2. Aktif Alüminanın Kullanım Alanları

Kompresörler, sıvı içinde nem almada ve kuru hava istenilen proseslerde uzun süre kullanılmaktadır. Diğer kurutucularla karşılaştırıldığında daha yüksek bağıl nemlerde kurutma prosesine başlar.

- Basınçlı hava kurutucularda,
- Doğalgaz kurutmada,
- Isıtmasız hava kurutucularında,
- Endüstriyel proseslerde inorganik gazların kurutulmasında,
- Organik gazların ve sıvıların kurutulmasında,
- Havalandırma sistemlerinde hava kurutucu olarak,
- Soğutucu saflaştırmada,

- Suda flor tutmada,
- Klor tutucu ve diğer özel uygulamalarda yatak desteği sağlar.

2.2.5.Polimer

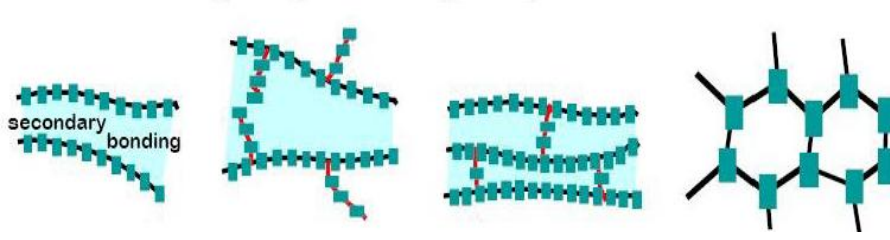
Günümüz endüstri toplumunda daha iyi, kaliteli, ucuz ve yüksek performanslı malzemelere duyulan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Bu malzemeler arasında en önemlileri polimerlerdir. Polimerler, tarımdan yapay organ yapımına, sensörlerden çevre kirliliğinin önlenmesine, gıda sektöründen otomotive kadar yaygın bir uygulama alanına sahiptir ve yapılan her yeni çalışma ile farklı kullanım alanları yaratılmaktadır. 20'li yılların başlarında yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin, yani makromoleküllerin varlığı ilk olarak Hermann Staudinger tarafından öne sürülmüş ve geçen 80 sene içinde polimerler günlük yaşamımızın hemen her safhasında kullanılabilir hale gelmiştir. Sahip oldukları üstün özellikler polimerik malzemelerin kullanım alanlarını giderek yaygınlaşmaktadır.

Polimerlerin başlıca avantajları;

- Hafif oluşları,
- Korozyona karşı dayanıklı oluşları,
- Kolay işlenebilirlikleridir.

Polimer, çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu makromoleküldür. Monomer adı verilen küçük moleküllerin uygun koşullarda polimerizasyon tepkimesi sonucu birbirleriyle kimyasal bağ yaparlar ve polimer molekülüne dönüşürler. Tek bir polimer zincirinde binlerce ya da milyonlarca monomer bulunur. Polimer zincirini oluşturan monomerlerin özellikleri ve zincirlerin birbirleri ile olan etkileşimleri polimerik malzemenin özelliklerinde belirleyici olmaktadır.

Polimer zincirleri doğrusal olabildiği gibi dallanmış yapıda da olabilir, bu durumda ana zincirden yan dallar ayrılmaktadır. Yan dallar başka ana zincirlere bağlanıyorsa oluşan polimerlere çapraz bağlı polimerler denir ki, günümüzde kullanılan polimerlerin yarıya yakını çapraz bağlı yapıdadır. Çapraz bağlı polimerler hiç bir solventte çözünmezler ancak sıvıları emerek şişerler ve bir jel oluşturular.



a.Doğrusal b.Dallanmış c.Çapraz bağlı d.Ağ yapılı
Şekil 2. 16.Polimer zincir biçim ve ilişkilerinin şematik gösterimi (Altıntaş, 2013)

2.2.5.1.Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerlerin kullanım amacına uygun olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılmaları yapılmıştır.

- Molekül ağırlıklarına göre (oligomer, makromolekül)
- Doğada bulunup, bulunmamasına göre (doğal, yapay)
- Organik ya da anorganik olmalarına göre
- Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre
- Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre(Düz, dallanmış, çapraz bağlı, kristal, amorf polimerler)
- Zincir yapısına göre (homopolimer, kopolimer)
- Sentezlenme şekillerine göre

Polimerleşme reaksiyonları gerçekleşirken birçok monomer, diğer monomerlerle ya da ortamda daha önce tepkime vermiş ve böylece belli bir moleküler ağırlığa ulaşmış, bir molekül zinciri ile tepkime verebilir. Oluşan zincirlerin büyüklükleri, molekül yapısına, tepkime verme yollarına ve sentez şekilleri gibi pek çok faktöre bağlıdır. Eğer polimer zinciri yeterince büyümemişse, bu tip polimerler oligomer olarak adlandırılır.

Gelişen yeni polimer sentez yöntemleri sayesinde elde edilmiş binlerce polimere hergün yenileri ilave edilmektedir. Günlük hayatın hemen her alanında rastlanan polimerik malzemeler, hayatın vazgeçilmez parçaları olmuşlardır. Polimerik malzemelerin bu kadar geniş kullanım alanlarına sahip olmalarının nedeni, yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olmasından ve ekonomik olarak elde edilebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olması, monomerlerin kendi kendileriyle ve diğer monomerlerle bağlanmalarında, bağlanma şekillerinin bir sonucudur. Ayrıca istenilen fonksiyonlara sahip polimerler de uygun fonksiyonel grüplü monomerler kullanılarak kolayca hazırlanabilir.

2.2.5.2. Polimer Üretim Yöntemleri

Çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanması sonucu elde edilen uzun zincirlere sahip makro moleküller polimer olarak tanımlanmaktadır. Tek bir monomerden elde edilen polimer homopolimer, iki ayrı monomerden elde edilen polimere kopolimer adı verilir. Polimerizasyon yöntem ve koşullarının değiştirilmesi ile aynı monomerin farklı özelliklere sahip polimeri elde edilebilmektedir (Rudin, 1982).

Polimerleşme tepkimeleri bilimsel araştırmalar kapsamında araştırma laboratuvarlarında küçük miktarlarda sentezlenebildiği gibi endüstriye yönelik polimer üretme amacı ile büyük miktarlarda üretilebilirler.

Polimerizasyon reaksiyonları genellikle aşağıdaki fiziksel sistemlerde yapılabilir:

- Blok (kütle) polimerizasyonu
- Çözelti polimerizasyonu
- Süspansiyon polimerizasyonu
- Çökelti polimerizasyonu
- Gaz-fazı polimerizasyonu
- Katı-hal polimerizasyonu
- Emülsiyon

Tepkime ortamı homojen (tüm bileşenler tek fazda) ya da heterojen (ayrı fazlarda) olabilir. Ancak bazı homojen sistemlerde polimerizasyon sürecinde polimerin reaksiyon ortamında çözünmediği durumlarda heterojen bir sistem oluşabilir (Alan, 2004).

Çizelge 2. 8. Polimerizasyon Yöntemlerinin Karşılaştırılması (Baysal, 1981)

Homojen Yöntemler		
Yöntem	Avantaj	Dezavantaj
Blok(kütle)	Kirlenme olasılığı az, Kalıplama cihazları basit.	Çok ekzotermik, yüksek dönüşümlerde molekül ağırlığı dağılımı geniş, küçük tanecikler için oldukça güç
Blok(sürekli)	Aşamalı olarak düşük ve yüksek dönüşüm, ısı denetimi daha iyi, molekül ağırlığı dağılımı dar.	Karıştırma, madde transferi, ayırma ve reaksiyona girmeyen monomeri yeniden kullanma gerektirir.
Çözelti	Polimerizasyon ısısı kolay denetlenir, polimer çözeltisi doğrudan kullanılabilir.	Bütün çözücüğü uzaklaştırmak güç olduğu için kuru polimer için yararlı bir yöntem değildir.

Heterojen Yöntemler		
Yöntem	Avantaj	Dezavantaj
Süspansiyon	Polimerizasyon ısısı kolay denetlenir, elde edilen taneli polimer doğrudan kullanılabilir.	Sürekli karıştırma gerektirir, stabilizör ile kirlenebilir. Yıkama, kurutma, bazen taneleme gerektirebilir.
Emülsiyon	Hızlı polimerizasyon ile yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilebilir, ısı denetimi kolay, emülsiyon doğrudan kullanılabilir.	Emülsiyon yapıcı nedeni ile renk denetimi güçtür, yıkama, kurutma ve taneleme gerekebilir.
Gaz fazı	Gaz fazda tepkime. saf polimer üretimi.	Yüksek basınç, bilinmeyen kinetik.
Plazma	Yeni bir teknik, genellikle saf çapraz bağlı polimer üretimi	Akkor boşalımı, bilinmeyen kinetik.

İstenilen özellikte polimer elde etmek için homojen ve heterojen olmak üzere sentez yöntemleri bulunmaktadır. Homojen polimerizasyonda monomer, başlatıcı, çözücü, stabilizatör ve diğer katkı maddeleri aynı fazdadır. Heterojen polimerizasyonda ise bunlardan herhangi biri farklı fazda bulunur. Homojen polimerizasyon teknikleri arasında kütle polimerizasyonu ve çözelti polimerizasyonu bulunurken, süspansiyon, emülsiyon, dispersiyon ve gaz fazı polimerizasyonu heterojen polimerizasyon teknikleri arasındadır (Mark ve Gaylord, 1985).

2.2.5.3. Polimerlerin Özellikleri

Polimerlerde Molekül Ağırlığı ve Polidispersite

Bir polimerin elde edilmesinde ve endüstriyel uygulamalarında polimerin molekül ağırlığı oldukça önemlidir. Polimerin yapısını oluşturan zincirlerin sayısı ve ağırlığı polimerin molekül ağırlığını etkilemektedir. Polimerin molekül ağırlığı, ortalama ağırlık (M_w) veya sayıca ortalama (M_n) olarak ifade edilir. Polimerlerin molekül ağırlığı dağılımının belirlenmesinde ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı/ sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_w/M_n) oranı kullanılır ve bu oran polidispersite(heterojenlik indeksi) olarak tanımlanır. Sayıca ortalama ölçümleri, osmotik basınç ve vizkozite ölçümü ile belirlenir. Polimerlerde molekül ağırlığı tayini, vizkozimetreler, ozmometreler, jel kromatografisi, ışık saçan cihazlar yardımıyla yapılır.

Polimerlerin Çözünürlüğü

Polimerik bir maddenin bir çözücünde çözünebilmesi için polimer-çözücü etkileşiminin, polimer-polimer etkileşiminden daha güçlü olması gerekir. Polimerin çözünmesi iki aşamada gerçekleşen yavaş bir olaydır. Çözücü molekülleri, önce polimer içine yavaş yavaş girer ve şişkin bir jel oluşturur. Polimer molekülleri ile çözücü molekülleri arasındaki karşılıklı etkileşimler kuvvetli ise ikinci aşamada polimer çözücü içerisinde çözülebilir. Polimerik madde, bir çözücünde tamamen çözünüyorsa zincirler açılır ve gevşer, tamamen çözünme olmayan bir çözücü ortamında ise zincirler açılmamıştır (Kazancı, 2010).

Bir polimerin çözünürlüğüne etki eden başlıca faktörler şunlardır:

- a) Zincir uzunluğu arttıkça polimer çözünürlüğü azalır.
- b) Zincir bağları gevşek polimerlerde, çözünürlük azdır.
- c) Zincirler arası çapraz bağlar ve kovalent bağ olduğu durumda polimerler hiçbir çözücünde çözünmezler.

d) Kristal bölgeleri fazla olan polimerlerde çözünme zordur.

2.2.5.4. Polimerlerin Termal Özellikleri

Polimerlerin termal özellikleri onların erime ve camsı geçiş sıcaklıkları ile tanımlanmaktadır. Polimer zincirleri camsı geçiş sıcaklığı T_g 'nin üzerinde kauçuksu, T_g 'nin altında ise donmuş bir yapıdadır. Bu sıcaklıklar yan gruplara veya zincirin sertliğine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir.

Polimerlerde genellikle kristal ve amorf bölgeler bir arada bulunmaktadır. Doğrusal bir polimer, yüksek sıcaklıklarda amorf, zincirleri birbiri içine giren yumak görünümünde olup kauçuksu bir eriyiktir. Düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğu zaman kristallenme ve camsılaşma olarak görülen birbirinden ayrı iki mekanizma ile katılaşabilir. Polimerik bir malzemenin ne tür uygulamalarda kullanılabilir olduğu, T_m (kristal erime noktası) ve T_g (camsı geçiş sıcaklığı) ile belirlenir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir malzeme olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığının T_g ve T_m 'nin altında tutulması gerekir. Eğer bir polimerik madde plastik bir malzeme olarak kullanılmak isteniyorsa T_g 'nin üzerinde T_m 'nin altında bir sıcaklıkta bulunması gerekir. Polimer bir malzemenin erime sıcaklığı T_m 'de ise polimer katı halden sıvı hale, yumuşama sıcaklığı T_g 'de ise katı halden elastik hale geçiş olur. Isısal geçişleri belirlemek ve polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla meydana gelen değişimini incelemek için Diferansiyel Termal Analiz(DTA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termogravimetrik Metod(TGA) termal yöntemleri kullanılır.

Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bir madde fiziksel halinde değişim olduğunda veya kimyasal bir reaksiyona girdiğinde ısı absorplar veya ısı verir. Hal değişimine bağlı olarak gerçekleşen bu ısı değişimleri **Egzotermik** ve **Endotermik** ısı etkileri olarak bilinmektedir. Diferansiyel Termal Analiz (DTA), numunenin ısıtılması veya soğutulması esnasında (ağırlık kaybı oluşmaksızın) meydana gelen ısı olaylarının incelenmesi prensibine dayalıdır.

Bu termal analiz yönteminde analiz edilmek istenen polimer (S) ile referans madde (R) aynı koşullarda ısıtılır. Referans madde seçilirken benzer termal iletkenliğe ve ısı kapasitesine sahip malzeme seçilir. Isıtma sırasında numunede meydana gelen fiziksel hal değişimi veya kimyasal reaksiyonlar sonucunda numunenin sıcaklığı, referans malzemeye göre değişim gösterir. Sonuç olarak iki numune arasında ΔT kadar sıcaklık farkı oluşur.

- Polimerik malzemede meydana gelen ısıl değişim egzotermik esaslı ise, polimerik numunenin sıcaklığı, T_S , referansın sıcaklığından, T_R , daha yüksek, $\Delta T > 0$
- Polimerik malzemede meydana gelen ısıl değişim endotermik ise, polimerik numunenin sıcaklığı, T_S , referansın sıcaklığından, T_R , daha düşüktür, $\Delta T < 0$
- Polimerik malzemede herhangi bir termal olay gerçekleşmediği sürece, numune ile referans arasında sıcaklık farkı oluşmaz ($\Delta T = 0$).

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) yöntemi, numune ile referans madde arasındaki ısı akışının ölçülmesine dayanır. Kontrollü çevre koşullarında tutulan bir çift mikro kalorimetreden oluşur. Kalorimetrelere biri incelenen numuneye, diğeri ise referans maddeye aittir. Numunede ısıl bir olay gerçekleştiğinde, numunenin bulunduğu bölmenin ısıtıcı elemanı referansla numunenin aynı sıcaklığa sahip olması için gereken işlemi yerine getirir. Eğer endotermik bir reaksiyon meydana geliyorsa, referansla numunenin aynı sıcaklıkta olması için ısıtıcıların gücü artırılır. Ekzotermik bir reaksiyon oluştuğunda ise, referansla numunenin aynı sıcaklıkta kalması için ısıtıcıların gücü azaltılarak numunenin soğuması sağlanır. Güçler arasındaki fark enerji değişim hızını zamanın bir fonksiyonu olarak ölçmektedir (Kazancı, 2010)

Termogravimetrik Metod (TGA)

Termogravimetre, termal analitik tekniklerin en eskisidir. Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçülmesine termogravimetri denir. Özellikle polimerik sistemlerin termal kararlılığının analiz çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Analiz sırasında numunenin ağırlık kaybı belli bir atmosferde, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bir Tg deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır.

Sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenirse bu durum dinamik termogravimetri, sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık incelenirse bu durum izotermal termogravimetri olarak tanımlanır. Termogravimetrik analiz yaparak bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve yarı ömür sıcaklığı (%50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık) tespit edilebilir (Kazancı, 2010).

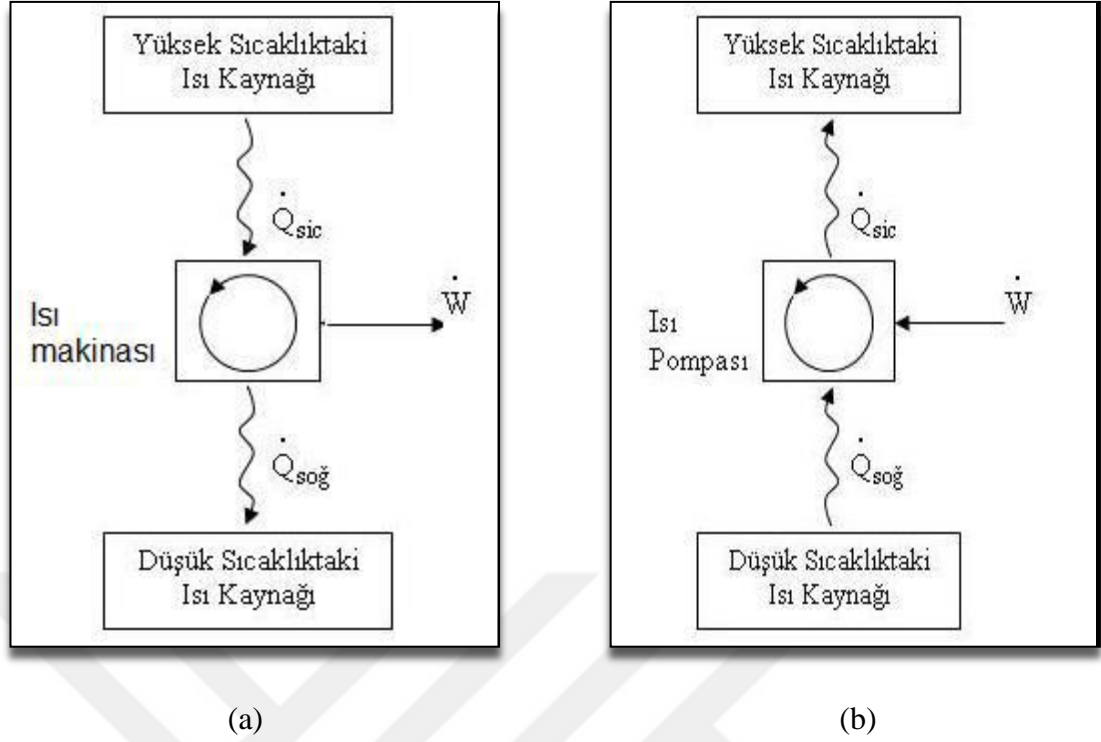
2.3. Isı Pompasının Tanımı

Gerek sanayide ve gerekse günlük yaşamda ısıtma ve soğutmanın öneminin artmasından dolayı, ısı pompalarının toplam enerji sarfiyatındaki payı hızlı bir şekilde artmakta ve birincil enerji kaynaklarının azalmasında önemli rol oynamaktadır. Bu nedenle enerjiyi daha verimli kullanılarak, güneş enerjisinden atık ısıya kadar geniş bir yelpaze içerisinde çeşitli kaynaklarından daha çok faydalanılması kaçınılmaz hale gelmiştir.

Gerçekte bir soğutma çevrimi olan ısı pompası çevriminin temel prensibini Nicolas Léonard Sadi Carnot 1824 yılında ortaya atmıştır. Carnot, Buharlı Güç Çevriminin ters çalıştırılması ile ısının çevreden alınıp, yüksek sıcaklık bölgesine transfer edilebileceğini fark etmiş; ancak, bu prensibe dayanan ısı pompalarının pratikte uygulanabilirliği fikri ilk defa William Thompson (daha sonra Lord Kelvin) tarafından ortaya atılmış (1852); belirgin bir şekilde uygulama alanına girmesi ise II. Dünya Savaşından sonra olmuştur (Summer, 1976). Isı pompası endüstrisinin 1950'lerde sahip olduğu potansiyel, yüksek kuruluş maliyeti, doğalgaz ve petrole dayanan enerjinin ucuzlaması nedeniyle ısı pompasına olan güven 1960'lı yıllarda azalmıştır. Ancak, 1973'teki enerji krizinden sonra ısı pompaları önem kazanmış ve bu tarihten sonra birçok çalışma yapılmıştır.

Isı pompaları, düşük sıcaklıktaki bir ısı kaynağından, daha yüksek sıcaklıktaki bir ısı kaynağına ısı geçişinin gerçekleştirildiği termodinamik sistemlerdir. Termodinamiğin I.yasasından da bilindiği üzere enerji yoktan var edilemez, var olan enerji yok edilemez sadece biçim ya da yer değiştirebilir. Bu yer değiştirme olayı doğada her zaman çok olan ortamdaki az olan ortama doğru gerçekleşir. Bu doğal bir olgudur ve kendiliğinden gerçekleşir. Ancak bu olgunun tersi kendiliğinden gerçekleşemez, gerçekleşmesi istenirse sisteme dışarıdan iş vermek gerekir.

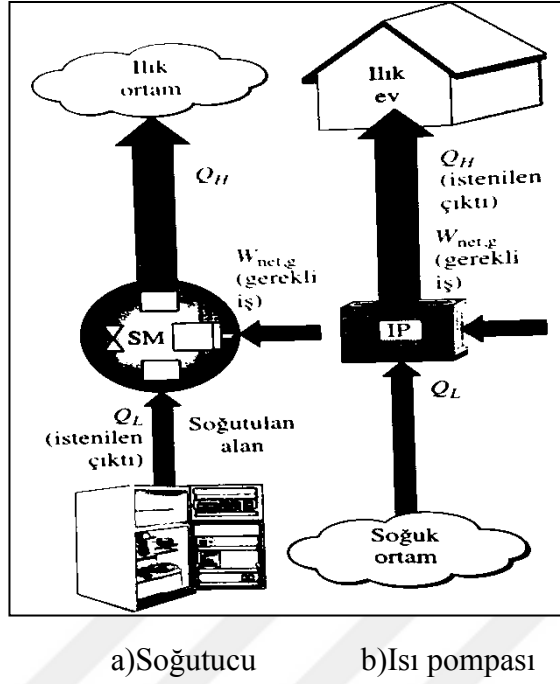
Isı pompasını basitçe düşünmek gerekirse ısı makinesinin tersi bir çevrimdir. Isı makinesi, yüksek sıcaklıktan aldığı ısıyı düşük sıcaklıktaki ortama verir ve bu işlemi yaparken dışarıya iş verir. Isı pompası ise, dışarıdan aldığı enerji ile düşük sıcaklıktaki ısı kaynağından yüksek sıcaklıktaki ortama ısı veren makinedir. Kışın ısıtma amaçlı kullanılan ısı pompası yazın soğutma amacıyla da kullanılabilir.



Şekil 2. 17 .Isı makinesi ve ısı pompası prensip şeması (Yamankaradeniz ve ark. 2009).

Evlerimizdeki klima, buzdolabı, dondurucular, nem gidericiler günlük hayatımızda ısı pompası mantığıyla çalışan ürünlerdir. Örneğin; buzdolaplarında yiyeceklerin bulunduğu iç ortam soğuktur ancak arkasındaki borular yoğuşturucu görevi yaparak oluşan ısıyı dış ortama aktarır ve evi ısıtmaya çalışırlar.

Termodinamik açıdan ısı pompaları ve soğutma makineleri aynı çevrime sahip olmakla birlikte, kullanım amaçları birbirinden farklıdır. Soğutma makineleri çevrim prensibi ile çalışırlar. Bir soğutma makinesinin çalışma prensibi Şekil 2.17.a 'da şematik olarak gösterilmiştir. Burada Q_L, T_L sıcaklığında bulunan soğutulan ortamdaki çekilen ısı miktarını; Q_H, T_H sıcaklığındaki ortama verilen ısıyı ve $W_{net,g}$ soğutma makinesine verilmesi gereken net iş miktarını göstermektedir(Çengel ve Boles 2013).



Şekil 2. 18. Soğutma makinesi ve ısı pompasının şematik gösterimi(Çengel ve Boles.2013).

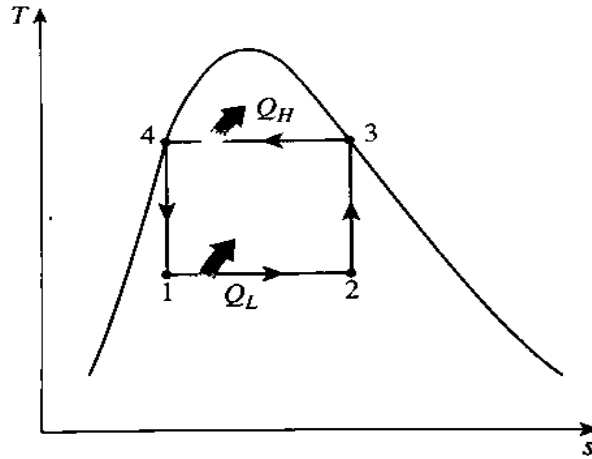
Soğutma makinesinin amacı; soğutulan ortamdaki ısıyı çekerek onu düşük sıcaklıkta tutmaktır. Düşük sıcaklıktaki ortamdaki ısıyı yüksek sıcaklıkta bulunan ortama iletilmesi burada bir amaç olmamakla birlikte çevrim sürecinin tamamlanması için gereklidir. Diğer taraftan ısı pompasının amacı; ısıtılan bir ortamı yüksek sıcaklıkta tutmaktır. Bunu sağlamak için kuyu suyu veya kış aylarında soğuk hava gibi düşük sıcaklıktaki ortamdaki ısıyı çekilerek ev gibi daha sıcak bir ortama iletilir (Çengel ve Boles 2013).

Termodinamiğin II. Yasası gereğince düşük sıcaklık kaynağından yüksek sıcaklık kaynağına ısı geçişi ancak bir üçüncü enerji kaynağının varlığı ile mümkün olabilmektedir. Bu enerji gereksinimi elektrik veya mekanik enerjiyle giderilebildiği gibi ısı enerjisinden yararlanılarak da karşılanabilmektedir. Isı pompaları yardımıyla enerji depolamak mümkün olup kesikli olarak kullanılabilir enerji kaynaklarının değerlendirilmesinde avantajlı bir uygulamaya sahiptir. Fabrika, otel gibi enerji ihtiyacının fazla olduğu büyük işletmelerde atılan ısıdan yararlanılarak enerjiden tasarruf edilmesi tercih edilmektedir. Hem ısıtma hem soğutma gerektiren çeşitli amaçlar doğrultusunda ısı pompaları cazip hale gelmektedir. Gıda ve tarım sanayisi başta olmak üzere endüstride kurutma, buharlaşma ve kaynatma prosesleri gibi birçok alanda ısı pompalarının çift yönlü uygulamalarından yararlanılır.

2.3.1. Isı Pompalarının Termodinamik Prensipleri

Isı pompaları ve soğutma makineleri aynı termodinamik çevrim prensibine göre çalışırlar. Çevrimin bir bölümünde soğutma akışkanı iş yaparken, diğer bölümünde soğutma akışkanı üzerinde iş yapılır. Bu iki iş arasındaki fark soğutma makinesi tarafından yapılan net işi gösterir. Net iş ve buna bağlı olarak termodinamik çevrimin verimi, tersinir hal değişimleri kullanılarak yüksek değerlere çıkarılabilir (Çengel ve Boles 2013).

1824 yılında Carnot ilk kez termodinamik bir süreç için tanımlanan 'tersinir çevrim'i kullanarak ısı pompasının performansını değerlendirmede temel bir referans oldu. Carnot çevrimi ikisi sabit sıcaklıkta, ikisi de adyabatik olmak üzere dört hal değişiminden oluşur. Bu çevrim tersinir olduğu için, çevrimi oluşturan dört hal değişimi ters yönde de gerçekleşebilir. Çevrimin tersine çevrilmesiyle birlikte ısı ve iş etkileşimlerinin de yönü tersine döner. Böylece T-s diyagramında saatin tersi yönünde çalışan bir çevrim meydana gelir ve tersine Carnot çevrimi olarak adlandırılır. İdeal ısı pompası çevrimi Ters Carnot çevrimidir. Isı pompasına ait bu çevrim, izoterm genleşmede ısı aldığı zaman, doymuş buhar konumuna geçen ve izotermik sıkıştırma ile ısı vererek doymuş sıvı durumuna geçen akışkanlarla yapılabilir.



Şekil 2. 19. Ters Carnot soğutma makinesinin şematik gösterimi ve çevrimim T-s diyagramı(Anonim,2005)

T-s diyagramında gösterildiği gibi T_L sıcaklığında bulunan soğutucu akışkan düşük sıcaklık kaynağından Q_L ısını izotermal olarak alır(1-2 hal değişimi; adyabatik

sıkıştırma) ve 3 halinde sıcaklık T_H ye yükselir (2-3 izantropik sıkıştırma). Burada T_H sıcaklığındaki yüksek sıcaklık kaynağına Q_H ısıyı verir(3-4 hal değişimi) ve 1 halinde sıcaklık T_L ye düşer (4-1 izantropik genişleme).

