<u>İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ</u>

SICAK GAZLARDAN H2S GİDERMEK AMACIYLA CuO/MEZO-GÖZENEKLİ SİLİKA SORBENTLERİN

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Oğuz KARVAN

Anabilim Dalı : İLERİ TEKNOLOJİLER

Program : MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

EYLÜL 2007

<u>İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ</u>

SICAK GAZLARDAN H2S GİDERMEK AMACIYLA CuO/MEZO-GÖZENEKLİ SİLİKA SORBENTLERİN

DOKTORA TEZİ Y. Müh. Oğuz KARVAN (Enstitü No 706012001)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :15 Haziran 2007Tezin Savunulduğu Tarih :04 Eylül 2007

Tez Danışmanı :	Prof. Dr. Hüsnü ATAKÜL
Diğer Jüri Üyeleri	Prof. Dr. Ayşe ERDEM-ŞENATALAR
	Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN
	Prof. Dr. Ersan KALAFATOĞLU (MÜ)
	Yard. Doç. Dr. Nesrin OLTEN (KOÜ)

EYLÜL 2007

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, sıcak gazlardan kükürt giderme amacıyla mezo-gözenekli silika malzemelerin taşıyıcı olarak kullanıldığı, CuO esaslı sorbentlerin hazırlanması üzerinde durulmuş ve bu amaçla hazırlanan sorbent numunelerinin yapısal davranışları ve kükürt giderme-yenilenme sürecindeki performansları incelenmiştir.

Çalışmalarım sırasında bilgi birikimini, tecrübelerini ve dostane desteğini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Hüsnü ATAKÜL'e teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam süresince, bilgilerini ve fikirlerini benimle paylaşan ve tez izleme komitemde yer alan Prof. Dr. Ayşe ERDEM-ŞENATALAR ve Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e teşekkürü borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım süresince, fikirlerini ve desteklerini esirgemeyen, Prof Dr. Birgül TANTEKİN-ERSOLMAZ, Prof. Dr. Nusret BULUTÇU, Doç Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU, ve Prof. Dr. Ferdi SCHÜTH'e teşekkürlerimi sunarım. Sağladığı olanaklar için Devlet Planlama Teşkilatına teşekkür ederim.

TEM çalışmalarımda emeğini esirgemeyen Çiğdem ÇAKIR, kimyasal analizlerimde yardım eden Kim. Müh. Müberra ASLAN ve teknik sorunların çözümünde bana yardımcı olan Şenel KARANCI'ya teşekkür ederim.

Dr. Begüm TOKAY, Dr. Sibel BAŞAKÇILARDAN-KABAKÇI, Dr. Ö. SEYDİBEYOĞLU, Y. Müh. Özlem ANDAÇ, Y. Müh. Kerim ÖNER, Y. Müh. Burcu KUŞKAY-ÇELİKOYAN ve Yük. Müh. Erdem ARPAT başta olmak üzere, Kimya-Metalurji fakültesindeki tüm çalışma arkadaşlarıma, hocalarıma ve tüm fakülte çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Bu uzun çalışma süresi boyunca, desteğini esirgemeyen, N. Zafer ERTEM, R. S. Cumhur KARAHAN, T.B. Aziz ALACA, C. Bertan BAŞAK, K. Devrim B. KAYMAK, D. M. Tahir SANDIKKAYA, G. Ayla-Afşin ECER, S. Füsun DEMİRCİ ve adlarını buraya sığdıramadığım tüm dostlarıma teşekkür ederim. Ayrıca, doktora programındaki ilk yılımı paylaştığım Z.Birkan Öğrenci Yurdu sakinlerine arkadaşlıkları ve destekleri için teşekkür ederim.

Bütün hayatım boyunca, ellerindeki tüm olanaklarla, verdiğim tüm kararlarda, beni destekleyen, sevgilerini esirgemeyen, anneme, babama, ablama, ağabeyime, dayıma ve eşine, haklarını vermenin güçlüğüne karşın sonsuz teşekkürler ederim.

Haziran 2007

Oğuz KARVAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖ İÇİND KISAI TABL ŞEKİI ÖZET SUMN	DZ DEKİLER LTMALAR O LİSTESİ L LİSTESİ MARY	ii iii v vi vii xii xv
1. (GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. S	SORBENT HAZIRLAMADA KULLANILA OKSİTLER VE METAL OKSİT KARIŞIM	ABİLECEK METAL ILARI 5
2.1	Kalsiyum Bileşikleri	8
2.2	Demir ve Demir Oksitler	9
2.3	Çinko Oksit	10
2.4	Bakır ve Bakır Oksit	12
2.5	Nikel ve Nikel Oksit	13
2.6	Mangan ve Mangan Oksit	13
2.7	Diğer Metal Oksit Karışımları	14
3. K	ÜKÜRT GİDERME SORBENTLERİNİN KULLANILAN TAŞIYICI MALZEMELEI	HAZIRLANMASINDA R 18
3.1	Alternatif Katalizör ve Sorbent Hazırlama	Yöntemleri 24
3.	1.1 Organometalik kimyasal buhar birikti	rme yöntemi 24
3.	1.2 Isıl dağıtma yöntemi	25
3.	1.3 Sol-Jel yöntemi	26
3.2	Alternatif Zeolit Modifikasyonları; Metal M	Modifiye
	Silikatlar/Aluminasilikatlar	27
3.	2.1 Demirsilikatlar	27
3.	2.2 Titanyum silikatlar	28
3.	2.3 Çinko yer değiştirilmiş zeolitler	29
3.3	Diğer Alternatif Yapılar	29
3.	.3.1 MCM-41	322
3.	.3.2 SBA-15	333
4. D	ENEYSEL ÇALIŞMALAR	40
4.1	Tanımlar	40

ÖZGEQ	ÇMİŞ	125
KAYNA	AKLAR	111
6. VA	RGILAR	109
5.3	CuO'in Sentez Aşamasında SBA-15'e Yüklenmesi Çalışmaları	101
5.2	.2 CuO-SiO ₂ tipi kullanılmış sorbentlerdeki yapısal değişimler	98
	giderme özelliklerinin incelenmesi.	92
5.2	.1 Nano boyutlu CuO içeren sorbentlerin sıcak gazlardan kükürt	
5.2	Nano Boyutlu CuO İçeren Silika Sorbentlerin Karakterizasyonu	76
	yapısal değişimler	72
5.1	.4 CuO/MCM-41 ve CuO/SBA-15 tipi kullanılmış sorbentlerdeki	
	gazlardan kükürt giderme özelliklerinin incelenmesi	65
5.1	.3 Yaş emdirme yöntemiyle ile hazırlanan sorbentlerin sıcak	
	karakterizasyonu	60
5.1	.2 SBA-15 ve CuO/ SBA-15 tipi sorbent numunelerinin	20
5.1	karakterizasvonu	56
51	1 = MCM-41 ve CuO/MCM-41 tipi sorbent numunesinin	50
J.1 .	(aș Emanne (Emprenyeleme) Tomennyle Hazirianan Sorbentierin Karakterizasvonu	56
51 30	Yas Emdirme (Emprenyeleme) Yöntemiyle Hazırlanan Sorbentlerin	55
5 50	NUCLAR VE TARTISMA	55
	yapılması	53
4.5	.2 Sorbentlerin kükürt tutma - yenilenme performans deneylerinin	
4.5	.1 Kükürt tutma-yenilenme deneylerinde kullanılan deney düzeneği	51
4.5	Taşıyıcı ve Sorbentlerin Karakterizasyonu	48
4.4	.3 Sentez sırasında SBA-15'e CuO yüklenmesi	46
4.4	.2 Nano boyutlu CuO tanecikler kullanarak sorbent hazırlama	44
4.4	.1 Yas emdirme vöntemiyle sorbent hazırlama	44
4.4	Sorbentlerin Hazırlanması	43
43	2 SBA-15 sentezi	43
ч.5 4 3	1 MCM_41 sentezi	
4.2	Taşıyıcı Malzemelerin Sentezi	41
42	Denevsel calışmalarda kullanılan kimyaşal maddeler ve gazlar	41

KISALTMALAR

BET	: Brunauer, Emmett, and Teller tarafından geliştirilmiş yüzey alanı belirleme yaklaşımı.
IGCC	: Birleşik gazlaştırma ve kombine enerji üretim.
OSHA	: Amerikan İş Güvenliği ve Sağlığı Komisyonu.
NIOSH	: Amerikan İş Güvenliği ve Sağlığı Ulusal Enstitüsü.
ppb, ppbv	: Hacimsel olarak milyardaki kısım, derişim.
ppm, ppmv	: Hacimsel olarak milyondaki kısım, derişim.
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu/Mikroskobisi (Transmission Electron Microscope/Microscopy).
TGA	: Isıl gravimetrik analiz (Thermogravimetry).
XRD	: X-ışınları kırınımı (X-ray diffraction).

TABLO LÍSTESÍ

Say	vfa	No
Day	1a	110

Tablo 2.1	Kükürt adsorpsiyon reaksiyonları sırasında oluşan denge ürünleri (Swisher ve Schwerdtfeger, 1992b).	8
Tablo 2.2	Sıcak gazlardan H ₂ S giderme amacıyla sorbent geliştirmeyi hedefleyen bazı çalışmalarda kullanılan malzemelerin bileşimleri, performansları ve çalışmalardaki deneysel şartlar.	17
Tablo 2.2(dev	vam) Sıcak gazlardan H_2S giderme amacıyla sorbent geliştirmeyi hedefleyen bazı çalışmalarda kullanılan malzemelerin, bileşimleri, performansları ve çalışmalardaki deneysel şartlar.	18
Tablo 3.1	Katyon modifiyeli LTA-Tipi zeolitlerin adsorpsiyon eğilimleri (Bülow ve Micke, 1996).	21
Tablo 3.2	Sıcak gazlardan H ₂ S giderme amacıyla sorbent geliştirmeyi hedefleyen bazı çalışmalarda kullanılan malzemelerin bileşimleri, performansları ve çalışmalardaki deneysel şartlar.	38
Tablo 3.3	Kükürt giderme sorbentlerinin performans testi koşulları.	39
Tablo 4.1	Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler.	41
Tablo 4.2	Çalışmalarda kullanılan gazlar.	42
Tablo 4.3	Sentezlenen taşıyıcılar ve hazırlanan sorbentlerin karakterizasyonunda kullanılan yöntemler ve cihazlar.	48
Tablo 5.1	Numunelerin kodlanmasında kullanılan simgeler.	56
Tablo 5.2	Sentezlenen MCM-41 ve CuO/MCM-41 tipi sorbentlerin bazı fiziksel özellikleri.	57

Tablo 5.3	Sentezlenen SBA-15 ve CuO/SBA-15 tipi sorbentlerin bazı fiziksel özellikleri.	61
Tablo 5.4	Sorbent numunelerinin içerdiği bakır fazının ulaşılabilme oranları.	66
Tablo 5.5	Sorbentlerin kükürt tutma-yenilenme deneylerinin gerçekleştirildiği koşullar.	67
Tablo 5.6	Sorbentlerin eşik nokta kapasiteleri ve kullanım oranları (Reaktör çıkışında referans eşik nokta derişimi: 20 pmm).	70
Tablo 5.7	Yeni ve kullanılmış sorbentlerin BET yüzey alanı ve boşluk hacmi değerleri.	75
Tablo 5.8	Nano-CuO ve silika kullanılarak hazırlanan malzemeler ve özellikleri.	78
Tablo 5.9	SiNP serisi toz ve peletlenmiş sorbent numunelerinin bazı özellikleri.	89
Tablo 5.10	CuO-SiO ₂ tipi sorbentlerin eşik nokta kapasiteleri ve kullanım oranları (Reaktör çıkışında referans eşik nokta derişimi: 20 pmm).	95
Tablo 5.11	CuO/MCM-41, CuO/SBA-15 ile CuO-SiO ₂ tipi sorbentlerin kükürt tutma-yenileme döngüsü performanslarının karşılaştırılması	. 97
Tablo 5.12	Yeni ve kullanılmış CuO-SiO ₂ tipi sorbentlerin BET yüzey alanı ve boşluk hacmi değerleri.	100
Tablo 5.13	MSC serisi malzemelerin BET yüzey alanı ve boşluk hacmi değerleri.	102

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 4.1:	Kükürt tutma-yenilenme deneylerinde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi.	52
Şekil 4.2:	Deneylerde sorbentlere uygulanan tipik bir "kükürt yükleme-yenile döngüsünün" şematik şekli. A: İndirgeme, B: Yıkama (Purge),	me
	C: Sunudasyon, D: Tennenie.	34
Şekil 5.1:	Hazırlanan sorbent numunelerinin kodlanma sistematiği.	55
Şekil 5.2:	MCM-41 ve CuO/MCM-41 sorbentlerinin XRD desenleri.	57
Şekil 5.3:	CuO/MCM-41 sorbentinin XRD deseni (CuO).	58
Şekil 5.4:	MCM-41 ve CuO/MCM-41 sorbentinin azot adsorpsiyonu izotermleri.	59
Şekil 5.5:	MCM-41 ve CuO/MCM-41 sorbentinin gözenek açıklığı dağılımları.	59
Şekil 5.6:	SBA-15, SIT-20 ve SIP-20 numunelerinin XRD desenleri.	61
Şekil 5.7:	SBA-15, SIT-40 ve SIP-40 numunelerinin XRD desenleri.	62
Şekil 5.8:	SIT-20 ve SIT-40 numunelerinin XRD desenleri (CuO).	62
Şekil 5.9:	SBA-15, SIT-20 ve SIP-20 numunelerinin azot adsorpsiyonu izotemleri.	63
Şekil 5.10:	SBA-15, SIT-40 ve SIP-40 numunelerinin azot adsorpsiyonu izotemleri.	63
Şekil 5.11:	SBA-15, SIT-20 ve SIP-20 numunelerinin gözenek açıklığı dağılımları.	64

Şekil 5.12:	SBA-15, SIT-40 ve SIP-40 numunelerinin gözenek açıklığı dağılımları.	65
Şekil 5.13:	MIP-40 kodlu sorbent numunesinin kükürt tutma sürecinde, reaktörü terk eden gaz akımındaki H ₂ S derişiminin zamanla değişimi.	69
Şekil 5.14:	SIP-20 kodlu sorbent numunesinin kükürt tutma sürecinde, reaktörü terk eden gaz akımındaki H ₂ S derişiminin zamanla değişimi.	69
Şekil 5.15:	SIP-40 kodlu sorbent numunesinin kükürt tutma sürecinde, reaktörü terk eden gaz akımındaki H ₂ S derişiminin zamanla değişimi.	70
Şekil 5.16:	Yeni ve kullanılmış sorbentlere ait XRD desenleri.	72
Şekil 5.17:	Yeni ve kullanılmış sorbentlere ait azot adsorpsiyonu izotermleri.	73
Şekil 5.18:	Yeni ve kullanılmış sorbentlere ait DFT ile elde edilmiş gözenek açıklığı dağılımları.	74
Şekil 5.19:	Sentezlenen Nano-CuO numunelerinin XRD desenleri.	77
Şekil 5.20:	Sentezlenen tanecik haldeki CuO-SiO ₂ tipi sorbent numunelerinin XRD desenleri.	79
Şekil 5.21:	SiNT serisi sorbent numunelerinin XRD desenleri (CuO).	79
Şekil 5.22:	SiNT serisi numunelere ait azot adsorpsiyon izotermleri.	80
Şekil 5.23:	SiNT serisi toz numunelerin DFT ile elde edilmiş gözenek açıklığı dağılımı grafikleri.	81
Şekil 5.24:	Nano-CuO ve CuO-SiO ₂ numunelerinin TEM görüntüleri, a) MCM-41; b) NCU-2; c,d,e) SiNT-41 ve f) SiNT-49.	84
Şekil 5.25:	SiNT-41 numunesinden CuO 'in uzaklaştırılmasıyla elde edilen SiNT-41-L numunesinin TEM görüntüleri.	85

Şekil 5.26:	CuO- SiO2 tipi sorbentler ile bunlardan CuO'in uzaklaştırılmasıyla elde edilen numunelerin azot adsorpsiyon izotermleri.	
	a) SiNT-41 ve SiNT-41-L, b) SiNT-49 ve SiNT-49-L.	86
Şekil 5.27:	CuO-SiO2 tipi sorbentler ile bunlardan CuO'in uzaklaştırılmasıyla elde edilen numunelerin gözenek açıklığı dağılımları.	
	a) SiNT-41 ve SiNT-41-L, b) SiNT-49 ve SiNT-49-L.	87
Şekil 5.28:	CuO- SiO2 tipi sorbentler ile bunlardan CuO'in uzaklastırılmasıyla elde edilen numunelerin XRD desenleri.	88
Şekil 5.29:	Peletlenmiş CuO- SiO ₂ tipi sorbentlerin XRD desenleri.	89
Şekil 5.30:	Tanecik ve peletlenmiş haldeki CuO-SiO ₂ tipi sorbentlerin azot adsorpsiyon izotermleri.	90
Şekil 5.31:	Peletlenmiş CuO- SiO ₂ tipi sorbentlerin DFT ile elde edilmiş gözenek açıklığı dağılımları.	91
Şekil 5.32:	SiNP-38 kodlu sorbentin kükürt tutma sürecinde reaktör çıkışında H ₂ S derişiminin zamanla değişimi. a) 1. deneme, b) 2. deneme.	93
Şekil 5.33:	SiNP-41 kodlu sorbentin kükürt tutma sürecinde reaktör çıkışında H ₂ S derişiminin zamanla değişimi.	94
Şekil 5.34:	SiNP-49 kodlu sorbentin kükürt tutma sürecinde reaktör çıkışında H ₂ S derişiminin zamanla değişimi.	94
Şekil 5.35:	Yeni ve kullanılmış CuO-SiO ₂ tipi sorbentlerin azot adsorpsiyon izotermleri.	99
Şekil 5.36:	Yeni ve kullanılmış CuO-SiO ₂ tipi sorbentlerin DFT yöntemiyle elde edilmiş gözenek açıklığı dağılımları.	100
Şekil 5.37:	Sentezlenen MSC serisi malzemelere ait XRD desenleri. (<i>MSC-3</i> , <i>MSC-5 ve MSC-6 haricindeki desenler sol tarafta yer</i> alan düsey eksene ve alta ver alan vatav eksene	
	göre grafiklenmiştir).	103

Şekil 5.38:	MSC kodlu numunelerin azot adsorpsiyon izotermleri.	104
Şekil 5.39:	MSC kodlu numunelerin DFT ile elde edilmiş gözenek açıklığı dağılımları.	105
Şekil 5.40:	Sentezlenen malzemelerin TEM ile elde edilen görüntüleri. a) MSCREF, b)MSC-1, c)MSC-3, d)MSC-6.	107
Şekil 5.41:	MSCUX kodlu malzemeden elde edilen XRD deseni (CuO).	108

SICAK GAZLARDAN H2S GİDERMEK AMACIYLA CuO/MEZO-GÖZENEKLİ SİLİKA SORBENTLERİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Gazlaştırma proseslerinde, üretilen gaz ürünlerin çoğu, H₂S içermektedir. H₂S oldukça korozif ve zehirleyici bir gaz olup, birçok uygulamada büyük sorunlar yaratmaktadır. Bu nedenle bu ürünlerdeki H₂S derişiminin, yüzde oranlar seviyesinden ppm seviyelerine kadar düşürmek gerekmektedir. Örneğin güç üretim istasyonlarında kullanılan gazlardaki kabul edilebilir maksimum H₂S derişimi 20-100 ppm iken bu sınır yakıt pili uygulamalarında 1 ppm'e ve altına kadar düşmektedir. Özellikle yakıt pili teknolojisinin gelişmesine paralel olarak sıcak gazların H₂S'den arındırılması, çözülmesi gereken önemli bir problem olmuştur. Bu konuda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda sorbent olarak incelenen başlıca malzemeler metal oksitler ve bunların karışımları olmuştur. Literatürde yer alan çalışmaların ortak sonucları, incelenen metallerden yalnızca Ca, Co, Cu, Fe, Mn, Mo ve Zn'nun bu amaçla kullanılmaya uygun olduklarını göstermiştir. Bunlar içinden çeşitli özelliklerinden dolayı Cu ve Zn en uygun sorbent malzemeleri olarak öne çıkmaktadır. Ancak, bu metaller de tek başlarına kullanıldıklarında, buharlaşma, gözeneklilik ve yüzey alanlarında düşme, sinterleşme ve mekanik parçalanma gibi sorbentlerin performansını ve ömrünü olumsuz yönden etkileyen çeşitli sorunlarla karşılaşılmaktadır. Bu sorunların üstesinden gelmek için, genellikle metal oksitleri büyük yüzey alanlarına sahip inert bir taşıyıcı malzeme üzerine yükleme yoluna gidilmistir. Böylece aktif metal oksit/metal oksitler ve inert bir tasıyıcıdan olusan kompozit malzeme tipi sorbentler hazırlanmıştır. Taşıyıcı malzemelerde, inert olma, geniş bir yüzey alanı, büyük çaplı gözenekler, sağlam bir mekanik yapıya sahip olma, kükürt tutma-yenilenme sürecinde faz değişikliğine uğramama ve hidrofob olma gibi özellikler aranmaktadır. Taşıyıcı olarak en çok kullanılan malzemeler Al, Ti, Zr oksitleri gibi metal oksitler ile silika esaslı zeolit malzemeler olmuştur.

Bu çalışmada, bakır ve mezo-gözenekli silika malzemeler kullanılarak sıcak gazlardan H_2S gidermek amacıyla sorbentler hazırlanmıştır. Sorbentlerin hazırlanmasında CuO aktif faz, mezo-gözenekli MCM-41 ve SBA-15 ise taşıyıcı malzemeler olarak kullanılmıştır. Çalışmada, CuO/MCM-41, CuO/SBA-15 ve CuO-SiO₂ olmak üzere başlıca üç tip sorbent malzemesi hazırlanmıştır. CuO/MCM-41, ve CuO/SBA-15 tipi sorbentler, yaş emdirme (wet impregnation), yöntemiyle hazırlanmıştır. Kullanılan silika esaslı taşıyıcılar da yine deneysel çalışma kapsamında sentezlenmiştir. CuO-SiO₂ tipi sorbentler ise ilk defa bu çalışmada kullanılan yeni bir yöntem kullanılarak hazırlanmıştır. Bu yöntemde nano-CuO tanecikleri tek adımlı bir sentez sürecinde silika yapıya sokulmuştur. Elde edilen bu sorbentler aynı zamanda kompozit malzemelerdir.

Yaş emdirme yöntemi kullanılarak, MCM-41'e ağırlıkça yaklaşık %40 Cu yüklenerek bir adet CuO/MCM-41, SBA-15'e ise yaklaşık %20 ve %40 oranlarında

Cu yüklenerek iki adet CuO/SBA-15 tipi sorbent numunesi hazırlanmıştır. Bunun yanı sıra geliştirilen yeni sentez yöntemi kullanılarak %38, %41 ve %49 Cu içeren üç adet CuO-SiO₂ tipi sorbent numunesi sentezlenmiştir.

Sorbent numuneleri, kükürt tutma–yenilenme sürecinden önce ve sonra X-ışınları kırınımı, azot adsorpsiyonu, yaş yöntemler, TGA, H₂-kimyasal adsorpsiyonu ve TEM gibi yöntemler kullanılarak karakterize edilmişlerdir.

Hazırlanan sorbentlerin sıcak gazlardan H_2S giderme özellikleri, laboratuar ölçeğindeki sabit yatak tipi bir reaktör kullanılarak incelenmiştir. Deney düzeneği temel olarak, gaz besleme ünitesi, sabit yataklı reaktör ve analiz ünitesi olmak üzere, üç bölümden meydana gelmiştir.

Bu deneyler, kükürt tutma (sülfüdasyon)-yenilenme (rejenerasyon) döngüleri şeklinde ve sırasıyla 823-873 K'de yürütülmüştür. Kükürt giderme deneylerinde, 2,000 ppm H_2S içeren ve H_2S , H_2 ve N_2 'tan oluşan bir gaz karışımı kullanılmıştır. Kükürt tutma adımlarına, H_2S derişimi, reaktör çıkış akımında referans eşik nokta değeri olarak tanımlanan 20 ppm miktarına ulaşılınca son verilmiştir. Yenilenme süreçleri ise %5-10 oranında oksijen içeren gaz karışımlarıyla gerçekleştirilmiştir.