Carnot soğutma makinesi ve Carnot ısı pompasının etkinlik katsayıları sıcaklığa bağlı olarak,

$$COP_{SM,Carnot} = \frac{1}{T_H/T_L - 1} \quad (2.39.)$$

$$COP_{IP,Carnot} = \frac{1}{1 - T_L/T_H} \quad (2.40.)$$

Tersine Carnot çevrimi gerçek cihazlara uygulaması zor olmaktadır. Uygulamada iki izotermal ısı aktarım işleminin elde edilmesi zor değildir. Çünkü doyma bölgesinde basıncın sabit tutulması doğrudan iki evreli karışımında sıcaklığını sabit tutar. Bu nedenle 1-2 ve 3-4 hal değişimleri gerçek sistemlere oldukça yakındır. Ancak 2-3 ve 4-1 hal değişimlerinin sağlanması uygulamada mümkün olmamaktadır. (Çengel ve Boles, 2013)

Isı pompalarının performansını belirlemede çeşitli parametreler kullanılmaktadır. Isı pompası için $Q_H/W_{net, g}$ performans katsayısı (Coefficient of Performance) veya ısıtma tesir katsayısı olarak tanımlanır. Soğutma makinelerinde ise; $Q_L/W_{net, g}$ oranı soğutma tesir katsayısı olarak tanımlanmaktadır. Buna göre bu sisteme ait bağıntılar şu şekilde ifade edilir:

Isı pompasının performans katsayısı;

$$ITK = \frac{\text{Elde edilmek istenen}}{\text{Harcanan}} = \frac{\text{Isıtma etkisi}}{\text{İş girişi}} = \frac{Q_L}{W_{net,g}} \quad (2.41.)$$

Soğutma makinesinin performans katsayısı;

$$STK = \frac{\text{Elde edilmek istenen}}{\text{Harcanan}} = \frac{\text{Isıtma etkisi}}{\text{İş girişi}} = \frac{Q_H}{W_{net,g}} \quad (2.42.)$$

Yukarıda verilen (2. 41.) ve (2. 42.) numaralı denklemler incelendiğinde hem ITK , hem de STK değerinin 1'den büyük olabileceği görülebilir. Bu denklemler belirli Q_L ve Q_H değerleri için karşılaştırıldığında,

$$ITK = STK + 1 \quad (2.43.)$$




elde edilir. Bu bağıntı gereğince; ITK 'nın değeri her zaman sıfırdan büyük olduğu için, ısı pompasının etkinlik katsayısı da 1'den büyüktür. Bu durum aynı zamanda bir ısı pompasının en kötü durumda bile bir elektrikli ısıtıcının görevini yerine getirebileceğinin ve tükettiği elektrik enerjisi kadar da ısı enerjisi verebileceğinin göstergesidir. Ancak gerçek uygulamada Q_H 'nin bir bölümü borulardan veya kanallardan dış ortama geçebileceğinden hava sıcaklığı çok düşük olduğu zamanlarda ısı pompasının etkinlik katsayısı 1'in altına düşebilir (Çengel ve Boles, 2013).

Isı pompalarının değerlendirilmesinde ek olarak Birincil Enerji Oranı (BEO) kriterinden de söz edilebilir. Çeşitli enerji kaynaklarını ya da yakıtları kullanarak çalışan farklı ısı pompa sistemleri ile Rankine çevrimleri gibi enerji geri kazanım proseslerinin karşılaştırılmasında BEO kullanılır. BEO şu şekilde ifade edilir:

$$BEO = \frac{\text{Isı pompasından atılan faydalı ısı}}{\text{Tüketilen birincil enerji}} \quad (2.44.)$$

2.3.2. Isı Pompalarının Sınıflandırılması

Çizelge 2. 9. Isı pompalarının sınıflandırılması

Isı kaynaklarına göre;	İşletme çevrimine göre;
 Hava kaynaklı ısı pompası	 Hava-hava ısı pompası
Toprak kaynaklı ısı pompası	Hava-sıvı ısı pompası
Yer üstü kaynaklı ısı pompası	Sıvı-hava ısı pompası
Yer altı kaynaklı ısı pompası	Sıvı-sıvı ısı pompası
Güneş enerjisi kaynaklı ısı pompası	
Jeotermal enerji kaynaklı ısı pompası	
Atık ısı kaynaklı ısı pompası	
Termodinamik çevrimine göre;	
	
Buhar sıkıştırmalı ısı pompası	
Absorpsiyonlu ısı pompası	
Adsorpsiyonlu ısı pompası	
Resorpsiyonlu ısı pompası	
Jet buhar püskürtmeli ısı pompası	

2.3.3. Isı Pompası Uygulamaları

Isı pompaları günümüzde çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Isı pompası uygulamalarını 3 temel grupta sınıflandırmak mümkündür.

Isıtma uygulamaları: Isı pompaları konutların, işyerlerinin, kamu kurum ve kuruluşlarının ısıtılmasında kullanılmaktadır. Konut ısıtılması gibi uygulamalarda akışkan sıcaklığı daha düşük olduğundan ısı pompasının ısıtma tesir katsayısı diğer sistemlere göre daha yüksektir ve verimli bir şekilde ısıtma sağlanır. Ayrıca ısı pompaları sıcak su üretiminde de kullanım alanına sahiptir.

Endüstriyel uygulamaları: Isı pompalarının endüstriyel uygulamaları enerji, imalat ve endüstriyel prosesler gibi alanları kapsar. Bu uygulama alanları soğutmada ısı geri kazanımı, kurutma, buharlaştırma, süt pastörizasyonu, atılan akışkanlar ısı geri kazanımı şeklinde sıralanabilir.

Kombine uygulamaları: Isı pompaları ısıtma veya soğutma sistemi olarak da kullanılabilir. Örneğin; yüzme havuzu ve buz paten sahası bulunan bir spor tesisinde yüzme havuzu ısıtılırken, buz paten sahasının soğutması da yapılır.

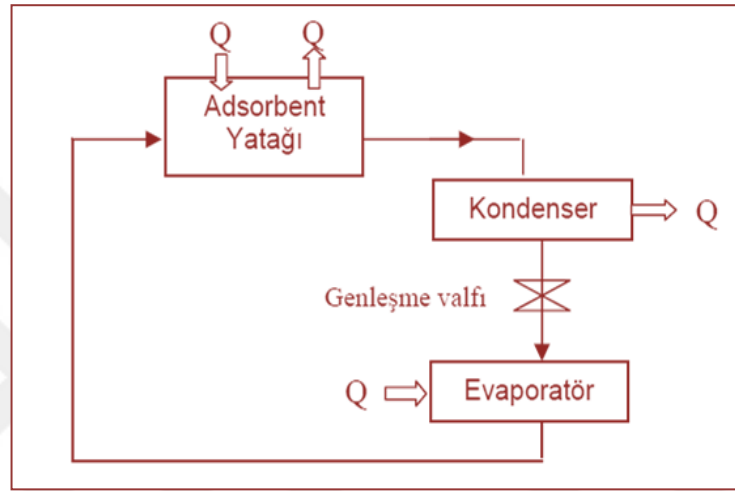
2.4. Adsorpsiyonlu Isı Pompası

Adsorpsiyonlu ısı pompası çevrimleri ilk defa Faraday tarafından tanımlanmış (1848) ancak ticari amaçlı soğutucu (veya ısı pompası) olarak kullanımı ise 1920'de başlamıştır (Demir ve ark. 2005).

Her türlü ısı enerjisi ile rahatlıkla çalışabilen ve elektrik enerjisi ihtiyacı oldukça az olan cihazlardır. Özellikle atık ısı kaynakları, güneş enerjisi, jeotermal enerjisi veya herhangi bir ısı kaynağı doğrudan kullanılarak soğutma işleminin sağlanabilmesi bu tip ısı pompalarını cazip hale getirmiştir. Bu tip sistemler, enerjiyi depolayabilme ve daha sonra kesikli olarak kullanabilme imkanı yaratmasından dolayı da uygulamada avantaj sağlamaktadır. Adsorpsiyonlu ısı pompalarının en önemli dezavantajları ise performans parametrelerinin düşük olmasıdır. Bu nedenle mekanik tahrikli ve adsorpsiyonlu ısı pompaları gibi gelişmemiş ve yaygınlaşmamışlardır.

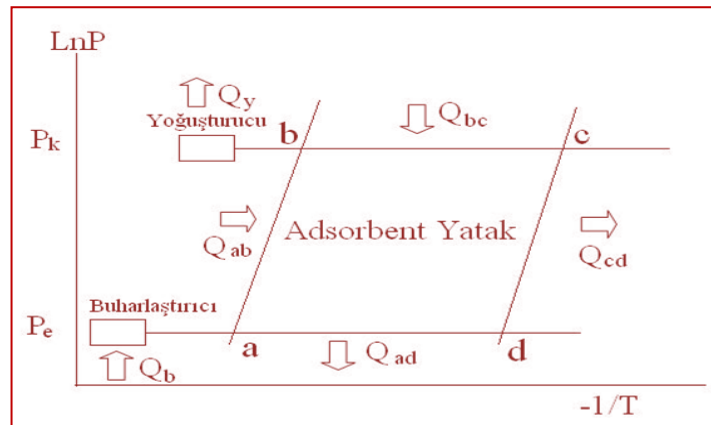
Adsorpsiyonlu ısı pompaları adsorbent, adsorbent yatağı, kondenser, evaporatör, genleşme vanası ve adsorbattan oluşmakta ve adsorbat akışkan çevrimde sürekli dolaşım halinde iken, adsorban malzemede adsorber içerisinde yerleştirilmiş halde bulunur. Sistemin basit şematik gösterimi Şekil 2.18 verilmiştir. Adsorpsiyonlu ısı pompalarının çalışma prensibi aşağıdaki gibidir:

1. Soğutma periyodunda evaporatörde bulunan adsorbat çevreden ısı çekerek buharlaşır.
2. Adsorbent yatağında ise adsorbent tarafından adsorplanmaktadır.
3. Yoğuşma anında adsorbent yatağına gönderilen ısı ile adsorbat desorbe olarak adsorbent yatağını terk eder ve kondenserde çevreye ısı vererek yoğuşur.
4. Kondenserde yoğuşan adsorbat genişleme vanasından geçirilerek evaporatöre aktarılır ve sirkülasyon tamamlanır.



Şekil 2. 20. Adsorpsiyonlu Isı Pompası (Demir ve ark. 2005).

Adsorpsiyonlu ısı pompasının teorik çevrimi ise Şekil 2. 19'da adsorbent-adsorbat çiftinin izoster grafiği üzerinde gösterilmektedir. Sabit miktarlardaki adsorplanmış adsorbatın basıncının sıcaklığa göre değişimi izoster grafiklerinden incelenir.



Şekil 2. 21. Adsorpsiyonlu ısı pompası çevrimi lnP-(-1/T) diyagramı (Demir ve ark. 2005).

Şekil 2. 21.'de gösterilen $\ln P(-1/T)$ diyagramına göre çevrim 4 ana basamaktan oluşmaktadır. Buna göre kütle değişiminin yaşanmadığı ısıtma ve soğutma süreçleri izosterik, sabit basınç altında yapılan adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri ise izobarik karakteristik taşımaktadır.

- **İzosterik ısıtma işlemi, (a-b):** Adsorbent yatak sıcaklığı dışarıdan ısı girişi ile T_a 'dan T_b 'ye yükseltilir. İşlem sırasında desorpsiyon olmaz, gaz basıncı artar.
- **İzobarik desorpsiyon, (b-c):** Bu aşamada da adsorbent yatağa ısı girişi devam etmektedir. Ancak desorpsiyon başlamakta ve desorpsiyonla açığa çıkan buhar yoğunlaştırılmaktadır. Adsorbent yatakta basınç sabit kabul edilir. Yatak sıcaklığı maksimum değere (T_c) ulaşır.
- **İzosterik soğutma işlemi, (c-d):** Desorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra, adsorbent yatak (buharlaştırıcı ve yoğunlaştırıcı vanaları kapalı konumda iken) T_d sıcaklığına soğutulur, dolayısıyla basınç düşer.
- **İzobarik adsorpsiyon, (d-a):** Yataktan ısı çekilmeye devam edilir. Bu süreçte, buharlaştırıcıda çevreden ısı çekerek buharlaşan adsorbat, adsorbent tarafından adsorbe edilmektedir. Yatak sıcaklığının sabit basınçta T_a sıcaklığına düşmesi ile çevrim tamamlanır.

$\ln P(-1/T)$ diyagramından görüldüğü üzere ısıtma işlemi, izobarik desorpsiyon(b-c) sırasında meydana gelmektedir. Ayrıca izosterik soğutma(c-d) ve izobarik adsorpsiyon(d-a) işlemi sırasında adsorbent yatağından çekilen ısı ısıtma amacıyla kullanılabilmektedir. Soğutma işlemi ise, izobarik desorpsiyon(d-a) sırasında buharlaşan adsorbatın adsorbent tarafından adsorbe edilmesiyle oluşur. Bu durumda, sistemin ısıtma ve soğutma verimi şu şekilde hesaplanabilir: (Demir ve ark. 2005).

$$\eta_{soğ} = \frac{Q_{evp}}{Q_{a-b} + Q_{b-c}} \quad (2.45.)$$

$$\eta_{ısıtma} = \frac{Q_{kon} + Q_{c-d} + Q_{d-a}}{Q_{a-b} + Q_{b-c}} \quad (2.46.)$$

Adsorpsiyonlu ısı pompalarının avantajları:

- Atık ısı ve termal enerji kaynakları doğrudan kullanılarak çalışması
- Adsorbent-adsorbat çiftine bağlı olarak düşük sıcaklıkta ısı kaynakları ile çalışabilmesi (50°C 'nin üstü)
- Uygun tasarım (çift yataklı) uygulandığında sürekli çalışabilmesi
- Herhangi hareketli parça içermemesi

- Sessiz ve sarsıntısız çalışması
- Çevreye zararı olmayan su ve benzeri akışkanlar ile çalışabilmesi
- Uzun süre bakım gerektirmeden çalışabilmesi (30 yıldan fazla)
- Enerji depolama imkanı sağlayabilmesi
- Elektrik fiyatının düşük olduğu saatlerde, enerjiyi depolayarak daha sonra kullanımına imkan sağlaması

Adsorpsiyonlu ısı pompalarının en önemli dezavantajları:

- Performans katsayılarının düşük olması
- Tek yataklı ısı pompalarının kesikli çalışma prensibine sahip olması
- Geliştirme safhasında oluşu nedeniyle yaygın olarak bilinmemesi
- Buhar sıkıştırılmalı pompalara göre daha hacimli ve ağır olması (Demir ve ark., 2007)

Çizelge 2. 10. Isı Pompalarının Performans Katsayıları(Demir, 2005).

Isı pompası		Performans Katsayısı(COP)
Adsorpsiyonlu Isı Pompası	Aktif Karbon-Metanol	0.43
	Zeolit-Su	0.8
	Silikajel-Su	0.3-0.6
Absorpsiyonlu Isı Pompası	Metanol-Su	0.7-1.1
	Lityum Bromid-Su	
Buhar Sıkıştırılmalı Isı Pompası		3-4

Isı pompalarının performans katsayılarının karşılaştırılması Çizelge 2.10' da gösterilmektedir. Görüldüğü gibi adsorpsiyonlu ısı pompasının performans katsayısı diğer ısı pompalarıyla mukayese edildiğinde oldukça küçüktür. Ancak birincil enerji kaynağı ile doğrudan çalışması sebebiyle enerji verimliliği daha yüksek olabilir.

2.5. Soğutucu Akışkanlar

Bir soğutma sisteminde, ısının bir ortamdan alınıp başka bir ortama taşınmasında ara madde olarak soğutucu akışkanlardan yararlanır. Çoğunlukla bu akışkanlar ısı alışverişini sıvı halden buhar haline (Soğutucu-Evaporatör devresinde) ve buhar halden sıvı haline (Yoğuşturucu-Kondenser devresi) dönüşerek sağlarlar (Özkoç, 1999).

Soğutucu akışkanların ekonomik ve güvenilir olarak görevlerini yerine getirebilmeleri için bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri bulundurmaları gerekir. Genel olarak bu özelliklerin hepsini yerine getirmek mümkün olmayabilir. Bu özellikler çalışma ve uygulama ortamına göre değişiklik gösterebilmektedir.

Soğutucu akışkanda aranılması gereken özellikler;

- Hava buharının soğuk kısımlarda katılarak uygulama sırasında aksaklılara neden olmasını engellemek için buharlaşma basıncının çevre basıncının bir miktar üzerinde olması gerekir. Dolayısıyla pozitif buharlaşma basıncı olmalıdır.
- Yoğuşma (Kondenser) basıncı düşük olmalıdır.
- Soğutucu akışkanın buharlaşma ısısı yüksek olmalıdır. Buharlaşma ısısı ne kadar yüksek olursa o oranda gaz akışkan kullanılır.
- Kimyasal olarak aktif olmamalı, uygulama malzemesi ile tepkime vermemeli, yağlama yağının özelliğini değiştirmemelidir.
- Korozyon, yanıcı, patlayıcı ve zehirli olmamalıdır.
- Çalışma şartlarındaki basınç ve sıcaklıkların en uç sınırlarında dahi ayrışıp çözülmemeli, stabil olmalı ve bütün özelliklerini muhafaza etmelidir.
- Temini kolay ve fiyatı uygun olmalıdır.
- Kaçakların kolay tespitine imkan veren özellikte olmalıdır.(Koku, renk)
- Az bir enerji sarfı ile daha çok soğutma elde edilebilmelidir.
- Viskozitesi düşük ve yüzey gerilimi az olmalıdır.(Bu özellik, yüksek ısı geçişini sağlayan, damlalaşarak yoğuşmayı zorlaştırmaktadır ve kondeserde bu istenmez)

2.4.1. Soğutucu Akışkanlar İle İlgili Kavramlar

2.5.1.1. Ozonu tahrip etme potansiyeli(ODP)

Soğutucu akışkanların ozon tabakasının incelmeye veya deformasyonuna neden olabilme derecesinin göstergesidir. Ozon tabakasını tahrip etme potansiyeli 1,0 olarak kabul edilen R-11 gazı referans alınarak hesaplama yapılmaktadır.

2.5.1.2. Zehirlilik sınır değeri(TLV)

Zehirli bir gazın havadaki hacimsel konsantrasyonu; ppm (parts per million volume concentration in air) olarak zehirlilik sınır değeri olarak tanımlanmaktadır.

2.5.1.3.Küresel ısıtma potansiyeli(GWP)

Soğutucu gazların küresel ısınmaya katkı derecesinin göstergesidir. Küresel ısıtma potansiyeli 1,0 olan CO₂ gazı referans alınarak 100 yıllık bir süreye göre akışkanların veya benzer maddelerin küresel ısıtma potansiyeli belirlenmektedir.

2.5.1.4. Saf madde

Zaman içerisinde fiziksel ve termodinamik özellikleri stabil kalan ve tek bir kimyasal yapıdan oluşan maddedir.

2.5.1.5.Karışım

Fiziksel olarak iki veya daha fazla kimyasal maddenin karıştırılması sonucunda oluşur. Bazı sistemlerde kaçaklardan dolayı soğutucu akışkanlarının zamanla karışım oranları değişmektedir. Ayrıca karışımlar yüksek oranda HFC ve HCFC içeren maddelerden oluşmaktadır.

2.5.1.6.Azeotrop

Farklı uçuculuğa sahip maddelerden oluşan karışımlar azeotrop olarak tanımlanmaktadır. Bu tür karışımların sabit basınç altında soğutma çevrimlerinde kullanıldıklarında yoğuşma ve buharlaşma esnasında hacimsel bileşimleri ve doyma sıcaklıkları değişmemektedir(Alpsoy,2009).

2.5.1.7.Zeotrop

Zeotrop karışımlar da, azeotrop karışımlar gibi farklı uçuculuğa sahip maddelerden oluşmaktadır. Ancak bu tür karışımların sabit basınç altında soğutma çevrimlerinde kullanıldıklarında yoğuşma ve buharlaşma esnasında hacimsel bileşimleri ve doyma sıcaklıkları değişmektedir.

2.5.1.8.Kritik nokta

Bir maddenin sıvı ve gaz hallerinin birleştiği bölge kritik nokta olarak tanımlanır. Kritik nokta şartını belirleyen basınç ve sıcaklık değerleri de o maddenin kritik sıcaklığı ve kritik basıncını belirlemektedir.

2.5.2.Mevcut Soğutucu Akışkanlar

Mevcut soğutucu akışkanların numaraları, termodinamik özellikleri, ozonu tahrip etme potansiyeli, zehirlilik sınır değeri ve küresel ısıtma potansiyeli Çizelge 2.14'te verilmiştir.

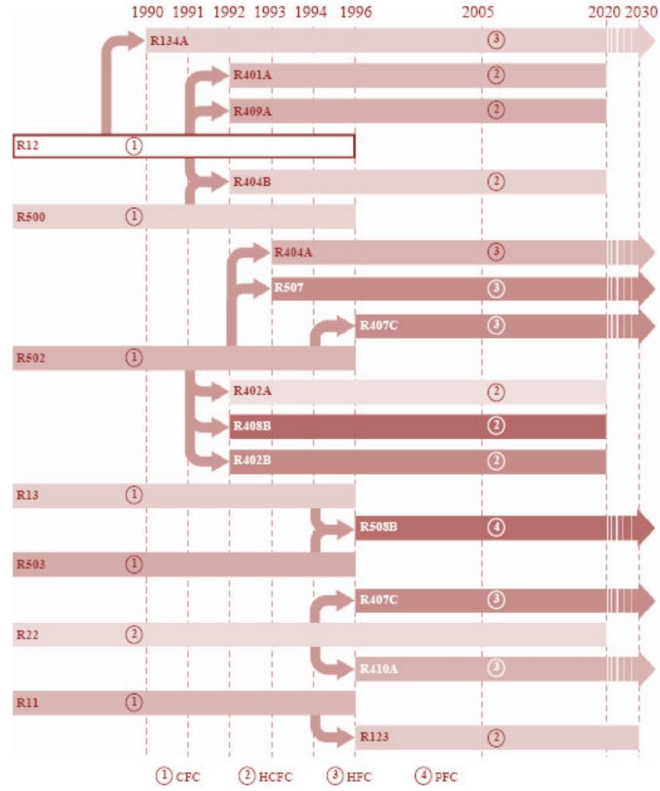
Çizelge 2. 11. Mevcut soğutucu akışkanlar ve özellikleri(Anonim,2011)

Soğutucu akışkan	Molekül ağırlığı (g/mol)	Kaynama sıcaklığı (°C)	Kritik sıcaklık (°C)	Kritik basınç (P)	TLV (ppm)	ODP	GWP
R11	137.37	23.8	198	44,1	1000	1	3400
R12	120.91	-29.8	111.8	41.1	1000	1	7100
R13	104.46	-81.7	28.8	38.7	1000	-	-
R22	86.47	-40.8	96.2	49.9	1000	0,055	1600
R23	70.01	-82.1	24.3	4.87	1000	0	12100
R32	52.02	-51.7	78.2	5.8	1000	0	580
R113	187.38	47.6	214.1	3.44	1000	0.8	5000
R114	170.92	3.8	145.7	32.5	1000	0.8	7000
R115	154.47	-39.1	79.9	3.15	1000	0.6	9300
R123	152.93	27.9	183.8	36.7	10-100	0.02	90
R125	120.02	-48.1	66.3	3.63	1000	5.0	3200
R134a	102.03	-26.1	101.1	40.6	1000	0	1200

Soğutucu akışkan	Molekül ağırlığı (g/mol)	Kaynama sıcaklığı (°C)	Kritik sıcaklık (°C)	Kritik basınç (P)	TLV (ppm)	ODP	GWP
R141b	116.95	32.0	204.7	-	500	0.11	590
R143a	100.04	-24.1	104.9	3.59	1000	0	360
R152a	66.05	-24	113.3	4.52	1000	0	150
R290	44.10	-42.1	96.8	42.6	Sa	0	3
Propan							
R401A	94.44	33.1	108	9.6	-	0.037	-
R402A	101.55	-49.2	75.5	4.13	1000	0.021	-

R404A	97.60	-46.5	72.1	3.73	1000	0	-
R407A	90.010	-45.5	82.6	4.54	1000	0	-
R407B	102.94	-47.3	76.0	-	1000	0	-
R410A	72.56	50.5	72.5	4.96	1000	0	-
R500	99.33	-33.8	105.5	44.3	1000	0.7	5400
R502	111.65	46.6	82.2	40.8	1000	0.3	4300
R507	98.90	-46.7	70.9	3.79	-	0	-
R600 Bütan	58.13	-0.4	152	3.8	800	0	3
R600a İzobütan	58.13	-11.7	135	3.65	-	0	3
R717 Amonyak	17.03	-33.3	132.3	113.3	25	0	0
R718 Su	18.02	100	374.2	22.1	-	0	0
R744 CO₂	44.01	-78.4	31.1	73.7	5000	0	1

Soğutma sistemlerinde genel olarak kloroflorokarbonlar (CFC) ve hidrokloroflorokarbon (HCFC) sınıfı soğutucu akışkanlar kullanılmaktadır. Bu akışkanlar zehirleyici, yanıcı özellikte olmayıp kolayca temin edilebilirler. Ancak ozon tabakasına zararlı etkileri bulunmaktadır. Bu nedenle CFC ve HCFC türü soğutucu akışkanların yerine alternatif olarak kullanılacak akışkanlara gereksinim duyulmaktadır. Kullanımı yasaklanan soğutucu akışkanlara alternatif olarak kullanılan akışkanların yıllara göre dağılımı Şekil 2.19'da gösterilmektedir.



Şekil 2. 22. Soğutucu akışkanların yıllara göre değişimi(Alpsoy,2009)

2.6.Adsorpsiyonlu Soğutma Sistemlerinde Kullanılan Adsorbent Çiftleri

Literatürdeki araştırmalarda, adsorpsiyonlu ısı pompalarında çoğunlukla aşağıdaki çiftler kullanılmıştır.

- aktif karbon–metanol
- aktif karbon–amonyak
- silika jel–su
- zeolit–su

Adsorpsiyonlu sistemlerde kullanılan adsorbent-adsorbat çiftlerine ait yoğunluk, ısı iletim katsayısı ve adsorpsiyon karakteristikleri özelliklerinin bilinmesi sistemin verimliliğinin sağlanmasında oldukça önemlidir. Ayrıca kullanılan çiftlerin birbirleriyle etkileşiminin kuvvetli olması gerekir. Ancak etkileşim fazla olduğu çiftler, rejenerasyonda zorluk yaratacağı için tercih edilmemektedir.

Silika jel Si-O bazlı, amorf yapıda, gözenekli bir madde olup yüksek su buharı adsorplama kapasitesine sahiptir. Silika jel-su çifti, düşük desorpsiyon sıcaklığına

(~120°C) sahip olmasından dolayı adsorpsiyonlu soğutma sistemlerinin düşük sıcaklıktaki termal kaynaklar(güneş enerjisi, atık ısı vb) ile çalışmasını sağlar.

Zeolitler; doğal ve sentetik olmak üzere iki gruba sınıflandırılabilen kristal yapıda alümina silikatlarıdır. Zeolit-su çalışma çiftinin adsorpsiyon ısısı oldukça yüksek olmasına rağmen aktif karbon-metanol ya da silika jel- su çiftleriyle karşılaştırıldığında desorpsiyon sıcaklığı yüksektir. Bu nedenle düşük ısı veren enerji kaynaklarıyla verimli bir çalışma olanağı sağlayamamaktadır. Sentetik zeolitlerin yapısı zenginleştirilebilir olduğu için doğal zeolitlere oranla adsorplama kapasiteleri %35'e kadar çıkartılabilmektedir (Yıldırım ve ark.2011).

Aktif karbon, yüksek yüzey alanına ve geniş gözenek boyutuna sahip bir maddedir. Soğutma performansı araştırma çalışmalarında genellikle aktif karbon-metanol ve aktif karbon-amonyak çalışma çiftleri kullanılmaktadır. Aktif karbon–metanol çifti 0 °C'nin altında çalışma özelliğine olanak sağlaması açısından farklılık göstermektedir. Ancak 150°C ve üstündeki sıcaklıklarda metanolün bozunmasından dolayı aktif karbon-metanol çifti yüksek sıcaklıklarda çalışmaya uygun değildir.

Aktif karbon–amonyak çiftini diğer çalışma çiftlerinden farklı kılan özelliği çalışma basıncının atmosfer basıncına yakın olmasıdır. Diğer çiftlerde kullanılan adsorbatların buharlaşma basınçları düşük olduğu için sistem vakum altında çalışır. Ancak amonyağın yüksek buharlaşma basıncına sahip olması sistemin atmosfer basıncına yakın değerlerde çalışmasına izin verir (Sumathy ve ark. 2003). Bu durum buhar ile katı yüzeyler arasında ısı transferini arttırdığı için, çevrim süresinin kısalmasına ve soğutma performansının artmasını sağlar. Ancak amonyağın çevre ve insan sağlığı açısından korozif ve zehirli etkisi, bu çiftin kullanımını kısıtlamaktadır (Yıldırım ve ark.2011). Çizelge 2.12' de adsorbent-adsorbat çiftlerinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi(kg/kg), adsorpsiyon ısısı(kJ/kg adsorbat) ve çalışma sıcaklığı açısından karşılaştırılması verilmektedir.

Çizelge 2. 12. Adsorbent-adsorbat çiftlerinin karşılaştırılması (Demir, 2005)

Adsorbent-adsorbat çifti	Mak.adsorplama kapasitesi(kg/kg)	Adsorpsiyon ısı(kJ/kg adsorbat)	Çalışma Sıcaklığı(°C)
Su-silikajel	0.37	2560	0-150
Su-Zeolit 4A	0.22	4400	0-350
Su-Zeolit 13X	0.30	4400	0-350
Aktif karbon-Metanol	0.32	1400	20-140

Literatürdeki araştırmalarda, adsorpsiyonlu soğutma sistemlerinin buhar sıkıştırılmalı ve absorpsiyonlu soğutma sistemleri ile rekabet edebilmesi için, çevrimin soğutma tesir katsayısını (COP) ve özgül soğutma gücünü (SCP) arttırmak hedeflenmiştir. Ülkemizde ve dünyada bu konuyla ilgili yapılan literatür çalışmaları adsorpsiyonlu sistemlerde kullanılan adsorbent-adsorbat çiftlerine göre sınıflandırma yapılarak açıklanmıştır.

Granül aktif karbon(GAC)-R134a çifti

Askalany ve ark. yapmış oldukları çalışmada, bir adsorpsiyonlu soğutma sistemi tasarlayarak granül aktif karbon(GAC)-R134a çiftini kullanmışlardır. Sistemin performansını Fortran bilgisayar programını kullanarak analiz etmişlerdir. Güneş enerjisi veya atık ısı kaynaklarından yararlanabilmek için sistemin çevrim sıcaklığı 100°C 'nin altında tutulmuştur. Elde edilen deneysel sonuçlar teorik verilere oldukça yakınlık göstermektedir. Çevrimin soğutma tesir katsayısı (COP) 0,35 olarak bulunmuştur. Tasarlanan sistemin özgül soğutma gücü (SCE) 83 kJkg⁻¹ iken deneysel çalışmalarda 70 kJkg⁻¹ a ulaşılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi 3,3-7 bar arasında değişen basınç aralıklarında 0,3 kg kg⁻¹ olarak tespit edilmiştir (Askalany ve ark. 2013).

Habib ve ark. yaptıkları çalışmada; 12 bar basınç altında 5-70°C arasında değişen sıcaklık aralığında oldukça gözenekli bir yapı teşkil eden aktif karbon(MaxsorbIII) kullanarak R-134a soğutucu akışkanının desorpsiyon metoduyla adsorpsiyon izotermelerini incelemişlerdir. Deneyselerde adsorban R134a'ya doyurulduktan sonra sabit kütlede istenilen adsorpsiyon sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Daha sonra vana açılarak desorpsiyona izin verilmiş ve sabit sıcaklıkta tutulan adsorbent yatağın basıncındaki değişim ile adsorplama kapasitesinin değişimi kaydedilmiştir. Deneysel sonuçlar

Dubinin-Astokhov(D-A) izoterm modeline uygunluk göstermektedir. Sistemin adsorpsiyon ısısının 28.kJ/mol den 22kJ/mol e düştüğü gözlenmektedir (Habib ve ark. 2009).

Habib ve ark. yaptıkları diğer bir çalışmada R-134a ve R-507a soğutucu akışkanlarının Maxsorb firmasından temin edilen aktif karbonda adsorplama kapasitesini 25°C ile 60°C arasında değişen sıcaklık aralığında deneysel olarak analiz etmiş ve elde edilen sonuçların Fickian difüzyon modeli ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar incelendiğinde 25 °C sıcaklığında, adsorban R134a' ya 1000 saniyede doymuştur ve bu süreçte adsorplama kapasitesi 1 kg adsorban için 1,55 kg R134a olarak bulunmuştur. 60°C için ise adsorplama miktarı 0,9 kg/kg 'a düşmüştür. 20°C de ise R507a akışkanı 1000 saniyelik süreçte 1,30 kg/kg, 60°C de ise 0,91kg/kg adsorplama kapasitesine sahiptir (Habib ve ark. 2010).

Banker ve ark. adsorbent olarak aktif karbon ve çalışma akışkanı olarak R-134a kullandıkları çalışmalarında iki kademe adsorpsiyonlu soğutma çevriminin analizini yapmışlardır. İki kademeli çevrimde, adsorbent yatak bir ara basınca ulaşıncaya kadar vanalar kapalı olarak (izosterik) ısıtıldıktan sonra, buharlaştırıcı ile adsorbent yatak arasındaki vana tekrardan açılır ve ara soğutma uygulanırken buharlaştırıcıdan gaz adsorpsiyonuna izin verilir. Tek kademe ve iki kademe adsorpsiyonlu soğutma çevriminin COP ve ekserji verimliliği değerleri karşılaştırılmıştır. Buharlaştırıcı ve yoğunlaştırıcı basınçları arasındaki farkın yüksek olduğu çevrimlerde de çok kademeli adsorpsiyonlu soğutma sisteminin kullanılması uygun olmaktadır. Buharlaşma sıcaklığı 0 °C' nin üzerinde ise tek kademeli çevrimin COP'si daha yüksektir (Banker ve ark. 2009).

Banker ve arkadaşları bir diğer teorik modellemelerinde ise mekanik kompresörlü ısı pompası sisteminin buharlaştırıcı çıkışına adsorbent yatak ilave edilmesi ile oluşan hibrit çevrimin COP' sinin %40 oranında artırılabilceğini teorik hesaplar ile göstermişlerdir. Çok kademeli ve hibrit çevrimlerde adsorpsiyon ve desorpsiyon sonu adsorplama kapasiteleri arasındaki farkın yüksek olması aynı soğutma ihtiyacını daha az miktarda adsorbent malzeme kullanımı ile elde edilmesini sağlamakta, ısıtma ve soğutma talebini azaltmaktadır (Banker ve ark. 2008).

Akkimaradi ve ark. , 0 °C ile 80 °C sıcaklık ve 0 bar ile 6.5 bar basınç aralığında Chemviron, Fluka ve Maxorb firmaları tarafından üretilen aktif karbon adsorbentleri ile R134a'nın adsorpsiyonunda izoterm (sabit sıcaklıkta basınçla adsorplama kapasitesinin değişimi) eğrilerini deneysel ölçümlerle grafikleştirilmişlerdir. Bulunan sonuçlar Dubinin–Astakhov eşitliği ile de doğrulanmıştır (Akkimaradi ve ark. 2001).

Adsorpsiyon yataklarının düşük termal difüzyonu adsorpsiyon soğutma çevriminde kullanılan silindir üzerinde adsorbentlerin kullanılması aşamasında termal değişime neden olmaktadır. Bu durum, kompresörün çalışması esnasında konsantrasyon farkını azaltmaktadır. Sorun desorpsiyon sıcaklığının düşürülmesiyle kontrol altına alınabilir. Srinivasan ve ark. çalışmalarında aktif karbon +HFC134a çifti için verilmiş olan evaporatör-kondenser sıcaklıklarında minimum desorpsiyon sıcaklığını belirlemek için deneysel çalışmalar yapmışlardır. Maxsorb II-R134a kullanılarak geçerli bir termal kompresör inşa etmek için ısı kaynağının sıcaklığının 80°C nin üstünde, Carnot COP ve alım verimliliğinin sırasıyla 1.8 ve % 30 olması gerektiği bulunmuştur (Srinivasan ve ark. 2013).

Aktif karbon-amonyak çifti

Lu ve ark. yapmış oldukları çalışmada; egzoz atıklarından atık ısı ile çalışan balıkçı teknesi için buz makinesi ve güneş enejisinden yararlanılarak adsorpsiyonlu soğutma sisteminin yapılması amaçlanmaktadır. Çevrimin kütle transferini ve soğutma performansını iyileştirmek için kompozit adsorbent aktif karbon/CaCl₂ ve amonyak çiftini kullanmışlardır. Atık ısılarından yararlanılarak tasarlanan sistemin -15°C evaporatör sıcaklık koşulunda SCP 770,4 W/kg ve COP 0,39 , diğer sistemin ise evaporatör sıcaklığı -20°C olduğunda SCP 161,2W/kg ve COP 0,39 olarak tespit edilmiştir (Lu ve ark. 2006).

Lambert, kompozit adsorbent (CaCl₂, aktif kömür)–amonyak çiftini kullanan güneş enerjisi kaynaklı buz depolama sisteminin teorik modelini hazırlamıştır. Adsorbent yatak alüminyum malzemeden imal edilen gövde boru tipli bir ısı değiştiricisi olarak kabul edilmiştir. Boruların iç ve dış kısımlarına kanatçıklar ilave edilerek yüzey ısı transferi yüzey alanı önemli ölçüde arttırılmıştır. Dizayn edilen sistemin soğutma tesir katsayısı 1,6 ve özgül soğutma gücü 264 W/kg olarak bulunmuştur (Lambert ve ark. 2007).

Aktif karbon-metanol/aktif karbon-amonyak çifti

Wang ve ark. aktif karbon - metanol, aktif karbon - amonyak, kompozit adsorbent - amonyak çiftlerini adsorpsiyon özellikleri ve soğutmada uygulanabilirlikleri açısından deneysel olarak karşılaştırmıştır. Kompozit adsorbent, CaCl₂ ile aktif kömürün 1/4 oranında karıştırılması ile elde edilmiştir. CaCl₂, kompozit malzemeye yüksek adsorplama kapasitesi özelliği verirken, aktif karbon da gözenekli yapısı ile yüzey alanını arttırmaktadır. Aktif karbonun metanolü adsorplama kapasitesi, amonyağı adsorplama kapasitesinden % 59 daha fazladır. Metanolün bir diğer avantajı da, amonyak gibi toksik etkilerinin bulunmamasıdır. Kompozit adsorbent kullanıldığında sistemin COP'si 1,4, SCP'si 14 katına çıkmıştır (Wang ve ark. 2006).

Aktif karbon-metanol/silikaljel-su çifti

Hamamoto ve ark çalışmalarında; .aktif karbon lifi - metanol ve silikajel – su çiftlerini kullanan adsorpsiyonlu soğutma sisteminin teorik modelini hazırlayarak, özgül soğutma gücü (SCP) ve soğutma tesir katsayısı (COP) bakımından karşılaştırmışlardır. 10 °C'den düşük soğutma suyu sıcaklıkları için aktif karbon lifli sistemin daha verimli olduğunu belirlemişlerdir (Hamamoto ve ark. 2006).

Tso ve ark çalışmalarında aktif karbon, silika jel ve CaCl₂ den oluşan kompozit adsorban bir malzeme sentezleyerek soğutma sistemlerindeki kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Aktif karbon öncelikle kütlece %10 luk silika jel çözeltisinde 2 saat muamale edilir sonrasında kütlece %30 luk CaCl₂ çözeltisine 2 saat boyunca doygun hale getirilir. Deney sıcaklığı 27 °C ve 900 Pa basınç altında malzemenin adsorpsiyon kapasitesi 0,23 kg kg⁻¹ olarak bulunmuştur. Kompozit malzeme için COP ve SCP değerleri sırasıyla 0,70 ve 378 W kg⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar düşük sıcaklıkta sentezlenen kompozit malzemenin soğutma sistemleri için ideal bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermektedir (Tso ve ark. 2012).

Aktif karbon-etanol/aktif karbon-R134a çifti

El-Sharkawy ve ark. yaptıkları çalışmada, aktif karbon lifi - etanol çifti ile pudra halindeki aktif karbon - R134a çiftinin izosterik adsorpsiyon ısısını, konsantrasyonun ve adsorbent yatak sıcaklığının etkisini de dikkate alınarak deneysel olarak ölçmüşlerdir. Adsorpsiyon ısısı fiziksel bağ enerjisi ile adsorbatın buharlaşma gizli ısısının toplamına eşittir. Konsantrasyonun artması ile fiziksel bağ enerjisinin düşmesi, sıcaklığın artması

ile de adsorbat akışkanın buharlaşma gizli ısısının düşmesi nedenleri ile izosterik adsorpsiyon ısı azalmaktadır. Aktif karbon – etanol çifti için adsorpsiyon ısı konsantrasyon değişimine bağlı olarak 900 kJ/kg ile 1200 kJ/kg arasında değişirken, aktif karbon–R134a çiftleri için 220 kJ/kg ile 270 kJ/kg arasında değişim göstermektedir (El-Sharkawy ve ark. 2007).

Banker ve ark. , Akkimaradi ve ark. çalışmasında verilen izoterm grafiklerini kullanarak Matlab ortamında teorik olarak tasarladıkları adsorpsiyonlu soğutma sisteminin performansını analiz etmişlerdir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon sonu adsorplama kapasiteleri arasındaki farkın, buharlaşma basıncının ve yatak malzemesinin, çevrimin soğutma tesir katsayısına (COP) etkisini teorik olarak incelemişlerdir. Adsorplama kapasiteleri arasındaki fark arttıkça, adsorban malzeme gereksinimi düşeceğinden COP artar. Benzer şekilde, yüksek buharlaşma basınçlarında (adsorpsiyon basıncı) izoterm eğrilerinde verilen adsorplama kapasiteleri arasındaki farkın artması da çevrimin COP'sini arttırmaktadır. Yatak gövde malzemesi olarak paslanmaz çelik yerine alüminyum malzeme kullanımı da alüminyumun ısıl kapasitesinin düşük olması ve daha az ısıtma gücü gereksiniminden dolayı COP'yi artırır (Banker ve ark. 2004).

Mers ve ark. çalışmalarında aktif karbonun boru içerisindeki kanatçıklar arasında sentezlendiği adsorban yatağın matematiksel modelini hazırlayarak soğutma tesir katsayısının farklı boru çapları, kanatçık adetleri ve kanatçık kalınlıkları için belirlemişlerdir (Mers ve ark. 2006).

Loh ve ark. çalışmalarında tek yataklı ve tek etkili çift yataklı bir adsorpsiyon yatağı tasarlayarak her iki sisteminde performansını araştırmışlardır. ACF(A-20)/etanol, silikajel/su, Chemviron/R134a, Fluka /R134a ve MaxsorbII/R134a adsorbent ve soğutucu çiftlerinin soğutma kapasiteleri ve teorik verimi analiz edilmiştir. Tek yataklı adsorpsiyon çevriminde 85 °C 'de çiftlerin SCE değerleri ACF(A-20)/etanol 344kJ/kg_ads , silika jel/su çiftinin 217kJ/kg_ads, Chemviron/R134a 5,82kJ/kg_ads, Fluka/R134a 17,7kJ/kg_ads, MaxsorbII/R134a 69,3kJ/kg_ads olarak gözlenmektedir. Ancak 70°C 'nin altındaki sıcaklık değerlerinde basınçtaki azalmadan dolayı tek etkili çift yataklı adsorpsiyon sistemi tek yataklı sisteme göre daha avantajlı olup SCE kapasitesi daha yüksektir (Loh ve ark. 2009).

Zeolit-su çifti

Solmuş ve ark. doğal zeolit-su çiftinin adsorpsiyon kapasitesini deneysel olarak farklı sıcaklık ve su buharı basınçlarında test etmişlerdir. Dubinin-Astakhov adsorpsiyon denge modeli kabul edilebilir bir hata sınırı ile deneysel verilere uygun bulunmuştur. Doğal zeolit adsorpsiyon kapasitesi farklı kondenser ve evaporatör sıcaklıklarında aktif karbon-metanol, silikajel-su, zeolit 13X-su gibi farklı adsorbent çiftleriyle deneysel olarak karşılaştırılmıştır. Deneysel veriler 40-150°C ve 0,87-7,38 kPa basınç aralığında doğal zeolit maksimum adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık olarak 0,12 kg_w/kg_{ads} olduğunu göstermektedir. Aktif karbon-metanol çifti adsorplama performansı açısından tüm adsorbent çiftleri arasında en iyisidir. Doğal zeolit-su çiftinin ise düşük evaporatör ve kondenser sıcaklığında çalışmaya uygun olduğu için diğer adsorbent çiftlerine göre bir avantaja sahiptir (Solmuş ve ark. 2010).

Sadeghlu ve ark yaptıkları çalışmada çift yataklı bir adsorpsiyon soğutma sisteminde yeni adsorbent olarak kabul edilen Zeolit13X/CaCl₂ kullanarak çeşitli analizler yapmışlardır. Farklı sistem bileşenlerinde çeşitli işlemler için optimum süreleri elde etmek için Simulink, Matlab gibi yazılımlar kullanılarak simüle edilmektedir. Simülasyon ilk adsorbent olarak silika jel RD türü için yapılmış ve elde edilen sonuçlar literatürde mevcut deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Doğrulanmış model, daha sonra Zeolit13X/CaCl₂ adsorbantı kullanılan sistemde uygulanmıştır. Matlab yazılımının bir uzantısı olan Simulink kullanılarak, analizler farklı sistem bileşenleri için kütle ve enerji korunumu uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Soğutma kapasitesi adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinin belirli bir zaman sonrasında maksimum halde bulunmasıdır. Maksimum soğutma kapasitesi 25sn 'lik bir süreçte elde edilmektedir. Soğutma kapasitesi; sıcak su sıcaklığı arttıkça veya soğuk su sıcaklığı azaldıkça artar. Sonuçlar Silika jel/CaCl₂ ve Silika aktif karbon/CaCl₂ adsorbantlarının yerine Zeolit13X/CaCl₂ adsorbantı kullanıldığında soğutma kapasitesinde sırasıyla %7,7 ve %36 lık bir artış gözlenmektedir (Sadeghlu ve ark. 2014).

Chan ve ark. yapmış oldukları çalışmada, zeolit 13X ve CaCl₂ bileşiklerinden oluşan kompozit bir adsorbent sentezleyerek adsorpsiyonlu soğutma sistemleri için uygulanabilirliğini araştırmışlardır. CaCl₂, kompozit malzemeye yüksek adsorplama kapasitesi özelliği kazandırmıştır. Çalışmalar sonucunda 13X/CaCl₂ , işlem görmemiş

zeolit 13X ' ten daha iyi bir performansa sahiptir. Deneysel veriler incelendiğinde ; saf zeolit 13X ' in COP ve SCP(W/kg) sırasıyla 0,42 ve 13,7 , zeolit 13X/CaCl₂ kompozit adsorbentin ise COP ve SCP(W/kg) sırasıyla 0,76 ve 18,4 olarak görülmektedir (Chan ve ark. 2012).

Ahmad ve ark. yapmış oldukları çalışmada; polivinil asetat/ zeolit 4A (PVAc/4A) membranı sentezleyerek çeşitli gaz çiftleri için seçicilik özelliğini araştırmışlardır. Membranların optik mikroskop, DSC, TGA, XRD analizleri sonucunda karakterizasyonu yapıldı. Elde edilen sonuçlar PVAc/4A polimer membranın O₂/N₂, H₂/N₂ ve CO₂/N₂ gazları için seçiciliğinin sırasıyla %25,%37 ve %70 olduğunu göstermektedir (Ahmad ve ark. 2013).

Gupta ve ark. çalışmalarında; yaptıkları çalışmada sıcaklık, pellet boyutu, konsantrasyon seviyeleri ve gaz akış oranlarını içeren farklı işlem koşulları altında sabit bir yatakta 5A zeolitlerini kullanarak SO₂ gazına ilişkin özelliklerini incelemişlerdir. Toz halindeki zeolit numunelerinin performansının breakthrough zamanları açısından nispeten daha büyük boyutlu pelletlerden üstün olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada 70°C civarındaki reaksiyon sıcaklığında, SO₂ adsorpsiyonunun maksimum olduğu tespit edilmiştir (Gupta ve ark. 2004).

Tatlier ve ark. çalışmalarında metal ısı eşanjör tüpleri üzerinde sentezlenen zeolit 4A kaplamalar kullanarak adsorpsiyon makinelerindeki paslanmaz eşanjör boruların duvar kalınlığının soğutma performansına etkilerini analiz etmişlerdir. Geliştirdikleri matematik model ile çeşitli duvar kalınlığı ve zeolit tabaka kalınlığında çalışmışlardır. Her bir durum için sistemin COP ve soğutma gücü değerleri hesaplanmıştır. Zeolit tabaka kalınlığı arttıkça COP değerinde artış gözlenirken, duvar kalınlığının artmasıyla COP azalmaktadır. 0,1 mm duvar kalınlığı ve optimum (25 µm) zeolit tabaka kalınlığında sistemin COP si 0,192 olarak görülmektedir (Tatlier ve ark. 2000).

Silika jel- su çifti

Chang ve ark. çalışmalarında, ısıtma ve soğutma için güneş enerjili silika jel-su çiftinden oluşan iki yataklı kapalı tip adsorpsiyonlu soğutma sistemi tasarlamışlardır. Kanat ve boru ısı değiştiriciler, adsorbent ve evaporatör-kondenser olarak kabul edilmiştir. Test koşulları; ısıtma suyu 80°C soğutma suyu 30°C, soğuk su giriş sıcaklığı

14°C ve soğutma gücü 9 kW olarak ayarlandığında sistemin COP değeri 0,37 ve SCP değeri ise 72 W/kg adsorbent değerine ulaşmıştır (Chang ve ark. 2009).

Polimerle yapılan gaz adsorpsiyon çalışmaları

Hong-gui ve ark. gözeneksiz yapıda olan metal organik polimeri (MOCPs) ve karbon hammadesi olarak fenol reçine kullanarak in-situ polimerizasyon yöntemiyle oldukça gözenekli bir yapı teşkil eden gözenekli karbon(PCs) sentezlemiştir. Bu yapının BET yüzey alanı 2386m²/g ve denge halindeki CO₂ adsorplama kapasitesi atmosfer basıncı ve 300K de 2,9 mmol/g olarak bulunmuştur. PC' lerin gözenekli yapısı karbon öncülünün formülasyonu ve jelleştirme/yaşlanma süresi incelenerek kontrol edilebilir. MOCPs'lerin termal ayrışmasında kullanılan Zn aktivasyon maddesi olarak hareket etmekte ve PC'lerin mikrogözenek yapısını arttırmaktadır. Deneysel veriler incelendiğinde PC'lerin BET yüzey alanı artırılarak CO₂ adsorplama kapasitesi arttırabileceği görülmektedir (Hong-gui ve ark. 2012).

Arıcı ve ark. yapmış oldukları çalışmada;5-nitroizoftalat(nip) ve 1,2-bis(4-piridiletan) kullanarak [Zn(μ-nip)(μ-bpe)]_n koordinasyon polimerini sentezleyerek CO₂/CH₄ adsorpsiyon ve ayırma performanslarını incelemiştir. Yapılan çalışmalar kompleksin düşük basıçta 273K de CO₂ seçiciliği olduğu CO₂/CH₄ gazlarının ayrılmasında kullanabileceğini göstermiştir (Arıcı ve ark. 2013).

Atalay ve ark çalışmalarında; zeolit katkılı polimer membranlarda gaz geçirgenliğinin zeolit ve polimerin karakteristik özellikleri ve zeolit katkı miktarına bağlı olmasının yanısıra zeolit tane büyüklüğüne de bağlı olduğu sonucunu yaptıkları çalışmada göstermişlerdir. Farklı tanecik büyüklüğüne sahip koloidal silikat katkılı polidimetilsiloksan(PMDS) membranlarda O₂,N₂ ve CO₂ geçirgenlikleri zeolit tanecik boyutunun artması ile artmış, zeolit katkı oranının artması ile bu durum daha da belirginleşmiştir (Atalay ve ark. 2012).

Liu ve ark. çalışmalarında; mikro gözenekli polymelamin ağları Schiff baz reaksiyonuyla katalizörsüz polimerizasyon ile hazırlamışlardır. Gaz adsorpsiyon deneyleri yüksek seçicilik ile birlikte, 1.0 bar ve 273 K'de CO₂ adsorplama kapasitesi 89.0 cm³ g⁻¹ (17.9% wt) olarak bulunmuştur. Gözenekli polimer yapılar çevreci enerji uygulamalarında etkin adsorbent olarak gelecek vaat eden bir potansiyel sunmaktadır (Liu ve ark. 2013).

Adsorbent malzemenin gözenekli yapısı kütle transferini arttırırken ısı transferini de zorlaştırmaktadır. Bu sorunun giderilmesi için adsorbentün adsorplama kapasitesini düşürmeden ısı iletim katsayısının yükseltilmesi veya kanatçıklı ısı değiştiricilerinin kullanımı ile adsorban ile temas eden yüzey alanın arttırılması gerekmektedir. (Demir ve ark.2008) Bir yöntem olarak boru yüzeylerine adsorbent malzemenin optimum kalınlıkta sentezlenmesi ile iletkenlik arttırılarak, malzemenin homojen ve hızlı bir şekilde ısıtılıp soğutulması sağlanacağı gibi aynı zamanda kütle transferi de iyileştirilebilir (Tatlıer ve ark. 2000).

Yukarıdaki literatür araştırmasından, adsorbent olarak aktif karbon ve adsorbat olarak da florakarbon (HFC) tipi soğutucu akışkanların kullanıldığı adsorpsiyonlu ısı pompası sisteminin performans analizlerinin deneysel olarak yapılmadığı görölmektedir. Ayrıca bu adsorpsiyon çiftinin karakteristikleri konusundaki çalışmalar son birkaç yıldır hız kazanmasına rağmen tam olarak çözümlenebilmiş değildir.

Günümüzde hava ve gaz saflaştırılması veya atık su artımı gibi çevresel uygulamalarda yaygın bir kullanım alanına sahip aktif karbon, zeolit, silika jel ve kil gibi adsorbent maddelerin yanında polimerler de çeşitli ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılmaya başlanmıştır. Literatür taramasından da göröldüğü gibi, aktif karbonun adsorbent olarak kullanıldığı sistemlerde ise çalışmalar son zamanlarda hız kazanmaktadır.

3.MATERYAL ve YÖNTEM

3.1.Materyal

Önceki bölümde sunulan bilgiler ışığında görülmektedir ki günümüzde silikajel, zeolit, aktif karbon ve aktif alümina en yaygın olarak kullanılan adsorbentlerdir. Aktif karbon 1 milyar dolarlık yıllık satış hacmi ile diğer adsorbentler arasında en fazla kullanılanıdır. İlk olarak 1974 yılında, İngiltere’de şeker şurubunu renksizleştirmek için kullanılan aktif karbonun yaygınlaşması ise 1. Dünya Savaşı sırasında hava içerisindeki istenmeyen kimyasal gazları filtreleyebilme özelliğinin keşfedilmesi ile olmuştur. Silikajel ve aktif alümina ise daha çok kurutma ve arındırma işlemlerinde tercih edilmektedir. Zeolitler, yüksek gözeneklilik oranları ve güçlü adsorpsiyon karakteristikleri ile enerji depolama alanında en avantajlı adsorbenttir. Kimyasal ve fiziksel adsorbentlerin belli oranlarla karıştırıldığı kompozit adsorbanlar, aktif karbon lifleri ve polimerler yeni gelişmekte olan adsorbent çeşitleridir.

Silikajel ve zeolitin adsorbent olarak kullanıldığı adsorpsiyonlu ısı pompası sistemlerinde adsorbat olarak su buharı kullanılmaktadır. Suyun faz değişimi entalpisinin yüksek olması bu sistemlerin adsorpsiyon ısısının da yüksek olmasına sebep olmaktadır. Fakat suyun soğutmada kullanılabilmesi için bu adsorbent çiftleri ile tasarlanan sistemlerin vakum altında çalışması gerekmektedir. Vakum altında çalışma sızdırmazlık problemi yarattığı gibi konstrüksiyonda da zorluklar yaratmaktadır. Adsorpsiyon ısısının yüksek olması, desorpsiyon prosesi için gerekli rejenerasyon sıcaklığını da arttıracığından güneş enerjisi, jeotermal gibi düşük sıcaklıktaki ısı enerjisi kaynaklarının kullanımını zorlaştırmaktadır. Aktif karbon ise metanol, etanol, amonyak gibi gazları ve tüm florakarbon (HFC) tipi soğutucu akışkanları adsorbe edebilmektedir. Rejenerasyon sıcaklığının düşük olması da aktif karbonlu sistemlerin en önemli avantajını oluşturmaktadır. Metanollü ve etanollü sistemlerde de yine vakum altında çalışma zorunluluğu mevcuttur. Buharlaştırma sıcaklığı düşük olan amonyak ve HFC tipi soğutucu akışkanları adsorbat olarak kullanan sistemler ile bu güçlük ortadan kaldırılabilmektedir. HFC tipi soğutucu akışkanların adsorpsiyon ısısının düşük olmasına rağmen toksin etkilerinin bulunmaması ve kötü kokmaması amonyak ile karşılaştırıldığında en önemli artılarıdır. Uluslararası literatürde, son yıllarda özellikle

aktif karbon/R134a çifti üzerine çeşitli çalışmaların yapıldığı, sistem iyileştirme ve performans artırımı konusunda araştırmaların devam ettiği görülmektedir.

Aktif karbon odun, yer kömürü, maden kömürü, fosil yakıtlar ve kemikten imal edilmektedir. 1 gramında 1000 ile 1500 m²'lik yüzey alanı ile birim alan başına yüzey alanı en fazla olan adsorbenttir. Aktif karbon, pudra ve toz halinde üretildiği gibi aynı zamanda tekstil endüstrisinde kullanılmak üzere lif halinde de üretilmeye başlamıştır. Aktif karbon liflerinin özgül yüzey alanının fazla ve gözeneklerinin daha üniform dağılıma sahip olması, adsorbentin ısı ve kütle transfer performansını arttırmaktadır. Bu adsorbentin temas yüzeyi ile yüksek ısı direnç oluşturması ise en önemli dezavantajıdır.

Günümüzde hava ve gaz saflaştırılması veya atık su arıtımı gibi çevresel uygulamalarda yaygın bir kullanım alanına sahip aktif karbon, zeolit, silika jel ve kil gibi adsorbent maddelerin yanında polimerler de çeşitli ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılmaya başlanmıştır. Adsorpsiyon özelliği olan polimerler, klasik adsorbentlerle karşılaştırıldığında, istenilen formlarda ve istenilen büyüklükte gözeneğe sahip olarak üretilebilmeleri sayesinde adsorpsiyon uygulamalarında spesifik olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan polimerlerin istenilen özelliklerde üretilebilmeleri en büyük avantajlarıdır. Son yıllarda polimerlerin mikro/nano yapılarında ve gözenekli olarak üretilmeleri sayesinde özellikle adsorpsiyon amaçlı kullanımı yaygınlaşmıştır.

Bu bilgiler ışığında, ülkemizde de adsorpsiyonlu ısı pompalarına yönelik teknoloji ve bilgi birikimini arttırmak, ulusal firmalarımızın bu sahada rekabet gücünü arttırmak açısından büyük önem taşımaktadır. Ülkemizde adsorpsiyonlu ısı pompaları konusunda oldukça az çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmaların çoğunluğu da, ülkemizde yaygın olarak bulunan zeolitlerin adsorbent olarak kullanılmasıyla ilgilidir. Bu projenin konusu olan aktif karbonun ve polimerin adsorbent olarak kullanıldığı – buharlaşma sıcaklığı düşük olan ve soğutma sistemlerinde yaygın olarak kullanılan R-134a ve R404a gibi HFC tipi soğutucu akışkanların ise adsorbat olarak kullanıldığı adsorpsiyonlu sistemler üzerine çalışmanın ülkemizde yeni olacağı düşünülmektedir.

Bu çalışmada ikinci bölümde ve yukarıda sunulan bilgiler kapsamında, farklı adsorbent malzemelerin (aktif karbon, zeolite, silikajel, aktif alimüna ve proje kapsamında mikroküre formunda sentezlenerek üretilen polimer) R134a ve R404a gibi HFC tipi soğutucu akışkanları adsorplama performansları karşılaştırılmıştır. Bu proje kapsamında tasarlanarak kurulan deney düzeneği ile test edilen farklı adsorbent-adsorbat çiftleri için sabit sıcaklıkta basınca bağlı adsorplama kapasitesindeki değişimi veren izoterm eğrileri elde edilmiştir.

Bu bölümde öncelikle çalışmada kullanılan adsorbent malzemeler ve adsorbat akışkanların özellikleri tanıtılmaktadır. Daha sonra tasarlanan ve imal edilerek kurulan deney düzeneği tanıtılmaktadır. Deneysel çalışma prosedürünün detayları sunulmaktadır.

Deney hazırlık işlemleri, deney işlemleri ve deney sonrası işlemler için aşağıdaki ekipmanlar kullanılmıştır.

- Adsorpsiyon Ünitesi
- Gaz Dağıtım Sistemi
- Vakum Ünitesi
- Etüv
- Hassas Terazî

3.1.1 Adsorbentler

Deneysel çalışmalarda kullanılan adsorbentler Çizelge 3.1 de verilmiştir. Adsorbentlerin yüzey yapılarına ait SEM fotoğrafları raporun Ek-1 kısmında sunulmuştur.