Azot adsorpsiyonu analizlerinin sonuçları, yaş emdirme yöntemiyle sentezlenen sorbent numunelerinin taşıyıcı olarak kullanılan MCM-41 ve SBA-15'den daha düşük BET yüzey alanları ve gözenek hacimlerine sahip olduklarını ortaya koymuştur. Bu durum, bu malzemelere yaş emdirme yöntemiyle yüklenen CuO'in bazı gözenek veya gözenek girişlerini tıkadığına işaret etmektedir. Peletlenmiş numunelerde BET yüzey alanlarında meydana gelen düşüş, CuO/MMC-41 ve CuO/SBA-15 tipi numuneler için sırasıyla %66 ve %62 civarındadır. Gözenek hacimleri için ise bu oranlar, %72 ve %62 civarında olmuştur.

Kükürt tutma-yenilenme deneyleri 3 döngü şeklinde gerçekleştirilmiştir. CuO/MCM-41 ve CuO/SBA-15 sorbentlerinin eşik nokta kükürt tutma kapasiteleri ortalama olarak sırasıyla 1.89 ve 0.63-1.66 g S/100 g sorbent olarak ölçülmüştür. XRD ve azot adsorpsiyon analizleri, kükürt tutma-yenilenme döngülerinden sonra, bu sorbentlerin yapılarında bir miktar bozunmanın meydana geldiğini ortaya koymuştur. Buna karşın bu sorbentlerin kükürt tutma kapasitelerinde çok önemli bir değişmenin meydana gelmediği gözlenmiştir.

CuO-SiO₂ sorbent numunelerinin kükürt tutma-yenilenme deneylerinden elde edilen sonuçlar, bu sorbentlerin üçüncü döngü sonunda ortalama eşik nokta kükürt tutma kapasitelerinin 2.38-2.91 g S/100 g sorbent aralığında değiştiğini göstermiştir. Bu değerler, CuO/MCM-41 ve CuO/SBA-15 tipi sorbentlerin kapasitelerinden yaklaşık olarak %50 daha yüksektir. Yine deneysel sonuçlar, CuO-SiO₂ tipi sorbentlerin kapasite kullanım oranlarının daha yüksek olduğunu da ortaya koymuştur. Buna karşın, kapasite değişimi açısından ise yaş emdirme yöntemiyle hazırlanan sorbentler biraz daha üstündür.

Kükürt tutma-yenilenme süreci, yaş emdirme yöntemiyle hazırlanan sorbentlerde olduğu gibi, CuO-SiO₂ tipi sorbentlerin yapısında da değişimlere neden olmaktadır. Bu durum, azot adsorpsiyonu izotermleri tarafından da yansıtılmaktadır. Kullanılmış sorbentlerin izotermlerinin yeni sorbentlerin izotermlerinden farklı olduğu, mezogözenekli malzemelere özgü izoterm profillerinden uzaklaştığı görülmüştür. Yapıya sokulan CuO taneciklerinin oranı arttıkça, bu eğilimin arttığı gözlenmiştir. Bunun sonucunda, kullanılmış sorbentlerde, yeni sorbentlerde gözlenmeyen daha büyük açıklığa sahip gözenekler oluştuğu saptanmıştır.

Çalışmalar sırasında, sentez aşamasında mezo-gözenekli SBA -15'in yapısına CuO sokarak sorbent numuneleri hazırlamak esasına dayanan yeni bir yöntem daha denenmiştir. Ancak SBA-15'in yapısına istenen oranda CuO yüklenememiştir. Bu nedenle bu yöntemle sorbent hazırlama çalışmalarına son verilmiştir. Ancak, bu yöntemin, katalizörlerde olduğu gibi, çok daha düşük miktarlarda Cu yüklemenin yeterli olduğu uygulamalar için kullanılmasının mümkün olabileceği düşünülmektedir.

DEVELOPMENT OF CuO/MESOPOROUS SILICA ADSORBENTS FOR H₂S REMOVAL FROM HOT GASES

SUMMARY

Gases from gasification processes mostly contain H_2S , which is a very corrosive and poisonous gas, causes serious problems in applications where they are used. Thus, in many cases it is necessary to reduce the H₂S concentration in these gases from percent to ppm level. For example, the allowable H₂S concentration for the combined cycle power plants is 20-100 ppm while it is required to be lower than 1 ppm for the fuel cell systems. Removal of H₂S form gases is a serious problem and needs to be solved for the fuel cell applications. A lot of studies have been devoted to this subject. In these studies, commonly metals and metal oxides were investigated as sorbent material for this purpose. It was found from the studies that the suitable metals are Ca, Co, Cu, Fe, Mn, Mo and Zn. Cu and Zn, with their superior properties, are classified as most favorable metals. The pure metal oxides used as sorbents, however, suffer from evaporation, loss in the surface area and porosity, sintering and mechanical disintegrations that affect their performance and life time adversely. In order to overcome these problems, pure metal oxides or their admixture are loaded to inert carriers/supports with high surface areas. These are composite materials that consist of an active metal oxide(s) and an inert carrier. The main properties required for carrier materials are to be inert, high surface area, channels of large diameters, good mechanic strength, no phase change during sulfidation-regeneration process and hydrophobicity. Some inert oxides such as Al, Ti, Zr oxides and high silica zeolites are the most commonly used carriers.

In this study, sorbents were prepared by using copper and mesoporous silica materials for the H_2S removal from hot gases. CuO was used as the active component and mesoporous MCM-41 and SBA-15 were used as the carrier materials. Three types of sorbent were synthesized in the study. They were classified as CuO/MCM-41, CuO/SBA-15 and CuO-SiO₂ type sorbents. CuO/MCM-41 and CuO/SBA-15 type sorbents were prepared by wet impregnation method, in which copper was loaded to the MCM-41 and SBA-15 type mesoporous materials. The silica based carriers were also synthesized as a part of the study. On the other hand, CuO-SiO₂ type sorbents were prepared by a new method which was developed in this study. In this method, nano sized CuO particles were doped into the silica material structure through a single step synthesizing process. The obtained sorbents are also composite materials.

By using wet impregnation method, one CuO/MCM-41 and two CuO/SBA-15 type sorbent samples were prepared. The former contained %40 and the later ones

contained %20 and %40 copper by weight. In addition, three CuO-SiO₂ type sorbent samples, containing % 38, % 41 and % 49 copper by weight, were also synthesized.

The fresh and sulfided sorbent samples were characterized by using X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption, chemical analysis, thermal gravimetric analysis (TGA), H₂-chemisorption and transmission electro microscopic (TEM) imaging methods.

The H₂S removal characteristics of the sorbent samples from hot gases were investigated by using a laboratory scale fixed bed reactor of 14 mm diameter. The experimental set-up consisted of three major sections: 1. gas supply, 2. reactor, and 3. gas analysis unit. Experiments were carried out as sulfidation-regeneration cycles at a temperature range of 823-873 K. In these experiments, a gas mixture of H₂S (2,000 ppm), H₂ (%20) and N₂ (balance) was fed into the reactor in the sulfidation steps. Sulfidation steps were ended, when the H₂S concentration of the reactor effluent reached 20 ppm which was selected as the breakthrough point. Regeneration of the sulfided sorbent samples was carried out by gas mixtures composed of (%5-10) and N₂(balance).

The results of the nitrogen adsorption analysis showed that, the sorbent samples that were prepared by wet impregnation method, have lower BET surface areas and lower pore volumes than that of the original carrier materials, MCM-41 and SBA-15. This result indicates that the loaded CuO, partly plugs pores and pore inlets of the carrier. The decrease in the BET surface area in the pelletized samples was approximately %66 and %62 for CuO/MCM-41 and CuO/SBA-15 respectively. The drops in pore volumes were measured to be %72 and %62 respectively, for the same samples.

The samples were tested for three consecutive sulfidation-regeneration cycles. After three cycles, the average breakthrough point sulfur capacities of the CuO/MCM-41 and CuO/SBA-15 type sorbent samples were determined to be 1.89 and 0.63-1.66 g S/100 g sorbent.

The XRD and nitrogen adsorption analysis indicated that, the structure of the samples was destructed to some extend during the sulfidation-regeneration processes. In spite of this fact, changes in the sulfur up take were not comparable and remained rather limited.

The results of the sulfudation-regeneration experiments of the CuO-SiO2 sorbent samples showed that, the average breakthrough point sulphur capacity of these sorbents after the third cycle, varies between 2.38 and 2.91 g S/100 g sorbent, that are approximately %50 higher than that of the CuO/MCM-41 and CuO/SBA-15 type sorbents. Similarly, experimental results indicated that CuO-SiO₂ type sorbents have higher capacity usage ratios. On the other hand, the breakthrough point sulfur capacities of sorbents prepared by wet impregnation, appeared to be relatively less prone to the sulfidation-regeneration cycles.

Similar to CuO/MCM-41 and CuO/SBA-15 type sorbents, sulfidation-regeneration processes caused changes in the structure of CuO-SiO₂ type sorbents, Changes occurred were also reflected by nitrogen adsorption isotherms of samples. Isotherms of fresh sorbent samples had typical mesoporous profiles, while the profiles of the sulfided-regenerated sorbents significantly shifted from the original profiles. This tendency increases with the increasing CuO amount in the structure. On the other

hand, it was observed that used sorbents had larger pores that fresh sorbents did not have.

In this study, a second new method, based on modifying the synthesis process of SBA-15, was developed and tested to synthesize sorbent by introducing CuO in to the structure of SBA-15. The method did not allow to introduce CuO enough to prepare a material that can be used for the removal of H_2S from gases and thus was discarded. The test results, however indicated that, the method could be used to prepare materials with low CuO percentage, such as catalysts.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Yüzyılımızın ortalarından itibaren hızla gelişen teknolojinin artan enerji talebi ve çevresel değerlere verilen önemin artması, yeni, yenilenebilir ve daha az kirletici unsur taşıyan/üreten alternatif enerji kaynaklarının ve enerji üretim teknolojilerinin geliştirilmesini amaçlayan bilimsel ve teknik çalışmaları hızlandırmış ve arttırmıştır. Yukarıda sayılan nedenlerin önemli arasına, en fosil yakıt olarak değerlendirebileceğimiz petrol rezervlerinin sınırlılığını ve yeryüzünde eşitsiz dağılımını da eklemek mümkündür. Petrol rezervlerinin kullanımı ve kontrolü ile ilgili politikaların dünyamızın sosyo-ekonomik sistemi üzerinde yarattığı yıkıcılık, hem petrol hem de kömür gibi fosil enerji kaynaklarının kullanımının yarattığı kirletici unsurlar kadar dikkate alınması gereken bir problemdir.

Kömür ve petrol gibi karbon ve hidrojence zengin kaynakların doğrudan kullanımının yarattığı teknik sorunlar, farklı değerlendirme yöntemlerinin araştırılmasını gündeme getirmiştir. Özellikle ikinci dünya savaşı sırasında Nazi Almanya'sının petrol kaynaklarının yetersiz olması nedeniyle, ihtiyaç duyduğu petrol kaynaklı benzin, motorin ve uçak yakıtı gibi yakıtları elde etmek için geliştirmeye başladığı kömür gazlaştırma teknolojileri bu alanda önemli gelişmelerin sağlanmasına neden olmuştur.

Petrol, kömür ve benzeri kaynakların gazlaştırılmasıyla elde edilen gaz fazındaki karbon ve hidrojence zengin yakıtın enerji türbinlerinde kullanılmasına dayalı teknoloji ise bu alandaki en önemli gelişmelerden biridir. Çok daha önemli görünen gelişme ise ilk defa 1839 yılında Sir Walter Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresidir (fuel-cell). Günümüzde, çevresel faktörler başta olmak üzere, petrol kaynaklarının sınırlılığı gibi ekonomik nedenlerden ötürü, petrol rafinasyonu atıklarının gazlaştırılması ya da kömür/biokütle gazlaştırma süreçleri ile üretilen yakıt gazının hem elektrik santrallerinde yakıt olarak değerlendirilmesi hem de yakıt hücrelerinde kullanılması gittikçe daha da önem kazanan alternatif teknolojiler olarak ortaya çıkmaktadır. Ancak bu kaynaklardan edilen hidrojence zengin gaz karışımı,

CO, CO₂, SO₂ ve H₂S gibi istenmeyen bazı bileşenleri içermektedir. Safsızlıkların türü ve miktarı, kaynağın türüne göre değişebilmektedir. Bu safsızlıkların hangilerinin uzaklaştırılması gerektiği de, yine bu gazların kullanılacağı yere veya sürece göre değişebilmektedir.

 H_2S , çürük yumurta kokusuna benzeyen kokusuyla 0.5 ppb gibi çok düşük derişimlerde bile insanlar tarafından kolaylıkla ayırt edilebilir. 100 ppm den sonra ise artık koklamak mümkün değildir. Havada 500 ppm ve daha yüksek derişimlerde ulaştığında ise ciddi derecede zehirleyici olmaya başlamaktadır. Amerikan İş Güvenliği ve Sağlığı Komisyonu (OSHA), çalışma ortamında havada 20 ppm değerindeki derişimi kabul edilebilir bulmakta ve 10 dakika süreyle 50 ppm'lik derişimden fazlasının solunmaması gerektiğini belirtmektedir. SO₂ için bu değer 8 saat süreyle 5 ppm'dir. Amerikan İş Güvenliği ve Sağlığı Ulusal Enstitüsü (NIOSH) ise maksimum 10 dakika süre için maksimum 10 ppm'lik derişime müsaade etmektedir (Busca ve Pistarino, 2003).

Birleşik gazlaştırma ve kombine enerji üretim (IGCC) tesislerinde, gazlaştırma ile üretilen yakıt gazının içerdiği H₂S'i uzaklaştırmak gerekmektedir. Bu ihtiyaç, gazın kullanılacağı türbin, yakıt hücresi ya da benzeri sistemlerde istenmeyen tepkimelerin oluşmasını önlemek ve sistemi oluşturan aksam üzerindeki aşındırıcı etkileri bertaraf etme gerekliliğinden kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde fosil yakıtlardan elde edilen hidrojence zengin gazların kullanılabileceği yakıt hücresi gibi sistemlerde de benzer ihtiyaçların yanı sıra elektrotların kükürtle zehirlenmesini önlemek gerekmektedir.

Yakıt gazının içerdiği H₂S'i uzaklaştırmak için, gazı düşük sıcaklıklarda kükürt giderme (desülfürizasyon) işlemine tabi tutmak mümkündür. Ancak bu işlem sisteme ek donanım, işletme ve ısı kaybından kaynaklanan maliyet artışı getirmektedir. Hem maliyet değerlerini düşürmek hem de süreç etkinliğini yükseltmek amacıyla, kükürt giderme işlemini gazı soğutmadan gerçekleştirerek türbinlere göndermek tercih edilmektedir. Bu sayede, IGCC ünitelerinin %43 civarında olan toplam verimlerinin %1 ila %2 oranında arttırmanın mümkün olduğu ifade edilmektedir. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kullanılabilecek yenilenebilir sorbentlerin geliştirilmesine çalışılmaktadır.

Hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanımı gittikçe artmaktadır. 2050 yılında dünya enerji tüketiminin %20'sinin hidrojen ile karşılanması beklenmektedir (Marcilly, 2003). Son on yılda, sıvı yakıt ile çalışan taşıma araçlarında, hidrojenle çalışan yakıt hücreleri teknolojisine geçilmesi için birçok çalışma yapılmaktadır. Bunun yanı sıra, yüksek sıcaklık yakıt hücreleri ile elektrik üretiminde ve taşıtlarda kullanılması amacıyla yürütülen çalışmalarda, dizel yakıt veya başka organik malzemelerden ya da kömür gazlaştırma yöntemiyle, hidrojen gazı üretimi hedeflenmektedir. Açığa çıkacak olan kükürtlü bileşiklerin yakıt hücresini zehirlememesi gerekmektedir. Yakıt hücrelerinde kullanılacak sıcak gazın içerebileceği maksimum hidrojen sülfür miktarın IGCC de olması gerekenden daha düşüktür. Bu amaçla da benzer çalışmalar yürütülmektedir. Benzer ihtiyaçlar akışkan yataklı yakma ya da gazlaştırma sistemlerinde de mevcuttur.

Adsorpsiyon yöntemi dışında, Clauss ya da diğer düşük sıcaklık elementel kükürt kazanma süreçleri gibi süreçler de tercih edilebilir durumda olmasın karşın, yeterli miktarda ve uygun maliyette kireç taşı kaynağı mevcut olmalıdır, ayrıca yan ürün olarak üretilecek kükürt ya da sülfürik asit gibi ürünler için de pazar bulmak gerekmektedir. Ancak, bu yöntemlerle sağlanan ayırma oranı özellikle yakıt hücresi uygulamaları için yetersizdir. Özellikle yakma sistemlerinde, kireç taşı ya da dolomit kullanılarak baca gazlarından H_2S giderme uygulamalarında ulaşılan en düşük derişim 100 ppm civarında kalmaktadır. Bu oran özellikle yakıt hücresi (fuel cell) gibi, yakıt gazlarını girdi olarak kullanan ve ticarileşme yolunda olan daha yeni sürecler açısından yetersizdir. Yakıt hücresiyle çalışacak bir araç üzerine monte edilmiş bir buhar-reformer kullanılarak ihtiyaç duyulan hidrojenin naftadan direkt olarak elde edilmesinin teknik ve ekonomik olabilirliğinin incelendiği bir çalışmada yakıt olarak kullanılacak gazın H₂S içeriğinin 1,023 K'de çalışan sistem için 1 ppm'e 973 K'de çalışan sistem içinse 0.04 ppm'e indirilmesi gerektiği belirtilmektedir (Darwish, v.d., 2003). Söz konusu çalışmada, sorbent olarak ZnO dikkate alınmıştır. Bu malzemenin etkin çalışma sıcaklığının 623-923 K olduğu belirtilmektedir.

Sıcak gazlardan kükürt giderme amacıyla metal oksitlerin kullanımı konusunda birçok çalışma yapılmış ve yapılmaya devam edilmektedir. Elde edilen sonuçlar değişik nedenlerle, bir metal oksidin tek başına bir sorbentten beklenen bütün özellikleri karşılayamadığını göstermektedir. Daha iyi bir sorbent elde etmek amacıyla, metal oksit karışımları incelenmiştir. Bu çalışmalarda, kullanılan ikinci bir metal oksidin, birincinin zayıflıklarını giderip gidermediği araştırılmıştır. Bu ikinci malzeme inert olabilmekte ancak farklı bir biçimde etkisini gösterebilmektedir. Bu durumu, inert ya da aktif bir taşıyıcı kullanımı olarak adlandırmak yanlış olmaz. Bu noktada aktif karbon, zeolit ve SiC gibi malzemeler üzerinde durulmaktadır. Aktif karbon, zeolitlere göre kullanım süresine oranla daha düşük bir kapasiteye sahiptir. Zeolitler birçok açıdan aktif karbona göre daha iyi bir adaydır (Busca ve Pistarino, 2003).

Son yıllarda, değişik süreçlerde kullanılmak üzere sorbent ve katalizör geliştirme çalışmalarında adından sıklıkla bahsedilen mezo-gözenekli yapılar geniş kanal açıklıkları ve yüksek yüzey alanı değerleri nedeniyle alternatif taşıyıcılar olarak düşünülebilir. Taşıyıcı olarak incelenmiş zeolit ve diğer malzemelerde olduğu gibi mezo-gözenekli yapıların da dezavantajları mevcuttur. Birçok çalışmada dezavantaj olarak karşılaşılan durum bu tip malzemelerin yüksek sıcaklıklarda yapısal bozunma göstermeleridir.

Bu çalışmada, sıcak gazlardan H_2S uzaklaştırmak amacıyla, taşıyıcı olarak mezogözenekli malzemelerin kullanıldığı metal oksit bazlı sorbentlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Sorbentlerin sentezinde aktif malzeme olarak bakır oksit kullanılmış, taşıyıcı olarak ise MCM-41 ve SBA–15 gibi mezo-gözenekli malzemeler kullanılmış ya da yapılarına öykünülmüştür. Sorbentlerin hazırlanması amacıyla özgün yöntemler kullanılmıştır. Elde edilen sorbentler yapısal olarak karakterize edilmiş ve H_2S giderme performansları incelenmiştir.

2. SORBENT HAZIRLAMADA KULLANILABİLECEK METAL OKSİTLER VE METAL OKSİT KARIŞIMLARI

Bir kükürt giderme sorbentinden beklenen temel özellikler şu şekilde sıralanabilir; yüksek oranda yenilenebilirlik, indirgeyici ortamda dayanıklılık, çok düşük derişimlerdeki H₂S'i tutabilme özelliği, mekanik ve ısıl dayanıklılık, yüksek kapasite, yüksek çevrim sayısı ve daha önce de bahsedildiği gibi sıcak gazdaki H₂S bileşimini istenen değerin altına (1 ila 20 ppm arasında) indirebilmek (Akyurtlu, 1996). Yapılan çalışmalar, birçok malzemenin sıcak gazlardan H₂S gidermek amacıyla kullanılabileceğini, özellikle geçiş metali oksitlerinin bu amaç için uygun olduğunu göstermiştir.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, kükürt giderme işleminin gerçekleştirildiği sistemlerde maliyetin, işlemin yürütüldüğü sıcaklığın yükselmesiyle ciddi ölçüde arttığı ifade edilmektedir. Kükürt gidermenin, 823 K üzerinde gerçekleştirildiği takdirde IGCC'lerin toplam etkinliğine katkısının az olduğu iletilmektedir. İdeal işlem sıcaklığının 623-823 K sıcaklık aralığında olduğu ve birçok metal oksidin, istenen (<20 ppmv) çıkış derişimini bu sıcaklık aralığında H₂S ile termodinamik denge değeri açısından sağlayabildiği bilinmektedir. Yenilenme (rejenerasyon) sıcaklığı ise genelde bu değerden daha yüksek olmaktadır (Slimane ve Abbasian, 2000; Elseviers ve Verelst, 1999). Geçiş metallerinin oksitlerini içeren bir sorbent dikkate alındığında, bir kükürt tutma-yenilenme çevriminin kimyasal süreci temel olarak aşağıdaki üç reaksiyonla tanımlanabilir (Tamhankar v.d., 1986.)

$$\text{Indirgeme} : \qquad \text{MO}_{x} \xrightarrow{H_{2}, \text{CO}} \rightarrow \text{MO}_{y} \quad (y \le x) \qquad (2.1)$$

Sülfüdasyo n:
$$MO_y + yH_2S = MS_y + yH_2O$$
 (2.2)

Yenileme : $MS_y \xrightarrow{O_2} \to M(SO_4)_x \to MO_x + xSO_2$ (2.3)

Malzeme sıcak gazla temas ettiğinde, indirgeme ve kükürt tutma adımları eş zamanlı olarak gerçekleşir. Yenilenme adımında, oksijen yerine oksijen-su buharı karışımı kullanıldığında daha karışık reaksiyonlar gerçekleşmekte ve SO₂'nin yanı sıra elementel kükürt de açığa çıkabilmektedir. Difüzyon ve yüzey reaksiyonu adımları yeterince hızlı gerçekleşiyorsa, sorbentin kükürt giderme kapasitesi ve etkinliği sadece termodinamik kriterlerce kontrol edilir. Ancak birçok durumda reaksiyon hızı ya da difüzyon değerlerini negatif etkileyen parametreler söz konusu olabilmektedir.

Swisher ve Schwerdtfeger (1992a) tarafından yapılan literatür taraması çalışmasında, kömür yakma ya da gazlaştırma süreçlerinde ortaya çıkan sıcak gazların içerdiği kükürdün uzaklaştırılması amacıyla sorbent olarak kullanılabilecek metaller ve ikili oksit karışımları konusunda yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar irdelenmiştir. Bu çalışmada, özellikle üzerinde durulan sorbent malzemeler Ca, Fe, Zn, Cu, Ni ve Mn gibi metalleri içermektedir. Westmoreland v.d. (1976) tarafından, 633-1,833 K sıcaklık aralığında ve 20 atm sabit basınç koşullarında çeşitli metaller için termodinamik hesaplamalar yapmıştır. Araştırmacılar, termodinamik incelemeye dayalı bu çalışmada, Al, Ce, Cr, Mg, Ti ve Zr metallerinin oksitlerinin (ya da karbonatlarının) gazlardan kükürt giderme için reaktif olmadığını belirtmiştir. Benzer şekilde Elseviers ve Verelst (1999) tarafından yapılan bir termodinamik benzeşim (simülasyon) çalışmasında da Al, Mg, Ti ve Zr için aynı sonuçlara varılmıştır. Bu çalışmada 573 K'den yüksek sıcaklıklar göz önüne alınmıştır. Bu sıcaklığın altına inildiğinde kinetiğin çok yavaşladığı bildirilmektedir. Li2CO3, Na2CO3 ve K2CO3 gibi alkali tuzlar için de benzer yargı ifade edilmiştir (Westermoreland, v.d., 1976). Yine bu çalışmaya göre, Ag, La, Ni, Sb metallerinin düşük kapasiteleri ve sülfüdasyonun, incelemenin yapıldığı sıcaklığın altında gerçekleşmesi, Bi, Cd, Pb ve Sn metal oksitlerinin ise düşük ergime noktalı metallere indirgenebilmeleri nedeniyle uygun olmadıkları ifade edilmiştir. Temel kriter olarak %95 lik bir kükürt giderme oranı esas alınmıştır. BaCO₃'ın 1,073 K'de reaksiyon vermeye başladığı ve 1,173 K civarında ise %95 'lik kükürt giderme kriterini sağlayabildiği ileri sürülmüştür. Kalsiyumun benzer bir davranış gösterdiği ancak 1,043 K'e kadar inilebileceği ifade edilmektedir. Bu malzeme 1,053 K civarında bir maksimum kapasiteye ulaşmaktadır. Bunların yanı sıra, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Sr, W, V ve Zn metallerinin ve/veya oksitlerinin kendilerine özgü sıcaklık limitleri içerisinde bu amaçla kullanılabileceği ifade edilmektedir.