Çizelge 3. 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan adsorbentler

Numune No	Türü	Kod	Parça Büyüklüğü (mm)	Yoğunluk (kg/m ³)	Yüzey Alanı BET(m ² /g)
1	Aktif Karbon Granül	AK1	0.6 - 2.4	470	949
2	Aktif Karbon Pellet	AK2	Pellet çap4mm	600	597
3	Aktif Karbon Pellet	AK3	Silindirik 8mm	700	450
4	Aktif Karbon + Polimer	AK1+P1	0.6 - 2.5	500	
5	Aktif Karbon + Polimer	AK1+P2	0.6 - 2.5	500	
6	Silikajel Mavi	SJM	2 - 5	720	556
7	Silikajel Beyaz	SJB	3 - 5	720	693
8	Silikajel Kahverengi	SJK	2 - 5	801	750
9	Alümina 1	AL1	2.5 - 5	753	350
10	Alümina 2	AL2	1.4 – 2.8	785	
11	Zeolit (Moleküler Sieve)	Z	2.5 - 5	720	

Deneysel çalışmalarda adsorbent malzeme olarak test edilen mikroküre formundaki polimer, proje kapsamı çalışmalarda laboratuvar ortamında sentezlenerek elde edilmiştir.

3.1.2. Adsorbatlar

Soğutucu akışkanlar: SUVA marka R-134a ve R-404A soğutucu akışkanları deneysel çalışmalarda adsorbat olarak kullanılmıştır.

3.1.3.R-134a Akışkanı ve Özellikleri

Kimyasal adı 1,1,1,2-Tetrafloretan olan gaz, 90'lı yıllarda ozon tabakasına zararlı olduğu için birçok ülkede kullanımı yasaklanan R12(diklordiflormetan) gazının yerine kullanılmak üzere üretilmiştir. Genellikle R134a , Freon 134a, HFC-134a ya da tetrafloretan olarak adlandırılır. Halen ozon tüketme katsayısı 0 olan ve diğer özellikleri açısından en uygun soğutucu maddedir. R-134A, yatırım masrafları makul olan ve soğutucu cihazlarda fazla değişiklik gerektirmeden kullanılması mümkün olan bir alternatif soğutucu akışkandır. Bu akışkan tek bir bileşimden oluştuğu için bir fazdan diğerine(sıvıdan buhara geçiş gibi) geçişlerde sıcaklık kaymaları oluşmaz. R-134A mineral yağlarla uyumlu olmadığından poliester veya poliolalkalin glikol bazlı yağlarla kullanılmalıdır. Araç soğutucuları ve ev tipi soğutucular için en uygun olan alternatiftir. Çizelge 3.2' de R 134a gazı için fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3. 2. R134a soğutucu akışkanının fiziksel özellikleri(Sincar, 1999).

Ticari Adı	Suva ®134a
Numarası	R-134a
Karışım oranı	R-134a(% 100)
Kimyasal formülü	CF ₃ CH ₂ F
Kimyasal ismi	Tetrafloroetan
Molekül ağırlığı	102,03
Buharlaştırma sıcaklığı 1atm(°C)	-26,1
Sıvı yoğunluğu 25°C(kg/m³)	1210
Isı iletim katsayısı,25°C sıvı(W/mK)	0,0824
Kritik sıcaklık(°C)	101,1
Kritik basınç(kPa)	4060
Ozon delme potansiyeli(ODP)	0
Küresel ısınmaya etkisi(GWP)	1300

3.1.4.R404A Akışkanı ve Özellikleri

Ozon tabakasına zararlı olduğu için kullanımları yasaklanan R22 ve R502 soğutucu akışkanlarına alternatif olarak geliştirilmiştir. R404A soğutucu akışkanı R125,R134a ve R143a akışkanlarından oluşmaktadır. Ağırlıkça %44 R125, %4 R134a, %52 R143a gazlarından oluşan bir karışımdır. Yapısında yüksek oranda R143a bulunmasından dolayı küresel ısınma etkisi fazladır. Kullanım olarak genellikle süpermarket soğutucuları gibi düşük ve orta düzeyde buharlaştırıcı sıcaklığı gereksinimi duyan uygulamalarda tercih edilmektedir. Sera etkisinin yüksek olması en büyük dezavantajıdır.

Çizelge 3. 3. R404A soğutucu akışkanının fiziksel özellikleri(Kaya, 2009)

Ticari Adı	Suva ®HP62
Numarası	R-404A
Karışım oranı	R-125(%44) R134a(%4) R143a(%52)
Kimyasal formülü	CHF ₂ CF ₃ CF ₃ CH ₂ F CH ₃ CF ₃
Molekül ağırlığı	97,6
Buharlaşma sıcaklığı 1atm(°C)	-46,5
Sıvı yoğunluğu 25°C(kg/m³)	1048
Isı iletim katsayısı,25°C sıvı(W/mK)	0,0394
Kritik sıcaklık(°C)	72,1
Kritik basınç(kPa)	3732
Ozon delme potansiyeli(ODP)	0
Küresel ısınmaya etkisi(GWP)	3260

3.2.Yöntem

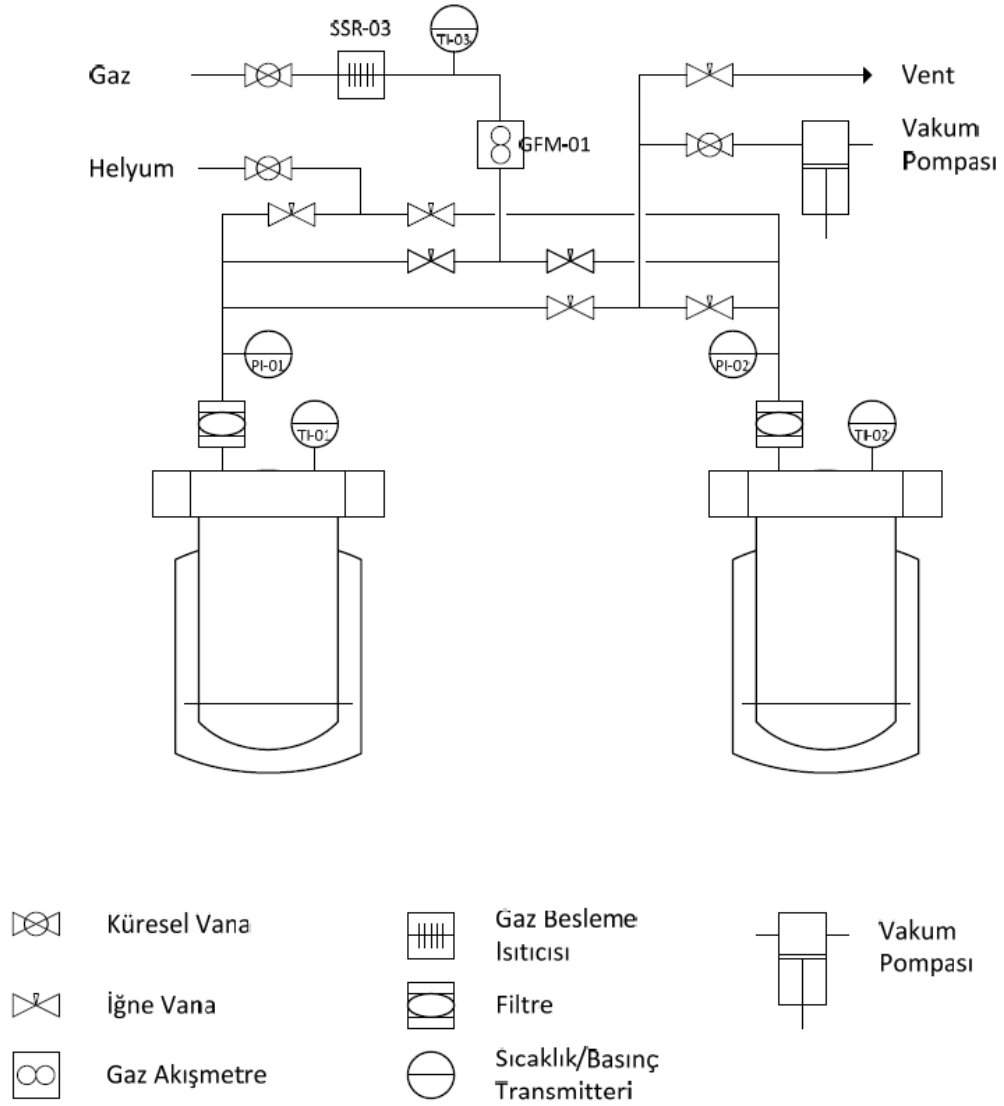
3.2.1.Deney Düzeneginin Tanımlanması

112M163 kodlu TÜBİTAK-COST projesi kapsamında tasarlanan ve Makine Mühendisliği Bölümü Enerji laboratuvarına kurulumu yapılan deney düzenegi kullanarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Deney düzenegi ve deneysel prosedür aşağıda verilmiştir.

3.2.2.Adsorpsiyon Ünitesinin Tanımlanması

Şekil 3.1 de şeması verilen adsorpsiyon ünitesi iki alt üniteden oluşmaktadır:

- Adsorpsiyon kapları ve bu kapların besleme hatları
- Sirkülasyon sistemi ve ısıtma-soğutma ünitesi



Şekil 3. 1. Deney düzenegi adsorpsiyon bölümü ve ilgili hat bağlantıları şeması

Adsorpsiyon bölümünde 2 adet depolama kabı bulunmakta olup genel olarak adsorpsiyon olayı burada gerçekleşir. Sıcaklık kontrolü amaçlı ceketli yapıdadır. Her bir kap 3 litre hacimde olup, 20 bar basınca dayanıklıdır. Her iki kap üzerinde bağımsız çalışacak şekilde iki adet basınç sensörü bulunmaktadır ve bu sensörler 0-16 bar aralığında % 0.15 ölçüm hassasiyetine sahiptirler. Çalışma sıcaklığı 0 - 100°C arasında olup, soğutma elemanları kullanımı ile daha yüksek sıcaklıklarda da kullanılabilirler. Kapların içindeki sıcaklığı ölçmek için prob boyu çelik kaplar içine dalacak şekilde Pt100 tipi sıcaklık ölçerler kullanılmıştır. Termometreler -5 ile +150°C aralığında %0.2 ölçüm hassasiyetine sahip ve 0-20 bar basınç aralığında çalışmaya uygun olarak seçilmişlerdir.

Bu depolama kaplarından birine adsorbent malzeme konulmaktadır. Diğerinde ise adsorbat gaz depolanmaktadır. Bu iki sistemin boşaltılması, vakumlanması, yüklenmesi ve birleştirilmesi aradaki vanalar sayesinde gerçekleştirilebilmektedir. Sistemde yer alan vakum pompası ile 5 mbar mutlak basınç değeri sağlanabilmektedir.

Her iki kabın da müstakil ısıtma/soğutma ceketleri, basınç ve sıcaklık ölçümü ve 3 farklı besleme/tahliye hattı ile izole edilebilir bağlantıları mevcuttur. Üç ana hattın (gaz, helyum ve vakum hattı) girişlerinde küresel vanalar mevcuttur. Bu üç ana hattan kaplara dağılan tüm hatlar da iğne vana ile sistemin geri kalanından izole edilebilir. Her iki kabı müstakil bir şekilde şartlandırabilmek mümkündür. Adsorpsiyon işlemi için istenilen sıcaklık ayarlanıp, sıcaklık değişimi takip edilir. Her iki bağımsız sirkülatörde de ceketlere giden suyun giriş ve dönüş sıcaklıkları gözlenebilmektedir.

Adsorpsiyon deney düzeneğinin proses kontrol ile otomasyon altına alınması üzere tasarlanmıştır. Yönetim işlemi proses kontrol yazılımı ile PLC üzerinden yapılmaktadır. Tüm sensör ve aktuatör verileri sürekli bir şekilde toplanıp depolanabilmektedir. PC arayüzü yardımı ile kontrol altında tutulan tüm parametreler kullanıcı tarafından yönetilebilir ve prosesin seyri grafiksel olarak izlenebilmektedir. Sabit diskte depolanan veriler ve deney esnasında alınan notlar, MS Excel ile açılacak şekilde, istenilen tarih aralıkları için raporlanabilmektedir.

3.2.3. Deney Prosedürü ve Deneyin Yapılışı

Deneyde farklı adsorbent-adsorbat çiftlerinin adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek amacı ile farklı sıcaklıklarda çalışılmıştır. Her bir deneyden önce yapılan hazırlık aşamaları, deney esnasındaki prosedürler ve deneyi sonlandırma işlemleri deney sıcaklıklarına göre çok az bir farklılık gösterse de hemen hemen aynıdır.

Deney aşamaları şu şekilde sıralanabilir:

1) Adsorbent malzemenin adsorpsiyon yataklarına yerleştirilmesi:

Adsorpsiyon performansı belirlenecek olan adsorbent malzeme öncelikle adsorpsiyon yataklarına yaklaşık olarak aynı miktarlarda yerleştirilmektedir.

2) Adsorpsiyon yataklarının ağırlıklarının tartılması:

Her bir deneyden önce adsorbent malzeme ile doldurulan adsorpsiyon yatağı hassas terazi ile tartılmıştır ve adsorbent malzemenin toplam ağırlığı kayıt altına alınmıştır.

3) Adsorpsiyon yataklarının etüvde kurutulması

Adsorbent malzeme ile doldurulmuş olan adsorpsiyon yatakları etüvde kurutulmuştur. Kurutucu sıcaklığı 90°C'de sabitlenmiş olup yataklar 8 saat boyunca etüvde kurumaya bırakılmıştır.

4) Hücrelerin adsorpsiyon kabına yerleştirilmesi

Kurutma işleminden sonra adsorpsiyon yatakları etüvden çıkarılıp hiç zaman kaybetmeden adsorpsiyon kabına yerleştirilmektedir.

5) Malzemenin koyulduğu ve gazın depolanacağı adsorpsiyon kaplarının vakumlanması:

Adsorbent malzemenin bulunduğu adsorpsiyon yatakları adsorpsiyon kabına yerleştirildikten sonra adsorpsiyon kabı ve gazın depolandığı kap vakum altına alınmaktadır. Vakumlama vakum pompası yardımı ile gerçekleştirilmektedir.

6)Tüm vanaların kapatılması

Vakumlama işlemleri gerçekleştirildikten sonra iki kap arasındaki vanalar, vakum vanası, boşaltma vanası ve dolmuş vanalarının kapalı olduğu kontrol edilerek, açık olan vanalar kapatılır. Sistemin vakum altında belirli bir süre beklemesi sağlanır.

7)Adsorpsiyon ünitesi kaplarına helyum basmak için kapların vanalarının açılması ve helyum basılması:

Vakum altında belirli bir süre beklenildikten sonra adsorpsiyon ünitesinin her iki kabı da helyum ile doldurulur. Helyum basıncı 6 barda sabit tutulur. Bu basınç altında yaklaşık 15-20 dakika sistemin helyum gazı ile beklenmesi sağlanır.

8)Adsorpsiyon ünitesi kaplarından helyumun boşaltılması ve kabın vakumlanması

Adsorpsiyon ünitesi kapları 15 dakika 6 barlık helyum ile bekletildikten sonra helyum gazı önce boşaltma vanası ile boşaltılmaktadır. Ardından vakum pompası kullanılarak her iki kaptaki vakum altına alınmakta ve bir sonraki aşama için bekletilmektedir.

9)Gazın depolanacağı kabın 20°C'ye ve malzemenin bulunduğu adsorpsiyon kabının 55°C'ye set edilmesi ve en az 8 saat bekletilmesi

Her iki kaptaki vakum altına alındıktan sonra bilgisayar programı yardımı ile gazın depolanacağı kap 20°C'ye ve adsorpsiyon yatağının bulunduğu kap ise 55°C'ye ayarlanmaktadır. Bu durumda sistem 8 saat bekletilmektedir.

10)Adsorpsiyon ünitesi kaplarının tekrar vakumlanması

Set edilen sıcaklıklarda sistem 8 saat bekletildikten sonra adsorpsiyon kaplarında hiçbir yabancı gazın kalmaması için vakum pompası ile kaplar tekrar vakumlanır.

11)Adsorpsiyon ünitesi kaplarının tekrar helyum ile doldurulması

Vakumlanan kaplara tekrar helyum doldurulur. Yine bu helyum 6 bar basınçta ve 15 dakika sürede kaplar içerisinde bekletilir.

12) Adsorpsiyon ünitesi kaplarının vakumlandırılması

Helyum boşaltma işleminin gerçekleştirilmesinin ardından kapların içerisinde hiçbir gazın kalmaması için vakumlama işlemi yapılır. Böylece tüm sistem temizlenerek deney için uygun ortam hazırlanmış olur.

13) 20°C'ye ayarlanan gaz deposu adsorpsiyon kabının adsorbat gaz ile 5 bar basınca kadar doldurulması

Temizlenmiş adsorpsiyon ünitesi kaplarından gaz depolama kabına adsorbat gaz tankından gaz depolanması yapılır. Bu depolama işlemi kap toplam 5 bar oluncaya kadar ve saniyede yaklaşık 0.1 bar yükselecek şekilde adsorbat gaz vanası ve ana tank vanası açılarak gerçekleştirilir. 5 bar olunca tüm vanalar kapatılır ve sistem deney sıcaklığına gelinceye kadar tekrar beklenilir.

14) Sistem ile ilgili deney sıcaklıklarının ayarlanması

Deneyler 5 farklı sıcaklık değerlerinde yapılmıştır. Bu sıcaklık değerleri 10°C, 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C'dir. Gaz depolama kabı 5 bar basınçta adsorbat malzemeyi depolamaktadır. Fakat 10°C sıcaklıkta kullanılan adsorbat malzeme yoğuşmaktadır. Bu nedenle diğer sıcaklıklardan farklı olarak 10°C sıcaklıktaki deneyin yapılması biraz farklılık göstermektedir.

a) 20°C -30°C -40°C -50°C için;

Yapılacak olan deneyin set sıcaklığına her iki adsorpsiyon kabının da ayarlanması ve set edilen sıcaklıklara ulaşıncaya kadar beklenilmesi gerçekleştirilir.

b) 10°C için;

Malzemenin bulunduğu adsorpsiyon kabının 10°C'ye düşürülmesi (deney boyunca 10°C'de kalmasının sağlanması) ve gazın depolandığı adsorpsiyon kabının 20°C'de bırakılması sağlanır. Böylece gazın depolandığı kaptaki 5 bar basınçta adsorbat malzemenin yoğuşmaması sağlanır.

15) Sistem set edilen sıcaklıklara ulaşıncaya gazın depolandığı adsorpsiyon kabı ile malzemenin bulunduğu adsorpsiyon kabı arasındaki vanaların açılması ve adsorpsiyon işleminin başlatılması

Ayarlanan sıcaklıklara ulaşılınca her iki kap arasındaki vanalar açılmakta ve deney başlatılmaktadır. Bu vanalar çok kısık bir şekilde açılır ve adsorbat gazın adsorbent malzemenin bulunduğu kaba ulaşması yavaşça sağlanmaktadır. Bu aktarım gazın depolandığı kaptaki basıncın dūřmesi 0.01 bar olacak şekilde ayarlanır.

16) Her iki kaptaki adsorbat gazın basıncının dengelenmesi

Adsorbat malzeme aktarımı her iki kaptaki basınç dengeleninceye kadar devam etmektedir. Aktarım esnasında kaplardaki sıcaklık değişimlerinin deney sıcaklığında kalması sağlanmaktadır. Eđer deney sıcaklığından daha dūřük ve yūksük sıcaklıklara ulaşılırsa vanalar kapatılmakta ve kapların sıcaklığının tekrar deney sıcaklığına ulaşması için beklenmektedir. Bu durum deney sıcaklıkları için farklılık göstermektedir.

a) 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C deney sıcaklıklarında her iki kaptaki basınç sabit oluncaya kadar sıcaklıkların da sabit olarak kalması sağlanır ve basınç dengeye ulaşıncaya kadar beklenir.

b) 10°C deney sıcaklığı için gaz aktarımı sırasında gazın depolandığı kabın sıcaklığının 4 bara kadar 20°C'ye, 4 bar ile 3 bar arasında 15°C'ye ve 3 bardan sonra 10°C'ye ayarlanmakta ve basınçların dengelenmesi için beklenilmektedir. Būylelikte gaz aktarımı esnasında adsorbat gazın yoğuşması engellenir.

17) Her iki kaptaki basınç sabitlendikten sonra deney sıcaklığında sistemin 8 saat bekletilmesi

Adsorbat malzeme aktarımı tamamlandıktan ve basınçlar dengeye geldikten sonra deney ünitesi sıcaklıkları sabitlenir ve 8 saat boyunca adsorpsiyon işlemi için sistem çalışır durumda bırakılmaktadır.

18) 8 saatin tamamlanmasının ardından iki kap arasındaki vanaların kapatılması

Deney süresi sonunda her iki kabın birbirinden ayrılması için tüm vanalar kapatılmaktadır.

19)Malzemenin bulunduğu kabın gazının boşaltılması ve ardından vakumlanması

Vanalar kapatıldıktan sonra ana boşaltma vanası açılır ve sistemdeki adsorbat malzeme atmosfer basıncına gelinceye kadar boşaltılmaktadır. Ardından vakum pompası kullanılarak sistemdeki tüm adsorbat gaz dışarı atılır ve sistem vakum altına alınmaktadır.

Deneyin tamamlanmasının ardından yapılacak olan deneyler yine aynı adsorpsiyon çifti ve farklı sıcaklıklarda devam edecekse sistem vakumlanır ve helyumla temizlenir. Ardından aynı prosedürler 5. maddeden başlanarak uygulanır ve deneye devam edilir.

Eğer farklı bir adsorpsiyon çifti ile devam edilecekse vakumdan sonra deney tesisatının içerisine atmosfer havası alınır ve adsorpsiyon kabı sökülür. İçerisindeki adsorpsiyon yatakları alınarak prosedürler aynen tekrarlanır.

3.2.4.Adsorbent malzemelerin karakterizasyonu

3.2.4.1. Elementel Analiz

Deneysel çalışmalarda kullanılan örneklerin içeriklerini belirlemek amacıyla elementel analiz kullanılmıştır. (Leco Elementel Analizör, CHNS-932,ABD). M-poli(EG-VPO) adsorbentler cihaza yerleştirildikten sonra yakma işlemi sonucunda adsorbent numunelerin içeriğindeki karbon, hidrojen ve azot miktarları belirlenmiştir.

3.2.4.2. Boyut dağılımı, spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi analizi

Adsorbent malzemelerin ortalama boyları N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm tekniği ile incelenmiştir. Örneklerin spesifik yüzey alanı, adsorbentler kuru halde iken çok nokta Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi ile belirlenmiştir. (Quantachrome, Autosorb-6, ABD). Bir gram adsorbent malzemedeki gözeneklerin toplam hacmi (toplam gözenek hacmi) ortalama gözenek çapı BJH (Barret-Joyner-Halenda) modeli ile tespit edilmiştir.

3.2.4.3. Yüzey morfolojisi analizi

Adsorbentlerin yüzey yapısı, yüksek büyütme sağlaması nedeniyle taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Carl Zeiss Evo 40, Cambridge, İngiltere) ile incelenmiştir. İlk adımda örnekler, iletken bir yapıştırıcı yardımıyla SEM plakası üzerine tutturulmuş,

sonra, örneklerin yüzeyi vakum altında 200 Å kalınlığında metalik altın ile kaplanarak iletken hale gelmesi sağlanmış ve örnek SEM örnek yuvasına yerleştirilerek fotoğrafları çekilmiştir.

4.BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Deneysel Sonuçlar

Bölüm 2 de verilen literatür ve bilgiler kullanılarak Bölüm 3 te tanıtılan imalatı yapılan deney düzeneği kullanılarak sistem üzerinde önceki bölümde verilen deney prosedürü uygulanarak gerçekleştirilen ölçümler ve bulunan sonuçlar bu bölümde verilerek tartışılmıştır.

Bölüm 3 de tanıtılan deney prosedürü uygulandığında her bir numune için yapılan hazırlık aşaması yaklaşık bir gün sürmektedir. Her bir deney ise tamamen denge konumuna ulaşıldığından emin olmak için 8 saat boyunca devam ettirilmiştir.

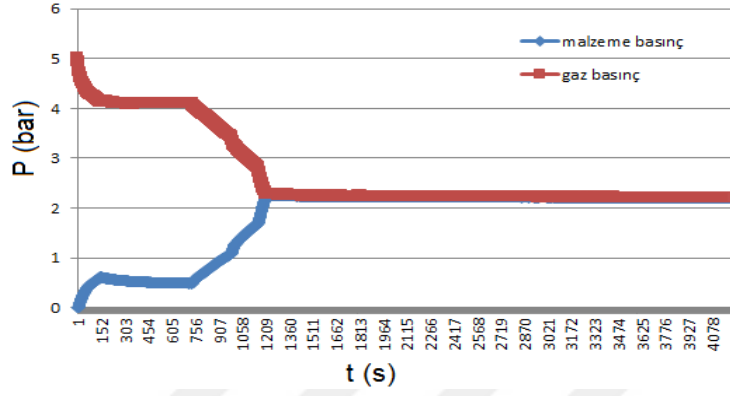
4.2. R134a soğutucu akışkanın adsorplama proseslerinde basıncının değişimi

Yapılan deneysel çalışmalarda öncelikle R134a soğutucu akışkan adsorbat olarak kullanılarak yaklaşık 250-300 kPa basınçta öncelikle 20 ve 30°C sıcaklıklarda ölçümler gerçekleştirilmiştir. Test edilen malzemelerin gazı adsorplama kapasitesi bu sıcaklıklarda belirlendikten sonra adsorplama performansı yeterli görülmesi durumunda testler 10, 40 ve 50°C sıcaklıklar için gerçekleştirilmiştir. Adsorplama kapasitesi yüksek olan numuneler için 70 ve 80°C sıcaklıklar içinde deneyler gerçekleştirilmiştir.

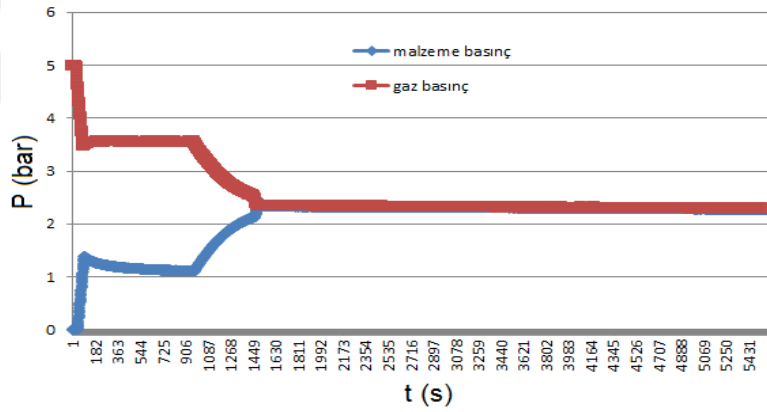
Deneysel adsorplama hızının yüksek olduğu başlangıç sürecinde basınç ve sıcaklık değerleri 1 saniye aralıklarla kaydedilmiş, sonraki süreçte kayıt süresi 2 ila 10 saniye arasına çekilerek ölçümler en az 8 saat süresince kaydedilmiştir.

Şekil 4.1. – 4.10. arasında R134a ve farklı adsorbent maddelerinin farklı sabit sıcaklıklarda adsorpsiyon prosesi esnasında oluşan basınç değişimleri görülmektedir. Şekiller birlikte değerlendirildiğinde genel olarak adsorplamaya bağlı basınç düşümünün büyük oranda ilk bir iki saat içinde gerçekleştiği görülmektedir. Artan sıcaklıkla birlikte basınç düşümü bağıl olarak azalmaktadır. Dolayısıyla düşük sıcaklıklarda daha yüksek basınç düşümü ve dolayısıyla adsorplama olduğu

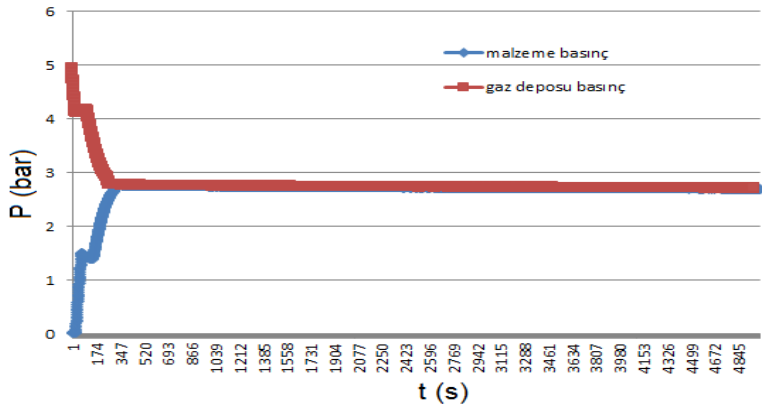
söylenbilir. Diğer taraftan yükselen sıcaklıklarda basınç düşümünün bağıl olarak daha kısa sürdüğü gözlenmiştir. Şekil 4.1. – 4.10. arasında verilen grafikler adsorplama sürecinin kinetiği hakkında da bilgi vermektedir.