Elseviers ve Verelst (1999) ise SrCO₃ ve BaCO₃'un 1,373-1,773 K aralığında çalışan gazlaştırma sistemlerinde, kireçtaşı ve dolomit yerine kükürt gidermek amacıyla kullanılabileceği belirtilmektedir. Bu iki malzemenin, kireçtaşı ve dolomite göre daha etkin olduğunu ileri sürülmektedir. Aynı çalışmada, Mo ve W oksitlerinin, yüksek sıcaklıklarda görünen karbid oluşumu nedeniyle sorun yarattığı, ancak 673 K ve daha altındaki sıcaklıklarda bu sorunun büyük ölçüde ortadan kalktığı ileri sürülmektedir.

Westermoreland v.d (1977), H₂S ile MnO, CaO, ZnO ve V₂O₃ arasında, 573-1,073 K sıcaklık aralığında, gerçekleşen reaksiyonların kinetiğini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlar bu maddelerle, H₂S arasında gerçekleşen reaksiyonların göreceli hızlarının şu şekilde sıralandığını göstermektedir: MnO>CaO≈ZnO>V₂O₃. Bu reaksiyonların tamamının birinci dereceden olduğu ve Arhenius eşitliğine uyduğu belirtilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yüksek sıcaklıklarda kükürt giderme işlemi için en uygun madde MnO'tir.

Slimane ve Abbasian (2000) tarafından, sorbent içeren bir akışkan yatakta, yakıt gazından 623-823 K gibi düşük sıcaklıklarda kükürt gidermek amacıyla kullanılabilecek yenilenebilir bir sorbent geliştirmek amacıyla yapılan çalışmada da yukarıda sözü edilenlere benzer sonuçlara alınmıştır. Burada özellikle bakır oksit esaslı sorbentlerin aşınma ve ufalanma dirençlerinin yüksek olduğu belirtilmektedir.

Gazlaştırma ya da yakma sistemlerinde ortaya çıkan gazların bileşimi, süreçlerin koşullarına ve kullanılan kömürün özelliklerine bağlı olarak değişebilmektedir (Swisher ve Schwerdtfeger, 1992b). Bu durum, sorbent geliştirmeye yönelik çalışmalarda sistemin modellenmesi konusunda sorun yaratabilmektedir. Literatürde değişik veriler mevcuttur. Swisher ve Schwerdtfeger (1992b) tarafından yapılan çalışmada, olası sorbent malzemeler, gerçekleşmesi beklenen kimyasal reaksiyonlar göz önüne alınarak termodinamik açıdan incelenmiştir. Bu çalışmada faz diyagramlarından da faydalanılmıştır. Buna göre, krom ve alüminyumun, kükürt gidermek için uygun sorbentler olmadığı belirtilmektedir.

Tablo 2.1'de kükürt gidermede kullanılan/kullanılabilecek bazı sorbent adaylarının kullanıldığı kükürt giderme süreçlerinde denge durumunda oluşan ürünler gösterilmiştir. (Swisher ve Schwerdtfeger, 1992b).

Sorbent	Gazlaştırma ürünlerinden	Yakma ürünlerinden
Kalsiyum Bileşikleri	CaS	CaSO ₄
Sodyum Bileşikleri	Na ₂ S	Na ₂ SO ₄ (s1v1)
Demir Oksit	FeS	Fe ₂ O ₃
Çinko Oksit	ZnS	ZnO
Çinko Ferrit	FeS, (Zn,Fe)S	ZnFe ₂ O ₄
Bakır/Bakır Oksit	Cu ₂ S	Cu ₂ O
Mangan/Mangan Oksit	MnS	Mn ₃ O ₄
Nikel/Nikel Oksit	Ni-S (\$1V1)	NiO
Malihdan/Malihdan Oksit	MOS	MoO ₃ (s1v1)
Mondaen/Mondaen Oksit	MO ₂ S ₃	MoO ₃ (gaz)
Krom/Krom Oksit	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃

Tablo 2.1 : Kükürt adsorpsiyon reaksiyonları sırasında oluşan denge ürünleri (Swisher ve Schwerdtfeger, 1992b).

2.1 Kalsiyum Bileşikleri

Kalsiyum bileşikleri, kükürt giderme işlemi için oldukça uygun sorbentlerdir. Bu bileşiklerin temini oldukça kolay ve ucuzdur (Swisher ve Schwerdtfeger, 1992a). Genellikle bir kez kullanılmakta ve yenilenmemektedirler. Bunun sonucunda çok fazla miktarda atık malzeme ortaya çıkmaktadır. Bu kullanılmış malzemenin çevreye bırakılmasında da kısıtlama ve sorunlar mevcuttur. Bu sorunu gidermek için kullanılmış sorbentin geri kazanılması konusunda çok sayıda çalışma mevcuttur. Bu bileşiklerden üzerinde en fazla durulanları; kireç taşı (CaCO₃), kireç (CaO), kalsiyum hidroksit [Ca(OH)₂] ve dolomittir (CaCO₃.MgCO₃). Bu bileşiklerin etkinlikleri koşullara bağlı olarak değişmektedir. Kalsiyum esaslı sorbentler düşük sıcaklıklarda kükürtle yavaş reaksiyon vermektedir ve yenilenmeleri güçtür. Akiti vd. (2002) tarafından yapılan yeni tarihli bir çalışmada kalsiyum esaslı sorbentler geliştirilmeye çalışılmıştır. Son zamanlarda oldukça verimli çinko esaslı sorbentler geliştirildiği ancak bu malzemelerin 873 K'lik çalışma sıcaklığı sınırı nedeniyle bu sıcaklık değeri

üstünde kalsiyum esaslı sorbentlerin daha kullanışlı olduğu ifade edilmektedir. Çalışmada "core-in-shell" adıyla anılan, aktif malzemenin dayanıklı bir kaplama malzemesiyle kaplanarak peletlenmesi esasına dayanan bir yöntemle sorbent geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu malzemeyi şu şekilde tanımlamak mümkündür; iç kısımdaki kireçtaşı esaslı malzeme, kireçtaşı ve kalsiyum aluminat çimento malzemeyle kaplanarak küresel şekilde peletlenmiştir. Bu malzemenin mekanik dayanımının oldukça yüksek olduğu belirtilmektedir. Ancak, takip eden yükleme ve yenilenme adımlarında kapasite kaybı görülmekte ve bu durum sinterleşmeye bağlanmaktadır (Akiti v.d., 2002). Literatürde, aynı araştırmacıların daha eski tarihli benzer bir çalışmasına ulaşmak da mümkündür (Akiti v.d., 2001).

2.2 Demir ve Demir Oksitler

Fe₂O₃'in bu amaçla kullanımında ortaya çıkan avantajlar, kireç kullanılması durumunda görülenlere benzemektedir. Fe₂O₃, doğada yaygın olarak görülen bir demir cevheridir. Ucuzdur ve kükürt giderme amacıyla kullanılması için kimyasal bir işleme tabi tutulması gerekmemektedir. Sorbentin yenilenmemesi durumunda, yani tek seferlik kullanımı durumunda ortaya çıkan atığın çevreye bırakılması problem yaratmamaktadır. Kükürt giderme işleminin 623 K'nin üstündeki sıcaklıklarda yapılması gerekmektedir. Bu malzemeyle ilgili en büyük problem malzemenin yapısının bozunmasıdır. Bunu önlemek için, taşıyıcı malzemeler kullanılmaktadır.

Demir oksit oldukça uygun bir sorbent olarak görünmesine karşın, bu sorbentin kullanılması sırasında beslenen gazın bileşime bağlı olarak kimyasal etkileşimler sonucunda karbon ortaya çıkabilmekte ve bunun gözeneklerde birikmesi dolayısıyla yüzey alanı kaybı söz konusu olmaktadır (Elseviers ve Verelst, 1999).

Zeolite, iyon değişimi ile demir yerleştirilerek (oksijenli ortamda kalsınasyonla okside çevrilerek) hazırlanan bir sorbentle 923 K'de 100 ppm H_2S derişimine inilebileceği ifade edilmektedir (Brooks, 1990). Aynı işlemde demir yerine çinko kullanıldığında ise 773 K'de 5 ppm'den daha aşağı inilebileceği söylenmektedir.

2.3 Çinko Oksit

Çinko oksidin kükürt giderme sorbenti olarak tepkime verme eğilimi yüksektir (Swisher ve Schwerdtfeger, 1992a). Bu durum, özellikle düşük tane boyutlarına sahip sorbentler söz konusu olduğunda açıkça ortaya çıkmaktadır. Ancak çinkonun kullanıldığı süreçlerde karşılaşılan temel problem, çinkonun yüksek sıcaklıklarda buharlaşmasıdır. Karşılaşılan bir diğer sorun, kükürt giderme süreci esnasında sorbent gözeneklerinin kapanma eğilimi göstermesidir. Ancak, yüksek gözenek hacmine sahip olarak hazırlanan ZnO sorbentlerinde, gözenek girişindeki tıkanmaların daha düşük seviyede kaldığı bildirilmektedir. Ayrıca yüzeyde oluşan kararlı sülfitler nedeniyle kapasite azalmasına da işaret edilmektedir. Bu durumu engellemek için yenilenme esnasında oksijenin yerine oksijen-su buharı karışımının kullanılması önerilmektedir. Ayrıca yenilenme işlemi esnasında oluşan kararlı çinko sülfatları azot ortamında ek bir ısıl işlem ile bozmak mümkün görünmektedir. Bu sorunları ortadan kaldırmak amacıyla ZnO'in başka metal oksitlerle beraber kullanımı konusunda çalışmalar yapılmıştır. Bu problemin üstesinden gelmek için başvurulan diğer bir yöntem, daha önce demir için belirtildiği gibi, bir taşıyıcı kullanmaktır. ZnO sorbentlerin koklaştırma gazları varlığında indirgenme ve yenilenme adımında tekrar oksitlenme özellikleri ile ilgili olarak yapılan bir calısmada sinterlesmenin 873 K ve üzerinde oldukça ciddi bir sorun teskil ettiği ve 973 K ve üzerinde ise çinko kaybının bu soruna eşlik ettiği rapor edilmektedir (Park v.d., 2005a).

Çinko oksidin başka oksitlerle beraber kullanıldığı çalışmalardan biri çinko-ferrit (ZnFe₂O₄) ile yapılan çalışmalardır. Bu malzemenin oldukça reaktif olduğu ve H₂S derişimini oldukça düşük seviyelere indirmek için uygun olduğu bildirilmektedir. Ancak termodinamik açıdan incelendiğinde bazı problemlerle karşılaşılabileceği belirtilmiştir. ZnFe₂O₄ ve Fe₂O₃ 1,123-1,323 K arasında birbiri içinde, bir seri spinel yapılar oluşturarak çözünmektedir. ZnFe₂O₄ ve Fe₂O₃ karışımında kompozisyonun etkisi üzerine birçok tartışma mevcuttur. Bu sistemin faz diyagramı dikkatle incelenmelidir. Çinkonun buharlaşmayla kaybını engelleme konusunda, bu malzemenin avantajlı olabileceği belirtilmektedir (Swisher ve Schwerdtfeger, 1992b).

ZnFe₂O₄ ile 873-923 K'de yapılan başka bir çalışmada, kükürt tutma esnasında, ZnO'de de olduğu gibi, çinko kaybının görüldüğü bildirilmektedir. Kükürt tutma daha düşük sıcaklıklarda (811 K) gerçekleştirildiği durumlarda, çinkonun indirgenme ve buharlaşmayla kaybının ihmal edilebileceği, ancak yüzey kaybının önemini koruduğu bildirilmektedir. Öte yandan oksidasyon koşulları altında bu problemin tümüyle ortadan kalktığını söylemek tam olarak mümkün görünmemektedir. Malzemenin kükürt tutma ve yenilenme çemberinde, sıcaklık değişimleri de dikkate alındığında sıkça faz değiştirmesinden kaynaklanabilecek mekanik problemler gösterebileceği belirtilmektedir. Bu nedenle bu malzemenin pulverize ya da peletlenmiş biçimde kullanımıyla ilgili çalışmalar yapılmıştır (Tamhankar, v.d., 1986).

Çinko titanat (Zn₂TiO₄), çinko ferrite göre mekanik direnç ve çinko kaybının önlenmesi açısından daha avantajlı görülmektedir. Literatürde, ZnTiO₃ ve ZnTi₃O₈ ile ilgili yeterli veri bulunmamaktadır. Çinko titanatın, çinko ferrite göre dezavantajlı olarak görünen yanı, kükürt tutma reaksiyonunun daha yavaş olmasıdır. TiO₂, hidrojen sülfüre karşı inerttir ve bu da mekanik direnç açısından avantaj sunmaktadır. (Swisher ve Schwerdtfeger, 1992a). Yapılan daha yeni bir çalışmada da çinkotitanatın, çinko okside göre aynı düzeyde H₂S giderme özelliğinde olmasına karşın, indirgenmeye ve sülfat oluşumuna karşı direncine işaret edilmektedir (Elseviers ve Verelst, 1999).

Elseviers ve Verelst (1999) yayınlarında kaynak olarak gösterdikleri çalışmalarda, çinko-titanata, La_2O_3 eklenmesiyle malzemenin ufalanma probleminin azaldığını, molibden ilavesinin ise çinkonun pelet yüzeyine göç etmesini sağladığını fakat yenilenmenin zayıfladığının gözlendiğini iletmektedirler. Bu araştırmacılar, alüminyum taşıyıcılar kullanılarak hazırlanmış diğer çinko oksit esaslı sorbentlerin, indirgenme ve buharlaşma problemlerine çözüm getiremediğine işaret etmektedirler. Buna karşın, taşıyıcı olarak ZrO₂ kullanıldığında iyi sonuçlar alındığını bildirilmektedir. CaO, ZnO karışımlarının yenilenmesinde ciddi problemler olduğundan bahsedilmektedir.

Daha yeni tarihli bir başka çalışmada, sol gel metoduyla hazırlanmış M-Zn-Ti-O (M= Cu, Mn, veya Mo) sorbentlerin oldukça düşük sıcaklıklardaki (298-373 K) kükürt tutma-yenilenme özelliklerini incelenmiştir (Polychronopoulou, v.d, 2005).

Çalışmanın sonuçlarına göre, kimyasal kompozisyon hazırlanan malzemelerin morfolojilerini ve morfoloji de kükürt tutma özelliklerini etkilemektedir. Zn-Ti-O matrisi içine sokulmuş olan üçüncü metal indirgenebilir metal oksit bileşenlerini arttırmakta ve sonuç olarak H₂S tutma kapasitesi artmaktadır.

Nano boyutlu ZnO tanelerinin sentezlenip, kükürt giderme sorbenti olarak denendiği yeni tarihli bir başka çalışmada ise oldukça ilginç bir yöntem kullanılmıştır (Park, v.d., 2005b). Çinko nitrat, aktif karbon üzerine emprenyeleme metodu kullanılarak yerleştirilmiş ve kalsinasyon ile bakır nitrat bozundurulup okside dönüştürülürken aktif karbon yakılarak uzaklaştırılmıştır. Sonuç ürün nano boyutta ZnO'tir. Araştırmacılar, kalsinasyon sıcaklığının yükseltilmesinin nihai tane boyutunu arttırdığını ve bunun da kükürt giderme kapasitesini azalttığını rapor etmektedirler.

Tüm bu çalışmaların yanı sıra, yenilenebilirlik özelliklerine ışık tutmak için yapılan bir çalışmada, çinko sülfatın (ZnSO₄) bozunmaya başladığı sıcaklığın yaklaşık 973 K olduğu ve esas bozunma 1,073 K'de gerçekleştiği belirtilmektedir (Siriwardane v.d, 1999).

2.4 Bakır ve Bakır Oksit

Bakır ve bakır oksit çok yüksek olmayan sıcaklıklarda, H₂S ile çok kolaylıkla reaksiyon vermektedir. Ancak bu sorbentlerle istenen H₂S derişimlerine inilememektedir. 673 K'in altındaki sıcaklıklarda H₂S derişimini 10 ppm'in altına indirmek teorik olarak mümkün görünmektedir. Ancak bu sıcaklığın altına inmek, sisteme beslenen gazın soğutulması demektir ki bu daha önce belirtildiği gibi istenmeyen bir durumdur. Çinko oksitte görülene benzer şekilde yenilenme esnasında oksijen-su buharı karışımı kullanıldığında yüzeyde sülfat oluşumu bastırılmakta ve azot ortamında ek ısıl işlem uygulanarak oluşan sülfatlar bozundurulabilmektedir. Diğer metallerle karşılaştırıldığında, oksidasyon koşulları altında bakırın, Mn, Fe, Co, Ni ve Zn'ya göre daha iyi bir sorbent olduğu görülmüştür.

Tamhankar v.d. (1986) tarafından yapılan çalışmada, ZnO, ZnO-Fe₂O₃ sistemlerinin yanı sıra CuO-Fe₂O₃, CuO-Al₂O₃ ve CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ sistemleri de incelenmiştir. Bu çalışmada malzemeleri hazırlamak için kullanılan yöntemle homojen ve yüksek gözenekliliğe sahip malzemeler hazırlanmıştır. Bu malzemenin o tarihe kadar geliştirilmiş olan malzemelere göre oldukça iyi sonuçlar verdiği ve yenilenme, kapasite ve kararlılık gibi özellikler açısından gelişme sağlandığı ileri sürülmektedir. Ancak yüzey alanı kaybına dayanan kapasite kaybı hala sorun olarak görünmektedir. CuO esaslı malzemelerde ZnO esaslılarda görülen indirgenme ve buharlaşma kaybı sorununun görülmediği belirtilmektedir. Kükürt tutma açısından bakırın oksit formunun, metalik formuna göre daha uygun olduğu görülmüştür. Bu çalışmada denenmiş olan 2CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ sisteminin diğerlerine göre çok daha iyi olduğu öne sürülmektedir.

Yenilenebilirlik ile ilgili yapılan bir çalışmada, bakır sülfatın dehidratasyon aralığının 373-473 K olduğu, bozunmanın 873 K'de başladığı 973-1,113 K aralığında oldukça yavaş olduğu ve yaklaşık 1,173 K civarında sonlandığının gözlendiği belirtilmektedir (Siriwardane v.d, 1999).

2.5 Nikel ve Nikel Oksit

Bu malzemenin, H₂S gidermek amacıyla kullanılmasıyla ilgili çok fazla çalışma bulunmamaktadır (Swisher ve Schwerdtfeger, 1992a). Çünkü tepkime ürünleri 918 K'in üzerine çıkıldığında sıvı faza geçmektedir. Karakteristik özellikleri bakırın özelliklerine benzemektedir.

Termodinamik hesaplamalar, 723 K'in altına inilmedikçe hiçbir metalin H_2S derişimini 10 ppm'in altındaki seviyelere indirmesinin mümkün olmadığını ortaya koymaktadır (Swisher ve Schwerdtfeger, 1992a). Yine benzer şekilde taşıyıcıların kullanımıyla ilgili çalışmalar yapılmıştır. Al_2O_3 'ü taşıyıcı olarak kullanıp bakır esaslı bir sorbente Ni metalini dağılmış halde yerleştirmek gibi çalışmalar yapılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır. Ni esaslı sorbentlerle gazlardan SO₂ gibi diğer kükürt bileşiklerinin de uzaklaştırılabileceği belirtilmektedir.

2.6 Mangan ve Mangan Oksit

Mn kükürt giderme için iyi bir aday olarak görülebilir. Bu malzemeden yola çıkarak hazırlanan sorbentlerde de yukarıda bahsedilen bazı problemlerle

karşılaşılabilmektedir (Swisher ve Schwerdtfeger, 1992a). Mangan oksit esaslı sorbentlerle, H₂S derişimini, 873 K civarında, 50 ppm e kadar düşürmenin mümkün olduğu görülmüştür (Elseviers ve Verelst, 1999).

2.7 Diğer Metal Oksit Karışımları

Birçok metal ve oksidi, değişik biçimlerde ve koşullarda denenmiş ve oldukça büyük bir veritabanı elde edilmiştir. Daha önce belirtildiği gibi, bu adaylardan hiçbiri tek başına yeterli görülmemekte, her birinde kendine özgü sorunlarla karşılaşılmaktadır. Bu sorunların büyük kısmı malzemenin kendine özgüdür. Sorunların bir kısmı, süreç koşulları değiştirilerek çözülebilir görünmesine karşın, -örneğin sülfüdasyonun daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirmek gibi- bu koşulların tüm bir sistemi etkilediği göz önüne alındığında tercih edilmemektedir. Bu nedenle, bazı metaller ya da oksitleri karışım şeklinde, peletleyerek, gözenekli yapılar şeklinde ya da bir taşıyıcı yüzeyine yerleştirilerek kullanılmıştır.

Bunu yanı sıra, MnAl₂O₄ ve FeAl₂O₄ gibi ikili oksit karışımlarıyla da çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu noktada yenilenme sürecindeki koşullar tartışılmaktadır. Bu sorbentlerin yenilenmesi sırasında kararlı sülfatların oluşmasını engellemek için yenilenme sürecinde kullanılacak gazın bileşiminin öneminden bahsedilmektedir (Swisher ve Schwerdtfeger, 1992b). MnAl₂O₄ ün FeAl₂O₄ e göre kükürt yüklenmesi açısından daha iyi olduğu belirtilmektedir. Ancak çevrim sayısı arttıkça dönüm noktası düşüşünün MnAl₂O₄'de FeAl₂O₄'e göre daha fazla olduğu belirtilmektedir.

Bir başka çalışmada ise %30 MnO_x, %60 Fe₂O₃ ve %10 inert malzeme içeren ticari bir sorbentin kükürt giderme özellikleri incelenmiştir (Ko v.d., 2005). Çalışmada simüle edilen kömür gazında %1 'lik H₂S derişimini çıkış akımında 10 ppm değerine düşürmek hedeflendiğinde sıcaklık arttıkça kapasitenin arttığını belirtilmektedir. Yenilenme adımını takip eden ikinci kükürt tutma adımında kapasitenin ilk adımdaki değerinin yaklaşık %85'ine indiği belirtilmektedir. Araştırmacılar, yenilenmiş sorbentte önemli sayılabilecek bir yapısal deformasyon gözlenmediğini rapor etmektedirler. Kükürt tutma kapasitesinin besleme akımının bileşimiyle ilintili olduğu gösterilmektedir. Çalışma sonuçlarına göre, CO pozitif bir etkiye sahipken H₂ olumsuz bir etki oluşturmaktadır. Araştırmacılar bu durumun, sülfüdasyon esnasında su-dönüşüm (water-shift) yan reaksiyonunun gerçekleşmesi şeklinde açıklanabileceğini belirtmektedirler. Kullanılmış sorbentler üzerinde yaptıkları XRD ve SEM/EDS çalışmalarına dayanarak kükürt tutma/yenilenme çevrimindeki kapasite kaybının temel nedenleri olarak sülfat oluşumu ve sinterleşmeyi işaret etmektedirler.

Son yıllarda yapılan bir çalışmada (Alonso v.d., 2000), Mangan Oksit-Bakır Oksit ikili sistemi denenmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre, bakır oksidin, mangan oksidin (tek başınayken ki) sülfat oluşturma eğilimini çok az etkilediği belirtilmektedir. Tüm prosesin 1,023 K'in üzerinde gerçekleştirilmesi gerektiği belirtilmektedir.

Sıcak gazlardan kükürt giderme amacıyla kullanılabilecek metal oksitler ya da karışımları ile ilgili olarak sözü edilen geçen belli başlı bazı çalışmaların sonuçlarının karşılaştırılabilmesi için bu çalışmaların yayınlanmış sonuçları özet olarak Tablo 2.2'de derlenmiştir.

	Таşıуıсı	Aktif Madde (ler)	Hazırla ma Yöntemi	Kükürt Tutma Aşaması			Yenilenme Aşaması				
Kaynak				Gaz Bileşimi (%)		Sıcaklık (K) ve P (kPa)	Gaz Bileşimi (%)		Sıcaklık (K) ve P (kPa)	H ₂ S Çıkış Derişimi/Kapasite	
Tamhankar, v.d., 1986	ZnO			$\begin{array}{c} H_2S\\ SO_2 \end{array}$	0.2-1		N ₂	S			CuO/ Fe ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃
	vok	yok CuO $ZnO/Fe_2O_3 (1:1)$ $CuO/Fe_2O_3 (1:1)$ $CuO/Al_2O_3 (1:1)$ $CuO/Fe_2O_3/Al_2O_3$ (2:1:1)	Yaş emdirme	H ₂ CH ₄	20	873-973 P >100	O ₂	lmemi	873-1023	seviyelerine inilebilmiş.	Çevrim sa En iyi sonuçlar,
	Jok			$\begin{array}{c} CO\\ CO_2\\ H_2O\\ N_2 \end{array}$	- - 7-25 denge		H ₂ O	Belirti	P>100	Sorbent dönüşüm oranı: 0.2- 0.8 arasında.	Yüzey alanı değ sorbentte en yi Gözenek h
lo, C.,	o, C.				0.5		N_2				
illeruel 1997	ZnO, α-Fe ₂ O ₃ ve Anatasın değişik			H ₂ CH ₄	10	873	O ₂	nemiş	nemiş	100 ppm siniri icin:	Çinko ferrite Ti CuO ilave
kalsinasyonu ile hazırlanmış. Minimum % 50 aktif rigi			CO CO2 H2O	- - 15	P=100	H ₂ O	Belirtilr	Belirtilr	18 ile 40 g S/100 g sorbent		
Gar				N_2	denge						
000	0007 P Alundum M	Mn (%11) + Cu (%36)	Binder: Bentonit	$\begin{array}{c c} H_2S\\ \hline SO_2 \end{array}$	0.5	623-823	N_2	denge	823-1023	10 ppm sınırı için;	Yüzey alanı değ Bakır oksit esaslı s
Slimane, v.d. 2				H ₂ CH ₄	10		O ₂	2-6			
]	Dekstrin	CO CO ₂ H ₂ O	20 10 10	P>100	H ₂ O	-	P >100	~6 g S/100 g sorbent		
				N ₂	49.5						
MnO ₂ ve CuO karışımları MC (0.13:1)					-	873	N_2	67	_		Bakır oksit varlığı
		H ₂ CH ₄	10	O ₂	3		983				
MC (1,04:1) MC (1.6:1)		$ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO}_2 \\ \text{H}_2 \\ \text{N}_2 \end{array} $		15 5 15 denge	P=100	H ₂ O	30	P=100	belirtilmemiş	Mangan oksit, baki deng	

Tablo 2.2 :Sıcak gazlardan H₂S giderme amacıyla sorbent geliştirmeyi hedefleyen bazı çalışmalarda kullanılan malzemelerin bileşimleri, performansları ve çalışmalardaki deneysel şartlar.

Diğer Özellikler/Yorum (2:1:1) için ayrıca CO ve CO₂ de içeren gaz kar. ile deneme yapılmış. yısı ilerledikçe dönüşüm oranı düşüyor. CuO/ Fe₂O₃/ Al₂O₃ (2:1:1) ile 650°C üzerinde alınmış. gerleri: 3 ile 30 m2/g arasında değişiyor. Taze üksekken çevrim sayısı arttıkça düşebiliyor. nacmi: 1 ile 20 arasında (taze sorbentte) O₂ ve CuO ilavesi ısıl kararlılığı etkilemiyor. si kinetik üzerinde olumlu etkiye sahip ğerleri: 0.71 ile 9.19 m2/g arasında değişiyor. sorbentlerin aşınma ve ufalanma dirençleri daha yüksek. kararlı Mangan sülfat oluşumunu engellemiyor. t tutma ve yenilenme adımları 750°C üzerinde yapılmak zorunda. ırı 2+ veya 1+ da tutamıyor, bu nedenle istenen ge konsantrasyonlarına inilemiyor.

				Kükürt Tutma Aşaması Yenilenme Aşaması							
Kaynak	Taşıyıcı Aktif Madde (ler)		Hazırla ma Yöntemi	Gaz Bileşimi (%)		Sıcaklık (K) ve P (kPa)	Gaz Bileşimi (%)		Sıcaklık (K) ve P (kPa)	H ₂ S Çıkış Derişimi/Kapasite	
wardane ve cero, 2000	RVS-1 (ticari	RVS-1 (ticari sorbent, Üretici: UCI)		$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	811 ve 533	N ₂ O ₂	Denge 3.5	829 P>100	200 ppm sınırı için 13.9 g S/ 100 g sorbent	Genel sonuç olar düşerken, dü Sorbent peleti içine	
Siriv	Bel	$ \begin{array}{c} CO_2 \\ H_2O \\ N_2 \end{array} $	12.2 18.1 denge	1 / 100	H ₂ O	-					
				H_2S SO ₂	1 -	873 P=100	He	67		10 ppm sınırı için; ~0.13 g S/100 g sorbentÇinko t artt	Çinko oksit ve sorbentlerin ka
ZnO, TiO2 (anatas), Fe_2O_3 ve CuO karis ZT (0.8:1)		şımları	H ₂ CH ₄	8	O ₂		3	983 P=100	etkinl Hazırlama yöntemi		
ZFT (1:0.8:0.2) ZFC (0.86:1:0.14)		CO CO ₂ H ₂ O	15 - 1	H ₂ O	30		Çinko titanata az arttığı ve çıkı FeaO3 var				
			1	N ₂	denge	lenge					1 0 ₂ 00 Vu
	γ-Alumina Mn, Fe, Cu, Co, Ce, Z			H_2S SO ₂	1	773-973 P=100	He		Belirtilmemiş	Maksimum 100 ppm sınırı için yaklaşık 2.96 g S/100 g sorbent (Mn içeren) 1.44 g S/100 g sorbent (Cu için)	
Ko, v.d., 2005		Mn. Fe. Cu. Co. Ce. Zn	mdirme	H ₂ CH ₄	$\begin{array}{c c} \underline{H_2} & \underline{20} \\ \hline H_4 & - \end{array} 77$		O ₂	lmemiş			Kap
			Yaş el	CO CO ₂ H ₂ O	- 30		H ₂ O	Belirti			
Polychronopoulou, v.d., 2005	M-Zn-Ti-O (M= Mn, Cu, Mo)		Sol-Jel	N_2 H_2S	denge 0.06	298-383 P=100	N ₂	denge		600 ppm sınırı için yaklaşık 2.3 g S/100 g sorbent Besleme akın	
				$ \frac{SO_2}{H_2} $ $ CH_4 $	- 25 -		O ₂	20	773-973 P=100		Besleme akımında
				CO	-						
				$\begin{array}{ c c } CO_2 \\ N_2 \end{array}$	7.5 denge		H ₂ O	-			

Tablo 2.2 (devam) : Sıcak gazlardan H₂S giderme amacıyla sorbent geliştirmeyi hedefleyen bazı çalışmalarda kullanılan malzemelerin bileşimleri, performansları ve çalışmalardaki deneysel şartlar.

Diğer Özellikler/Yorum arak, yüksek sıcaklık, düşük basınçta kapasite üşük basınç yüksek sıcaklıkta yükseliyor. adeki gözeneklerde difüzyon sınırlaması olduğu rapor ediliyor.

liğinin yetersiz olduğu söyleniyor. inin, çevrim sayısıyla etkinlik kaybını etkilediği ifade ediliyor. z miktarda bakır oksit eklendiğinde aktivitenin ış H₂S derişimini düşürdüğü ifade edilmiş. rlığının COS oluşumuna sebep oluyor.

pasite kullanım oranları yüksek.

la suyun varlığı kapasite kullanımını arttırıyor.

3. KÜKÜRT GİDERME SORBENTLERİNİN HAZIRLANMASINDA KULLANILAN TAŞIYICI MALZEMELER

Geçiş metalleri ve oksitleriyle yapılan birçok çalışma sonucunda, bu malzemelerin sıcak gazlardan kükürt giderme amacıyla tek başlarına kullanılmasının getirdiği birçok dezavantaj olduğu görülmüştür. Bu nedenle bu malzemelerin karışımları üzerinde durulmuş, değişik kombinasyonları, hazırlama yöntemleri ve kullanım biçimleri incelenmiştir. Bu alanda önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Bunun yanı sıra üzerinde durulan bir başka fikir de, uygun bir taşıyıcıdan faydalanmaktır. Karışımlar halinde hazırlanan bazı malzemeler de bu şekilde değerlendirilebilir. Özellikle yakıt hücresi uygulamalarında kullanılacak hidrojence zengin gazlardan kükürt giderme sorbentlerinde taşıyıcı olarak, inert ya da reaktif başka metaller, bunların oksitleri, karbon esaslı malzemeler, silisyum karbür gibi değişik seçenekler ile zeolit malzemeler üzerinde durulmaktadır (Löffler v.d., 2003). Yüksek sıcaklıklarda, karbon malzemelerin kullanılması imkansız hale gelmeye başlamaktadır. Zeolitlerin kullanılmasında da sıcaklıkla ilgili sınırlamalar bulunmaktadır. Buna karşın, bu malzemelerin sentez sırasında yapısal özelliklerinin kontrol edilebilme esnekliği ve diğer bir takım avantajları nedeniyle taşıyıcı olarak önemli bir seçenek oluşturmaktadırlar.

Doğal bir zeolit olan klinoptilolit hiçbir katkı malzemesi (metal ya da oksidi) eklenmeden H_2S giderme işlemi için denenmiştir (Yaşyerli v.d., 2002). Sıcaklık arttıkça, bu malzemenin aktivitesi artmakta ancak kapasitesi düşmektedir. Kapasite düşüşü, süreç esnasında gerçekleşen fiziksel adsorpsiyonun ekzotermik oluşuna yorumlanmaktadır. Çalışmanın sonuçlarına göre, 573 K'de klinoptilolitin kükürt tutma kapasitesi aynı sıcaklıkta bakır esaslı bir sorbentin kapasitesinin yaklaşık üçte biri kadardır. Ama öte yandan zeolitin geri kazanımı, yani desorpsiyon aşaması metal oksid esaslı bir sorbentinkine göre çok daha kolaydır. Bu sonuçlardan hareketle, klinoptilolitin 873 K altındaki sıcaklıklarda desülfürizasyon işleminde kullanmak için uygun olduğu ileri sürülmektedir. Deneylerde kullanılan gaz karışımı sadece H_2S
ve He gazlarını içermektedir. Doğal zeolitlerin, gaz ayırma ve saflaştırma uygulamalarında kullanılması konusunda yapılan bir çalışma, Ackely v.d. (2003) tarafından yayınlanmıştır.

Sirkecioğlu v.d. (1995) tarafından Bigadiç yöresinden örneklenen klinoptilolitin, H₂S adsorplama özellikleri incelenmiştir. Çalışma atmosferik basınçta ve oda sıcaklığında (298 K) gerçekleştirilmiştir. Çalışmada klinoptilolitin, Na, K, Ca ve hidrojen formları hazırlanıp H₂S ve SO₂ adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Bu farklı katyon H_2S özellikleri formlarının adsorplama şu sıralamayla azalmaktadır: H-formu > K-formu > Na-formu > Ca-formu. Katyon formları arasında oluşan H₂S adsorplama farklılığının, katyon çapları, katyonların klinoptilolitin kanallarındaki yerleşimleri, elektronegativiteleri ve iyonik potansiyelleri gibi özelliklerinin farklılığından kaynaklandığı belirtilmektedir. Altav (1993) tarafından yapılan çalışmada da Bigadiç klinoptilolitinin yine farklı katyon formlarının ve farklı ön hazırlık işlemlerinin H₂S, SO₂ ve CO adsorplama eğilimleri incelenmiştir. En yüksek H₂S adsorplama kapasitesi, kaba taneli orijinal numunelerde 3.34 mmol H₂S/1 g numune olarak belirlenmiştir. Yine klinoptilolitin kullanıldığı patentli uygulamalar da bulunmaktadır (Zarchy v.d., 1992). Bu çalışmada, farklı katyon formlarına ait özellikler incelenmiş ve elde edilen en yüksek kapasite değeri 1.87 g H₂S/100 g sorbent (423 K) olarak bildirilmiştir.

Zeolitlerin bu tür uygulamalarda, hem katalizör hem de su için seçici sorbent işlevi gördüğü ispatlanmıştır (Lutz v.d., 1990). H₂S'in zeolitlerle ayrıştırılıp tutulmasının, yapının içerdiği mono- ya da bi-valent katyonlarla ve/veya zeolitin içerdiği bazik merkezlerle, H_2S arasındaki özel ilişkinin derecesiyle kontrol edildiği belirtilmektedir. Bu nedenle yüksek alüminyum ve katyon içeren A-tipi zeolitler, X, Y veya diğer tiplere göre daha tercih edilir durumdadır. İyon değişimi yöntemiyle hazırlanacak sorbentler için kalsiyum modifiye edilmiş LTA zeolitlerin ısıl ve hidrotermal açıdan da uygun olduğu ifade edilmektedir. CaNaA zeolitinin CO₂'ye kıyasla H₂S'e karşı daha seçici olduğu belirlenmiştir. Bu durum, H₂S'ün dipol, CO₂'in ise quadrupol etkileşim göstermesine bağlanmıştır. Sodyum iyonu katalitik etkiyi arttırırken, kalsiyum ve zeolitin suya karşı seçici adsorplama özelliği nedeniyle COS oluşması söz konusu olabilmektedir (Lutz v.d., 1990). Farklı katyon modifikasyon ve konsantrasyonlarına sahip A ve X tipi zeolitlerin CO₂ ve H₂S arasındaki etkileşime olan etkileri üzerine yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlara ulaşılmıştır (Fellmuth v.d., 1987). Genel bir sonuç olarak, Si/Al oranı yükseldikçe COS oluşturma eğiliminin azaldığı ifade edilmektedir. Zeolitlerin sorbent olarak kullanıldığı durumda, gazın bileşimine bağlı olarak H_2S iki yan reaksiyona katılabilmektedir (Bülow ve Micke, 1996). Bunlardan birincisi CO₂'nin varlığında diğeri ise H_2 'nin yokluğunda söz konusu olur. Aşağıda verilen reaksiyonların ikisi de sorbentin sahip olduğu katyonların yüküyle ve değişimiyle direkt ilişkilidir.

$$H_2 S + CO_2 \Leftrightarrow COS + H_2 O \tag{3.1}$$

$$2H_2S \Leftrightarrow 2H^+ + 2HS^- \Longrightarrow 2H_2 + 2S \tag{3.2}$$

Birinci reaksiyon özellikle katalitik özelliğe sahip LTA-tipi zeolitlerde (NaA ve düşük Ca²⁺ katyon içerikli NaCaA) görülmüştür (Bülow ve Micke, 1996). LTA ve FAU tiplerinin özel katyon değiştirilmiş formları bu iş için uygundur ve patentli uygulamalar mevcuttur. LTA tipleri için, Na⁺ içeriğinin %60 ila %80 oranında, FAU tipleri için ise %50 ile %75 oranında, Zn²⁺, Mn²⁺ ve Cd²⁺ ile ya da bu üç metalin değişik karışım kombinasyonlarıyla değiştirilmesi önerilmektedir. Bu tipteki sorbentler COS oluşumunu da bastırmaktadır. Cd²⁺ katyonu yüklemekteki sakınca bu malzemenin zehirleyiciliğidir. H₂S-CO₂ ayrıma yeteneği şu sırayla değişir; NaZnA \geq NaMnA > NaCaA.

Hafif kapasite kaybıyla, adsorpsiyon-desorpsiyon çevrimindeki ısıl kararlılık ise NaZnA > NaMnA > NaCaA sıralamasını izlemektedir. Katyon modifiyeli LTA-tipi zeolitlerin adsorpsiyon eğilimlerini belirlemek için tek gaz ya da ikili gaz karışımları ile yapılan deney sonuçlarından ortaya çıkan sonuçlar Tablo 3.1'de özetlenmiştir. Bir başka çalışmada da A tipi zeolitlerde ısıl kararlılığın Ca içeriği arttıkça arttığı gösterilmiştir (Lutz v.d., 1989). Tüm bu değerlendirmelerden elde edilen genel sonuç, NaZnA modifikasyonun CO₂ varlığında H₂S adsorplama seçiciliği olduğu ve diğer modifikasyonlara göre daha iyi sonuçlar verdiği şeklindedir. COS oluşumunu bastırmanın bir yolu olarak NaCaA modifikasyonunu kullanmanın da mümkün olduğu belirtilmekte ve bu malzemelerin zaten bilinen en yaygın ticari sorbentler olduğu ifade edilmektedir.

Tablo 3.1 : Katyon modifiyeli LTA-tipi zeolitlerin adsorpsiyon eğilimleri (Bülow ve Micke, 1996).

Kriter	Göreceli Eğilim			
CO ₂ adsorpsiyonu, yöntemden bağımsız.	NaZnA < NaMnA < NaCaA			
Gaz akış hızından bağımsız olarak, kütle transfer bölgelerinin uzunluğuna göre	$NaCaA(\%50) \le NaCaA(\%70) < NaZnA < NaMnA$			
Desorbe edilen gazda eşit miktarda CO ₂ için zamana ve sıcaklığa göre	NaMnA < NaZnA < NaCaA($\%50$) \leq NaCaA($\%70$)			
Karışımdan adsorpsiyon deneylerinde elde edilen denge durumu H ₂ S yüklemesine göre	$NaMnA > NaZnA \ge NaCaA(\%50) > NaCaA(\%70)$			

Yenilenebilir malzemeler tasarlamak amaçlandığı için, adsorpsiyon-desorpsiyon çevrimi göz önüne alınarak zeolitlerin kükürt gidermede ve gaz kurutma süreçlerindeki uzun süreli hidrotermal kararlılıkları üzerine yapılan bir çalışmada (Suckow v.d., 1990), artan sıcaklık ve basınç ile stabilitenin, çevrim sayısı arttıkça daha çabuk kaybedildiği, amorflaşmanın hızlandığı ifade edilmektedir.

Brooks (1990) tarafından yapılan çalışmada, katyon değiştirme yöntemi kullanılarak Fe ve Zn metalleri, zeolit içine yerleştirmek suretiyle yenilenebilir, çevrim sayısı yüksek sorbentler geliştirilmeye yönelik çalışılmıştır. Çalışmada, sentetik Mordenite (Zeolon 900) ve nadir-toprak metalleri ile stabilize edilmiş Fujasit-Y (Linde SK500) kullanılmıştır. Gaz kompozisyonu kuru ve yaş olarak denenmiş, yenilenme işlemi hava ya da yakıt hücresi atık gazı benzeşimi ile yapılmıştır. Çalışma 723-923 K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Bu çalışmada dört farklı malzeme hazırlanmış ve karşılaştırılmıştır. Bunlar, Fe ve Zn mordenite, Zn emprenye edilmiş alumina ve nadir toprak metali yüklenmiş Zn fujasittir. Bunlardan Zn mordenitin, Fe mordenite göre çok daha iyi sonuçlar verdiği belirtilmektedir. Nadir toprak metallerinin kükürt tutmada önemli bir rol oynamadığı, ancak ısıl kararlılık açısından önemli bir etkisi olduğu ileri sürülmektedir. Çinkonun ise zeolitin ısıl kararlılığına katkıda bulunduğu aktarılmaktadır. Çinko-fujasit Y'nin en iyi sonuçları verdiği ve hidrotermal kararlılık açısından da avantaj sağladığı belirtilmektedir.

Bir başka çalışmada da, bakır ve mangan metalleri yüksek silisyum içerikli ($SiO_2 >$ %99) ticari bir zeolit (SP-115) üzerine beraber çöktürme yöntemiyle yerleştirilmiştir (Atımtay, 1992 ve Atımtay v.d., 1993). Taşıyıcıya beraber çöktürme yöntemiyle

yüklenen metallerin, taşıyıcının kanallarından ziyade dış yüzeyi üzerine yerleştirilebildiği ifade edilmektedir. 811-1,144 K arasında yapılan çalışmalar, H₂S tutma dönüm noktası değerinin ve toplam kükürt tutma kapasitesinin sıcaklıkla yükseldiğini ortaya konmaktadır. Yenilenme işlemi için kullanılan gaz akımında su buharı bulunduğu durumda kararlı metal-sülfat oluşumunun azaldığı belirtilmektedir. Çevrim sayısı arttıkça COS oluşumu artmaktadır. Cu-Mn karışımının kullanıldığı sorbentler, sadece Cu içeren sorbentlere göre daha yüksek bir kapasiteye sahiptir ve kapasite değerleri çevrim sayısından daha az etkilenmektedir.

Galvin v.d. (1998) tarafından daha sonra yayınlanan bir çalışmada, yüksek silika içerikli zeolit kullanımının metal göçünü (migration) ve buharlaşma nedeniyle ortaya çıkabilecek metal kaybını engelleyebileceği belirtilmektedir. Çalışmalarını, 1,073-1,173 K gibi oldukça yüksek bir sıcaklık aralığında yapmalarına karşın, onlarda başka araştırmacılar gibi yakın gelecekte operasyon sıcaklığı olarak 643-803 K'lik sıcaklık aralığına işaret etmektedirler. Çalışmanın genel sonuçları arasında; molibdenin kapasitesinin düşük olması ve buharlaşması, bakır-mangan ve bakır-molibden karışımlarının, bakırın tek başına kullanıldığı duruma göre kapasiteyi arttırdığı belirtilmektedir. Araştırmacılar, bakır esaslı sorbentlerde, H₂S ile reaksiyonun CuO tarafından değil de Cu tarafından kontrol edildiğini belirtmektedirler. Bakırın yanına Mo veya özellikle Mn ilavesi kırılma dayanımını arttırmaktadır.

Bakır, Mangan, Molibden üçlüsüyle değişik taşıyıcılar kullanarak yapılan daha yeni tarihli bir çalışmada (Song v.d., 2000), sorbent hazırlama için kullanılan; basit karıştırma, impregnasyon (yaş emdirme) veya beraber çöktürme gibi farklı teknikler kullanmanın, kükürt giderme etkinliği üzerinde bir etkisi olmadığı iletilmektedir. Taşıyıcı olarak, SiO₂, γ -Alumina ve Zeolit kullanılmıştır. Çalışmanın sonuçlarına göre, Mn ve Mo oksitleri CuO in etkinliğini arttırmaktadır. Özellikle MoO₃ ün çevrim sayısı arttıkça etkisinin arttığı ifade edilmektedir. Çalışmanın en dikkat çekici sonuçlarından biri, çevrim sayısı arttıkça kapasitenin artmasıdır. Bu olay, çevrim sayısı arttıkça aktif hale gelen metal oksit miktarının artmasına bağlanmaktadır. Sorbentin yaklaşık olarak %25'inin taşıyıcıdan oluşmasının yüksek çevrim sayısında yapısal kararlılık ve reaktivite için gerekli olduğu ve zeolit esaslı sorbentlerde çevrim sayısı arttıkça kapasite kullanımının arttığı ileri sürülmektedir. CuO için en etkin taşıyıcı olarak SiO_2 belirlenmiştir.