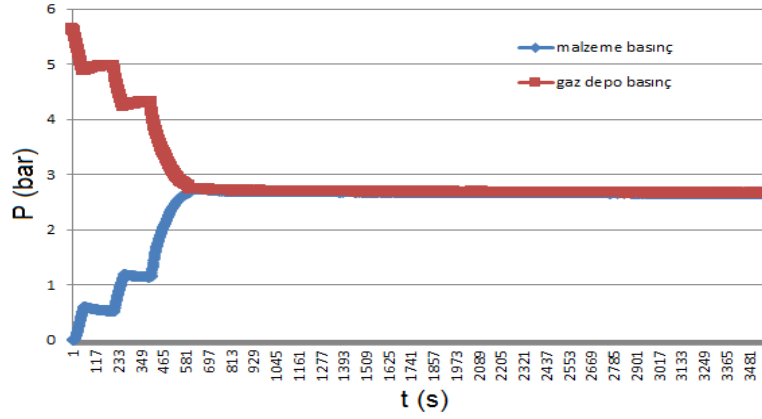
(a) 10°C



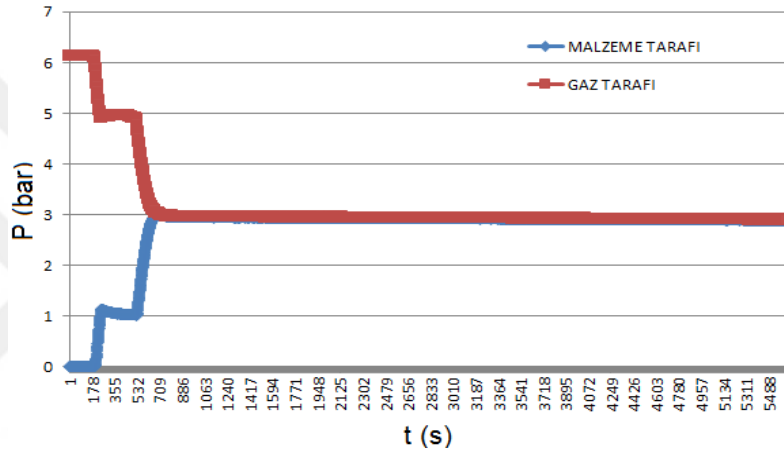
(b) 20°C



(c) 40°C



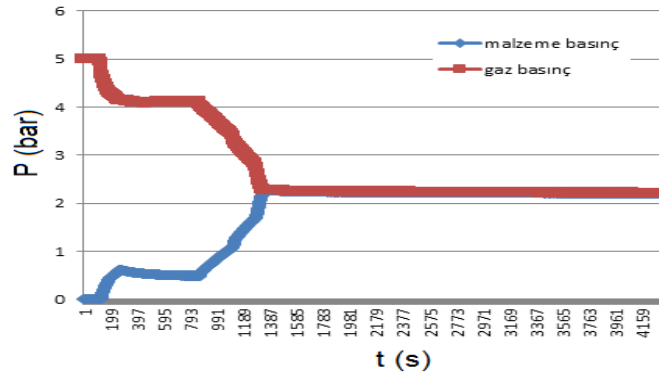
(d) 50°C



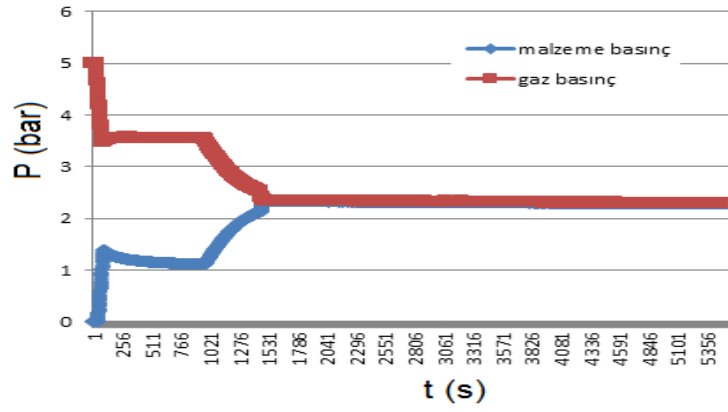
(e) 70°C

Şekil 4. 1. Sabit sıcaklıkta AK1 (Numune No.1)-R134a çiftinin adsorplama prosesinde malzeme ve gaz tanklarında basınç değişimi: (a) 10°C , (b) 20°C, (c) 40°C, (d) 50°C ve (e) 70°C.

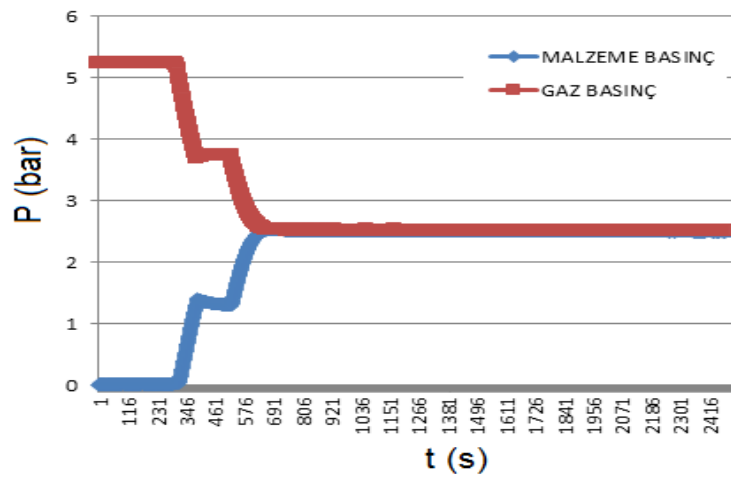
Şekil 4.1.' de görüldüğü gibi sabit sıcaklıkta AK1 numunesinin R134a gazını adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Sıcaklık artışıyla adsorplanan gaz miktarında önemli bir düşüş görülmektedir. Sıcaklığın 10°C den 70°C ye çıkarılmasıyla AK1 numunesinin R134a gazını adsorplama kapasitesi %86 oranında azalmaktadır.



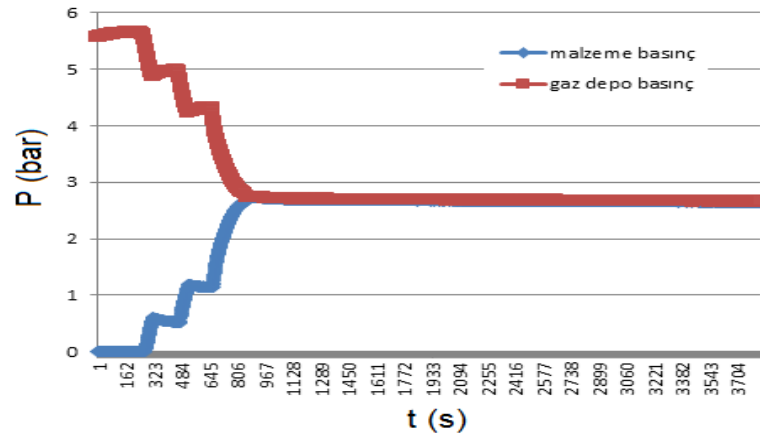
(a) 10°C



(b) 20°C

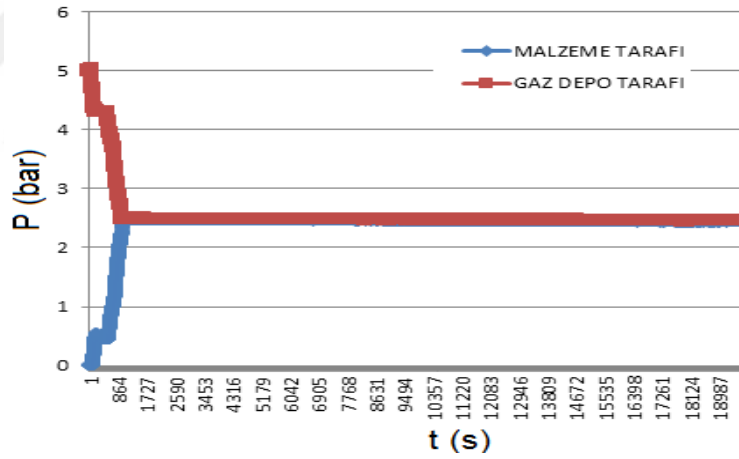


(c) 30°C

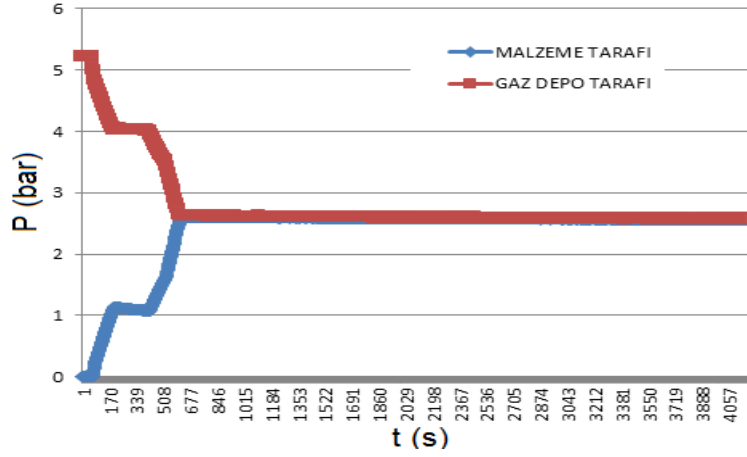


(d) 50°C

Şekil 4. 2. Sabit sıcaklıkta AK2 (Numune No.2)-R134a çiftinin adsorplama prosesinde malzeme ve gaz tanklarında basınç değişimi: (a) 10°C , (b) 20°C, (c) 30°C ve (d) 50°C.



(a) 20°C



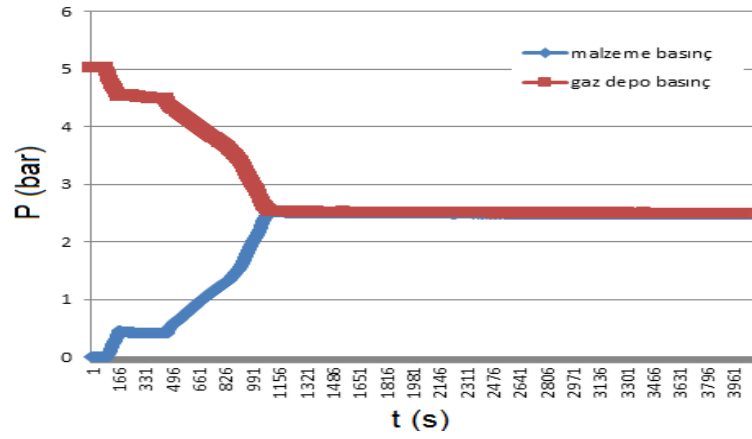
(b) 30°C

Şekil 4. 3. Sabit sıcaklıkta AK3 (Numune No.3)-R134a çiftinin adsorplama prosesinde malzeme ve gaz tanklarında basınç değişimi: (a) 20°C , (b) 30°C

Yapılan deneysel çalışmalar incelendiğinde sıcaklık artışıyla birlikte basınç düşümünün azaldığı buna bağlı olarak da düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesinde artış olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Sabit sıcaklıkta AK1 numunesinin AK2 ve AK3 numunesine oranla R134a gazını adsorplama kapasitesi daha yüksektir.

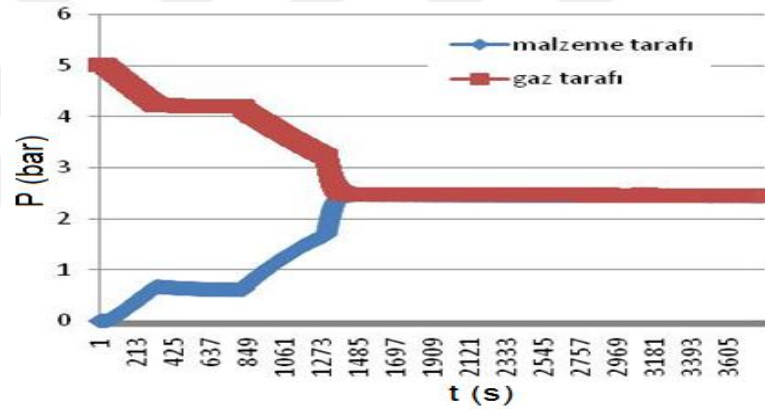
Adsorpsiyon prosesinde yüzey alanı ve tanecik boyutu da etkin birer parametre olduğu için aktif karbon numuneleri arasında en yüksek yüzey alanı ve en düşük tanecik boyutuna sahip olan AK1 numunesinde basınç düşümü daha yüksek ve adsorpsiyonun dengeye gelme süresi daha kısadır.

Adsorpsiyona zaman etkisi incelendiğinde ise ilk 60 dakikada adsorpsiyonda hızlı bir artış olduğu fakat zaman geçtikçe adsorpsiyonun dengeye ulaştığı ve yavaşlayarak sabitlendiği gözlenmektedir.

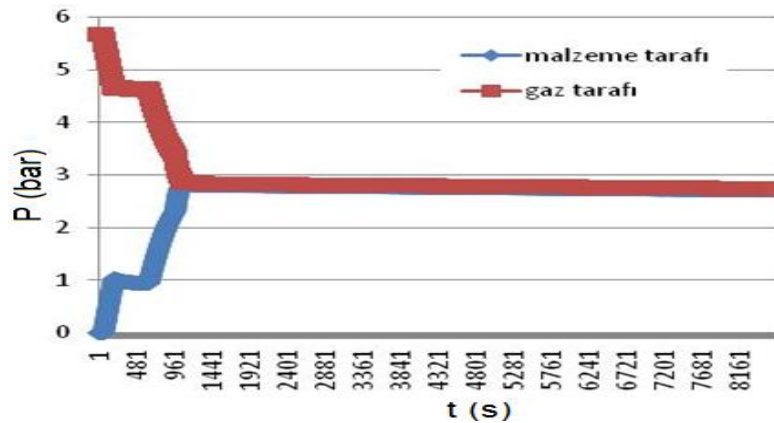


(a) 20°C

Şekil 4. 4. Sabit sıcaklıkta (AK1+P1) (Numune No.4)-R134a çiftinin adsorplama prosesinde malzeme ve gaz tanklarında basınç değişimi:(a)20°C.



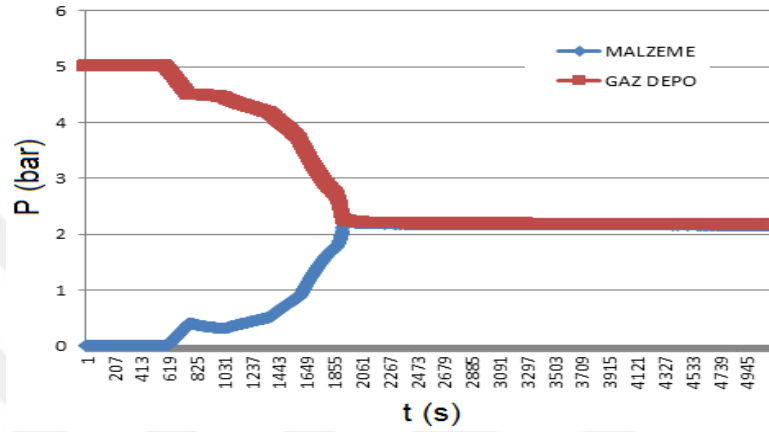
(a) 20°C



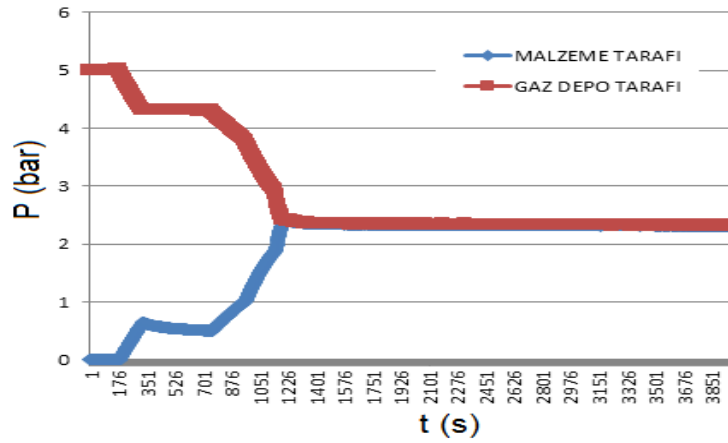
(b) 50°C

Şekil 4. 5. Sabit sıcaklıkta (AK1+P2) (Numune No.5)-R134a çiftinin adsorplama prosesinde malzeme ve gaz tanklarında basınç değişimi: (a) 20°C , (b) 50°C

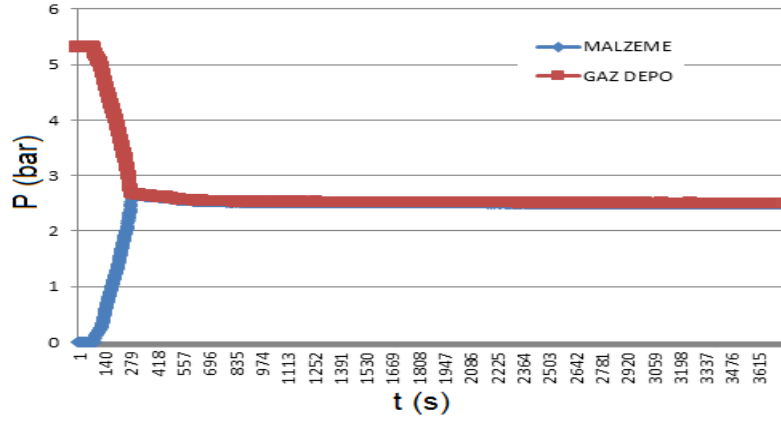
Şekil 4. 4.ve Şekil 4. 5. te laboratuvar ortamında sentezlediğimiz mikro gözenekli polimer ve aktif karbon karışımı numunelerin sabit sıcaklıkta R134a gazını adsorplama kapasitesi incelenmiştir. Çalışmada kullanılan iki farklı polimerin adsorpsiyon prosesinde beklenen sonucu vermediği ve adsorplama kapasitesinin çok düşük olduğu görülmüştür.



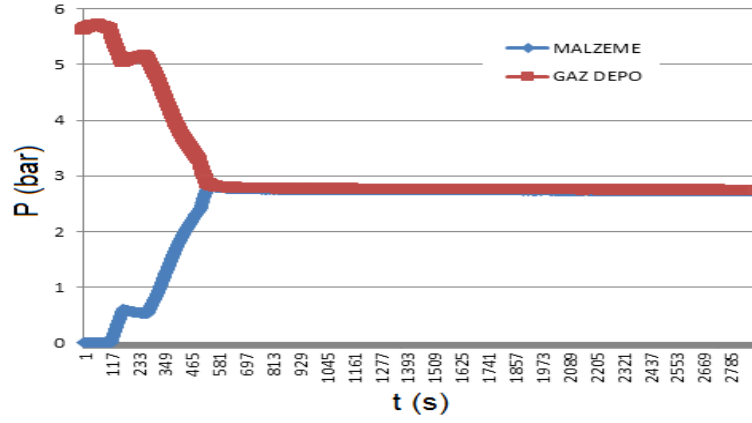
(a) 10°C



(b) 20°C

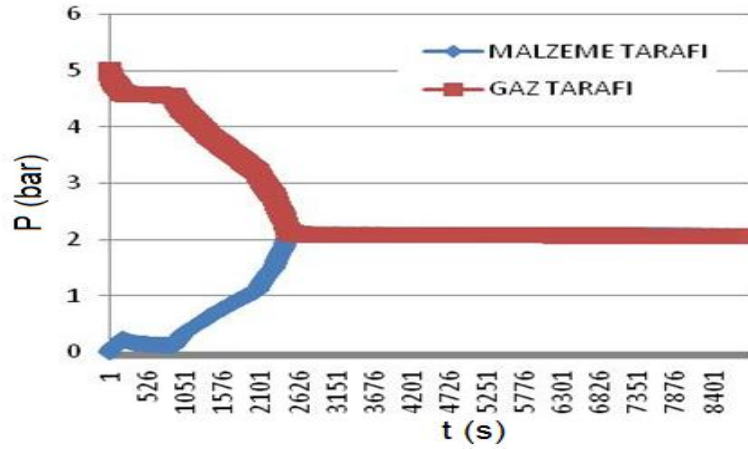


(c) 30°C

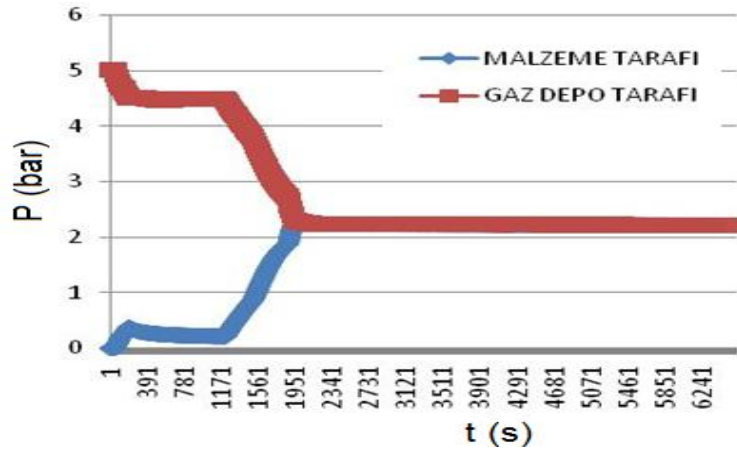


(d) 50°C

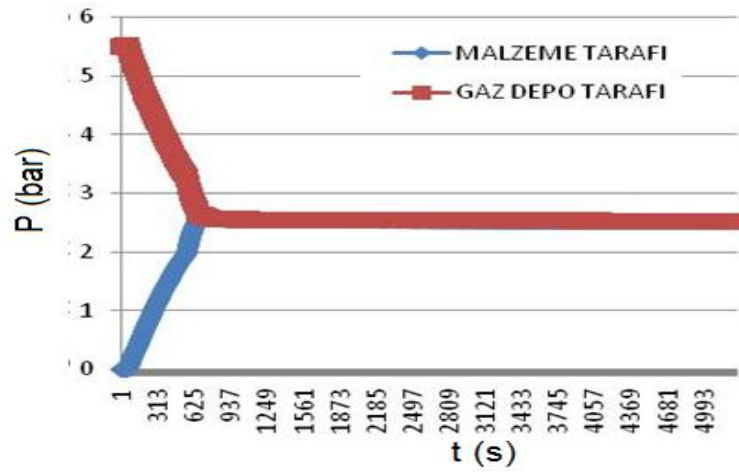
Şekil 4.6.Sabit sıcaklıkta SJM(Numune No.6) -R134a çiftinin adsorplama prosesinde malzeme ve gaz tanklarında basınç değişimi:(a) 10°C, (b) 20°C, (c) 30°C ve (d) 50°C.



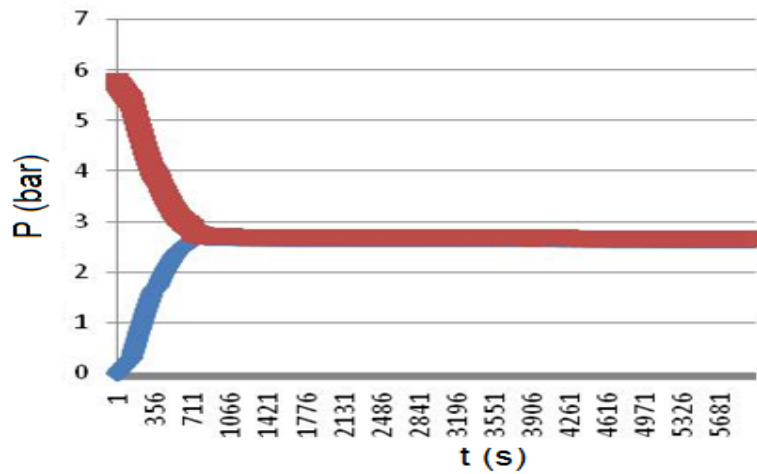
(a) 10°C



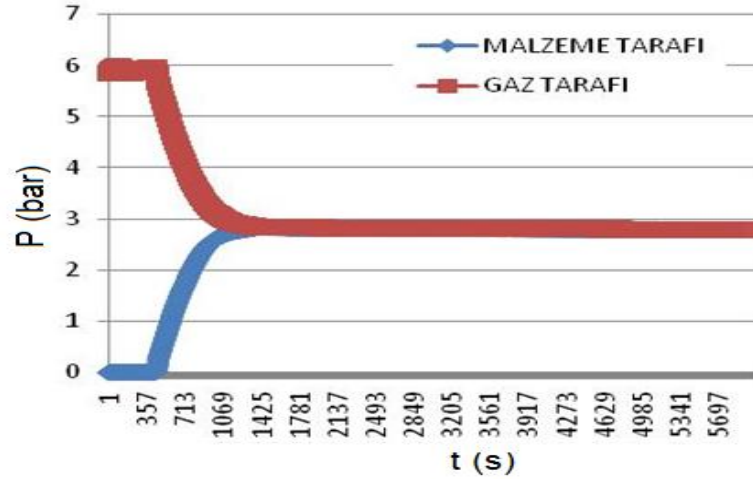
(b) 20°C



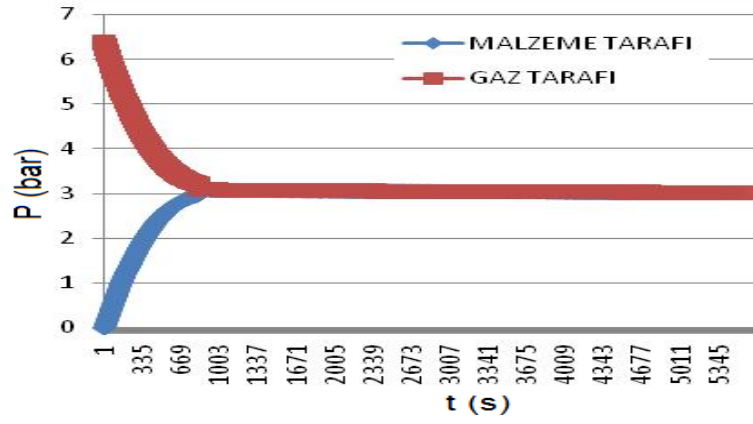
(c) 40°C



(d) 50°C

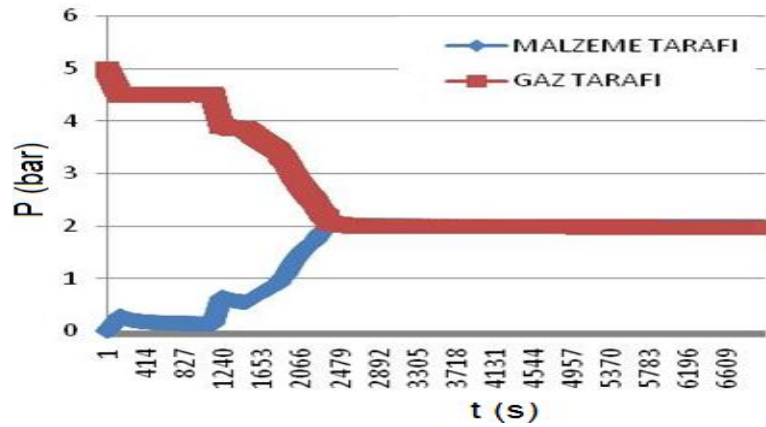


(e) 60°C

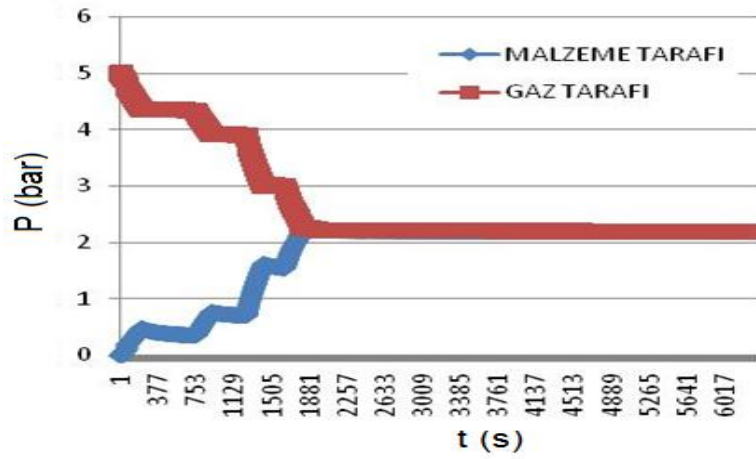


(f) 80°C

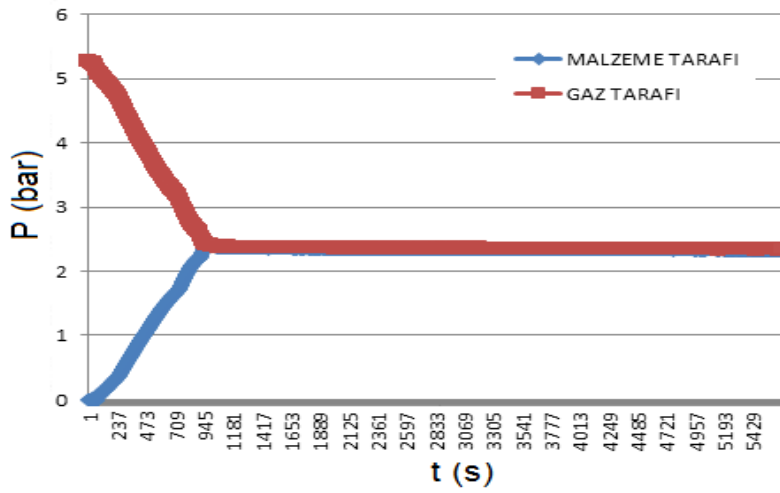
Şekil 4. 7. Sabit sıcaklıkta SJB(Numune No.7) -R134a çiftinin adsorplama prosesinde malzeme ve gaz tanklarında basınç değişimi: (a) 10°C, (b) 20°C, (c) 40°C, (d) 50°C, (e) 60°C ve (f) 80°C.