Cu içeren sorbentlerin hazırlanması ile ilgili bir çalışmada üç farklı hazırlama yöntemiyle ortaya çıkan üç farklı malzeme karşılaştırılmış ve aynı zamanda sıcak gaz bileşiminin süreç üzerindeki etkisi incelenmiştir (Kyotani v.d., 1989). Çalışmada sorbent olarak kullanılan malzemeler; bakır oksit, CuO-SiO₂ karısımı ve emprenyelme yöntemiyle Cu ilave edilmiş mordenit ve klinoptilolit karışımıdır. Çalışma 873 K'de yürütülmüştür. Bakır oksit, tek başına sorbent olarak kullanıldığı durumda, kükürt tutma aşamasının başında reaktörden çıkan gazda SO₂ gazı konsantrasyonunda artış gözlenmiş ve bu durum taze sorbentteki bakır oksit varlığına yorumlanmıştır. Gaz bileşiminde CO, CO2 bulunması durumunda, H2S için dönüm noktası zamanı ötelenmekte ancak SO2 konsantrasyonu artmaktadır. Sadece azot, hidrojen ve hidrojen sülfür içeren karışıma su buharı eklenerek yapılan çalışma sonuçlarına göre su buharının varlığının tüm süreç boyunca SO2 oluşma eğilimini bastırdığı açıkça görülmektedir. CuO-SiO₂ karışımı ile yapılan deney sonuçları, bakır içeriğinin daha etkin olarak kullanılabildiği gösterilmektedir. SO2 konsantrasyonu, sürecin başlangıcında biraz daha yüksek kalmakta bu da bakır oksidin taşıyıcıda iyi dağılım göstermiş olduğu şeklinde yorumlanmaktadır. Mordenit ve klinoptilolit taşıyıcı olarak değerlendirilerek hazırlanan malzemenin ise verimlilik açısından sadece sıcak gazda su buharı bulunduğu durumda diğer iki malzemenin arasında kaldığı belirtilmektedir. Yüklenen bakırın çoğunun yüzeyde kaldığı ve burada kükürt tutma esnasında oluşan tabaka nedeniyle difüzyonun kötü yönde etkilendiği, ancak sülfüdasyon gazında su buharı bulunduğunda bu durumun kısmen ortadan kalktığı ifade edilmektedir. Üç malzeme karşılaştırıldığında, bakır oksidin, yüzeyde sülfid tabakası oluşmasından dolayı, peletin içerdiği bakırın aktif olarak kullanılmasının mümkün olmaması nedeniyle uygun olmadığı, bunun aksine taşıyıcı olarak SiO₂ ve zeolitler kullanıldığı takdirde çok daha iyi sonuçlar alındığı yorumu yapılmaktadır.

Deng ve Lin (1995) tarafından yapılan bir çalışmada atık baca gazlarındaki SO₂'yi uzaklaştırmak amacıyla zeolitlerin kullanılması üzerinde durulmuştur. Atık gazın içerdiği su buharının zeolitlerin SO₂ tutma yeteneklerini negatif etkilediği çünkü susever (hidrofilik) zeolitlerce suyun tercihli adsorbe edileceği ifade edilmektedir. Bu nedenle Si oranı yükseldikçe zeolitlerin su-sevmez (hidrofobik) özelliğe doğru

kaydığı ve bunun yanı sıra Si/Al yapısının ısıl kararlılığının da arttığı belirtilmektedir.

3.1 Alternatif Katalizör ve Sorbent Hazırlama Yöntemleri

Bundan önceki bölümlerde, literatürde karşılaşılan yaş emdirme (emprenyeleme), zeolitlerde iyon değiştirme gibi katalizör ve sorbent hazırlama yöntemleri hakkında bilgi verilmişti. Bu bölümde literatürde karşılaşılabilecek diğer bazı yöntemler hakkında bilgiler bulunmaktadır. Kullanılacak hazırlama yönteminin seçimi, taşıyıcının/taşıyıcıların ve aktif maddenin/maddelerin özelliklerinin yanı sıra, yükleme oranına, bileşime ve kullanım alanının ihtiyaçlarına göre değişiklik gösterebilir. Hazırlama yöntemi, beraber çöktürme ya da sentez esnasında yapıya sokma gibi basitçe taşıyıcı üzerine aktif maddenin yüklenmesinden daha karmaşık işlemleri gerektirebilir. En önemli kriterlerden biri dağılımdır. Katalizör hazırlama gibi birçok durumda, yüklenecek aktif madde konsantrasyonunun çok düşük olmasına rağmen, taşıyıcı üzerinde dağılım çok önemlidir. Bu, seçiciliği, kapasiteyi ve verimi etkiler.

Literatürde karşılaşılabilecek ve bir taşıyıcı üzerine aktif bir maddenin yerleştirilmesi ya da daha genel bir deyişle, taşıyıcı ile aktif maddenin biraya getirilmesi amacıyla geliştirilmiş belli başlı yöntemler şunlardır; Organometalik kimyasal buhar biriktirme (OM-CVD), Isıl dağıtma, Sol-Jel, İyon değiştirme, Beraber çöktürme, Emprenyeleme (yaş emdirme).

3.1.1 Organometalik kimyasal buhar biriktirme yöntemi

Yöntemin esası, yüklenmesi istenen metali içeren bir organik maddenin, çoğunlukla bozunmanın eşlik ettiği bir süreçle buharlaştırılarak, soğuk bir katı yüzey üzerinde metalin ya da metali içeren organik bileşiğin (bu, bozunmanın ürünü olabilir) biriktirilmesidir. Bu yöntem, sorbent hazırlama süreçlerinde pek kullanılmamakla beraber oldukça ilginç sonuçlar elde edilebilmektedir.

Psaro ve Recchia (1998) tarafından yapılan bir çalışmada, metal karbonil kümelerinin (cluster) kullanımının oldukça uygun olduğu çünkü, bu kimyasalların basit metal kompleksleri gibi moleküler halle, metalik hal arasındaki boşluğu dolduruyor oldukları ifade edilmektedir. Bunun dışında, organometalikleri kullanmanın bilinen taşıyıcı+metal türü malzemelere göre, hazırlama prosedürü ve aktif malzemenin taşıyıcı üzerinde/içinde homojen dağılması açısından da ciddi

avantajlar sağladığı ileri sürülmektedir. Ancak, bu yöntemin zeolite hapsetme esasına dayanarak hazırlanan bazı katalizörlerin hazırlanmasında kullanıldığı belirtilmektedir. CVD yöntemiyle zeolit gözeneklerinin yüzeyine yerleştirilen organometalik (örn: metal karbonil) malzeme daha sonra uygun yöntemler kullanılarak bozundurulup istenen forma, (örneğin temiz Pd metali yüzeyi elde edilecek şekilde) dönüştürülebilmektedir. Bu yolla hazırlama ve aktivasyon aşamalarının reaktörde aynı anda gerçekleştirilebileceği ve geleneksel olarak katalizör hazırlamanın ileriki adımları olan kurutma, kalsinasyon gibi adımlar esnasında özellikler üzerinde istenmeyen bazı etkilerin oluşumunun önlenebileceği ifade edilmektedir. Genel olarak ortaya çıkan çarpıcı sonuç ise yüksek metal yüklemesine karşın geleneksel yöntemlerle hazırlanmış numunelere göre daha yüksek ve iyi bir dağılımın sağlanabilmiş olmasıdır. Literatürde, değişik metalleri katalizör olarak kullanabilmek için, CVD tekniğini kullanarak, silikanın ya da zeolitlerin taşıyıcı olarak kullanıldığı başka çalışmalara rastlamak mümkündür (Serp v.d., 1995).

3.1.2 Isıl dağıtma yöntemi

Bu yöntemde, taşıyıcı ve aktif madde ya da metal tuzları gibi aktif maddeyi içeren başlangıç malzemesi fiziksel olarak iyice karıştırıldıktan sonra bu karışım ısıl işleme tabi tutulur. Zeolit ya da mezo-gözenekli malzemelerin sentezlerinin son aşamasında gerçekleştirilen ve içerdikleri organik malzemeleri uzaklaştırmayı hedefleyen ikinci bir ısıl işlem adımı da mevcuttur. Bazı durumlarda, iki ısıl işlem tek seferde yapılabilir. Isıl işlem, başlangıç malzemelerine bağlı olarak oksijenli ya da inert atmosferde gerçekleştirilebilir.

Li v.d (2002) tarafından yapılan bir çalışmada, katalitik amaçla kullanılması tasarlanan, MoO₃'in MCM-41 mezo-gözenekli silika üzerinde ısıl dağıtma (thermal spreading) yöntemi dağılımı incelenmiştir. MoO₃'in MCM-41 kanal yüzeylerinde dağıldığı ve amorf molibden oksit formlarına dönüşmüş olduğu belirtilmektedir. Araştırmacılar, bu şekilde elde edilen malzemenin, etil benzen dehidrojenasyonunda yaş emdirme yöntemiyle elde edilen malzemelere göre daha aktif olduğu, daha geç deaktive olduğu ve malzemenin yapısının çok fazla bozunmadığını belirtmişlerdir. Mikro gözenek modifikasyonunun incelendiği bir başka çalışmada da bir katalizör,

benzeri bir hazırlama yöntemiyle hazırlanmış ve molibdenin dağılım özellikleri Li v.d.(2002)'nin sonuçlarına benzer olmuştur (Qian ve Yan, 2001).

3.1.3 Sol-Jel yöntemi

Katalizör ve sorbentlerin hazırlanmasında kullanılan bir başka yöntem de sol-jel yöntemidir. Sol-jel sistemi, sıvı ortam içersinde süspanse halde dağılmış ve birbirleriyle bir ağ oluşturacak şekilde ilişkili haldeki mikron ve mikron altı boyutta partiküllerden oluşan viskoelastik bir sistemdir. Sürekli ortam içersinde, başlangıç malzemelerinin hidrolizi ve kondenzasyonu ve bu süreçler sonucunda ortaya çıkan çekirdeklerin büyüyerek jeli oluşturmaları olarak da tanımlanabilir. Sürekli ortam yani çözücü uzaklaştırıldığında geriye, genellikle mikro gözenekli katı malzeme kalır.

Deng ve Lin (1996) tarafından yayınlanan çalışmada, γ -Alumina üzerine sol-jel yöntemiyle bakır ve kalsiyum yerleştirilmiş ve elde edilen sorbentlerin SO₂ giderme işlemi için kükürt tutma-yenilenme özelliklerinin yanı sıra mekanik ve ısıl dayanımları da araştırılmıştır. Araştırmacılar, yaş emdirme, vakumda-yaş emdirme, iyon değişimi, beraber çöktürme gibi yöntemlerle karşılaştırıldığında, sadece sol-jel yöntemiyle hazırlanan sorbentlerde gözenek yapısının kontrol edilebildiğini ileri sürmektedirler. Sol-jel yöntemiyle γ -Alumina yüzeyi CuO ile kaplandığında, yüzey alanı oldukça geniş ve SO₂ tutma kapasitesi oldukça yüksek olmaktadır. Optimum CuO yükleme miktarının, kullanılan taşıyıcı malzemenin tüm yüzeyinin tek (monolayer) CuO tabakası ile kaplamak için gerekli teorik miktarın yarısı olduğu belirtilmektedir.

Benzer şekilde, SO₂ giderme amacıyla sol-gel yöntemi kullanılarak yine γ -Alumina üzerine CuO kaplayarak yapılmış bir başka çalışmanın sonuçlarına göre, bu yöntemle hazırlanan sorbentlerle benzer ticari sorbentler karşılaştırıldığında, sol-gel ile hazırlananların aşınma dirençlerinin 3-5 kez, SO₂ giderme kapasitelerinin ise 2-3 kez daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır (Wang ve Lin, 1998a). Bunun yanı sıra, sol-jel yöntemiyle hazırlanan ve benzer CuO içeriklerine sorbentlerin 3 kat daha fazla atık gazı %100 oranında SO₂'den arındırabildikleri belirtilmiştir. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan sorbentler kükürt tutma ve mekanik dayanım açısından yaş emdirme

yöntemiyle hazırlananlara göre daha iyi olmaktadır (Lin ve Deng, 1998, Wang ve Lin, 1998b, Deng ve Lin, 1997).

3.2 Alternatif Zeolit Modifikasyonları; Metal Modifiye Silikatlar/Aluminasilikatlar

Kükürt giderme amacıyla kullanılabilecek metal oksitlerde karşılaşılan sorunların bir kısmı taşıyıcıların kullanılmasıyla ortadan kaldırılabilmektedir. Bu taşıyıcıların büyük bir grubunu da zeolitler oluşturmaktadır. Zeolitlerin kullanılması kükürt giderme-yenilenme döngüsü esnasında ortaya çıkan mekanik problemlerin bir kısmını ortadan kaldırmaktadır. Öte yandan zeolitlerin adsorpsiyon ve katalitik özelliklerinden de faydalanmak mümkün olmaktadır. Yapılan çalışmalarda, daha önce sözü edilen değişik yöntemler kullanılarak, metal oksitler zeolit gözeneklerinin içine ve yüzeyine yerleştirilmiştir.

Kükürt giderme amaçlı sorbentlerin geliştirilmesinde, daha önce kullanılmamış olmasına karşın, sorbent ya da katalizör geliştirmeyi amaçlayan çalışmalarda, demir, titanyum, v.b. metaller sentezle ya da sentez sonrası (isomorphous substitution) işlemlerle zeolitlerin yapısına yerleştirilmeye çalışılmıştır. Bununla amaçlanan, malzemenin adsorpsiyon, mekanik ve ısıl özelliklerini geliştirmektir. Benzer bir yaklaşım kükürt giderme sorbentlerinin geliştirilmesinde de kullanılabilir. Literatürde yukarıda bahsi geçen türde malzemelerin hazırlanması, karakterizasyonu ve kullanımıyla ilgili birçok çalışmayla karşılaşmak mümkündür. Aşağıda konuyla ilgili kısa bir literatür özeti verilmiştir.

3.2.1 Demirsilikatlar

Sorbent hazırlamakta en çok kullanılan metallerden bir tanesi demirdir. Taşıyıcı olarak zeolit kullanılan çalışmalarda, demir yer değiştirme (isomorphous substitution) yöntemiyle zeolitteki Al^{3+} ile yer değiştirmektedir (Calis v.d., 1987; Borade, 1987). Demirin yapıya girmesi asidik merkezlerin konsantrasyonunu azaltmakta ve izomerleştirme aktivitesini arttırmaktadır. SiO₂/Fe₂O₃ oranı 71 olan demirsilikat, yaş emdirme ile hazırlanmış ve %3.5 oranında Fe₂O₃ içeren silikalit ve saf silikalit için elde edilen izotermler demirsilikatın adsorbladığı su miktarının diğer iki numuneden yaklaşık iki kat daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu durum

demirin zeolitin hidrofilik özelliğini artırmasına bağlanmaktadır. Demir silikatların sentezi ve karakterizasyonu konusunda literatürde birçok çalışma bulunmaktadır (Giordano v.d., 2001, Dong v.d., 2001, Drewinski v.d., 2001).

Malki v.d. (1999) tarafından yapılan bir çalışmada, kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniğini kullanarak Fe, Ga, ve Zn metalleri hidrojen formundaki ZSM-5 (HZSM-5) zeolit yapısına yerleştirilmeye çalışılmış ve elde edilen malzemeler değişik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Numunelerin hazırlanmasında metallerin klorürleri kullanılmıştır. Burada kullanılan yöntemin avantajlı yanı olarak, yüksek iyonların katyonik değişiminin yüksek oranlarda gerçekleştirilebilmesi olarak ifade edilmektedir.

3.2.2 Titanyum silikatlar

Katalizör ve sorbent hazırlama amacıyla titanyum ile de benzer çalışmalar yürütülmüştür. Mirajkar v.d. (1992) değişik Si/Ti oranına sahip titanyum silikat sentezlemiştir. Yapıya sokulan titanyum miktarı arttıkça birim hücre hacmi ve yüzey alanı artmıştır. Bunun nedeni titanyum miktarındaki artışa paralel olarak kristal tane boyutunun düşmesi olarak belirtilmiştir. Titanyum miktarı arttıkça yapının hidrofilik özelliği artmaktadır.

Notari (1993) konuyla ilgili olarak yaptığı literatür taramasında Ti/(Si+Ti) oranının %3 değerini aştığı takdirde tetrahedral pozisyonlar dışında ayrıca TiO₂ fazının da oluşacağını ileri sürmektedir. %2.5 lik değerin yapıya sokulabilecek titanyum için üst limit olduğunu belirtmektedir.

Lang v.d. (2002), tarafından yapılan bir çalışmada sentez sonrası yöntemler kullanılarak vanadyum ve titanyum MCM-41 yapının içine yerleştirilmeye çalışılmıştır. Burada kastedilen sadece tetrahedral konumlara yapı taşı olarak yerleştirmek değil, genel olarak bu metallerin zeolitler/mezo-gözenkli yapılar ile nasıl bir araya getirilebileceği ve ne tür yapılara ulaşılabileceğinin anlaşılmasıdır. Bu malzemelerle doğrudan sentez yöntemiyle elde edilen malzemeler kıyaslanmıştır. Literatürde bu tip malzemelerin katalizör veya sorbent olarak incelendiği çalışmalara rastlanmamıştır.

3.2.3 Çinko yer değiştirilmiş zeolitler

Demir ve titanyum gibi çinkonun da sentezleme sırasında zeolitlerin yapısına sokulması incelenmiştir. Katovic v.d. (2001) tarafından yapılan çalışmada, hidrojellerden direkt sentezleme yöntemiyle Zn-MFI elde edilmeye çalışmış, titanyum silikatlarda olduğu gibi, yapıya girebilecek çinkonun sınırı incelenmiştir. Bu sınır, Si/Zn oranı şeklinde ifade edilirse, bu oranın 14 den büyük olması gerektiği belirtilmektedir. Öte yandan CuCl₂ ile katı halde, mekanik karıştırmayla yapılan işlemde ise bu oranın 14 değerinin üzerine çıkabildiği belirtilmektedir. Bu malzemenin katalitik özelliklerin belirlenebilmesi için, kumen kırılma (cracking) reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Araştırmacılar, çinkonun yapıya girmesinin asidik özelliği düşürdüğünü ve silikalitle karşılaştırıldığında dönüşüm değerlerinin yüksek çıktığını ifade etmişlerdir. Çinko miktarı arttıkça katalitik etkinin arttığını gözlemişlerdir. Bu denemelerde kullanılan Zn-zeolitlerin Si/Zn oranları 124 ve 75 dir. Literatürde benzer sentezleme çalışmaları bulmak mümkündür (Dong v.d., 2001; Malki v.d., 1999).

3.3 Diğer Alternatif Yapılar

Bu literatür çalışması yapıldığında, literatürde kükürt giderme sorbentleri geliştirmek amacıyla mezo-gözenekli malzemelerin kullanıldığı bir çalışmaya rastlanamamıştır. Ancak, bu malzemeler yüksek yüzey alanları ve geniş kanal açıklıkları gibi özelliklerinden ötürü oldukça cazip taşıyıcılar olarak baska amaçlarla incelenmişlerdir. Özellikle hidrotermal kararlılıklarının zayıflığı ciddi bir dezavantaj olarak görünse de, sıcak gazlardan H₂S gidermek amacıyla geliştirilebilecek sorbentlerde taşıyıcı olarak kullanılmaları birçok avantaj sağlayabilir. Bu nedenle, taşıyıcı olarak alternatif yapılar arasında değerlendirmekte yarar vardır. Bu tez çalışmasında daha önce de belirtildiği gibi sıcak gazlardan H₂S giderme amacıyla sorbent geliştirme çalışmasında, MCM-41 ve SBA-15 gibi yapılar ve bazı modifikasyonlarının aktif fazın taşıyıcısı olarak değerlendirilmeleri üzerinde durulmuştur.

Son yıllarda, çeşitli amaçlarla mezo-gözenekli malzemelerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Özellikle şekil seçici özellik

gerektiren katalizör ve sorbent uygulamaları amacıyla bu malzemelerin üzerinde durulmuştur. Sentez yöntemi üzerinde yapılan çalışmalarla, gözenek açıklığının, diziliş şekil ve 3 boyutlu yapılanmasının kontrol edilebilir olduğu görülmüş ve değişik uygulamalar için tasarlanmış özel mezo-gözenekli silkat/aluminasilikat malzemelerin sentezlenmesi araştırılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlardan hareketle değişik metal ve oksitlerinin de aynı şekilde mezo-gözenekli malzemeler şeklinde sentezlenmesi konusunda da çalışmalar yapılmıştır. Burada, mezo-gözenekli silika/aluminasilika yapıları temsilen, MCM-41 ve SBA-15 adıyla bilinen malzemelerin sentezi, modifikasyonu ve uygulamalarına yönelik çalışmaların sonuçları üzerinde kısaca durulacaktır. Bu malzemelerin en büyük avantajı, yüksek yüzey alanı değerlerine sahip olmalarıdır (Landau v.d., 2005). Katalitik fazlar için taşıyıcı olarak kullanılmaları durumunda, yüksek yüzey alanları katalitik olarak aktif fazın dağılımının yüksek olmasına katkıda bulunabilir. Katalitik olarak aktif olacak fazın kanallar içerisinde, dış yüzeyde ya da duvarların içerisinde istenen boyutta büyütülerek hazırlanabileceği düşünülmektedir. Yüzeyin geniş olmasının yanı sıra SBA-15 gibi bazı mezo-gözenekli malzemelerin duvarlarının sahip olduğu mikro gözeneklerin hem reaktan difüzyonuna katkıda bulunabileceği hem de aktif alanları birbirinden uzak tutma konusunda işe yarayabileceği de düşünülmektedir. Aktif malzemelerin oksit ya da benzeri formlarının da mezo-gözenekli taşıyıcılara yüklenmesinin (yüksek yükleme oranlarında dahi), tanecik boyutunun uygun bir şekilde ayarlanabildiği durumlarda, katalitik etkilerin orijinal malzemeye kıyasla arttırdığı belirtilmektedir. Bu tür katalitik özelliğe sahip fazların, düzenli mezogözenekli malzemelerin sentezi esnasında yapıya katılmasının, taşıyıcı malzemenin sentez koşullarının optimizasyonu açısından sorun yarattığı ve ikincil bir işlemle yüklenmesinin daha avantajlı olduğu belirtilmektedir. İkincil yükleme metodu olarak, homojen çöktürme, kimyasal çözeltiden çöktürme veya çok adımlı grafting gibi yöntemler kullanılabilir. Yöntem, taşıyıcının ve aktif fazın özellikleri göz önüne alınarak belirlenebilir. Bu tip malzemelerde ortaya çıkabilecek en büyük sorunun kanalların ya da kanal ağızlarının tıkanmasıdır.

Zeolit benzeri yapılar olarak adlandırabileceğimiz mezo-gözenekli metal oksit malzemelere burada yer verilmeyecektir. Ancak literatürde bu konuda yapılmış çalışmalar bulunmaktadır (Ma v.d., 2000).

Genel bir bakış için Beck ve Vartuli (1996) tarafından yayınlanmış olan çalışma ele alınabilir. Bu yayında LCT (liquid crystal templating) mekanizması hakkında bilgiler verilmiştir. Bu yöntemin esasını, yüzey aktif bir malzemenin, mezo-gözenekli malzemelerin sentezinde yapı yönlendirici ajan olarak kullanılması oluşturmaktadır. Oldukça büyük molekül ağırlığına sahip olan bu kimyasallar, su içerisinde "misel" adı verilen fazları oluşturmaktadır. Bu yapıları, çözücü faz içerisinde büyük moleküllü organik yapıların kendiliğinden bir araya gelerek oluşturdukları elektrostatik yüke sahip kolloidal tanecikler olarak tanımlamak mümkündür. Bu fazların üç boyutlu geometrisi, elektrostatik ve diğer fizikokimyasal özellikleri, sentezlenecek malzemenin kanal çapını/gözenek açıklığını ve üç boyutlu kanal geometrisini belirlemekte en önemli değişkenler olarak karşımıza çıkmaktadır. Sentez mekanizmasının anlaşılması üzerinde yapılan birçok çalışma da iki temel yaklaşım üzerinde durulmaktadır (Illia v.d., 2003; Zhao v.d., 1996; Oye v.d., 2001; Ciesla ve Schüth, 1999; Grün v.d., 1999). Her iki yaklaşımda da, ilk adımda su içerisinde çözünen yüzey aktif özelliğe sahip ajanın önce birbirinden bağımsız misel fazları oluşturduğu bilinmektedir (Illia v.d., 2003; Desai v.d., 2005; Holmberg, v.d., 2003). Oluşacak fazın geometrisi, ajanın iyon karakteri, konsantrasyonu, ortam sıcaklığı, ortam pH'ı, ortamdaki diğer iyonların konsantrasyonları ve yine ortamda bulunan diğer çözücülerin varlığı gibi birçok parametreye bağlıdır. Bu geometri, sentezlenecek malzemenin yapısını etkileyen en önemli parametrelerden biridir. İkinci adımda sentezin, ortamdaki aluminanın/silikanın ya bu bağımsız misel fazlarının birleserek oluşturduğu daha büyük fazların üzerinde ya da önce bağımsız fazların üzerinde polimerleşmesiyle ilerlediği düşünülmektedir. Her iki durumda da bağımsız misellerin hangi geometrik dizilişi takip edeceği de yine yukarıda sözü edilen değişkenlere bağlı olmakla beraber, en önemli parametreler olarak çoğu kez ajanın türü ve konsantrasyonu karşımıza çıkmaktadır (Bagshaw ve Hayman, 2001; Oye v.d., 2001; Zhao v.d., 1996; Ryoo v.d., 1996; Oye v.d., 2000; Inagaki v.d., 1993; Beck v.d., 1992; Marek v.d., 2005; Beck v.d., 1994; Vartuli v.d., 1994a; Vartuli v.d., 1994b; Cheng v.d., 1997a, Desai v.d., 2005; Leontidis, 2002; Cui v.d., 2005). Kullanılan silika/alumina kaynağının da elde edilecek malzemenin özellikleri üzerinde oldukça önemli etkileri olduğu bilinmektedir (Cheng v.d., 1997b; Fulvio v.d., 2005). Kullanılan yapı yönlendiricel, iyonik ve non-iyonik (örn: katyonik alkiltrimetilamonyum, anyonik alkilsulfonatlar ve non-iyonik alkil-poli(etilen oksit) gibi) olarak sınıflandırılabilirler (Illia v.d., 2003). MCM-41 gibi mezo-gözenekli yapıların sentezlenmesi ve karakterizasyonu konusunda yapılmış birçok çalışma mevcuttur (Kresge v.d, 1992; Bagshaw ve Hayman, 2001; Inagaki v.d., 1993; Ryoo ve Kim, 1995; Serrano v.d., 2000; Beck v.d., 1992; Selvam v.d., 2001).