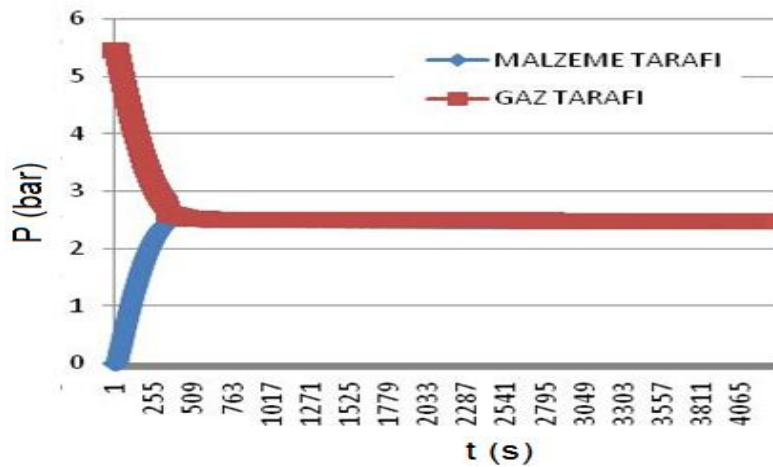
(a) 10°C



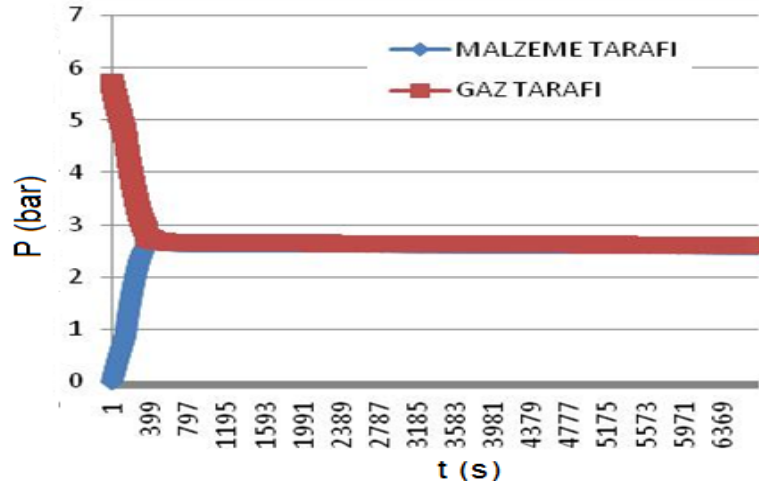
(b) 20°C



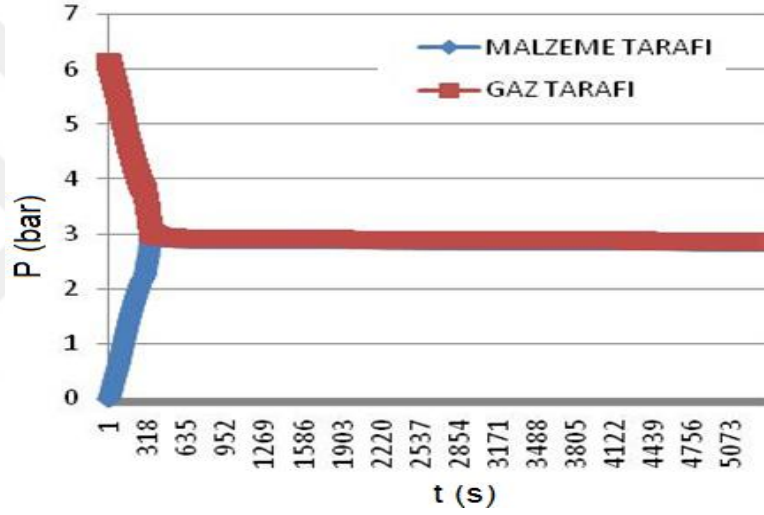
(c) 30°C



(d) 40°C



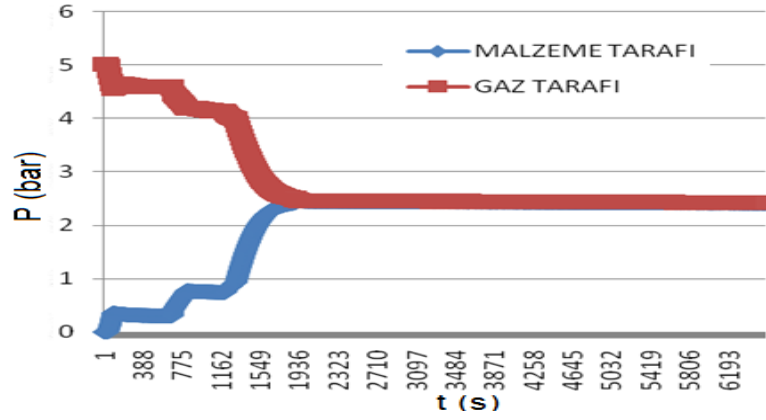
(d) 50°C



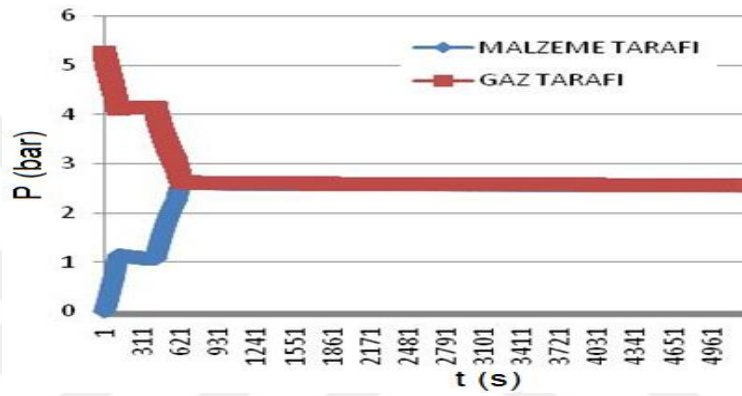
(e) 70°C

Şekil 4.8. Sabit sıcaklıkta SJK(Numune No.8) -R134a çiftinin adsorplama prosesinde malzeme ve gaz tanklarında basınç değişimi: (a) 10°C, (b) 20°C, (c) 30°C, (d) 40°C, (e) 50°C ve (f) 70°C.

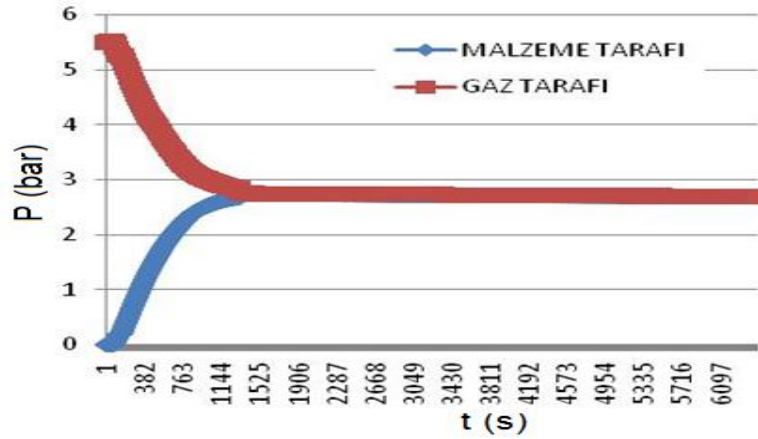
Şekil 4.6. ,4.7. ve 4.8. den elde edilen deney verileri incelendiğinde en çok basınç düşümü SJK numunesinde görülmektedir. Silikajel numunelerinin yüzey alanları göz önünde bulundurulacak olursa yüzey alanı en yüksek numune SJK ve en düşük numune SJM numunesi olup, deney sonuçları yüzey alanlarıyla orantılı çıkmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi SJK numunesinde gözlenirken, sırayı SJB numunesi izlemekte ve en düşük adsorpsiyon kapasitesi SJM numunesinde görülmektedir. Aynı zamanda SJK numunesinin adsorplama performansı en iyi sonuç alınan aktif karbon numunesine (AK1) oldukça yakındır.



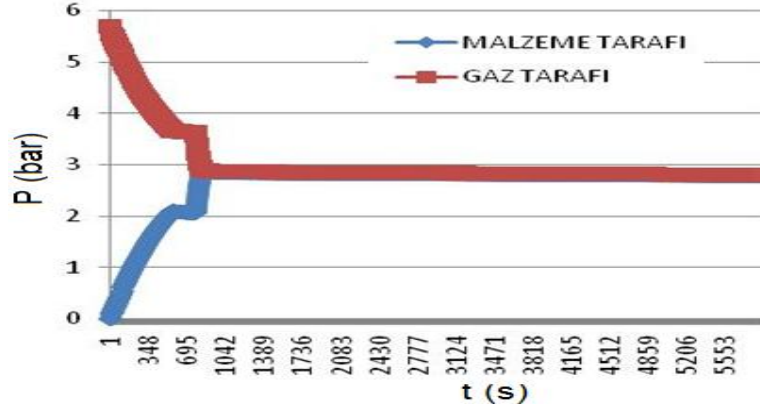
(a) 20°C



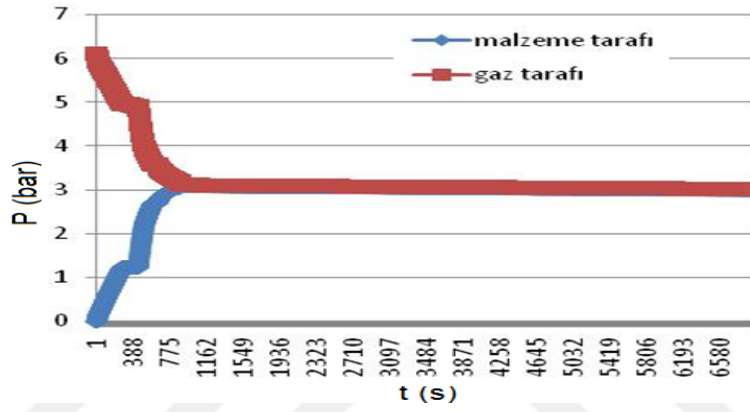
(b) 30°C



(c) 40°C

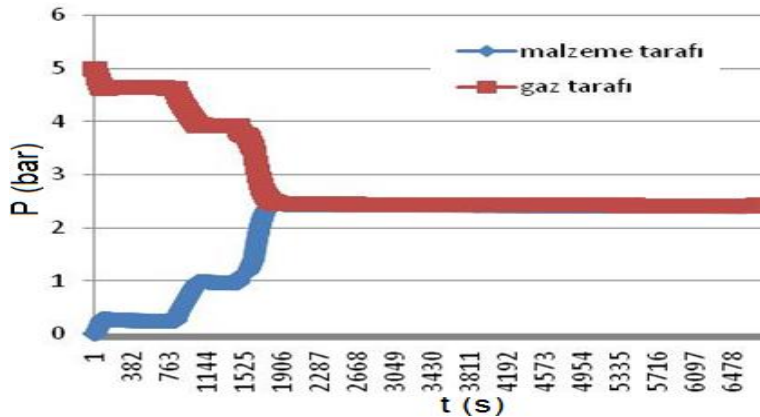


(d) 50°C

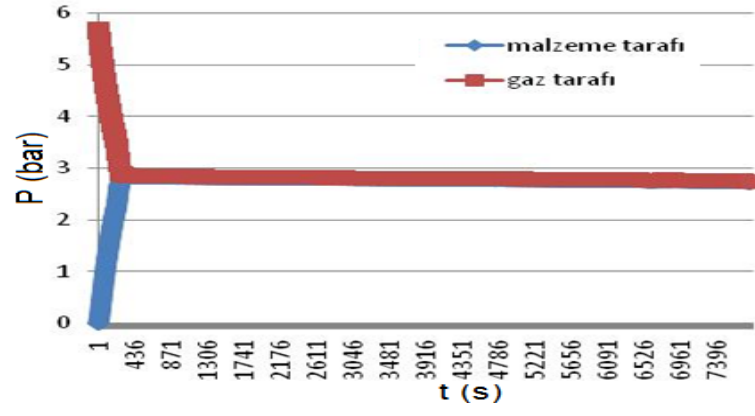


(e) 70°C

Şekil 4.9. Sabit sıcaklıkta AL1(Numune No.9)-R134a çiftinin adsorplama prosesinde malzeme ve gaz tanklarında basınç değişimi:(a) 20°C, (b) 30°C, (c) 40°C, (d) 50°C ve (e) 70°C.

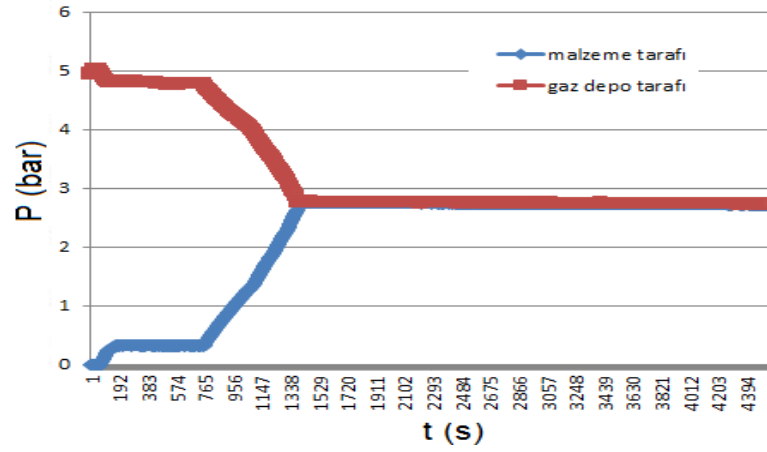


(a) 20°C

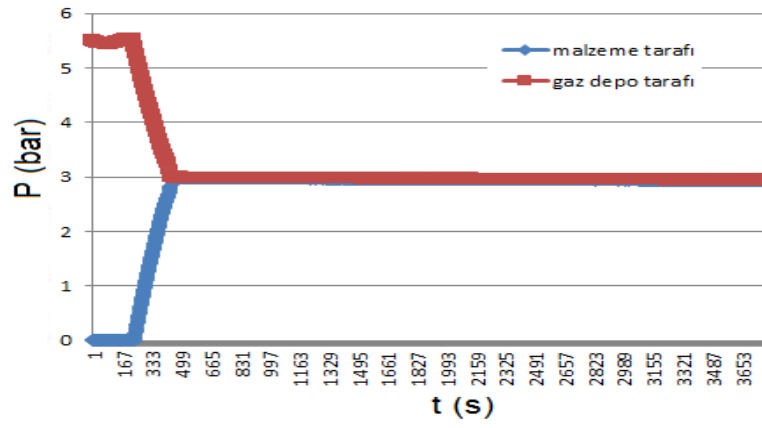


(b) 50°C

Şekil 4. 10. Sabit sıcaklıkta AL2(Numune No.10)-R134a çiftinin adsorplama prosesinde malzeme ve gaz tanklarında basınç değişimi:(a) 20°C ve (b) 50°C.



(a) 20°C



(b) 40°C

Şekil 4. 11. Sabit sıcaklıkta Zeolit (Numune No.11)-R134a çiftinin adsorplama prosesinde malzeme ve gaz tanklarında basınç değişimi:(a) 20°C ve (b) 40°C.

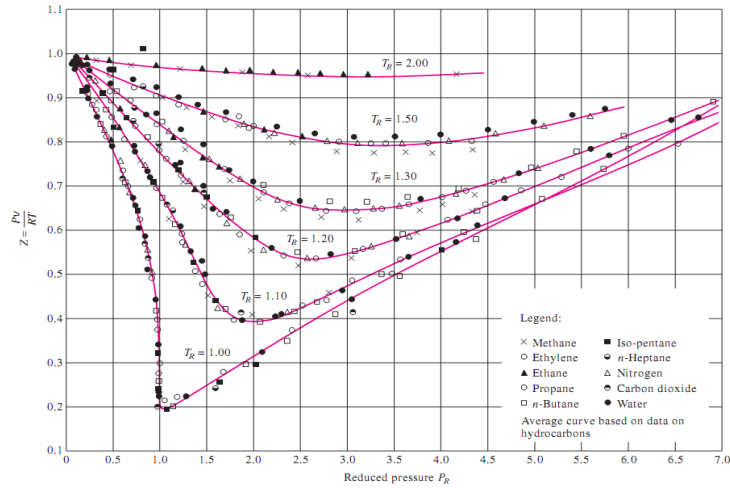
4.3.İdeal gaz denklemleri kullanılarak yapılan hesaplamalar

Çalışma esnasında cihazdan aldığımız veriler aşağıdaki gibidir:

- 1) 1. kabın basıncı (bar)
- 2) 1. kabın sıcaklığı (°C)
- 3) 1. kabın sirkülasyon suyu dağıtım deposu giriş sıcaklığı (°C)
- 4) 1. kabın sirkülasyon suyu dağıtım deposu çıkış sıcaklığı (°C)
- 5) 2. kabın basıncı (bar)
- 6) 2. kabın sıcaklığı (°C)
- 7) 2. kabın sirkülasyon suyu dağıtım deposu giriş sıcaklığı (°C)
- 8) 2. kabın sirkülasyon suyu dağıtım deposu çıkış sıcaklığı (°C)

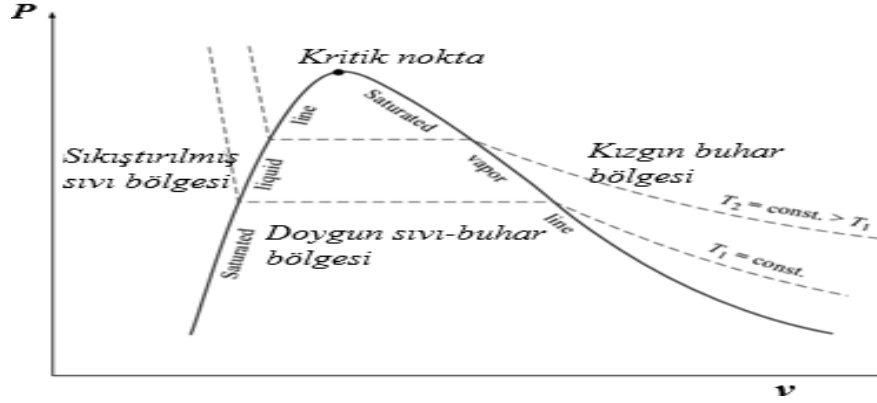
Dolayısıyla ile bu veriler kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Çalışma esnasında R134-A'nın kızgın buhar bölgesinde olmasına dikkat edilmiş ve sürekli olarak kızgın buhar bölgesinde olması sağlanmıştır.

Bununla birlikte R134-A hiçbir zaman tam olarak ideal gaz gibi davranmamaktadır ve ideal durumdan sapmaktadır. Bu sapma miktarını bulmak için 'Genelleştirilmiş Sıkıştırılabilirlik Tablosu' kullanılmıştır.



Şekil 4.12. Farklı gazlar için sıkıştırılabilirlik faktörü

(www.inonu.edu.tr/uploads/contentfile/318/files/II_Termodinamik-SafMadde.pdf)



Şekil 4. 13. Saf madde için kritik nokta

(www.inonu.edu.tr/uploads/contentfile/318/files/II_Termodinamik-SafMadde.pdf)

Genelleştirilmiş sıkıştırılabilirlik tablosunu kullanabilmek için ilk önce R134-A'nın kritik noktadaki basıncının ve sıcaklığının bilinmesi gerekmektedir.

Kritik nokta yukarıdaki grafikten de görülebileceği gibi hal değişimi esnasında maddenin sıkıştırılmış sıvı bölgesinden kızgın buhar bölgesine direk olarak geçiş yaptığı noktadır. R134-A'nın kritik bölgedeki basınç ve sıcaklık değerleri aşağıdaki gibidir;

$$P_{cr}=4,059 \text{ MPa}= 40,59 \text{ bar}=4059 \text{ kPa}$$

$$T_{cr}=372,4 \text{ K}$$

$$R=0,0815 \text{ kPa.m}^3/\text{kg. K}$$

Tabloyu kullanabilmemiz için düşürülmüş basınç oranının ve düşürülmüş sıcaklık oranının kullanılması gerekmektedir. Bu durum içinse aşağıdaki formül kullanılmalıdır;

$$P_r = \frac{P}{P_{cr}} \quad \text{ve} \quad T_r = \frac{T}{T_{cr}}$$

Böylelikle P_r ve T_r bulunarak z değeri elde edilir ve z değeri düzeltme faktörü olarak kullanılır. Düzeltme faktörü aşağıdaki şekilde kullanılır;

$$\vartheta_{IDEAL} = \frac{R.T}{P}$$

Ve

$$v_{gercek} = z \times v_{IDEAL} \left(\frac{m^3}{kg} \right)$$

olarak özgül hacim bulunabilir.

Genelleştirilmiş sıkıştırılabilirlik tablosundan aşağıdaki sonuçlar elde edilmektedir.

- Düşük basınçlarda ($P_r \ll 1$) sıcaklık ne olursa olsun gazlar ideal gaz gibi davranır.
- Yüksek sıcaklıklarda ($T_r > 2$) basınçtan bağımsız olarak yüksek doğrulukta ideal gaz davranışı gösterirler.
- Bir gazın ideal gaz davranışından sapması gazın kritik noktasında en fazla olmaktadır.

Yapılan deneylerde çalışma 5 bar ile 0 bar arasında çalışma yapılmıştır. Dolayısı ile P_r ;

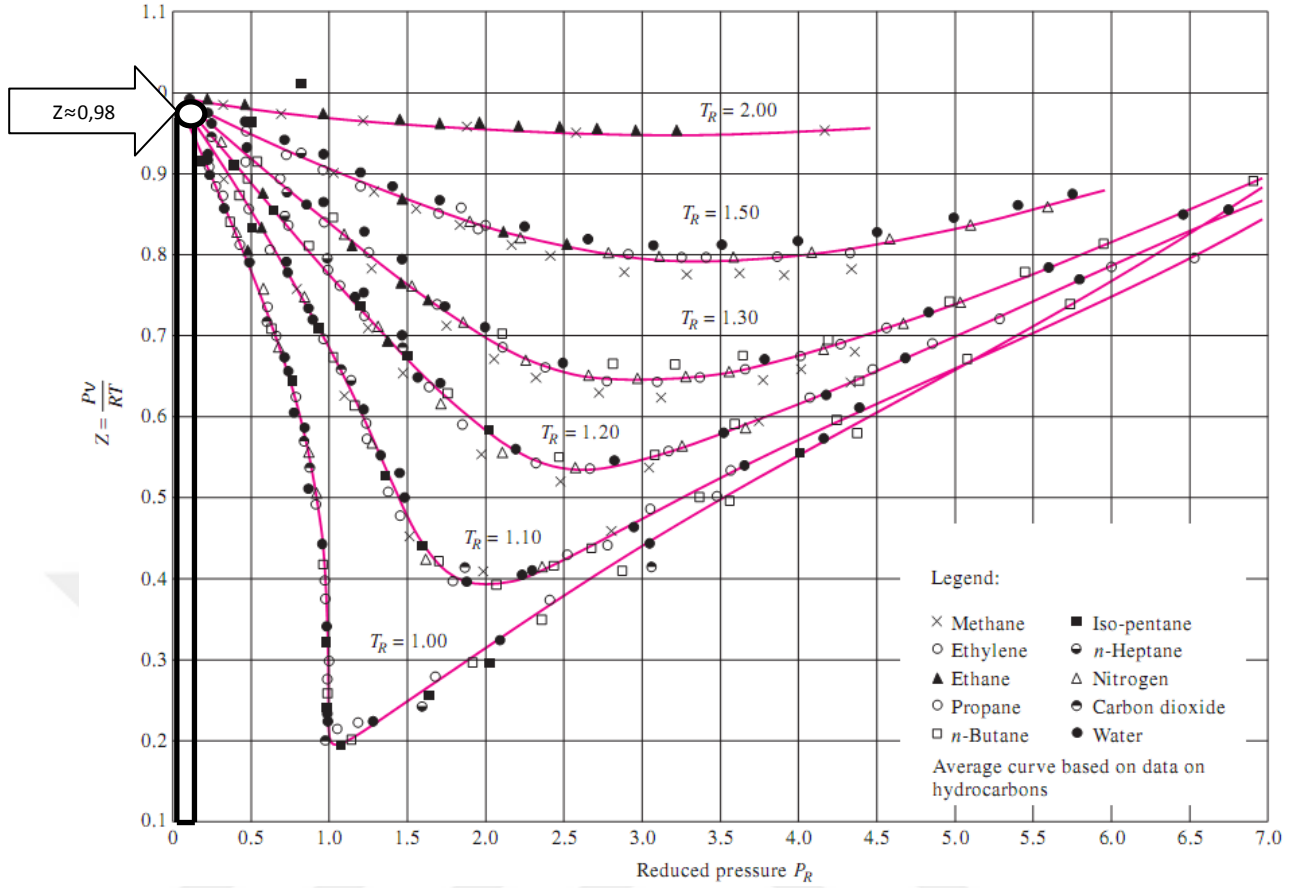
$$0 < P_r < 0.12$$

olarak bulunur.

Ayrıca yine deneyler 10^0C ile 80^0C arasında çalışma yapılmıştır. Bu durumda T_r ;

$$0,72 < T_r < 0.948$$

olarak bulunur.



Şekil 4. 14. Farklı gazlar için sıkıştırabilirlik faktörünün bulunuşu

(www.inonu.edu.tr/uploads/contentfile/318/files/II_Termodinamik-SafMadde.pdf)

Sonuçlara göre en büyük basınç değeri $P_r=0.12$ olduğu için ve P_{cr} 'ten çok küçük olduğu için sıcaklığa bağlı olmadan deney koşullarında R134-A ideal gaz davranışı gösterir. Buna rağmen belirlenen aralıklar arasında z yaklaşık olarak;

$$z \approx 0,98$$

olarak bulunur. Bu deneylerde yaklaşık olarak düzeltme faktörü 0,98 alınarak işlemler yapılmıştır.

ÖRNEK ÇALIŞMA:

1. Durum için(Gaz aktarımı başlamadan önceki son durum):

Bu aşama ilk aşama olup 1.kap (gaz depo kabı) 5 bara kadar 20°C 'de adsorpsiyon öncesine hazırlanmaktadır. Bu durumda;

Birinci Kapta bulunan gazın durumu(A kabı, gaz depo kabı):

$$P_{A1} = 4,98 \text{ bar} = 498 \text{ kPa}$$

$$V_{A1} = 3,146 \text{ lt} = 0,003146 \text{ m}^3$$

$$T_{A1} = 293,15 \text{ K}$$

İkinci Kapta bulunan gazın durumu(B kabı, malzemenin bulunduğu kap):

$$P_{B1} = 0 \text{ bar} = 0 \text{ kPa}$$

$$V_{B1} = 2,946 \text{ lt} = 0,002946 \text{ m}^3$$

$$T_{B1} = 293,15 \text{ K}$$

Bu aşama ilk aşama olup 1.kap (gaz depo kabı) 5 bara kadar 20°C'de adsorpsiyon öncesine hazırlanmaktadır. 2. Kapta gaz bulunmadığı için hesaplama yapılmayacaktır ve toplam gaz kütlesi '0 gr' olarak alınacaktır. Bu durumda;

$$\vartheta_{A1-iDEAL} = \frac{R \cdot T}{P} = \frac{0,0815 \text{ kPa} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot 293,15 \text{ K}}{498 \text{ kPa}}$$

$$\vartheta_{A1-iDEAL} = 0,047975 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

$$\vartheta_{A1-gerçek} = z \cdot \vartheta_{A1-iDEAL} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}\right)$$

$$\vartheta_{A1-gerçek} = 0,98 \times 0,047975 = 0,0470155 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

Ve birinci durumda gazın depolandığı kapta R134A kütlesi;

$$m_{A1-R134A} = \frac{V_{A1}(\text{m}^3)}{\vartheta_{A1-gerçek}(\frac{\text{m}^3}{\text{kg}})} = \frac{0,003146(\text{m}^3)}{0,0470155(\frac{\text{m}^3}{\text{kg}})} = 0,0669141 \text{ kg} = 66,9141 \text{ gr}$$

Birinci durumda başlangıçta R134A toplam kütlesi;

$$m_1 = m_{A1-R134A} + m_{B1-R134A} = 66,9141 + 0 \text{ gr} = 66,9141 \text{ gr}$$

2. Durum için (Gaz aktarımı tamamlandıktan sonraki durum):

Bu durumda gaz aktarım işlemi tamamlanmış olup yaklaşık 1 saat süre sonundaki durumdur. Gaz aktarımı yapılırken en son durumdaki adsorpsiyon miktarı hesaplanacaktır.

Birinci Kabın durumu(A kabı, gaz depo kabı):

$$P_{A2} = 2,3276 \text{ bar} = 232,76 \text{ kPa}$$

$$V_{A2} = 3,146 \text{ lt} = 0,003146 \text{ m}^3$$

$$T_{A2} = 293,15 \text{ K}$$

$$\vartheta_{A2-iDEAL} = \frac{R \cdot T}{P} = \frac{0,0815 \text{ kPa} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot 293,15 \text{ K}}{232,76 \text{ kPa}}$$

$$\vartheta_{A2-iDEAL} = 0,10264 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

$$\vartheta_{A2-gerçek} = z \cdot \vartheta_{A2-iDEAL} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}\right)$$

$$\vartheta_{A2-gerçek} = 0,98 \times 0,10264 = 0,100592 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

Ve ikinci durumda gazın depolandığı kaptaki R134A kütlesi

$$m_{A2-R134A} = \frac{V_{A2}(\text{m}^3)}{\vartheta_{A2-gerçek}(\frac{\text{m}^3}{\text{kg}})} = \frac{0,003146(\text{m}^3)}{0,100592(\frac{\text{m}^3}{\text{kg}})} = 0,031274 \text{ kg} = 31,2748 \text{ gr}$$

İkinci Kabın durumu(B kabı, malzemenin bulunduğu kap):

$$P_{B2} = 2,3276 \text{ bar} = 232,76 \text{ kPa}$$

$$V_{B2} = 2,946 \text{ lt} = 0,002946 \text{ m}^3$$

$$T_{B2} = 293,15 \text{ K}$$

$$\vartheta_{B2-iDEAL} = \frac{R.T}{P} = \frac{0.0815kPa \cdot \frac{m^3}{kg \cdot K} \cdot 293,15K}{232,76kPa}$$

$$\vartheta_{B2-iDEAL} = 0,10264 \frac{m^3}{kg}$$

$$\vartheta_{B2-gerçek} = z \cdot \vartheta_{B2-iDEAL} \cdot \left(\frac{m^3}{kg}\right)$$

$$\vartheta_{B2-gerçek} = 0.98 \times 0,10264 = 0,100592 \frac{m^3}{kg}$$

Ve ikinci durumda malzemenin bulunduğu kapta toplam R134-A kütlesi;

$$m_{B2-R134A} = \frac{V_{B2}(m^3)}{\vartheta_{B2-gerçek}(\frac{m^3}{kg})} = \frac{0,002946(m^3)}{0,100592(\frac{m^3}{kg})} = 0,0292866 kg = 29,2866gr$$

İkinci durumda aktarım tamamlandıktan sonra R134A toplam kütlesi;

$$m_2 = m_{A2-R134A} + m_{B2-R134A} = 29,2866gr + 31,2784gr = 60,565gr$$

Aktarım tamamlandıktan sonra ise toplam adsorpsiyon miktarı birinci durumda kaplarda bulunan kap kütesinden ikinci durumda kaplarda bulunan kap kütlesi çıkarılarak bulunmuştur. Bu durumda;

$$m_{ad} = m_1 - m_2 = 66,9141gr - 60,565gr$$

$$m_{ad} = 6,3491gr$$

R134A termodinamik tablolar kullanılarak yapılan hesaplamalar

1)Durum için(Gaz aktarımı başlamadan önceki son durum):

Bu aşama ilk aşama olup 1.kap (gaz depo kabı) 5 bara kadar 20⁰C'de adsorpsiyon öncesine hazırlanmaktadır. Bu durumda;

Birinci Kapta bulunan gazın durumu(A kabı, gaz depo kabı);

$$P_{A1} = 4,98 \text{ bar} = 498 \text{ kPa}$$

$$V_{A1} = 3,146 \text{ lt} = 0,003146 \text{ m}^3$$

$$T_{A1}=293,15 \text{ K}$$

$$v_{A1\text{-gerçek}}=0,0424 \text{ m}^3/\text{kg}$$

İkinci Kaptaki bulunan gazın durumu(B kabı, malzemenin bulunduğu kap):

$$P_{B1}= 0 \text{ bar}=0 \text{ kPa}$$

$$V_{B1}=2,946 \text{ lt}=0,002946 \text{ m}^3$$

$$T_{B1}=293,15 \text{ K}$$

Bu aşama ilk aşama olup 1.kap (gaz depo kabı) 5 bara kadar 20°C’de adsorpsiyon öncesine hazırlanmaktadır. 2. Kaptaki gaz bulunmadığı için hesaplama yapılmayacaktır ve toplam gaz kütlesi ‘0 gr’ olarak alınacaktır. Bu durumda;

$$m_{A1-R134A} = \frac{V_{A1}(\text{m}^3)}{v_{A1\text{-gerçek}}(\frac{\text{m}^3}{\text{kg}})} = \frac{0,003146(\text{m}^3)}{0,0424(\frac{\text{m}^3}{\text{kg}})} = 0,074198 \text{ kg} = 74,198 \text{ gr}$$

Birinci durumda başlangıçta R134A toplam kütlesi;

$$m_1=m_{A1-R134A} + m_{B1-R134A} = 74,198 \text{ gr} + 0 \text{ gr} = 74,198 \text{ gr}$$

1)Durum için (Gaz aktarımı tamamlandıktan sonraki durum):

Bu durumda gaz aktarım işlemi tamamlanmış olup yaklaşık 1 saat süre sonundaki durumdur. Gaz aktarımı yapılırken en son durumdaki adsorpsiyon miktarı hesaplanacaktır.