3.3.1 MCM-41

MCM-41, mezo-gözenekli malzemeler ailesinin ilk örneklerinden birisi olarak hem doğrudan katalizör veya sorbent olarak, hem de taşıyıcı olarak değişik amaçlarla birçok malzemenin sentezlenmesinde kullanılmıştır. MCM-41'in hidrodesülfürizasyon ve hidrodenitrojenasyon uygulamaları için oldukça uygun olduğu ifade edilmektedir. Özellikle NiMo-MCM-41 modifikasyonunun bu amaçla bazı diğer mikro gözenekli malzemelere ve amorf bazı yapılara göre daha iyi sonuçlar verdiği belirtilmektedir. Bu durum, bu malzemenin özellikle yüksek yüzey asitliğine bağlanmaktadır (Beck ve Vartuli, 1996). Lee ve Liu (2001), ise, bunun tersine, mezo-gözenekli malzemelerin gözenek duvarlarının amorf olmasının, asiditelerinin düşük olmasının ve genel olarak hidrotermal kararlılıklarının düşük olmasının, amaçlanan uygulamalar açısından dezavantaj olarak değerlendirilebileceğini ifade etmektedirler.

MCM-41'in modifikasyonlarının katalitik amaçla kullanılması konusunda yapılmış bir çalışmada (Selveraj v.d., 2002) asit katalizörlüğünde yürütülen bazı petrokimyasal proseslerde, asitlerin kullanılmasından kaynaklanan sorunları aşmak için katı asit katalizör kullanımına yönelik eğilimden bahsedilmektedir. Bu noktada katı asit katalizörler olarak Y-, β-zeolitlerin, MCM-41 ve ZSM-5 gibi gözenekli yapıların kullanılabileceği ifade edilmektedir. Saf silikat yapıların yeterli asidik özellik göstermemesi nedeniyle, bu malzemelerin yapılarına alüminyum ya da başka metallerin sokulmasının bir çözüm olabileceği ifade edilmektedir. Söz konusu çalışmada Zn-Al-MCM-41 ve Al-MCM-41 modifikasyonları üzerinde durulmuştur. Çalışmada katalitik özellikler toluenin isopropilasyonu reaksiyonunda denenmiştir. Elde edilen malzemelerin, Al-O-Si ve Zn-O-Si yapısında olduğu ve yüksek asiditeye (Brönsted), hidrotermal kararlılığına ve yüksek yüzey alanına sahip olduğu gözlenmiştir. Katalitik özelliklerinin ve şekil seçiciliğin geliştirilmesi ile ilgili çalışmalarda, MCM-41 türü mezo-gözenekli malzemelerin Ti ile modifikasyonu üzerinde de durulmuştur (Carati v.d., 2003). Gözenek düzenliliğinin ve birçok petrokimyasal reaksiyon için malzemenin katalitik etkisinin arttığı bildirilmektedir.

MCM-41 ve benzeri mezo-gözenekli malzemelerin sentezlenmeleri, modifikasyonları, karakterizasyonları ve uygulama alanlarıyla ilgili olarak literatürde birçok çalışma bulunmaktadır (Zhao ve Goldfarb, 1995; Zheng v.d., 2000; Oye v.d., 2001; Wang, v.d., 2002; Ziolek v.d., 2004; Khodakov v.d., 2005; Landau v.d., 2005; Lewandowska v.d., 2002; Wojcieszak v.d., 2004; Zhao v.d., 1996; Panpranot v.d., 2002; Zhao v.d., 1997; Taguchi ve Schüth, 2004).

3.3.2 SBA-15

Yapı yönlendirici ajanların türleri nihai ürünün kararlılığını (ısıl, mekanik, kimyasal, v.b.) güçlü bir şekilde etkilemektedir. Elde edilen malzemelerin duvar kalınlığı ile dayanıklılığı neredeyse birebir ilişkilidir. İyonik ajanlar kullanıldığında elde edilebilen malzemelerin duvar kalınlıkları 8 ila 13 Å gibi düşük bir aralıkta kalmaktadır. Yapılan birçok çalışmada bu değeri yükseltmenin mümkün oluğu görülmüstür. Bu konudaki bir sınırlama ise, kanal caplarının 50 Å'ün altında kalıyor olmasıdır. Bu sorun da şişirme (swelling) ajanları kullanılarak aşılabilmektedir. Önemli bir diğer sorun ise, iyonik ajanlar kullanıldığında sentez ortamında ihtiyaç duyulan pH değerlerinin (asidik ya da bazik) uç değerlere yakın olmasıdır. Bu tip sınırlandırmaları aşabilmek için son yıllarda blok kopolimer non-iyonik ajanların kullanılmaya başlanması SBA-15 gibi yeni birçok yapının sentezlenmesini mümkün kılmıştır. Bu tip ajanların kullanılması, daha kalın duvarlı ve daha geniş kanallara sahip malzemelerin sentezlenmesine olanak sağlamalarının yanı sıra kanal çaplarının daha rahat kontrol edilebilmesi ve elde edilen ürünlerin termal ve hidrotermal kararlılıklarının daha iyi olması gibi başka avantajlar da sunmaktadırlar (Cassiers v.d., 2002; Khodakov v.d., 2005). Davidson tarafından yapılan bir incelemede, noniyonik ajan kullanılarak sentezlenen SBA-15 in, iyonik ajan kullanılarak sentezlenen MCM-41 e göre daha kalın duvarlara sahip olduğu ve dolayısıyla da daha stabil bir malzeme olduğu sonucuna varılmıştır (Davidson, 2002). Benzer şekilde bir başka karşılaştırma çalışmasında da benzer sonuçlara ulaşıldığı rapor edilmektedir (Cassiers v.d., 2002). Sentez mekanizması ise iyonik ajanların kullanıldığı durumdakine benzemekle beraber biraz daha farklı ve karmaşıktır (Illia v.d., 2003; Cui v.d., 2005; Yamada v.d., 2002). Literatürde sentez yöntemleri, mekanizma ve karakterizasyon konusunda yapılmış çok sayıda çalışmaya ulaşmak mümkündür (Zhao v.d., 1998; Fulvio v.d., 2005; Fan v.d., 2001; Esparza v.d., 2004; Choi v.d.,

2003; Kim ve Stucky, 2000; Kruk v.d., 2000; Newalkar v.d., 2000; Newalkar ve Komarneni, 2002). Karakterizasyon amacıyla yapılan çalışmalar genellikle, XRD, TEM ve azot adsorpsiyonu gibi yöntemleri içermektedir. Bunlara ek olarak Si-NMR veya FTIR gibi yöntemlere de başvurulmaktadır. XRD yöntemiyle elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak birim hücre boyutlarının hesaplanması ve bu bilginin duvar kalınlığı belirleme amacıyla kullanılması çok da sağlıklı bulunmamaktadır (Ciesla ve Schüth, 1999). Bu tip amorf yapıya sahip malzemeler, oldukça düşük açılarda difraksiyon göstermektedir. Amorf olmalarına karşın düzenli kanal yerleşimi çalışmalarında difraksiyon verdikleri bilinmekte ve bu nedeniyle XRD karakterizasyon amacıyla kullanılmaktadır. Amorf olmalarından dolayı tek bir kanal açıklığına sahip değillerdir ve bu yüzden malzemenin tümü için kanal merkezlerinden gectiği varsayılan düzlemlerin arasındaki uzaklık yegane bir değerle ifade edilemez. Bu nedenle, XRD çalışmasının yanı sıra TEM ile görüntüleme yapılması da gerekli görülmektedir. Kanal açıklığı değerinin ve yapı düzenliliğinin derecesinin daha doğru bir tespiti, ancak TEM çalışması ile mümkündür. Azot adsorpsiyonunda, izotermin gösterdiği profil ayırt edici bir biçimdedir. IUPAC sınıflandırmasına göre IV üncü tip izotermler mezo-gözenekli malzemeleri temsil eder. Bu tip malzemelerin azot adsorpsiyon izotermlerinin en belirgin özelliği iki adımlı bir profil göstermesidir. İkinci adım, yükselen basınca karşılık olarak kanallar içinde gerçekleşen ve kondenzasyona benzetilen adsorpsiyon adımını ifade eder. İkinci önemli gösteren ise, desorpsiyon adımında aynı miktarda gazın adsorplandığından daha düşük basınçlarda desorbe edilmesidir. Bu durum İngilizce devimiyle "hysteresis" olarak adlandırılır. Azot adsorpsiyonu verisi kullanılarak mezo-gözenekli malzemelerin kanal açıklığı dağılımının belirlenmesi için sıklıkla kullanılan BJH yönteminin ise kanal açıklığı değerinin, gerçek durumdan daha küçük değerlerde hesaplanmasına neden olduğu bilinmekte ve bunun yerine de DFT ya da NLDFT gibi yöntemler önerilmektedir.

MCM-41 ve SBA-15 gibi malzemelerin istenen özelliklerinin istenen yönde geliştirilebilmesi için birçok çalışma yapılmıştır. Bu tip çalışmalarda incelenen değişkenler arasında, ikinci bir çözücünün varlığının yaratacağı şişme (swelling) etkisi, ortamda bulunan diğer iyonların (tuzlar veya asitler gibi) etkisi veya birden fazla ajanın beraber kullanılması ya da aşamalı sentez yöntemleri gibi yöntemleri saymak mümkündür (Zhao v.d., 1998; Mokaya, 1999; Xia v.d., 2000; Selvam v.d.,

2001; Cui v.d., 2005). Yüksek molekül ağılıklı yapı yönlendirici ajan moleküllerinin bir ucu hidrofob diğer ucu ise hidrofil özellik gösterir. Bu nedenle belli şartlar altında (konsantrasyon, sıcaklık, v.b.) belli yapıda miseller oluştururlar. Çözücü ortam su olduğunda, ajanların hidrofil uçları su moleküllerine, hidrofob kısımları ise birbirine bakacak şekilde organize olurlar. Şişme etkisi, suyla karışmayan bir organik çözücünün miselin lipofilik (hidrofobik) uçlarının yönelmiş olduğu iç kısma göç etmesiyle oluşur. Miselin iç kısmına göç eden organik çözücü miselin çapının genişlemesine ve elde edilebilecek silika yapının kanal açıklığı değerinin büyümesine neden olur. Organik çözücü miktarı sınırsız olarak arttırılamaz. Ancak, SBA-15 sentezinde, öyle kritik bir konsantrasyon vardır ki, silindirik olan misel fazı küresel şekle dönüşür ve elde edilebilecek nihai faz mezo-hücresel köpük olarak adlandırılır. Miktarın daha da arttırılması ters misel fazının oluşumuna neden olabilir. Bu eğilimin araştırıldığı bir çalışmada Pluronic P123 tri-blok kopolimer kullanılan SBA-15 sentezinde, sentez ortamına tri-metil benzen (TMB) sokulmuş ve TMB:P123 oranına karşılık elde edilebilecek yapılar incelenmiştir (Lettow v.d., 2000). Çalışmanın sonuçlarına göre TMB:polimer oranı 0.2 değerini aştığında silindirik faz ortadan kalkmakta, 0.3 değerinden sonra ise küresel faz yapıya hakim hale gelmektedir. Benzer bir başka çalışmada ise sentez çözeltisine sabit miktarda TMB'ye ek olarak değişik miktarlarda KCl eklenmiş ve oluşacak yapıların morfolojisi KCI:TEOS oranına karşı incelenmiştir (Wang v.d., 2006). Bu çalışmada, daha önce Lettow v.d. (2000) tarafından silindirik fazdan küresel faza geçiş kriteri olarak ifade edilen 0.2'lik TMB:P123 oranı aşılmış olmasına karşın (0.75), KCI:TEOS oranının artmasıyla geniş kanal açıklığına sahip küresel morfolojide SBA-15 silika yapıların elde edildiği ifade edilmektedir. Buna benzer şekilde, farklı non-iyonik yapı yönlendirici ajanların kullanıldığı ve mezo-yapılı küresel malzemelerin sentezinin araştırıldığı çalışmalar d bulunmaktadır (Zhu v.d., 2006).

MCM-41 gibi, SBA-15 ve modifikasyonları da katalizör geliştirme çalışmalarında benzer şekillerde denenmiştir. Li v.d., (2005) tarafından gerçekleştirilen çalışmada SBA-15'in yapısına sentez adımında Fe yerleştirilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla sentez yöntemi modifiye edilmiştir. SBA-15 sentez ortamı bilindiği gibi yüksek asidite gerektirmektedir. Yüksek asidik ortamda metal iyonları silika duvar içine girmek ya da yüzeyinde tutunmak yerine çözeltide kalmaktadır. Benzer bir sonuç, sentez aşamasında SBA-15 yapısına Co metalinin yerleştirilmeye çalışıldığı bir başka çalışmada da rapor edilmiştir (Vinu ve Hartmann, 2004). Ancak yine de yüklemenin düşük de olsa belli bir dereceye kadar sağlanabildiği ifade edilmektedir. Bu nedenle araştırmacılar sentezi biraz daha yüksek pH değerlerinde gerçekleştirmeye calısmışlardır (Li v.d., 2005). Aynı zamanda Fe ve Si kaynaklarını ayrı bir çözelti olarak hazırlayıp daha sonra yüzey aktif malzemeyi içeren çözeltiye katmak gibi bir yolu seçmişlerdir. pH değerinin yükselmesi SBA-15 gibi mezo-gözenekli malzemenin oluşumunu ve düzenli yapısını ters yönde etkilemektedir. Ancak ortamda bulunan Fe iyonlarının düzenli yapı lehine etkide bulunduğu ve bu problemi kısmen ortadan kaldırdığı ifade edilmektedir. pH değerinin değiştirilmesinin, elde edilen kompozit malzemede aynı anda farklı Fe fazlarının oluşmasına neden olduğu gözlenmiştir. Ayrıca silika yapı dışında da Fe içeren fazlar olduğu rapor edilmiştir. Yükleme oranları oldukça düşük olmakla beraber, katalitik uygulamalar için yeterli olabilecek düzeyde görünmektedir. Bir başka çalışma da ise SBA-15, CuO ve MgO ile birlikte kullanılmıştır (Wang v.d., 2005a). Çalışmada her iki metal de yapıya sentez sırasında yerleştirilmeye çalışılmıştır. Metaller, klorür, nitrat ve asetat gibi üç farklı formda sentez çözeltisine eklenmiştir. Sentez yöntemi, yapıya sokulmaya çalışılan metallerin yapı içinde ya da yüzeyinde tutulabilmesini sağlamak amacıyla modifiye edilmiştir. Çalışmanın sonuçlarına göre, yaygın olarak bilinen yaş emdirme metoduyla elde edilebilecek katalitik etkinliğe eşdeğer etkinlikte malzemelerin sentezlenmesinin mümkün olduğu sonucu çıkmaktadır. Bir başka çalışmada ise bakırın 10 Å ya da daha düşük boyutlarda taneler halinde taşıyıcı üzerine yerleştirilebilmesinin oldukça güç olduğu ifade edilmektedir (Drake v.d., 2004). Bunun sebebi olarak da bakırın kalsinasyon ya da indirgeme gibi yüksek sıcaklıkta yapılan işlemler sırasında aglomerasyon eğiliminin yüksek olması gösterilmektedir.

SBA-15 sentezinin asidik ortamda gerçekleştirilmesinden ötürü Cu gibi metallerin yapıya yerleştirilmesindeki güçlüğü aşmanın yollarının arandığı başka çalışmalar da vardır. Bu amaçla yapılan bir çalışmada, ortama mineralizasyon ajanı olarak $Al(NO_3)_3$ ve tampon yapıcı olarak H_3PO_4 gibi maddelerin kullanılmasının çözüm olabileceği gösterilmiştir (Wang v.d., 2005b).

Wang v.d, (2005c) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise, sentez sonrası ikincil bir işlem ile SBA-15 taşıyıcıya, ağırlıkça %15-25 gibi yüksek oranlarda CuO yüklenmeye çalışılmıştır. Kullanılan yöntem ısıl dağıtma olarak isimlendirilmektedir. SBA-15 sentezinde kalsinasyon aşamasından önce, elde edilen beyaz katı Cu(NO₃)₂ gibi tuzlarla su ya da başka bir çözücü eklemeden kuru ortamda karıştırılmış ve elde edilen karışım kalsine edilmiştir. Araştırmacılar, elde edilen malzemenin yaş emdirme metoduyla elde edilenlerle aynı ve hatta onlardan daha iyi özelliklere (yüzey alanı kaybının daha az olması, metalin yüzeyde daha iyi yayılması, v.b.) sahip olduğunu ileri sürmektedirler. Cr ve Fe oksitlerle yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlara ulaşıldığı ileri sürülmüştür (Wang v.d., 2004). Yaş emdirme yönteminin kullanıldığı bir başka çalışmada ise, Co₃O_{4'}in, SBA-15 ve MCM-41 yapılarının kanallarına yerleştirilmesi amaçlanmıştır (Khodakov v.d., 2005). Bu araştırmacılar da SBA-15'in ısıl ve hidrotermal kararlılık açısından MCM-41'den daha iyi olduğu sonucuna varmışlardır. Hazırlama işlemleri sırasında MCM-41'in yapısında bozulma meydana gelebilmektedir. Diğer taraftan SBA-15 ile hazırlanan malzemelerin daha aktif olduğu belirtilmektedir. Yaş emdirme yönteminde kullanılabilecek metal kaynağı, çözücünün özellikleri ve taşıyıcının gözenek açıklığı dağılımı gibi değişkenlerin, metalin dağılımı ya da bir başka deyişle tane boyutu üzerindeki etkisinin incelendiği bir çalışmanın sonuçları oldukça ilginçtir (Wang v.d., 2001). Söz konusu çalışmada, taşıyıcı olarak SBA-15'e, Co₃O₄ fazı yüklenmeye çalışılmıştır. Co kaynağı olarak Co(NO₃)₂, Co(CH₃COO)₂ (Co-asetat), ve (CH₃COCHCOCH₃)₂Co (Co-asetilasetonat) denemiştir. Çözücü olarak su, etanol ve aseton kullanılmıştır. Asetat-etanol ve asetilasetonat-aseton çözeltileri ile yükleme yapıldığı durumda Co'ın taşıyıcının kanalları içerisine daha rahat girebildiği ve daha küçük boyutlu taneler şeklinde dağıldığı gözlenmiştir. Elde edilen katalizörler, Fischer-Tropsch (FT) süreci denemelerinde geleneksel tasıyıcılar kullanılarak hazırlanan katalizörlere göre daha aktif olmuştur. Burada unutulmaması gereken nokta yükleme oranlarının düşük olmasıdır. Literatürde, benzer başka çalışmalara ulaşmak da mümkündür (Landau v.d., 2005; Khodakov v.d., 2003; Tu v.d., 2006; Melero, v.d., 2006)

Bu bölümde özetlenen çalışmaların bazı detayları, karşılaştırma amacıyla Tablo.3.2'de verilmiştir. Ayrıca, deneysel çalışmaların tasarlanmasında dikkate alınmış olan bazı deneysel koşullar da Tablo.3.3'de gösterilmiştir.

				Kükürt Tutma Aşaması		Yenilenme Aşaması				
Kaynak	Таşıуıсı	Aktif Madde (ler)	Hazırlama Yöntemi	Ga	z Bileşimi (%)	Sıcaklık (K) ve P (kPa)	Gaz	Bileşimi (%)	Sıcaklık (K) ve P (kPa)	H ₂ S Çıkış derişimi /Kapasite
Kyotani v.d., 1989	Mordenit+klinoptilolit (yükleme %15 ağ. Cu) SiO ₂ (yükleme %20 ağ. Cu) CuO	Cu	Yaş Emdirme	$\begin{array}{c c} H_2S \\ H_2 \\ \hline CH_4 \\ \hline CO \\ \hline CO_2 \\ H_2O \\ \hline N_2 \\ \end{array}$	1 / 1.04 64.2 / 20.4 - / 0.5 - / 15.8 - / 18.1 - / + 34.8 / denge	873 P belirtilmemiş		Hava	973 P belirtilmemiş	%30 Cu kullanımı
Brooks, 1990	Nadir top. Met. stabilize Fujasit-Y (Linde SK500) -Sentetik Mordenite (Zeolon 900)	Fe ve Zn Çinko için yükleme Mordenite % 8.2 ağ. Fujasite % 13.2 ağ.	Katyon Değişimi	H ₂ S H ₂ H ₂ O	0.02-0.8 denge 0 / 10 / 20	- 723-923 - P=100 / 200	$\begin{array}{c} N_2 \\ O_2 \\ H_2 O \end{array}$	79 denge 21 11 - -	- 723-923 P=100 / 200	(çıkış akımında 20 ppm'e kadar) İçerdikleri Zn'un ağırlıkça %2.4 ile 4.8
Atımtay v.d., 1993	SP-115-yüksek silikalı	Cu, Mn Maksimum yükleme %6.49	Birlikte Çöktürme	$\begin{array}{c} H_2S\\ H_2\\ CH_4\\ CO\\ CO_2\\ H_2O\\ N_2\\ \end{array}$	0.2 13.8 1 12.5 11 19 42.5	811-1,144 P ~200	N ₂ O ₂ H ₂ O	Hava olarak 50 50	811-1,144 P~200	Aktif madde kullanımı %7-%20
Galvin v.d., 1998	SP-115 ağ %99 SiO ₂ YA=482 m2/g, 5,4 Å	Cu, Mo, Mn Ortalama metal yüklemesi: %0.7-4 ağırlıkça maksimum	Yaş Emdirme	$\begin{array}{c} H_2S\\ H_2\\ CH_4\\ CO\\ CO_2\\ H_2O\\ N_2\\ \end{array}$	0.2 13.8 1 12.5 11 19 42.5	1,144 P ~200	$\begin{array}{c} N_2 \\ O_2 \\ H_2 O \end{array}$	Hava olarak 50 50	1,144 P~200	(çıkış akımında 1000 ppm'e kadar) Maksimum; 1,28 g S / 100 g sorbent
Song v.d., 2000	SiO ₂ , γ-Alumina ve Zeolit.	Cu, Mn, Mo	Basit Kar., Emp., ve Birlikte Çöktürme	$\begin{array}{c c} H_2S \\ \hline H_2 \\ \hline CH_4 \\ \hline CO \\ \hline CO_2 \\ \hline H_2O \\ \hline N_2 \\ \end{array}$	0.3-1 12,1 - 19,1 6,8 10.8 Denge	773	N ₂	Denge 5	973	(Tam Sülfüdasyon Durumu) Max: 13,8 g S/100g sorbent (taşıyıcı SiO2, + Mn+Mo+Cu)
Yaşyerli v.d., 2002	Klinoptilolit	yok	-	H ₂	S 1.09 e denge	373-873 P=100		-	-	(Tam Sülfüdasyon Durumu) 0.087 S/ g (düşük T) 0.03 S/g (600 ° C)

Tablo 3.2 : Sıcak gazlardan H₂S giderme amacıyla sorbent geliştirmeyi hedefleyen bazı çalışmalarda kullanılan malzemelerin bileşimleri, performansları ve çalışmalardaki deneysel şartlar.