Birinci Kabın durumu(A kabı, gaz depo kabı):

$$P_{A2}= 2,3276 \text{ bar}=232,76 \text{ kPa}$$

$$V_{A2}=3,146 \text{ lt}=0,003146 \text{ m}^3$$

$$T_{A2}=293,15 \text{ K}$$

$$v_{A2\text{-gerçek}}=0,0977 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Ve ikinci durumda gazın depolandığı kaptaki R134A kütlesi

$$m_{A2-R134A} = \frac{V_{A2}(m^3)}{\vartheta_{A2-gerçek}(\frac{m^3}{kg})} = \frac{0,003146(m^3)}{0,0977(\frac{m^3}{kg})} = 0,0322 \text{ kg} = 32,200 \text{ gr}$$

İkinci Kabin durumu(B kabı, malzemenin bulunduğu kap):

$$P_{B2} = 2,3276 \text{ bar} = 232,76 \text{ kPa}$$

$$V_{B2} = 2,946 \text{ lt} = 0,002946 \text{ m}^3$$

$$T_{B2} = 293,15 \text{ K}$$

$$\vartheta_{B2-gerçek} = 0,0977 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Ve ikinci durumda malzemenin bulunduğu kaptaki toplam R134-A kütlesi;

$$m_{B2-R134A} = \frac{V_{B2}(m^3)}{\vartheta_{B2-gerçek}(\frac{m^3}{kg})} = \frac{0,002946(m^3)}{0,0977(\frac{m^3}{kg})} = 0,030153 \text{ kg} = 30,153 \text{ gr}$$

İkinci durumda aktarım tamamlandıktan sonra R134A toplam kütlesi;

$$m_2 = m_{A2-R134A} + m_{B2-R134A} = 32,200 \text{ gr} + 30,153 \text{ gr} = 62,353 \text{ gr}$$

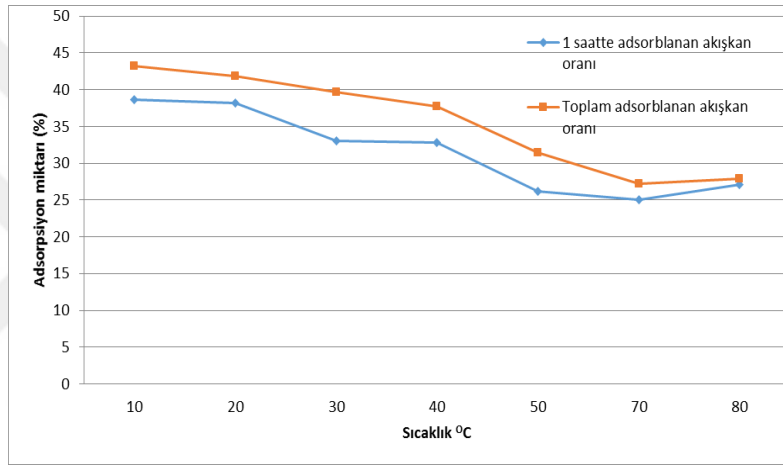
Aktarım tamamlandıktan sonra ise toplam adsorpsiyon miktarı birinci durumda kaplarda bulunan kap kütlesinden ikinci durumda kaplarda bulunan kap kütlesi çıkarılarak bulunmuştur. Bu durumda;

$$m_{ad} = m_1 - m_2 = 74,198 \text{ gr} - 62,353 \text{ gr}$$

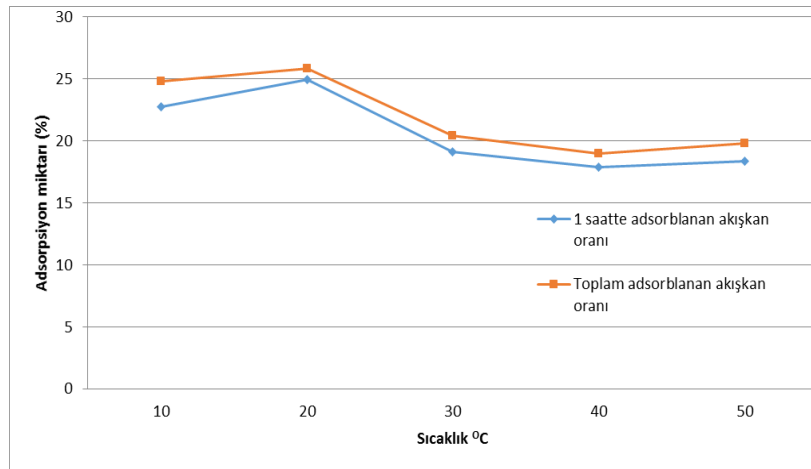
$$m_{ad} = 11,845 \text{ gr}$$

Sonuçlara bakılırsa ideal gaz kavramı ile hesaplamaların yapılması durumunda hata payının yüksek olmasından dolayı, hesaplamalar R134A tabloları kullanılarak yada uygun yazılımlar ile bilgisayar ortamında elde edilebilir. Bu çalışmada EES yazılımı kullanılarak R134a'nın özellikleri ve adsorplama miktarları hesaplanmış ve sonuçlar aşağıda verilmiştir.

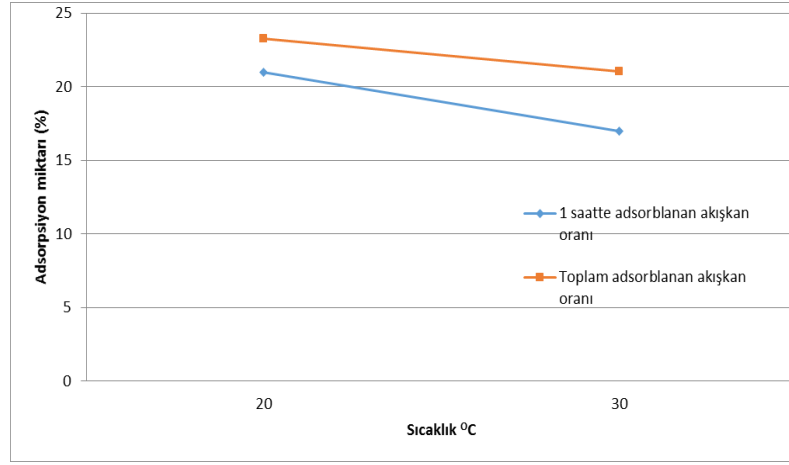
Şekil 4.15. – 4.23. arasında R134a ve farklı adsorbent maddelerinin farklı sabit sıcaklıklarda adsorpsiyon prosesi sonucunda adsorplama miktarının deneyde kullanılan numunenin kütlesine oranının değişimleri görülmektedir. Grafiklerde adsorplama oranının yaklaşık bir saatlik süre sonunda ve sekiz saatlik süre sonundaki miktarları birlikte görülmektedir. Görüldüğü gibi adsorplama prosesi büyük oranda ilk bir saatlik sürede tamamlanmakta bundan sonraki değişimler daha yavaş olmaktadır. Şekillerden de görüldüğü üzere artan sıcaklık ile adsorbentın adsorplama oranı düşmektedir.



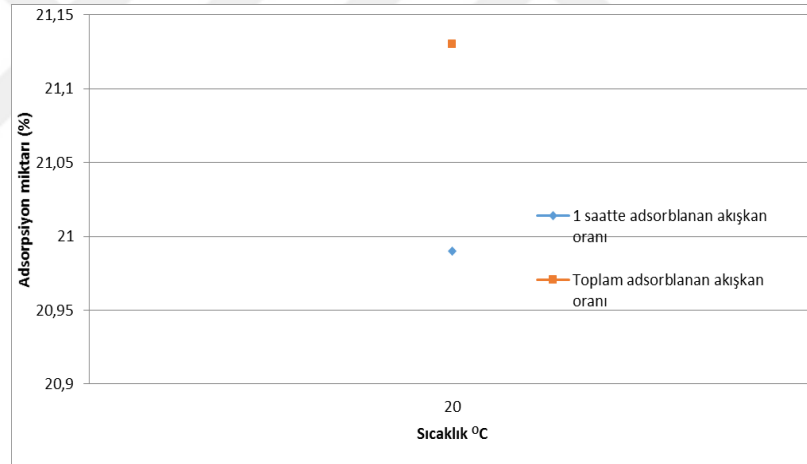
Şekil 4. 15.AK1 (Numune No.1)-R134a çiftinin sabit sıcaklıkta adsorplama prosesinde adsorbentın soğutucu akışkanını adsorplama oranı (% kg_ adsorbat/kg_ adsorbent).



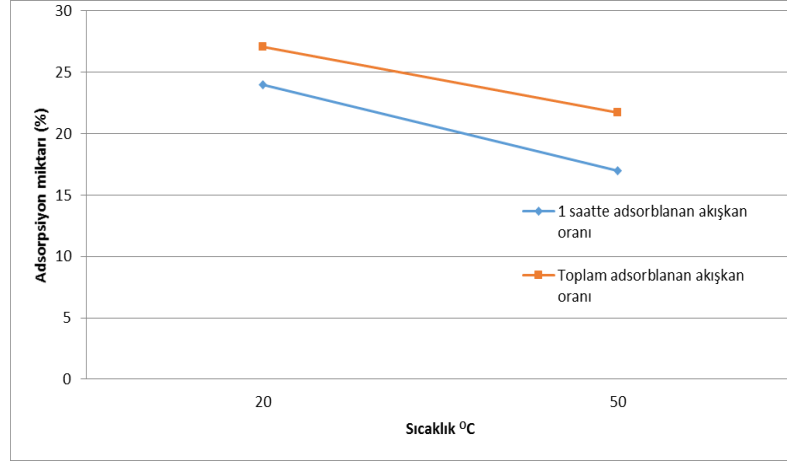
Şekil 4. 16.AK2 (Numune No.2)-R134a çiftinin sabit sıcaklıkta adsorplama prosesinde adsorbentın soğutucu akışkanını adsorplama oranı (% kg_ adsorbat/kg_ adsorbent).



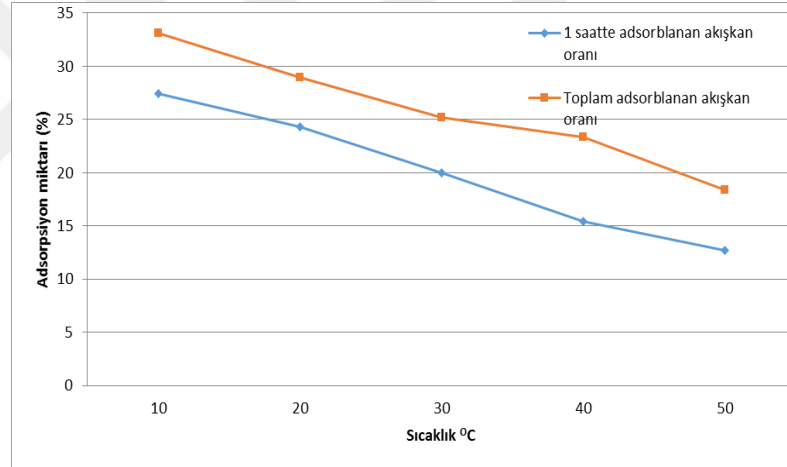
Şekil 4. 17.AK3 (Numune No.3)-R134a çiftinin sabit sıcaklıkta adsorplama prosesinde adsorbentın soğutucu akışkanı adsorplama oranı (% kg_adsorbat/kg_adsorbent).



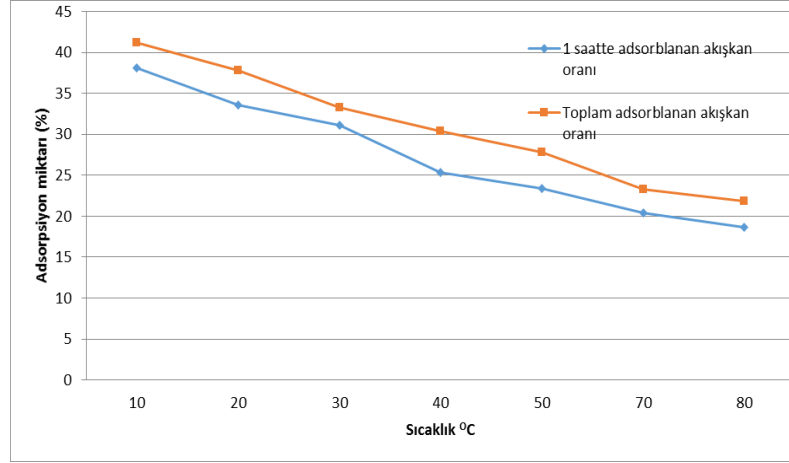
Şekil 4. 18. (AK1+P1) (Numune No.4)-R134a çiftinin sabit sıcaklıkta adsorplama prosesinde adsorbentın soğutucu akışkanı adsorplama oranı (% kg_adsorbat/kg_adsorbent).



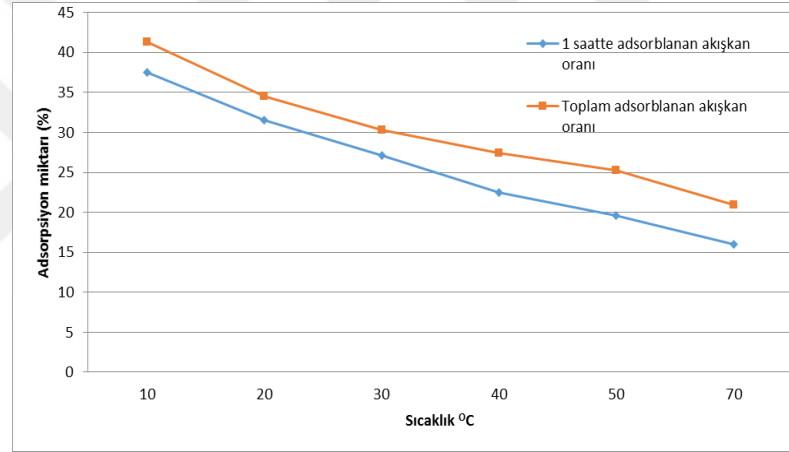
Şekil 4. 19. (AK1+P2) (Numune No.5)-R134a çiftinin sabit sıcaklıkta adsorplama prosesinde adsorbentın soğutucu akışkanı adsorplama oranı (% kg_adsorbat/kg_adsorbent).



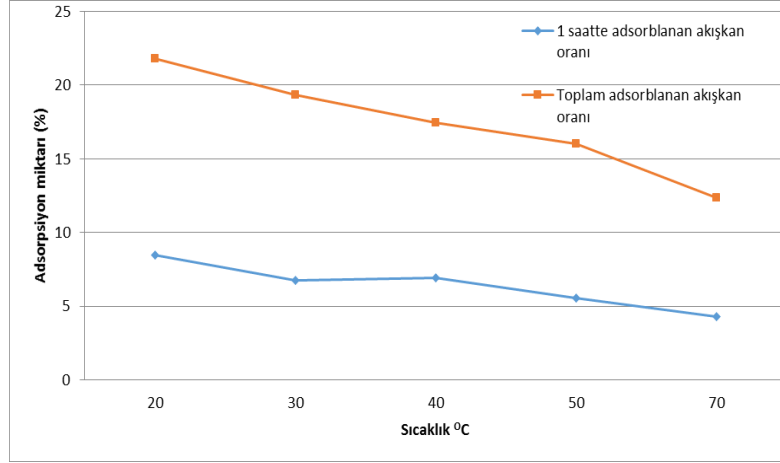
Şekil 4. 20. SJM (Numune No.6)-R134a çiftinin sabit sıcaklıkta adsorplama prosesinde adsorbentın soğutucu akışkanı adsorplama oranı (% kg_adsorbat/kg_adsorbent).



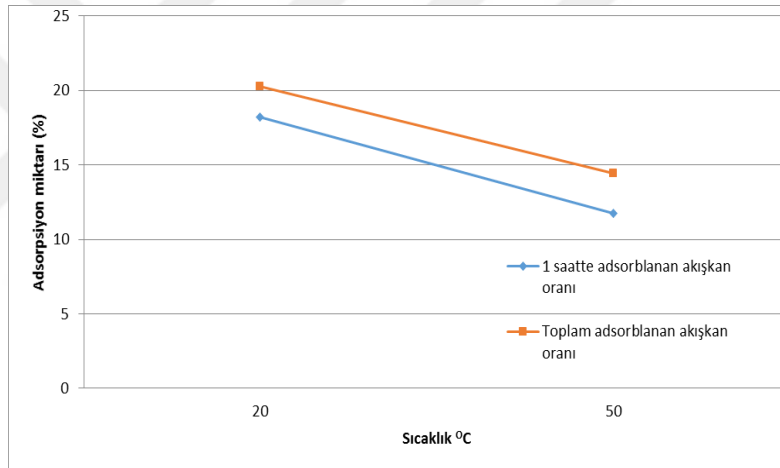
Şekil 4. 21.SJB (Numune No.7)-R134a çiftinin sabit sıcaklıkta adsorplama prosesinde adsorbentın soğutucu akışkanı adsorplama oranı (% kg_ adsorbat/kg_ adsorbent).



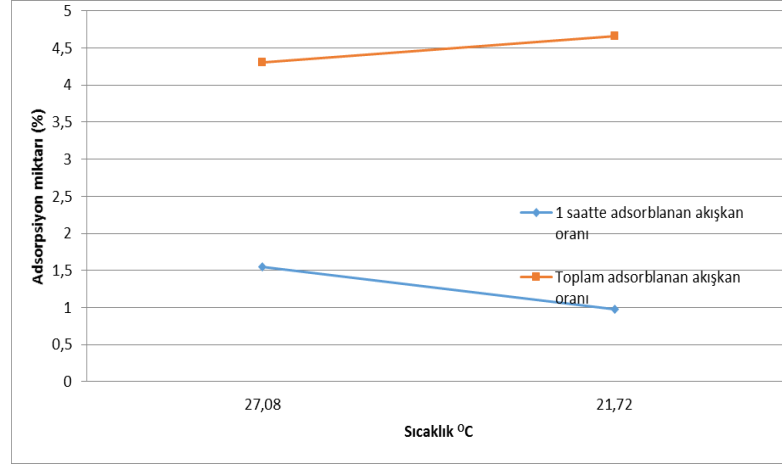
Şekil 4. 22.SJK (Numune No.8)-R134a çiftinin sabit sıcaklıkta adsorplama prosesinde adsorbentın soğutucu akışkanı adsorplama oranı (% kg_ adsorbat/kg_ adsorbent).



Şekil 4.23.AL1 (Numune No.9)-R134a çiftinin sabit sıcaklıkta adsorplama prosesinde adsorbentın soğutucu akışkanını adsorplama oranı (% kg_adsorbat/kg_adsorbent).



Şekil 4. 24.AL2 (Numune No.10)-R134a çiftinin sabit sıcaklıkta adsorplama prosesinde adsorbentın soğutucu akışkanını adsorplama oranı (% kg_adsorbat/kg_adsorbent).



Şekil 4.25.Z1 (Numune No.11)-R134a çiftinin sabit sıcaklıkta adsorplama prosesinde adsorbentın soğutucu akışkanı adsorplama oranı (% kg_ adsorbat/kg_ adsorbent).

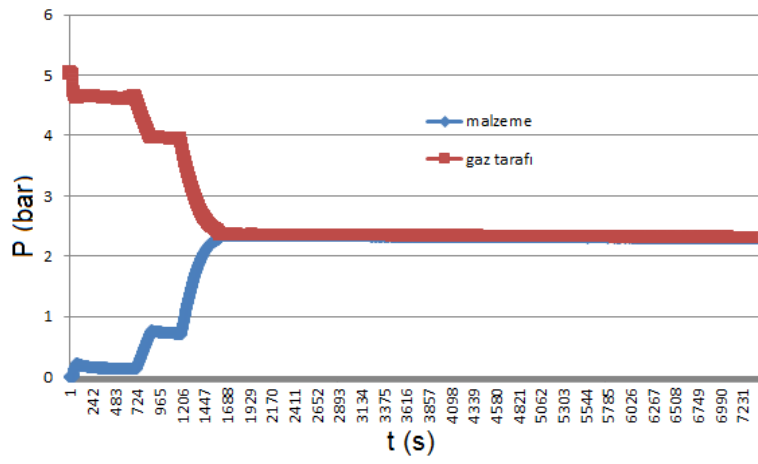
Şekil 4.14, 4.20 ve 4.21 birlikte değerlendirildiğinde R134a nın en fazla adsorplaması AK1, SJB ve SJK numelerinde gerçekleştiği görülmektedir. Literatürde aktif karbon ile R134a çiftinin kullanıldığı bilinmektedir, ancak silika jel ile aktif karbon kadar iyi adsorblama yapıldığına dair çalışmaya bilginiz dahilinde rastlanmamıştır.

Tez çalışması kapsamında laboratuvarda ürettiğimiz mikroküre yapıdaki polimerler beklenen sonucu vermemiştir. Çalışmada kullanılan iki farklı polimerin R134a ile adsorplama kapasitesinin çok düşük olduğu Şekil 4.17 ve 4.18 de görülmektedir. Deney sisteminde kullanılacak miktarda polimer üretiminin maliyeti çok yüksek olduğu için ve kullanılan iki polimerden de olumlu sonuç alınamayınca deneylere alternatif adsorbanlar ile devam edilmesi uygun bulunmuştur.

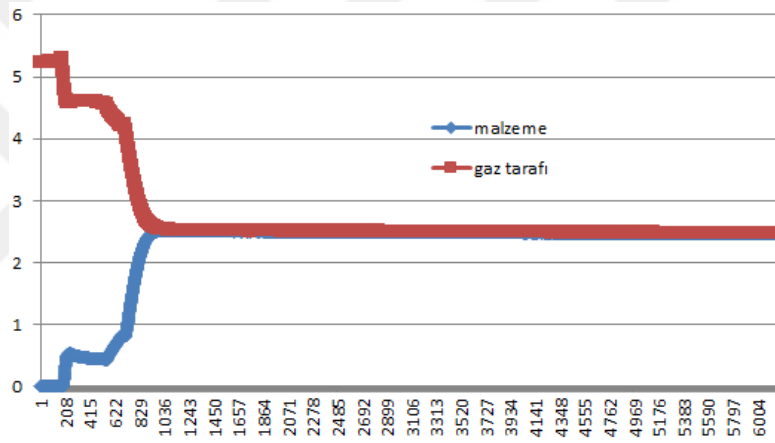
Diğer adsorban maddeler zeolit ve alüminada R134a ile birlikte deneylerde test edilmiştir. Şekil 4.24 de görüleceği üzere zeolitin R134a adsorblama kapasitesi oldukça zayıftır. Şekil 4.22 ve 4.23 de görüleceği üzere alümina her ne kadar silikajel ve aktif karbon kadar iyi olmasada orta seviyelerde adsorplama oranına sahiptir.

4.4. R404a soğutucu akışkanın adsorplama proseslerinde basıncın değişimi

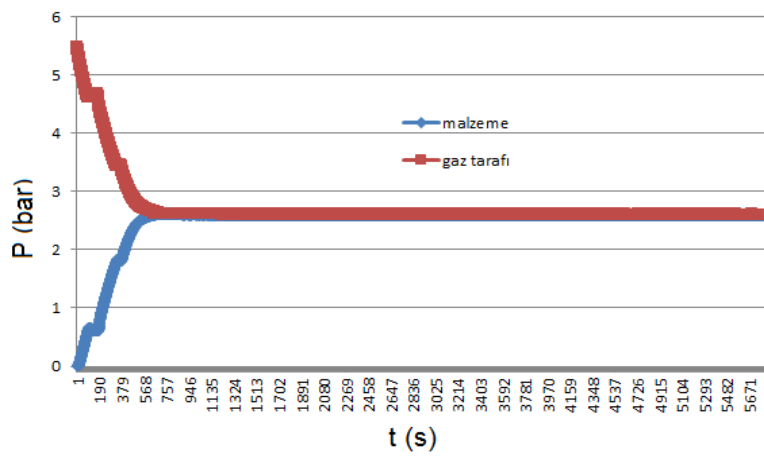
Önceki bölümde en iyi adsorbent olarak granül aktif karbon (AK1) R404a soğutucu akışkanın adsorbat olarak kullanılarak yaklaşık 250-300 kPa basınçta adsorplama kapasitesi ölçülmüştür. Sabit sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon deneylerinde adsorplamayla olan basınç değişimi aşağıda Şekil 4.25 verilmiştir.



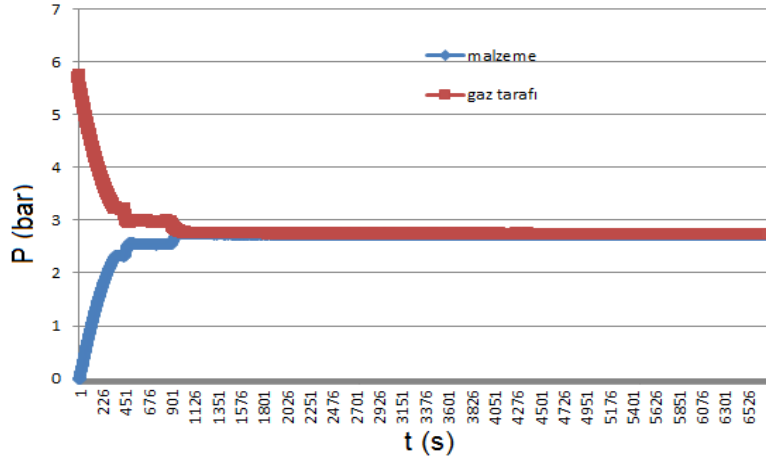
(a) 20°C



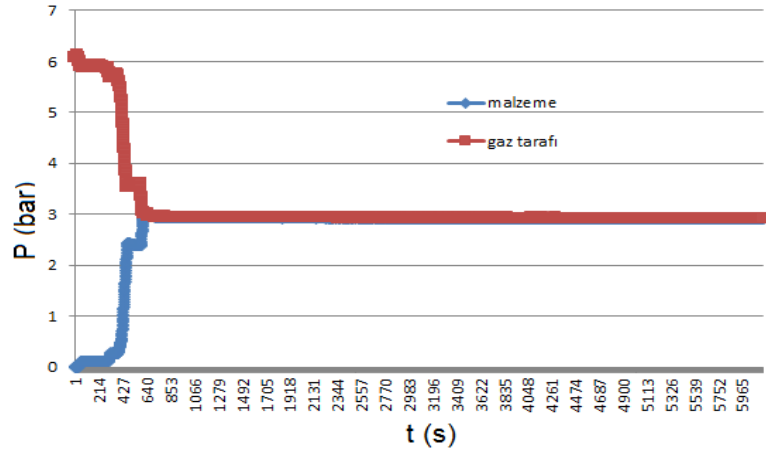
(b) 30°C



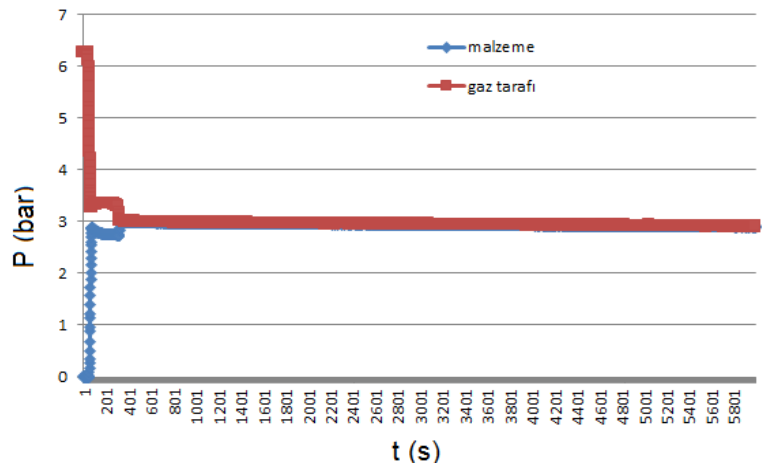
(c) 40°C



(d) 50°C



(e) 70°C



(f) 80°C

Şekil 4. 26. Sabit sıcaklıkta AK1 (Numune No.1)-R404a çiftinin adsorplama prosesinde malzeme ve gaz tanklarında basınç değişimi: (a) 20°C , (b) 30°C, (c) 40°C, (d) 50°C, 70°C ve (f) 80°C.

Şekil 4.26 de görüldüğü gibi AK1-R404a çiftinin sabit sıcaklıkta adsorpsiyon süreci esnasında basınç düşümü sıcaklık arttıkça bağıl olarak azalmaktadır. Basınç değişimi artan sıcaklık ile daha kısa sürede dengeye gelmektedir.

5. SONUÇ

Tez kapsamında düşük sıcaklık aralıklarında kullanılan R134a ve R404a soğutucu akışkanları ile çalışan adsorpsiyonlu soğutma ve ısı depolama sistemlerinin tasarımına temel oluşturacak bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Tez çalışması sonucunda ulaşılan sonuçlar bu konuda yapılacak diğer çalışmalara önemli bir temel teşkil edecektir.

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda sabit hacimli değişken basınçlı test yöntemiyle farklı Adsorbent/Adsorbat çiftlerinin adsorplama karakteristikleri üzerine sonuçlar elde edilmiştir. Deneysel çalışmalar 112M163 kodlu COST-TÜBİTAK projesi kapsamında tasarlanan ve imal edilen farklı adsorbat-adsorbent çiftlerinin denenebileceği ve adsorpsiyon karakteristiklerinin analiz edilebileceği deney düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar teorik çalışmalar için önemli veriler sağlamaktadır. Bu çalışmada adsorpsiyonlu ısı pompalarının tasarımı ve imalatı için sistemde kullanılacak adsorbent-adsorbat çiftlerine ait adsorpsiyon karakteristiklerinin belirlenmesi hedeflenmiş ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- Adsorbent olarak domestik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan ve ozon tabakasına zarar vermeyen R134a ve R404a akışkanları belirlenmiştir. Adsorban olarak onbir farklı numune kullanılmış ve adsorpsiyon prosesleri incelenmiştir.
- Literatürde bilgimiz dahilinde henüz çalışılmamış adsorbat-adsorbent çiftleri (örneğin R134a-silikajel, R134a-zeolit, R134a-alümina gibi) analiz edilmiştir.
- Yapılan çalışmalarda R134a ve R404a soğutucu olarak kullanılacağı adsorpsiyonlu sistemlerde en iyi adsorbentin aktif karbon olduğu görülmüştür. Ancak daha önce bu akışkanlar ile birlikte kullanılmayan silikajellerin de aktif karbona yakın performans gösterdiği görülmüştür.

- Farklı yüzey alanına sahip olan silikajellerle ile çalışıldığında en iyi adsorplama performansı SJK numunesinde gözlenirken, sırayı SJB numunesi izlemekte ve en düşük adsorpsiyon kapasitesi SJM numunesinde görülmektedir. Aynı zamanda SJK numunesinin adsorplama performansı en iyi sonuç alınan aktif karbon numunesine (AK1) oldukça yakındır.
- Zeolitin su buharını adsorplama kapasitesi yüksek olduğundan ısı pompalarında adsorbat olarak su kullanılmaktadır. Yapılan testlerde doğal ve sentetik zeolitlerin sözkonusu soğutucu akışkanları adsorplama kapasitelerinin oldukça düşük olduğu gözlenmiştir.

Öneriler ve sonraki çalışmalar:

Bu çalışma sonucunda elde edilen deneysel tecrübe ve sonuçlar, adsorpsiyonlu ısıtma-soğutma sistemleri ile ilgili olarak ileride yapılması planlanan teorik ve deneysel çalışmalara olumlu yönde büyük katkı sağlayacaktır. Aşağıda adsorpsiyonlu ısı pompaları ile ilgili olarak ileride yapılması planlanan teorik ve deneysel çalışmalar ile bu çalışmalar sırasında dikkat edilmesi gereken hususlar ifade edilmiştir.

1. Tez kapsamında elde edilen sonuçlar ışığında üzerinde çalışılan bir çok adsorbat-adsorbent çiftine göre oldukça iyi adsorplama oranlarına sahip çiftler belirlenmiştir. Bu çiftleri kullanan ısı pompası tasarımları üzerine çalışmalar geliştirilebilir.
2. Tezde ele alınan adsorbat-adsorbent çiftleri her ne kadar positif basınç altında çalışılsa da tezde sunulan yöntem ve metodlar uygulanarak vakum ile de çalışmak mümkündür. Bu kapsamda su ve amonyak gibi adsorbatlar farklı adsorbentler ile denenebilir ve bunlara ait adsorplama karakteristikleri çıkarılabilir.
3. Adsorbent/adsorban çiftlerinin pratikte bir çok uygulaması mevcuttur. Dolayısıyla tez kapsamında yapılan çalışmalar ve materyal-metod farklı çiftlerin adsorplama karakteristiklerinin belirlenmesinde kullanılabilir.

KAYNAKLAR

Abak, H. 2008. Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Fındık Kabuğu Yüzeyine Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kinetiği. *Yüksek Lisans Tezi*, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.

Ahmad J., Hagg M.B. 2013. Preparation and characterization of polyvinyl acetate/zeolite 4A mixed matrix membrane for gas separation. *Journal of Membrane Science* 427: 73–84.

Akkimaradi, B.S., Prasad, M., Dutta, P., Srinivasan, K. 2001. Adsorption of 1,1,1,2-Tetrafluoroethane on Activated Charcoal. , *Journal of Chemical and Engineering Data*, 46: 417-422.

Al Mers, A., Azzabakh, A., Mimet, A., El Kalkha, H. 2006. Optimal design study of cylindrical finned reactor for solar adsorption cooling machine working with activated carbon–ammonia pair. *Applied Thermal Engineering*, 26: 1866–1875.

Alan, Ş Ş. 2004. Amidoksim Gruplarınca Zenginleştirilmiş Polimerik Adsorban Sentezi, Karakterizasyonu ve Uranil İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanımı. *Yüksek Lisans Tezi*. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.

Alpsoy, H. 2009. R134a/R152a Soğutucu Akışkan Karışımlarının Isı Pompasında Deneysel İncelenmesi .*Yüksek Lisans Tezi*. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makina Eğitimi Anabilim Dalı, Ankara.

Altıntaş, A. 2013. Organik Kimya. Ankara Üniversitesi, http://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/1066/mod_resource/content/1/7.%20Polimerler.pdf (08.09.2014).

Anonim,2011. Soğutucu Akışkanlar. <http://www.frigotekniksogutma.com/teknikbilgiler/pdf1351735657.pdf> (Erişim tarihi: 01.12.2014)

Arıcı, M., Yeşilel, O.Z., Keskin, S., Şahin, O. 2014. Gas adsorption/separation properties of metal directed self-assembly of two coordination polymers with 5-nitroisophthalate. *Journal of Solid State Chemistry*, 210(1):280-286.

Askalany, Ahmed A., Saha, Bidyut B., Ahmed, Mahmoud S., Ismail, Ibrahim M. 2013. Adsorption cooling system employing granular activated carbon–R134a pair for renewable energy applications. *International Journal of Refrigeration*, 36(3): 1037-1044.

Atalay, Ç., Tather, M., Şenatalar, A., Ersolmaz, B. (2014). Zeolit katkılı polimerik gaz ayırma membranlarında zeolit/polimer arayüzeyinin incelenmesi. 11.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2-5 Eylül 2014, ESOGU Kongre ve Kültür Merkezi, Eskişehir.

- Banker, N.D., Srinivasan, K., Prasad, M. 2004.** Performance analysis of activated carbon + HFC-134a adsorption coolers. *Carbon*, 42: 117–127.
- Banker, N.D., Dutta, P., Prasad, M., Srinivasan, K. 2008.** Performance studies on mechanical+adsorption hybrid compression refrigeration cycles with HFC 134a. *International Journal of Refrigeration*, 31(8): 1398-1406.
- Banker, N.D., Prasad, M., Dutta, P., Srinivasan, K. 2009.** Activated carbon+HFC 134a based two stage thermal compression adsorption refrigeration using low grade thermal energy sources. *Applied Thermal Engineering*, 29(11-12): 2257-2264.
- Basibuyuk, M., Forster, C.F. 2003.** An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. *Process Biochemistry*, 38(9): 1311-1316.
- Baysal, B., 1981.** “Polimer Kimyası Polimerizasyon Reaksiyonları”, ODTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Yayinevi, Ankara, 1-366s.
- Bekkum, H. V., Flanigen, E. M., Jansen, J. C. 1991.** In introduction to zeolite science and practice. *Elsevier Science Publishing Company Inc.*, New York.
- Berkem, A.R., Baykut, S., Berkem, M.L., 1994.** Fizikokimya 1-2.Cilt,İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 555s
- Chang, W., Wang, C., Shieh, C. 2009.** Design and performance of a solar-powered heating and cooling system using silica gel / water adsorption chiller. *Applied Thermal Engineering*, 29(10): 2100-2105.
- Chan, K.C., Chao, Christopher Y.H., Sze-To, G.N., Hui, K. S. 2012.** Performance predictions for a new zeolite 13X/CaCl₂ composite adsorbent for adsorption cooling systems. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55(11-12): 3214-3224.
- Çelik, M., 2011.** Silika JelinSchiff Bazları İle Kimyasal Modifikasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi. *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Isparta.*
- Çengel, Y.A., Boles, M.A. 2013.** Termodinamik (Mühendis Yaklaşımıyla). Ankara, 978s.
- Demir, H., Mobedi, M., Ülkü, S. 2005.** Adsorpsiyonlu Isı Pompaları. VII. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, 23-26 Kasım, İZFAŞ, İzmir.
- Demir, H., Mobedi, M., Ülkü, S. 2007.** A review on adsorption heat pump - problems and solutions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12: 2381–2403.
- Demir, E., Yalçın, H., 2014.** Adsorbentler:Sınıflandırma, Özellikler,Kullanım ve Öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi* 7(2):70-79.

Demirocak, D.E. 2008.. Thermodynamic and Economic Analysis of Solar Thermal Powered Adsorption Cooling System. *Yüksek Lisans Tezi*. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.

Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J., Sanchez-Polo, M. 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. *Journal of environmental management*, 85(4): 833-846.

Dikmen, Z., 2008. Magnetik Olarak Modifiye Edilen Zeolitlerin Hazırlanması ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. *Doktora Tezi*. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Eskişehir.

El-Sharkawy, I. I., Saha, B. B., Koyama, S., Srinivasan, K. 2007. Isosteric heats of adsorption extracted from experiments of ethanol and HFC 134a on carbon based adsorbents. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50: 902–907.

Gupto, A.,Gaur, V., Verma, N. 2004. Breakthrough analysis for adsorption of sulfur-dioxide over zeolites. *Chemical Engineerind and Processing*, 43:9-22.

Gülen, J., Zorbay, F., Arslan, S. 2012. Zeolitler ve Kullanım Alanları. *Karaelmas Science and Engineering Journal*, 2 (1): 63-68.

Gürler, S. 2006. R134a ve R600a soğutucu akışkanlı ev tipi buzdolaplarında ekserji analizi.Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir.

Gürten, İ.I. 2008. Çay Atığından Adsorbent Üretimi ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.

Habib, K., Saha, B. B., Rahman. K., Chakraborty, A., Koyama, S., Kim. C. N. 2010. Experimental study on adsorption kinetics of activated carbon/R134a and activated carbon/R507A pairs. *International Journal of Refrigeration*, 33(4): 706-713.

Hamamoto Y., Alam K.C.A., Saha B.B., Koyamac S., Akisawa A., Kashiwagi T. 2006. Study on adsorption refrigeration cycle utilizing activated carbon fibers. Part 1. Adsorption characteristics. *International Journal of Refrigeration*, 29(2): 305–314.

Ho, Y S., Mckay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5): 451-465

Hong-gui, D., Shuang-ling J., Yan-li W., Bao-hua, L., Wen-ming, O., Li-cheng, L. 2012. Synthesis of porous carbons derived from metal-organic coordination polymers and their adsorption performance for carbon dioxide. *New Carbon Materials*, 27(3): 194-199.

Hutson, N.D., Yang, R.T. 1997. Theoretical basis for the Dubinin- Radushkevitch (D-R) adsorption isotherm equation. *Adsorption*, 3: 189-195.

Kara, D., Fisher, A. 2012. Modified Silica Gels and Their Use for the Preconcentration of Trace Elements. *Separation & Purification Reviews*, 41: 267–317.

Kaya, S., 2009. Performance Comparison On The Vapour Compression Refrigeration System When Retrofitting From R22 To R404A. *Yüksek Lisans Tezi*. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makina Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.

Kazancı, A. 2010. Polimer Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Katalizör Özelliklerinin İncelenmesi. *Doktora Tezi*. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Adana.

Kertmen, M. 2006. Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Kahramanmaraş.

Küçükgül, E. Y. 2004. Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi, *Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6(3): 41-56.

Lambert, M. A. 2007. Design of solar powered adsorption heat pump with ice storage. *Applied Thermal Engineering*, 27: 1612–1628.

Liu, L., Pei-Zhou, Z., Liangliang, Z., Ruqiang, Z., Yanli, Z. 2013. Microporous polymelamine network for highly selective CO₂ adsorption. *Polymer*, 54(2): 596-600.

Loh, W.S., El-Sharkawy, I.I., Ng, K.C., Saha, B.B. 2009. Adsorption cooling cycles for alternative adsorbent/adsorbate pairs working at partial vacuum and pressurized conditions. *Applied Thermal Engineering*, 29(4): 793-798.

Lu, Z.S., Wang, R.Z., Wang, L.W., Chen, C.J. 2006. Performance analysis of an adsorption refrigerator using activated carbon in a compound adsorbent. *Carbon*, 44(4): 747-752.

Mark, H.F, Gaylord N.G. 1985. “Encyclopedia of polymer science and technology”, ed. MacGrawhill, Jhon Willey&Sons, New York, 501s.

Mayers, D. 1999. Surfaces, Interfaces and Colloids- Principles and Applications, Wiley-VCH, New York, 433s.

Mckay, G., Al Duri, B. 1989. Prediction Of Multicomponent Adsorption Equilibrium Data Using Empirical Correlations. *Chemical Engineering Journal* ,41: 9–23.

Mumpton, F.A. 1999. La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. *Proceedings of the Natioanal Academy of Sciences*, 96:3463-3470.

Özkan, Y. 2005. Tanik Asitle Modifiye Edilmiş Mineral Kökenli Bir Adsorban Üzerinde Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Samsun.

Özkol, N., 1999. “Uygulamalı Soğutma Tekniği”, TMMOB Makine Mühendisleri Odası Yayın No: 115, Ankara, 320s.

Rudin, A. 1982. “The elements of polymer science and engineering”, Academic Pres, New York, 544s.

Ruthven, D.M., 1984. Principles of Adsorption and Adsorption Proses, 2nd ed., Wilwy-Interscience Publishers, Kanada, 443 s.

Sadeghlu, A., Yari, M., Mahmoudi, S.M.S., Beidaghy, H. 2014. International Journal of Thermal Sciences Performance evaluation of Zeolite 13X / CaCl 2 two-bed adsorption refrigeration system. *International Journal of Thermal Sciences*, 80: 76-82.

Saha, B. B., Habib, K., El-Sharkawy, I. I., Koyama, S. 2009. Adsorption characteristics and heat of adsorption measurements of R-134a on activated carbon. *International Journal of Refrigeration*, 32(7): 1563-1569.

Sarıkaya, Y. 2008. Fizikokimya. Ankara, 1151s.

Sen Gupta, S., Bhattacharyya, K. G. 2011. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in colloid and interface science*, 162(1-2): 39-58

Sincar, S., 1999. R134a Soğutucu Akışkan İle Çalışan Ticari Soğutucu Tasarımı, İmalatı ve Performans Deneyleri. *Yüksek Lisans Tezi. Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Niğde.*

Scott, R., P., W., Odlyha, M., Simpson, C., F., 1993. The Hydroxyl Content of Silica Gel. *Journal of Thermal Analysis*, 40(3): 1197-1212.

Shaw, D.J., 1992. Introduction to Colloid Surface Chemistry, 4thed, Oxford: Butterworth-Heinemann, 306s.

Solmuş , İ., Yamalı, C., Kaftanoğlu, B., Baker, D., Çağlar, A. 2010. Adsorption properties of a natural zeolite–water pair for use in adsorption cooling cycles. *Applied Energy*, 87(6): 2062-2067.

Sözügeçer, S. 2013. Manyetik - Poli (Etilenglikoldimetakrilat-N-vinil-2-pirolidon) Sentezi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerde Ağır Metal İyonları Adsorpsiyon Parametrelerinin Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Bursa.*

Srinivasan, K., Dutta, P., Saha, B.B., Ng, K.C., Prasad, M. 2013. Realistic minimum desorption temperatures and compressor sizing for activated carbon+HFC 134a adsorption coolers. *Applied Thermal Engineering*, 51(1-2): 551-559.

Summer A.J. 1976. Domestic Heat Pumps. Prism Press, Unwin Brothers Ltd, Surrey.

Sumathy, K., Yeung, K.H., Yong, L., 2003. Technology development in the solar adsorption refrigeration systems. *Progress in Energy and Combustion Science* 29: 301–327.

Şamdan, C.A. 2013. Kabak Çekirdeği Kabuğundan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi. Boya ve Ağır Metal Gideriminde Değerlendirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*. Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.

Şenol, Ş., 2011. Farklı Zeolitler Kullanılarak Dolgulu Polimerik Membranların Hazırlanması ve Sorpsiyon Davranışlarının İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.

Tatler, M., Şenatalar Erdem, A. 2000. Effects of metal mass on the performance of adsorption heat pumps utilizing zeolite 4A coatings synthesized on heat exchanger tubes. *International Journal of Refrigeration*, 23: 260-268.

Tazebay, N. 2013. Doğal Ve Fiziksel Olarak Modifiye Edilmiş Zeolitin Çinko (Zn) Sorpsiyonu Özelliklerinin Belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Anabilim Dalı, Kahramanmaraş.

Tekin, N., Kadıncı, E., Demirbaş, Ö., Alkan, M., Kara, A., Doğan, M. 2006. Surface properties of poly(vinylimidazole)-adsorbed expanded perlite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 93 (1-3): 125-133.

Topaloğlu, D. 2000. Moleküler Eleklere Adsorpsiyon Termodinamiğinin Gaz Kromatografik Yöntemle İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*. Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.

Tso, C.Y., Chao, Christopher Y.H. 2012. Activated carbon, silica-gel and calcium chloride composite adsorbents for energy efficient solar adsorption cooling and dehumidification systems. *International Journal of Refrigeration*, 35(6): 1626-1638.

Tsai, W.T., Chang, C.Y., Wang, S.Y., Chang, C.F., Chien, S.F. and Sun, H.F. 2001. Preparation of activated carbons from corn cob catalyzed by potassium salts and subsequent gasification with CO₂. *Bioresource Technology*, 78: 203-208.

Yamankaradeniz, R., Horuz, İ., Kaynaklı Ö., Coşkun, S., Yamankaradeniz, N. 2009. Soğutma Tekniği ve Isı Pompası Uygulamaları. Bursa, 690s.

Yıldız, N. 2004. Süperkritik akışkan ortamında adsorbantların rejenerasyonu, A.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri, 20020745011 nolu Proje Kesin Raporu, Ankara.

Yörükoğulları, E. 1997. Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, *Anadolu Üniversitesi Yayınları, No 988, Fen Fakültesi Yayınları: No:7*, Eskişehir.

Yüksel, E.F. 2005. Mikrogözenekli Katıların İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.

Wang, L.W., Wang, R.Z., Lu, Z.S., Chen, C.J., Wang, K., Wu, J.Y. 2006. The performance of two adsorption ice making test units using activated carbon and a carbon composite as adsorbents. *Carbon*, 44: 2671–2680.

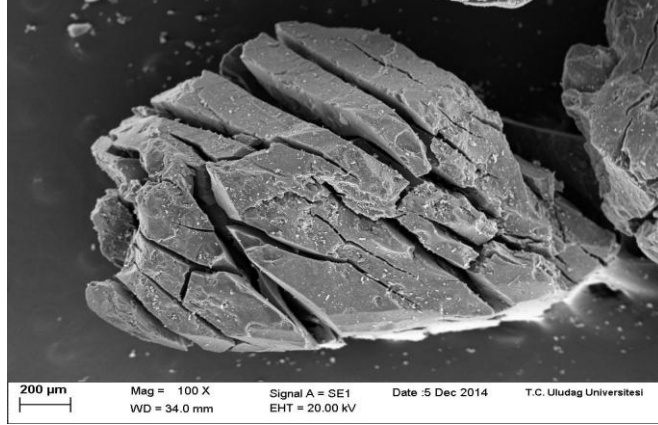
Weber, W. J. 1972. Physicochemical Processes: For Water Quality Control, Wiley Interscience, NY., 199-255s.

Zahoor, M. 2011. Bazı organik maddelerin adsorpsiyon-filtrasyon ve adsorpsiyon-membran hibrid sistemleri ile sulardan uzaklaştırılması. *Doktora Tezi*, İÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.

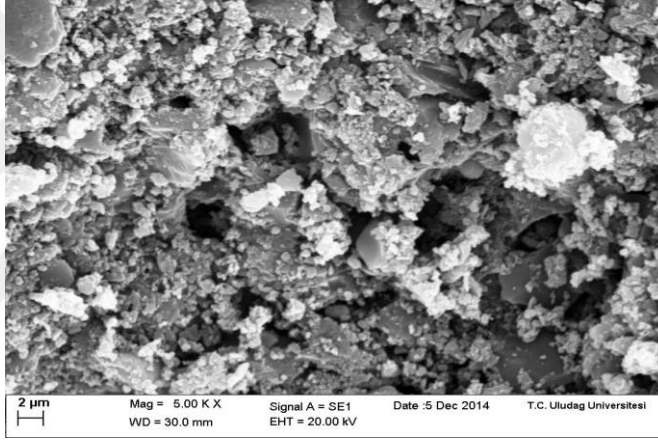


EKLER

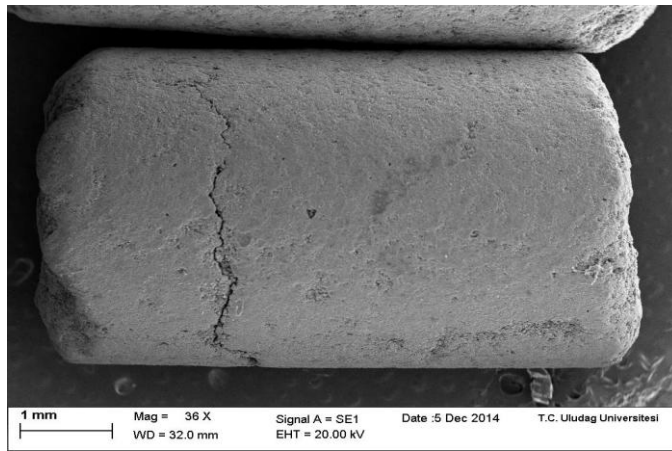
EK-1 Adsorbentlerin yüzey yapılarına ait SEM fotoğrafları



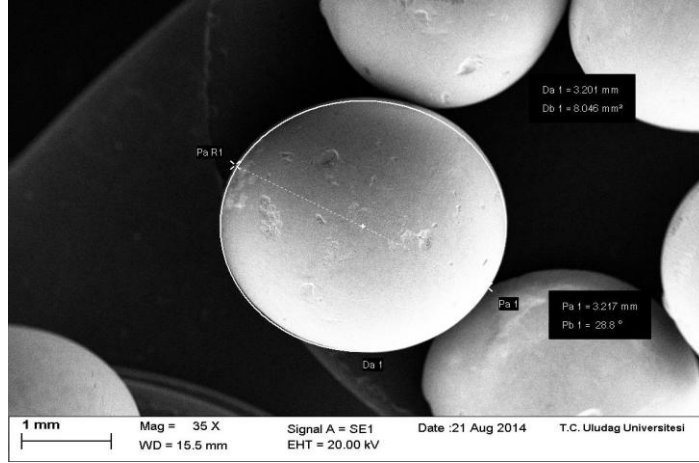
EK 1.1. Aktif karbon granüle (AK1) ait SEM görüntüsü



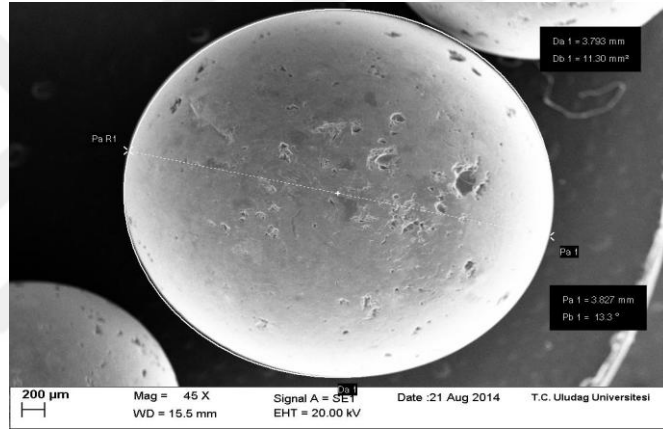
EK 1.2. Aktif karbon pellet(AK2) ait SEM görüntüsü



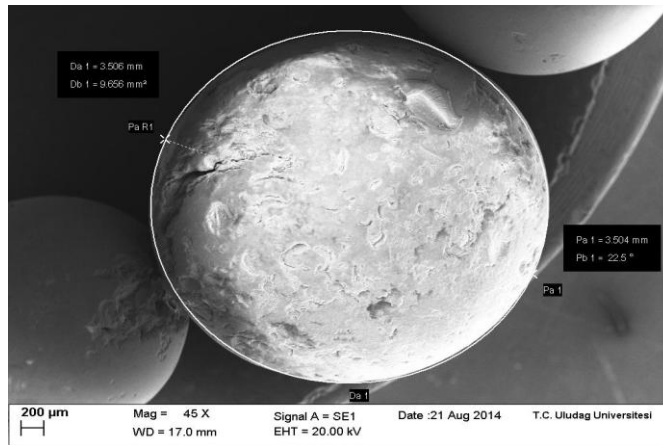
EK 1.3. Aktif karbon pellet(AK3) (Silindirik, 8mm) ait SEM görüntüsü



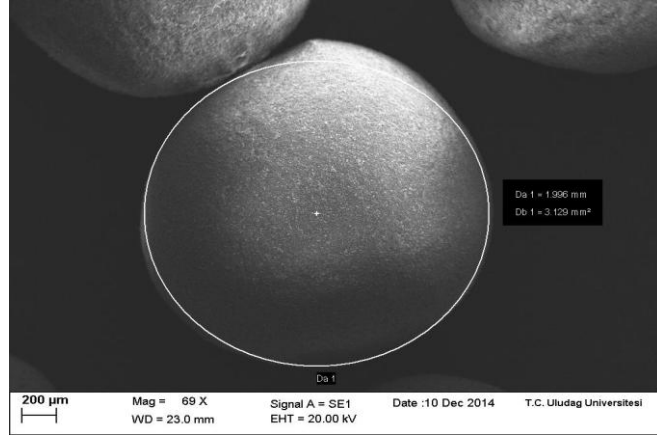
EK 1.4. Silikajel Mavi(SJM) ait SEM görüntüsü



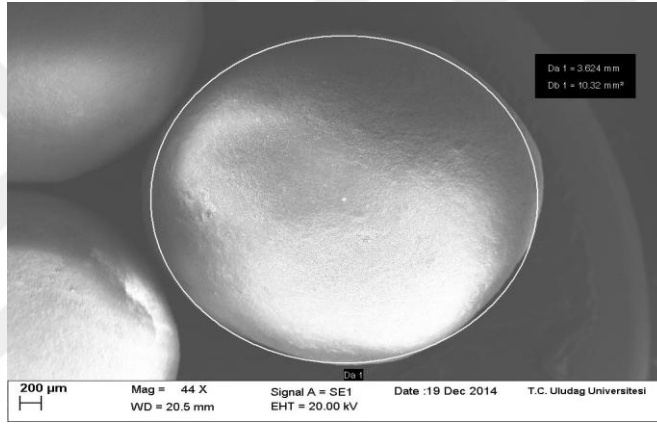
EK 1.5. Silikajel Beyaz (SJB) ait SEM görüntüsü



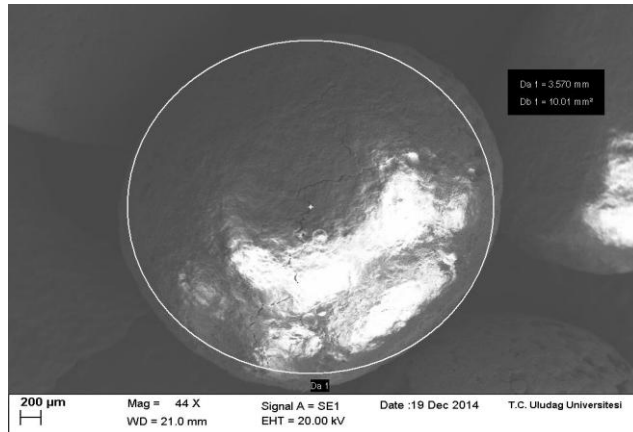
EK 1.6. Silikajel Kahverengi (SJK) ait SEM görüntüsü



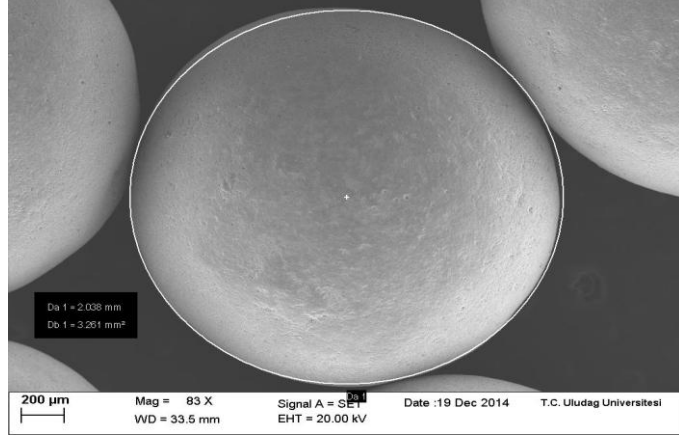
EK 1.7. Alümina 1 (AL1) ait SEM görüntüsü



EK 1.8. Alümina 2 (AL2) ait SEM görüntüsü



EK 1.9. Polimer 1 (P1) ait SEM görüntüsü



EK 1.10. Zeolit (Z) ait SEM görüntüsü



ÖZGEÇMİŞ	
Adı Soyadı	Nuray DİNİBÜTÜN KATİP
Doğum Yeri ve Tarihi	Bursa/Orhaneli, 01.04.1988
Yabancı Dil	İngilizce
Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)	
Lise	Bursa Anadolu Kız Lisesi, 2006
Lisans	Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 2012
Yüksek Lisans	U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 2016
Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl	Sözal Kimya, 2015-Devam ediyor
İletişim	nuraydinibutun@gmail.com/nuray.dinibutun@sozal.com.tr