Diğer	r Özellikler/Yorum
- Su buharının - Mordenite ve verimlilik açısı bulunduğu du arasında - Karşılaştırma tabakası oluşmı bakırın aktif olar taşıyıcı olarak S çok dah	varlığını SO ₂ oluşma eğilimini bastırıyor. klinoptilolit taşıyıcı olduğunda ından sadece, gazda su buharı ırumda diğer iki malzemenin kaldığı belirtilmektedir. ; bakır oksidin, yüzeyde sülfit asından dolayı peletin içerdiği rak kullanılamıyor, uygun değil, iO ₂ ve zeolitler kullanıldığında na iyi sonuçlar alınıyor
- H ₂ O varlığır - Çinko- - Nadir toprak ı	ıda Zn buharlaşması azalıyor fujasit Y en iyi sonuçlar netalleri ısıl kararlılığı olumlu etkiliyor
- Artan sıcak - Mn kır	lıkla COS oluşumu azalıyor ılma direncini arttırıyor
- Mn kırı - Mo, Cu ve Mn en - Mo'nin buharlaş olo	ılma direncini arttırıyor. oksitleri beraber kullanıldığında iyi sonuç alınıyor. şma sorunu var ama üçü beraber duğunda azalıyor.
- Farklı hazırlan etkinliği - Mn ve Mo - MoO₃ ün etkis - En etkin taşıy	na tekniklerinin kükürt giderme üzerinde bir etkisi yok oksitleri CuO in etkinliğini arttırmaktadır. i çevrim sayısı arttıkça artıyor. ncı olarak SiO ₂ rapor ediliyor.
- Yenilenme adı - Artan sıc	mının kolay olması bekleniyor. aklıkla kapasite düşüyor.

Kaynak	Reaktör Çapı (cm)	Reaktör Malzemesi	Sülfüdasyon Sıcaklığı (K)	Yenileme Sıcaklığı (K)	Basınç (kPa)	Boşluk Hızı (1/h)
Tamhankar vd.,1986	1	kuvartz	773-973	873-1,023	100	2,100, 6,900 ve 19,000
Brooks, 1990	Belirtilmemiş	kuvartz	723-923	723-923	100 ila 200	500-10,000 (1/h)
Atımtay v.d., 1993	2.22	zirkonyum	811-1,144	1,108-1,144	~200	sülf:2,000 yenilenme: 600
Garcia v.d., 1997	2.3	kuvartz	873	-	100	683
Slimane ve Abbasian, 2000	2.5	kuvartz	623-823	773-1,023 1,023-1,073	100	2,000
Alonso v.d., 2000	2.3	kuvartz	873	983	100	6,000
Pineda v.d., 2000	1	kuvartz	873	983	100	2,600
Song v.d., 2000	2.54	kuvartz	773	1,246	Belirtilmemiş	Belirtilmemiş

Tablo 3.3 : Kükürt giderme sorbentlerinin performans testi koşulları.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, sorbentlerin hazırlanmasında kullanılan taşıyıcı malzemelerin sentezi, sorbentlerin hazırlanması, taşıyıcı ve sorbentlerin karakterize edilmesi ve sorbentlerin sıcak gazlardan kükürt giderme performansları için yapılan deneysel çalışmalar sunulmaktadır. Bu çerçevede, kullanılan kimyasal maddeler ve gazlar, taşıyıcı malzeme olarak kullanılan ve MCM-41 ve SBA-15 olarak bilinen mezo-gözenekli silika malzemelerin sentez yöntemleri, sorbent hazırlama yöntemleri, kullanılan karakterizasyon yöntemleri, sorbentlerin kükürt gidermeyenilenebilme (rejenerasyon) özelliklerini belirlemede kullanılan deney düzeneği ve deneylerin nasıl yürütüldüğü anlatılmaktadır. Anlatılanların izlenmesini kolaylaştırmak amacıyla, metin içinde sıkça kullanılan bazı tanımlar, yine bu bölümde verilmiştir. Deneysel çalışmalarda mezo-gözenekli malzemelerin bu tip uygulamalarda taşıyıcı olarak kullanılmasını incelemek amacıyla, sorbentler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bunlardan bir kısmı sıcak gazlardan kükürt giderme açısından da incelenmişlerdir.

Sentezlenen sorbentler iki temel bileşenden oluşmaktadır. 1) Aktif bileşen: sorbente kükürt tutma özelliğini kazandıran bileşendir, burada aktif bileşen olarak bakır oksit kullanılmıştır. 2) Taşıyıcı: temel olarak inert ve geniş yüzey alanına sahiptir. İşlevi, aktif bileşenin daha geniş bir yüzey üzerinde dağılmasını sağlamak ve/veya mekanik dayanıklılık kazandırmaktır. Bu deneysel çalışmada, taşıyıcı olarak, birer mezo-gözenekli malzeme olan MCM–41 ve SBA–15 kullanılmıştır.

4.1 Tanımlar

Metin içinde sıkça kullanılan bazı tanımlar, metnin izlenmesini kolaylaştırmak amacıyla, aşağıda verilmiştir.

Eşik nokta (breakthrough point): Sıcak gazlardan kükürt yüklenmesi sürecinde, kükürt giderme aşamasının sonlandırıldığı, reaktör çıkış akımındaki H₂S derişimi.

Eşik nokta kükürt kapasitesi (breakthrough point capacity): Eşik noktada birim sorbent ağırlığı başına tutulan kükürt miktarını göstermektedir (g S/100 g sorbent).

Kükürt tutma (sülfüdasyon): Sorbentin H_2S içeren bir gaz akımı altında kükürt tutması/yüklenmesi olayıdır.

Sorbent: Sıcak gazlardan H_2S gidermek amacıyla kullanılan ve aktif bileşenle taşıyıcıdan oluşan malzeme.

Taşıyıcı: Sorbent içinde, aktif bileşeni taşımak için kullanılan inert madde.

Teorik kükürt tutma kapasitesi: Sorbentin teorik olarak tutabileceği maksimum kükürt miktarı (g S/100 g sorbent).

Yenilenme (Rejenerasyon): Kullanılmış sorbentten, uygun bir yöntemle kükürdün uzaklaştırılması ve sorbentin tekrar kullanılır duruma getirilmesi.

4.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Gazlar

Taşıyıcı ve sorbent malzemelerinin sentezlenmesinde kullanılan kimyasal maddeler ve sorbentlerin kükürt tutma–yenilenme deneylerinde kullanılan saf ve karışım gazları ve bunların özellikleri sırasıyla Tablo 4.1 ve Tablo 4.2 'de verilmiştir.

İsmi	Kapalı Formülü	Özellikleri	Markası
CTMABr	$C_{19}H_{42}BrN$	Saflık \geq %96	Fluka
Pluronic P123	Poli (EG)- Poli (PG) - Poli(EG) blok kopolimer	$M_n = 5800$	Aldrich
TEOS	$C_8H_{20}O_4Si$	Saflık \geq %98	Fluka
Bakır nitrat tri hidrat	Cu(NO ₃) ₂ . 3H ₂ O	Saflık \geq %99	Fluka
Bakır Asetat	(CH ₃ COO) ₂ Cu.H ₂ O	Saflık \geq %99	Fluka
Bakır asetilasetonat	$Cu(C_5H_7O_2)_2$	Saflık \geq %98	Fluka
Amonyum Karbonat	(NH ₄) ₂ CO ₃	Saflık \geq %98	Reidel
Amonyak	NH ₃	% 26	Reidel
Hidroklorik Asit	HC1	% 37	Reidel
Etil Alkol	C ₂ H ₅ OH	Saflık \geq %99.9	Merck
Kloroform	CHCl ₃	Saflık \approx %99.9	Atabay
Hidroflorik Asit	HF	% 38-40	Merck
Nitrik Asit	HNO ₃	% 65	Merck
Su	H ₂ O	Deiyonize edilmiş distile su	-

Tablo 4.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler.

Gazlar	Özellikleri	Kullanılma Amacı
H_2S-N_2		Sorbentlerin kükürt tutma özelliklerini incelemek.
н.		Sorbentlerin kükürt tutma özelliklerini incelemek
112	Saflık >	• GC-FPD 'de yanıcı gaz olarak.
N ₂		Sorbentlerin kükürt tutma özelliklerini incelemek.
O ₂	%99.5	Sorbentlerin kükürt tutma özelliklerini incelemek.
Ar		GC'de taşıyıcı gaz olarak.
Kuru Hava		GC-FPD 'de alev oluşturmakta.

Tablo 4.2 : Çalışmalarda kullanılan gazlar.

4.3 Taşıyıcı Malzemelerin Sentezi

Taşıyıcı malzemeler tarafımızdan sentezlenmiştir. Taşıyıcı olarak sentezlenen malzemeler daha önce de belirtildiği gibi, MCM–41 ve SBA–15 mezo-gözenekli silika malzemelerdir.

4.3.1 MCM-41 sentezi

MCM-41 sentezi, Grün v.d. (1999) tarafından önerilen yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezde şu kimyasallar kullanılmıştır: CTMABr, %97, Fluka; TEOS, %98, Fluka; NH₃, %26, Fluka; Su, distile edildikten sonra deiyozine edilmiş. Sentez çözeltisinde maddelerin molar oranları şu şekildedir; TEOS: 1, CTMABr: 0.1520, NH₃: 2.8, H₂O: 141.2. Bu karışım, yeterli miktarda deiyonize su, NH₃ çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra CTMABr eklenip manyetik karıştırıcı ile berrak çözelti elde edilene kadar karıştırılmıştır. Daha sonra, 300 K'e ayarlanmış bir su banyosuna alınan ve manyetik karıştırıcı ile karıştırılan çözeltiye, 15 dakikalık süre boyunca TEOS yavaşça eklenmiştir. TEOS'un tamamının eklenmesinden sonra karışım 1 saat boyunca aynı koşullarda karıştırılmaya devam edilmiştir. Bu süre sonunda oluşan beyaz katı, nuçe erleni-su trompu düzeneğinde mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak süzülmüştür. Elde edilen kek, sentez çözeltisinin her 140 gramı için yaklaşık 100 ml distile su ile yıkanmıştır. Elde edilen nemli katı, etüvde 12 saat süreyle 363 K'de kurutulmuştur. Kuru katı, 1 K/dak ısıtma hızıyla 823 K'e kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 5 saat bekletilerek kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi hava akımı altında yapılmıştır.

4.3.2 SBA-15 sentezi

Kullanılan sentez yönteminde Choi v.d. (2003) tarafından geliştirilen yöntem esas alınmıştır. SBA-15 sentezinde kullanılan kimyasal maddeler şunlardır: HCl, %37, Reidel de Haen; Pluronic P123, Aldrich; TEOS, %98, Fluka, Etil Alkol (%99.8, Reidel de-Haen) ve distile edildikten sonra deiyozine edilmiş su. SBA-15 sentezinde ilk adımda, molar oranlar TEOS: 1, Pluronic P123: 0.01692, HCl: 0.552 ve H2O: 101.93 olacak şekilde, yeterli miktarda P123 (6.95 g) ve 3.85 g HCl, 126 g deiyonize suya eklenip berrak çözelti elde edilene kadar karıştırılmıştır. Bu çözelti daha sonra 310 K'deki manyetik karıştırıcılı su banyosuna alınarak üzerine 14.9 g TEOS hızla eklenmiştir. TEOS eklendikten hemen sonra, içinde sentez çözeltisinin bulunduğu plastik erlenin kapağı kapatılıp, 24 saat süreyle bu sıcaklıkta karıştırılarak bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda, sentez çözeltisi erlenin içinde ve ağzı kapalı şekilde 363 K'lik yağ banyosuna alınmış ve karıştırma olmaksızın 24 saat süreyle bekletilmiştir. Bu aşamanın sonunda oluşan beyaz çökelti, süzülerek ayrılmış ve elde edilen katı, herhangi bir yıkama işlemi yapılmaksızın, 353 K'deki etüvde kurumaya bırakılmıştır. Bir gece kurutulan katı, birkaç damla HCl içeren 150 ml kadar etil alkolle yarım saat süreyle karıstırılmış ve tekrar süzülerek katının içerdiği P123 büyük oranda uzaklaştırılmıştır. Elde edilen katı, hava akımı altında 1 K/dak ısıtma hızıyla 823 K'e ısıtılarak, bu sıcaklıkta 8 saat süreyle kalsine edilmiştir.

4.4 Sorbentlerin Hazırlanması

Bu çalışmada, katalizör ve sorbent uygulamalarında yaygın olarak kullanılan oranların üstünde (ağırlıkça %20-%50 arasında) bakır oksit içeren sorbentlerin hazırlanması hedeflenmiştir. Bakır, 3 farklı yöntem kullanılarak taşıyıcı malzemelere yüklenmiştir. Bu yöntemler şunlardır:

- 1- Yaş Emdirme (emprenyeleme, wet impregnation)
- 2- MCM-41 yapısına sentez sırasında CuO yükleme
- 3- SBA-15 yapısına sentez sırasında CuO yükleme

4.4.1 Yaş emdirme yöntemiyle sorbent hazırlama

Katalizör ve sorbent hazırlamada kullanılan yöntemlerden bir tanesi yaş emdirme (emprenyeleme, wet impregnation) yöntemidir. Bu çalışmada, sentezlenen taşıyıcılar üzerine CuO'i aktif bileşen olarak yüklemek amacıyla kullanılan yöntemlerden ilki yaş emdirme yöntemidir. Bu süreç aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir.

Sorbentlerde hedeflenmiş olan ağırlıkça bakır içeriği göz önüne alınarak, uygun miktarda bakır nitrat tri hidrat (Cu(NO₃)₂.3H₂O, %99, Fluka), tartılıp mümkün olan en az miktarda deiyonize su ile çözülmüştür. Bu çözeltinin içine gerekli miktarda kalsine edilmiş saf silika taşıyıcı malzeme (MCM–41 ya da SBA–15) katılmış ve bu çözeltinin, katının tamamını kaplamasına yetecek miktarda su eklenmiştir. Elde edilen katı-sıvı karışımı 15 dakika süreyle 298 K'de ultrasonik banyoda bekletildikten sonra etüvde 333 K sıcaklıkta 1 gece süreyle kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen mavimsi katı, hava akımı altında, 1 K/dak ısıtma hızıyla 823 K'e ısıtılmış ve bu sıcaklıkta yine hava akımı altında 8 saat süreyle bekletilerek yüklenen bakırın CuO'e dönüşmesi sağlanmıştır.

Elde edilen toz haldeki sorbent, bir pres yardımıyla 1 cm çapında silindirik şekillerde peletlenmiştir. Bu peletler daha sonra ufalanarak elenmiş ve 500 μ m ile 710 μ m arasında kalan fraksiyon sorbent olarak ayrılmıştır.

Elde edilen sorbentler, X-ışınları kırınımı (XRD), N₂ adsorpsiyonu, TGA, H₂kimyasal adsorpsiyonu, ve gravimetrik Cu içeriği tayini gibi yöntemlerle karakterize edilmişlerdir. Ayrıca yapısal inceleme amacıyla TEM görüntülemesi de yapılmıştır. Daha sonra, hazırlanan sorbentlerle, (H₂S adsorpsiyonu) kükürt tutma-yenilenme deneyleri yapılmıştır.

4.4.2 Nano boyutlu CuO tanecikler kullanarak sorbent hazırlama

Bu yöntemde, önce nano boyutlarda CuO (nano-CuO) üretilmiş ve bu tanecikler, taşıyıcı malzemelerin sentezi aşamasında kullanılarak sorbent hazırlanmıştır. Nano boyutlu CuO tanelerinin sentezi için, Fan v.d. (2004) tarafından geliştirilen yöntemin değiştirilmiş bir şekli kullanılmıştır. Buna göre, 1 hacim, 0.3 M'lık taze amonyum karbonat (%99.0, Fluka) çözeltisi, 6 birim 0.05 M bakır asetat ((CH₃COO)₂Cu.H₂O, %99.0, Fluka) çözeltisine hızlı bir şekilde eklenmiş ve 1 dakika süreyle

karıştırılmıştır. Bu işlem sonunda oluşan katı-sıvı karışımı mavi bant süzgeç kağıdında süzülmüş, oluşan kek çok az miktarda su ve etil alkol (%99.8, Reidel de-Haen) ile yıkanmıştır. Elde edilen katı faz 333 K'de kurutulmuştur. Katı madde önce 2 saat süreyle 523 K'de azot gazı, sonra 1 saat süreyle hava akımı altında ısıl işleme tabi tutulmuştur. Böylece nano boyutlarda CuO taneleri elde edilmiştir.

Elde edilen nano-CuO tanecikleri, sentez aşamasında MCM–41 sentez çözeltisine eklenerek sorbentler hazırlanmıştır. Bu aşamada, esas alınan MCM–41 sentez yöntemi, Bölüm 4.3.1'de anlatılan yöntemdir. Sorbentte hedeflenen Cu içeriği göz önüne alınarak, sentez çözeltisine gerekli miktarda nano-CuO eklenmiştir. Nano-CuO tanecikleri, MCM–41 sentezi sürecinde silika kaynağı olarak kullanılan TEOS'un eklenmesinden hemen önce ortama eklenmiş ve bu noktadan sonra senteze Bölüm 4.3.1 'de anlatıldığı şekilde devam edilmiştir.

Bu yöntem kullanılarak 3 ayrı sorbent hazırlanmıştır. Her sorbent sentezinde, o sentezde kullanılmak üzere nano-CuO sentezi yapılmıştır. Sentezlenen nano-CuO numuneleri sırasıyla NCU-1, NCU-2 ve NCU-3 olarak kodlanmıştır.

Sentez çalışmaları sırasında ağırlıkça değişik yüzdelerde Cu içeren CuO-SiO₂ tipi sorbentler hazırlanmış ve kodlanmıştır. İlk iki sorbent sentezinde hedeflenen Cu içeriği %40 'dır. Son sentezde ise bu değer %50 'dir. %40 yüklemenin hedeflendiği ikinci sentezde, sentez sırasında stokiyometrik oranın biraz üzerindeki miktarda nano-CuO eklenmiştir. Elde edilen toz haldeki sorbent malzemesi, bir pres yardımıyla 1 cm çapında silindirik şekillerde peletlenmiştir. Daha sonra bu peletler ufalanıp elenerek çeşitli fraksiyonlara ayrılmıştır. 500 µm ile 710 µm arasında kalan fraksiyon sorbent olarak deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Hazırlanan nano-CuO tozları ve sorbentler numuneleri, XRD, N₂ adsorpsiyonu, TGA, H₂-kimyasal adsorpsiyonu, nano ölçekte boyut analizi, gravimetrik bakır içeriği tayini ve eritiş yöntemiyle bakır içeriği tayini gibi yöntemlerle karakterize edilmişlerdir. Ayrıca yapısal inceleme amacıyla TEM görüntülemesi de yapılmıştır. TEM görüntülemeleri, hem sentezlenen toz sorbentler hem de bu sorbentlerden Cu'ın uzaklaştırılmasıyla arta kalan malzemeler için yapılmıştır. Daha sonra, hazırlanan sorbentlerle, kükürt tutma-yenilenme deneyleri yapılmıştır.

4.4.3 Sentez sırasında SBA-15'e CuO yüklenmesi

Bu çalışmada, taşıyıcı malzemenin sentezi sırasında ortama bakır kaynağı eklenerek, CuO-SBA–15 esaslı sorbentler hazırlama çalışmaları yapılmıştır. Ancak, daha önce belirtildiği gibi SBA–15 sentezinde ortam asidiktir (pH ~2). Bu nedenle sentez sırasında ortama herhangi bir kaynakla (bakır nitrat, bakır asetat, bakır asetil asetonat gibi) Cu eklendiğinde, Cu iyonları su fazında kalmakta ve oluşan silika malzemenin yapısına girememektedir. Yine, bu nedenle Bölüm 4.4.2'de CuO-SiO₂ tipi sorbentleri hazırlamak için kullanılan yöntemde olduğu gibi nano boyutlu CuO tanelerinin sentez ortamına eklenmesi yoluyla, CuO-SBA–15 tipi sorbentlerin hazırlanması mümkün görünmemektedir. Bu nedenle, sentez sırasında bakırı yapıya sokabilmek amacıyla farklı bir yöntem kullanılması yoluna gidilmiştir.

Suyla karışmayan, ancak bakır içeren bir başlangıç malzemesini çözebilen hidrofobik bir çözücü kullanılması yoluna gidilmiştir. Bu amaçla, çözücü olarak kloroform, bakır içeren başlangıç malzemesi olarak ise bakır asetil asetonat seçilmiştir. Bakır asetil asetonat, nötr sulu ortamda çözünmemektedir.

SBA–15 sentezinde yapı yönlendirici olarak kullanılan P123'ün sulu çözeltisine kloroform eklendiğinde, kloroformun sulu faz içinde P123 moleküllerinden oluşmuş olan silindirik misellerin iç kısmına (kor kısmına) göçmesi beklenir. Bu durumda, kloroformda çözünmesi beklenen bakır bileşiğinin de kalsinasyon sonrasında silika yapının mezo-gözeneklerinde kalması mümkündür.

Çalışmada, öncelikle Bölüm 4.3.2'de verilen molar oranlar esas (P123 / su = 0.01692 / 101.93) alındığında, faz ayrımı olmaksızın P123'ün sulu çözeltisine ne kadar kloroform eklenebileceği incelenmiştir. Bu amaçla, bu çözeltiye 310 K'de ve sürekli karıştırma koşullarında, yavaşça kloroform (%99.9) eklenmiştir. Faz ayrımı oluşuncaya kadar bu işleme devam edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, bu koşullarda bir gram P123 için en fazla 0.5 gram kloroform eklenebileceğini ortaya koymuştur.

Bir sonraki adım, kloroformun, SBA-15 sentez sıcaklığı olan 310 K'de çözebileceği maksimum bakır asetil asetonat miktarının belirlenmesi olmuştur. Bunun için bir miktar kloroform kapaklı bir erlene alınarak tartılmış ve süreli karıştırma koşullarında yavaş yavaş bakır asetilasetonat (%98, Aldrich), eklenmiştir.

Çözünmenin durduğu noktada bu işleme son verilmiş ve bakır asetilasetonatın kloroformdaki çözünürlüğü belirlenmiştir. Buna göre 100 gram kloroformda yaklaşık olarak 7 gram bakır asetil asetonat çözünebilmektedir.

Ortama katılacak kloroformun, sentezlenen silika malzemeye olan etkisini belirlemek amacıyla bazı ön deneyler yapılmıştır. Bu amaçla, Bölüm 4.3.2'de verilen sentez bileşimine, içerdiği P123'ün gramı başına 0.055 ile 1.835 gram arasında değişen miktarlarda kloroform eklenerek bir grup malzeme sentezlenmiştir. Ayrıca, referans olmak üzere kloroform kullanmaksızın da bir malzeme sentezi yapılmıştır. Kloroform, P123'ün tamamı çözündürüldükten sonra ortama eklenmiş ve ortaya çıkan beyaz renkli karışım gözle görülebilir bir faz ayrımı kalmayıncaya kadar karıştırılmıştır. Bu noktadan sonra sentez süreci Bölüm 4.3.2'de anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir.

İlerdeki bölümlerde de tartışılacağı üzere, kloroformun kullanıldığı sentez sürecinden elde edilen silika malzemelerin kanal açıklıklarının/gözenek çaplarının büyümesi, amaca ulaşıldığının bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir ve bu yöntem CuO-SBA–15 tipi sorbentlerin sentezinde kullanılmıştır. Sorbent hazırlama sürecinde, kloroform/P123 oranı 4.077 olarak seçilmiştir. SBA–15 sentez çözeltisi hazırlandıktan sonra, doygun bakır asetil asetonat/kloroform çözeltisi, sentez karışımına eklenmiştir. Bu noktadan sonra sorbent sentezine daha önce Bölüm 4.3.2'de anlatıldığı şekilde devam edilmiştir. Tek farklılık, hidrotermal aşama sonrasında süzülerek elde edilen ve kurutulan katının etil alkol-hidroklorik asit karışımıyla yıkama işleminin, asidin olmadığı durumda, sadece etil alkol kullanılarak yapılmış olmasıdır.

Elde edilen tanecik haldeki sorbent, bir pres yardımıyla 1 cm çapında silindirik şekillerde peletlenmiştir. Elde edilen peletler daha sonra kırılarak elenmiştir. 500 µm ile 710 µm arasında kalan fraksiyon sorbent olarak incelenmek üzere ayrılmıştır.

Elde edilen malzemeler XRD, N₂ adsorpsiyonu, TGA, H₂-kimyasal adsorpsiyonu, ve eritiş yöntemiyle bakır içeriği tayini gibi yöntemlerle karakterize edilmişlerdir.

4.5 Taşıyıcı ve Sorbentlerin Karakterizasyonu

Sentezlenen taşıyıcı, tanecik ve peletlenmiş sorbent numuneleri ve kükürt tutmayenilenme (rejenerasyon) deneylerinde kullanılmış olan numuneler X-ışınları kırınımı (XRD), N₂ adsorpsiyonu, termogravimetrik analiz (TGA), H₂-kimyasal adsorpsiyonu, yaş kimyasal yöntemlerle bakır miktarı tayini, geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve boyut analizi gibi yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. Kullanılan karakterizasyon yöntemleri, cihazlar toplu olarak Tablo 4.3'de verilmiştir.

	1	1	
Karakterizasyon	Kullanılan Yöntemler/Cihazlar	Cihazın Modeli	Açıklama
Kristal Yapı	X-Işını Kırınımı (XRD)	PANanalytic, XPert-PRO-MPD	Cu-Kα radyasyonu (40kV, 40 kA)
Yüzey Alanı	Azot Adsorpsiyonu	Micromeritics ASAP 2010	77 K de azot Adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi
Gözenek açıklığı dağılımı	Azot Adsorpsiyonu		DFT metodu ile
Yapısal Özellikler	Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	JEOL JEM- 2000EX	Aydınlık alan görüntülemesi
	Gravimetrik Cu Tayini	Asidik ekstraksiyor	ı ve elektroliz
Bakır miktarı (% ağırlık)	Eritiş	CEM - MARS5 Mikrodalga fırın ve Pelkin-Elmer Optima 2100 DV ICP	Eritişle elde edilen çözelti ICP de analiz edilmiştir
Ulaşılabilir Bakır (% ağırlık)	Hidrojen kimyasal adsorpsiyonu	Hiden IGA-002	Hidrojen ile indirgemeyi, hidrojen kimyasal adsorpsiyonu
Nem Miktarı (% ağırlık)	Gravimetrik ağırlık kaybı	Hiden IGA-002	Vakum altında 1sıtma ile
Boyut Analizi Dinamik ışık saçılması		Malvern Nano-S	Suda disperse edilmiş katının boyut analizi

Tablo 4.3 : Sentezlenen taşıyıcılar ve hazırlanan sorbentlerin karakterizasyonundakullanılan yöntemler ve cihazlar.

XRD analizleri: Analizler, PANalytical XPert-PRO-MPD X-ışınları difraktometresi ile yapılmıştır. Analizlerde Cu-Kα radyasyon kaynağı (40 kV, 40 kA) kullanılmıştır. Bilindiği gibi MCM–41 ve SBA–15 gibi mezo-gözenekli malzemeler, amorf yapıda olup, gözenek merkezlerinin düzgün yerleşimi nedeniyle kristal-benzeri bir davranış

göstererek çok düşük açılarda (1-2 derece civarı) X-ışınları kırınımı göstermektedirler. Tarama hızı, mezo-gözenekli malzemelerin analizinde saniyede 0.017 derecedir. Bunun yanı sıra CuO ya da benzeri fazları içeren ya da içerme olasılığı olan malzemeler için yarıca ikinci bir XRD analizi yapılmıştır.

Azot adsorpsiyonu: İzotermler, sıvı azot sıcaklığında (77 K), Micromeritics ASAP2010 model adsorpsiyon analiz cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Azot adsorpsiyon analizlerine başlamadan önce numuneler 473 K'de 24 saat süreyle vakum altında bekletilmişlerdir. Numunelerin BET yüzey alanları ve toplam gözenek hacimleri hesaplanmıştır. Ayrıca, elde edilen izoterm verileri DFT (Density Functional Theory) üzerine kurulu bir paket program kullanılarak incelenmiş ve gözenek açıklığı dağılımları da elde edilmiştir.

Gravimetrik bakır tayini: Numunelerin içerdikleri bakır miktarı, iki ayrı yaş kimyasal yöntem kullanılarak belirlenmiştir. Bu yöntemlerden ilki, bir çeşit asidik çözeltiyle yapılan metal ekstraksiyonu olarak tanımlanabilir. Bu yöntem metin içinde *gravimetrik bakır tayini* olarak tanımlanacaktır. Bu yöntemde, 1 gram kadar numune 80 ml distile su ve 20 ml kadar nitrik asit (Merck) ilave edilerek, katı tanelerin rengi tamamen beyaza dönüşünceye kadar ısıtılarak karıştırılmaya bırakılmıştır. Bu karışım daha sonra süzülmüş ve filtre kağıdı üzerinde kalan katı, distile suyla yıkanmıştır. Yıkama suyu süzüntüye ilave edilmiştir. Süzüntünde çözünmüş halde bulunan bakır elektroliz yöntemiyle çözeltiden çekilerek numunedeki bakır miktarı belirlenmiştir.

Eritiş yöntemiyle bakır tayini: Numunelerin içerdiği bakır miktarının belirlenmesi için kullanılan diğer yöntem ise zeolitler gibi alümina silikat malzemelerin kimyasal bileşimlerinin belirlenmesinde kullanılan *eritiş yöntemidir*. Eritiş işlemi CEM marka MARS5 model mikrodalga fırın kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çözeltilerin bileşimi ise Pelkin-Elmer Optima 2100 DV model ICP cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen analiz sonuçları kullanılarak, numunelerin bakır içerikleri belirlenmiştir. Bu amaçla, incelenecek sorbent malzemesinden alınan yaklaşık 0.5 g kadar numune mikrodalga fırınının teflon otoklavına aktarılmış ve üzerine 4 ml hidroklorik asit (Reidel), 2 ml hidroflorik asit (Merck) ve 6 ml nitrik asit (Merck) eklenmiştir. Otoklav kapatılmış ve mikrodalga fırına yerleştirilmiştir. Eritiş işlemi için fırın gücü 1200 W değerinde tutulmuş ve işlem 453 K sıcaklıkta 1

saat süreyle uygulanmıştır. Bu sürenin sonunda elde edilen çözelti mavi bant süzgeç kağıdından süzülmüş ve ICP cihazında bakır içerikleri tayin edilmiştir. Bu analiz sonuçları kullanılarak numunelerin içerdiği bakır miktarı (% ağırlık) belirlenmiştir.

Nem tayini: Bakır oksit yüklenmiş olan numunelerin kaba nem miktarı gravimetrik analizle belirlenmiştir. Bu analizler IGA (Hiden Isochema) cihazıyla yapılmıştır. Analizlerde, cihaza yüklenen numune 3 K/dak ısıtma hızıyla 473 k'e ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 12 saat süreyle vakum altında (10^{-5} µm-Hg vakumda) tutulmuştur.

Ulaşılabilir bakır miktarı tayini: Yine aynı sistem (IGA) yardımıyla CuO yüklü numuneler önce 350 ml/dak debiyle akan ve %5 H₂ içeren H₂-He karışımı altında, 10 K/dak'lık ısıtma hızıyla 673 K'e kadar ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta yine 350 ml/dak debiyle akan ve %10 H₂ içeren H₂-He karışımıyla muamele edilerek indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemin ardından, reaktör oda sıcaklığına soğutulmuş ve 1 atm sabit basınçta yüksek saflıkta H₂ gazı ile tamamen doldurularak sabit tartıma gelene kadar beklenmiştir. Böylece metalik faza indirgenmiş Cu üzerinde, H_2 -kimyasal adsorpsiyonunun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Numunenin yüzeyinde fiziksel olarak adsorplanmış olan H₂'yi uzaklaştırabilmek için vakuma alınmış ve sabit tartıma gelene kadar beklenmiştir. Bu analizden elde edilen bilgi ile ulaşılabilir bakır fazının kütlesel oranı hesaplanmıştır.

Tanecik boyutu analizi: Sentezlenen nano-CuO taneciklerinin boyut analizleri, *geri saçılım* tekniği ile çalışan Malvern Nano-S (θ =173°) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. İnce toz halindeki örnekler suda dağıtılarak süspansiyonlar hazırlanmıştır. Ölçümler 298 K'de yapılmıştır. Analizden önce sıcaklığın sabit hale gelmesi için 3 dakika süreyle beklenmiş ve daha sonra birbirini izleyen 3 analiz yapılmıştır. Sonuçlar, ölçüm sonuçlarının bir ortalaması şeklinde sunulmuştur.

TEM mikroskobu analizi: Numunelerde yapısal ve morfolojik inceleme yapabilmek amacıyla TEM görüntüleme yöntemi kullanılmıştır. TEM çalışmaları ise JEOL JEM-2000EX model elektron mikroskopla gerçekleştirilmiştir. Tüm TEM çalışmaları 160 kV'da yapılmıştır.

4.5.1 Kükürt tutma-yenilenme deneylerinde kullanılan deney düzeneği

Hazırlanan sorbentlerin, sıcak gazlardan hidrojen sülfür (H_2S) gidermeyenilenebilme (rejenerasyon) özellikleri ve bu döngüler sırasında, sorbentlerin özelliklerinde meydana gelen değişmeleri incelemek amacıyla deneysel çalışmalar yapılmıştır. Deneylerde benzetim (simülasyon) gazları kullanılmıştır. Deneysel koşullar, literatür bilgileri ve uygulamadaki koşullar göz önüne alınarak belirlenmiştir.

Sorbentlerin *kükürt tutma-yenilenme* (rejenerasyon) testlerinde kullanılan deney düzeneği Şekil 4.1'de görülmektedir: Düzenek temel olarak üç bölümden oluşmaktadır. 1. Reaktör ünitesi, 2. Gaz besleme ünitesi, 3. Analiz ünitesi.

1. Reaktör: Reaktör (1) titanyumdan yapılmış, 14 mm iç çapa sahip silindirik sabit yatak tipi bir reaktördür. Reaktörün iç yüzeyi oksitlendirilerek H₂S adsorpsiyonuna karşı inert hale getirilmiştir. Reaktörü ısıtmak için Lenton marka, açılıp kapanabilen (split) dikey bir fırın (2) kullanılmıştır. Fırın programlı olarak ısıtılıp soğutulabilen bir özelliğe sahiptir. Reaktörün boyu giriş ve çıkıştaki vanaları (16,17,20) dışarıda bırakacak şekilde ayarlanmıştır. Böylece vanaların aşırı ısınmadan korunması sağlanmıştır. Rektördeki sorbent bölgesinin sıcaklığı K tipi bir ısıl çift (3) kullanılarak ölçülmüştür. Reaktörün girişinde ve çıkışında bulunan 3 yollu vanalar (18, 19 ve 20) vasıtasıyla, gaz karışımları reaktöre veya analiz ünitesine yönlendirilebilmektedir. Gazlar GC'ye (13) girmeden önce hat üzerindeki bir iğne vana (21) yardımıyla ikiye ayrılarak, bir kısmı analiz ünitesine geri kalanı ise tahliye/atık hattına (4) yönlendirilebilmektedir.

2. Gaz besleme ünitesi: Gaz tüplerinden (5) basıncı ayarlanmış gazlar, safsızlıkları gidermek üzere hat üzerine monte edilen gaz temizleyicilerden (6) geçerek kütlesel akış kontrol edicilere (7) beslenmektedirler. Boru hatları, bağlantı elemanları ve vanalar SS316 türü paslanmaz çelikten yapılmıştır. Kütlesel akış kontrol ediciler (AALBORG marka) (7) vasıtasıyla hacimsel debileri istenen değere ayarlanan gazlar ortak bir hatta (9) beslenerek burada karışmaları sağlanmaktadır. Kütlesel akış kontrol ediciler, bir bilgisayar (8) vasıtasıyla kontrol edilmektedir. Gazların karıştığı nokta ile reaktör girişi arasındaki hat üzerinde basıncı ölçmek üzere bir adet



Şekil 4.1 : Kükürt tutma-yenilenme deneylerinde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi

manometre (10) bulunmaktadır. Gaz akımları reaktöre girmeden önce, bir ön ısıtma bölgesinden (11) geçirilerek ısıtılabilmektedirler. Isıtma işlemi, bant tipi ısıtıcılar, bunlarla ilintili K tipi ısıl çift ve PID kontrol ediciden (12) oluşan bir sistem vasıtasıyla yapılmaktadır.

3. Analiz ünitesi: Analiz ünitesi hat üzerinde (on-line) çalışan HP Agilent 6890N model bir gaz kromatogafisi cihazından (13) oluşmaktadır. Kromatografın üzerinde TCD ve FPD olmak üzere iki detektör bulunmaktadır. Agilent QP Propac QP/100 dolgulu kolonda ayrıştırılan gaz akımı TCD detektöre ulaşmakta ve N₂ ve H₂ gibi gazların miktarını, üzerinde Agilant GS-Gaspro (uzunluk:30 m, Çap:0.32mm) kolon bulunan hatta bağlı FPD detektör ise yalnızca kükürt ölçmek için kullanılmaktadır.

Gazlar, GC üzerinde bulunan 6 yollu pnömatik valfler yardımıyla otomatik olarak her iki detektöre birden beslenebilmektedir. GC'yi terk eden gazlar tahliye hattına gönderilmektedir. Bu hattaki gaz akımı, bir CuSO₄ çözeltisi (14) içinden geçirilip H₂S'den arındırıldıktan sonra atmosfere atılmaktadır (15). Bütün sistem, kuvvetli bir fana bağlı bir davlumbazın altına yerleştirilmiş bulunmaktadır.

4.5.2 Sorbentlerin kükürt tutma - yenilenme performans deneylerinin yapılması

Sorbentlerin kükürt tutma-yenilenme özellikleri, yukarıda anlatılan deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Tipik bir "kükürt tutma-yenilenme döngüsü" Şekil 4.2'de gösterilmiş ve şu şekilde yürütülmüştür.

Kükürt tutma: Yaklaşık bir gram sorbent tartılarak reaktöre yüklendikten sonra, gazla sürüklenmesini önlemek amacıyla, üstü cam yünüyle kapatılmıştır. Numune düşük bir ısıtma hızıyla (3 K/dak gibi.) azot gazı akımı altında 788 \pm 5 K'e ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta N₂-H₂ karışımından oluşmuş gaz akımı 100 ml/dak. debiyle reaktöre beslenerek sorbentin ön indirgenmesi gerçekleştirilmiştir (A). İndirgeme adımını takip eden yıkama işlemi (B-C) bitirilince, bileşimi ve debisi deneysel çalışma için önceden ayarlanan miktarda hidrojen sülfür (H₂S) içeren ve H₂, N₂ ve H₂S'den oluşmuş benzetim (simülasyon) gazı reaktöre beslenerek *kükürt tutma* (*sülfüdasyon*) süreci başlatılmıştır (C). Bu andan itibaren GC vasıtasıyla reaktör çıkışındaki H₂S derişiminin zamanla değişimi izlenerek bilgisayar ortamında kaydedilmeye başlanmıştır. Kükürt yükleme adımına reaktör çıkış akımındaki H₂S miktarı önceden tanımlanan "*eşik nokta (breakthrough point*)" (D) değerine ulaştığında son verilmiştir. Bu noktadan sonra reaktörden yalnızca azot gazı geçirilerek reaktör ve hatlar yıkanmış ve bu esnada sıcaklık, yenilenme işlemi için 838 ± 5 K'e yükseltilmiştir (D-E). Daha sonra reaktöre, oksijen içeren bir gaz karışımı beslenerek (E-F), kükürt yüklü sorbent *yenilenmiştir* (rejenere edilmiştir). Yenileme süreci %5 veya %10 oranında O₂ içeren O₂-N₂ gaz karışımlarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu sorbent tarafından tutulmuş olan kükürt SO₂' e dönüşerek reaktörü terk etmektedir (Denklem 2.3).



Şekil 4.2 : Deneylerde sorbentlere uygulanan tipik bir "kükürt yükleme-yenileme döngüsünün" şematik şekli. A: İndirgeme, B: Yıkama (Purge), C: Sülfüdasyon, D: Yenileme.

Yenilenme sürecine %5 oranında O_2 içeren gaz karışımıyla başlanmış, reaktör çıkış akımındaki SO₂ miktarı 30 ppm 'in altına düşünceye kadar buna devam edilmiştir. Bu noktadan itibaren, O_2 miktarı %10 düzeyine yükseltilerek yenilenmeye devam edilmiştir. Reaktör çıkış akımındaki SO₂ miktarı 20 ppm'in altına inince yenileme işlemine son verilmiştir (F). Bu noktadan sonra tekrar yıkama işlemi yapılarak bir sonraki döngüye geçilmiştir. Yıkama işlemi, reaktör sıcaklığı indirgeme sıcaklığı olan 788 ± 5 K'e düşene kadar devam ettirilmiştir (F-A).
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, Bölüm 4'de anlatılan yöntemler kullanılarak hazırlanan taşıyıcı malzemeler ve sorbentlerin karakterizasyonu ve sorbentlerin kükürt tutma performanslarını belirlemek için yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar sunulacak ve irdelenecektir.

Bölüm 4' de belirtildiği gibi, sorbentler genel olarak bir taşıyıcı malzeme ve bunun üzerine dağıtılarak yüklenmiş bir bileşenden/bileşenlerden oluşmaktadır. Bu çalışmada üretilen sorbentler de böyle iki temel bileşenden oluşmaktadır. Taşıyıcı olarak daha önce, Bölüm 3.3.1 ve Bölüm 3.3.2'de tanıtılan MCM-41 ve SBA-15 isimli mezo-gözenekli silika malzemeler, aktif faz olarak ise bakır oksit (CuO) kullanılmıştır. Elde edilen sorbentler CuO/MCM-41, CuO/SBA-15 ve CuO-SiO₂ genel formülleriyle gösterilmiştir.

Ancak, metinleri izleme kolaylığı açısından hazırlanan sorbent numuneleri *kullanılan taşıyıcı, hazırlanma yöntemi, fiziksel formu* ve *bakır içeriği* göz önüne alınarak aşağıdaki genel formüle göre isimlendirilmiştir/kodlandırılmıştır. İsimlendirmede ilk harf taşıyıcıyı, ikinci harf hazırlama yöntemini, üçüncü harf sorbentin fiziksel durumu ve sondaki sayı bakır yüzdesini göstermektedir. Taşıyıcı olarak MCM-41 kullanılan numuneler **M**, SBA-15 kullanılan numuneler **S** ile başlamaktadır. Hazırlama yöntemlerinde yaş emdirme (impragnation) **I** ve nano-CuO kullanıldığı yöntem **N** ile gösterilmiştir. Tanecik halinde olan sorbent için **T** ve pelet haline getirilmiş numuneleri tanımlamak için **P** kullanılmıştır. Kodlama sistematiği Şekil 5.1'de, kodlamada kullanılan simgeler ise Tablo 5.1'de sunulmuştur.



Şekil 5.1 : Hazırlanan sorbent numunelerinin kodlanma sistematiği

	Simge	Anlamı
Таşıyıсı	М	MCM-41
	S	SBA-15
Hazırlama	Ι	Yaş emdirme
Yöntemi	Ν	Nano CuO kullanma
		yöntemi
Fiziksel	Р	Peletlenmiş halde
Durum	Т	Tanecik halde

 Tablo 5.1 : Numunelerin kodlanmasında kullanılan simgeler

5.1 Yaş Emdirme Yöntemiyle Hazırlanan Sorbentlerin Karakterizasyonu

Bu deneysel çalışma sırasında hem taşıyıcı olarak kullanılan malzemeler, MCM–41 ve SBA–15, hem de sorbentler Bölüm 4'de tanıtılan *yaş emdirme (wet impregnation)* yöntemi kullanılarak sentezlenmiş ve yine aynı bölümde tanıtılan analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmişlerdir. Literatür bilgileri, SBA-15'in taşıyıcı olarak MCM-41'den daha iyi performans sergilediğini ortaya koymaktadır (Bölüm 3.3.1 ve 3.3.2). Bu nedenle bu çalışmada daha çok taşıyıcı olarak SBA-15 kullanılan sorbentler üzerinde durulmuştur. MCM-41 ile bir adet, SBA-15 ile iki ayrı sorbent hazırlanarak incelemiştir.

5.1.1 MCM-41 ve CuO/MCM-41 tipi sorbent numunesinin karakterizasyonu

Bölüm 4'de tanıtılan yöntemler kullanılarak MCM-41 ve bunun taşıyıcı olarak kullanıldığı CuO/MCM-41 tipi bir adet sorbent numunesi hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Hazırlanan **MCM-41** ve sorbent numuneleri ile bunların karakterizasyonundan elde edilen sonuçlar Tablo 5.2'de sunulmuştur. Tablodan da görüldüğü gibi, sentezlenen MCM-41 ile toz ve peletlenmiş haldeki sorbent numuneleri arasında, yüzey alanları ve gözenek hacimleri açısından önemli farklar göze çarpmaktadır. Sorbent numunelerinin hem yüzey alanı hem gözenek hacmi açısından, taşıyıcı malzemeden bir hayli düşük değerlere sahip olduğu görülmektedir. Orijinal MCM-41 numunesiyle karşılaştırıldığında toz ve pelet haldeki sorbentin yüzey alanları sırasıyla yaklaşık %52 ve %66 oranında, gözenek hacimleri ise sırasıyla, % 58 ve %72 oranında düşüktür. Daha sonraki bölümlerde görüleceği gibi, benzer bir durum CuO/SBA-15 sorbentleri için de gözlenmiştir. Gözenek hacmindeki değişme, sorbentin sentezi sırasında CuO'in taşıyıcı malzemenin

gözeneklerinin girişlerini kısmen tıkadığının ve/veya iç kısımlarında birikerek yine gözenekleri kısmen ulaşılmaz hale getirdiğinin bir göstergesi olarak yorumlanabilir.

Malzeme	Таşıуıсı	Fiziksel Formu	Bakır İçeriği (%ağırlıkça, kb*)	Nem (%ağırlıkça)	BET Yüzey Alam (m²/g)	Boşluk Hacmi (cm ³ /g)
MCM-41	-	Toz	-	-	1,451	1.083
MIT-40	MCM-41	Toz	37.46	5.2	696	0.456
MIP-40	MCM-41	Pelet	37.46	5.2	497	0.307

Tablo 5.2 : Sentezlenen MCM-41 ve CuO/MCM-41 tipi sorbentlerin bazı fiziksel özellikleri.

*kb : kuru bazda gravimetrik Cu tayini

MCM-41 ve CuO/MCM-41 sorbent numunelerinin X-ışınları kırınımı desenleri Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'de, azot adsorpsiyon izotermleri Şekil 5.4'de ve DFT yöntemiyle hesaplanan gözenek açıklığı dağılımları ise Şekil 5.5'de gösterilmiştir.



Şekil 5.2 : MCM-41 ve CuO/MCM-41 sorbentlerinin XRD desenleri

Şekil 5.2'deki X-ışınları kırınımı desenleri temel hatlarıyla birbirine benzemektedir. Düşük açılarda görünen kırınım pikleri mezo-gözenekli malzemelerin tipik pikleridir. Sorbent numunelerinin pik şiddetlerin, orijinal MCM-41 pikine kıyasla, zayıfladığı görülmektedir. Pelet haldeki MIP-40 sorbent numunesinin pik şiddetindeki düşüş daha keskin ve belirgindir. Ancak bu durumu, MCM-41'in yapısının tümüyle bozulduğu şeklinde yorumlamak mümkün değildir. Şekil 5.3'de görülen X-ışınları kırınımı deseni ise yüklenen fazın tamamının CuO formunda olduğunu göstermektedir.



Sekil 5.3 : CuO/MCM-41 sorbentinin XRD deseni (CuO)

Şekil 5.4'de verilen N₂ adsorpsiyon izotermleri, MCM-41 ve sorbentlerin izotermleri arasında önemli farkların olduğunu ortaya koymaktadır. MCM-41'in izotermi, aynı yöntemle sentezlenen ayni cins malzemenin literatürde bulunan izotermiyle uyumlu olmuştur (Grün v.d., 1999). Sorbentlere ait izotermler genel olarak MCM-41'in izotermlerine benzemektedir.

Ancak, bu izotermlerde önemli bir öteleme dikkati çekmektedir. Sorbentlerin izotermlerinde görülen değişme, bu malzemelerin Tablo 5.2'de yer alan BET yüzey alanları ve gözenek hacimlerinde görülen değişimle bir paralellik ve uyum içinde görünmektedir. Yukarıda da belirtildiği gibi, bu durum yüklenen CuO'in taşıyıcının gözeneklerini çeşitli mekanizmalarla kısmen ulaşılmaz hale getirmesinden kaynakladığı yönündeki görüşü de destekler niteliktedir. Peletlenmiş numunenin (MIP-40) adsorpsiyon izoterminden görüldüğü üzere, peletleme işlemi beklentiler doğrultusunda gaz moleküllerinin gözeneklere ulaşmasına karşı ek bir direnç

oluşmasına neden olmaktadır. Ancak bunun gözeneklerin kapanmasından çok, gaz akımına karşı olan difüzyon direncinin artmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir.



Şekil 5.4 : MCM-41 ve CuO/MCM-41 sorbentinin azot adsorpsiyonu izotermleri



Şekil 5.5 : MCM-41 ve CuO/MCM-41 sorbentinin gözenek açıklığı dağılımları.

Şekil 5.5'de görülen ve DFT yöntemiyle hesaplanmış gözenek dağılımı değişimleri de bu yorumu destekler niteliktedir. Şekildeki grafikler, CuO yüklemesinden sonra malzemenin gözenek dağılımının daha küçük ortalama değerlere kaydığını ve pik şiddetinin önemli ölçüde azaldığını göstermektedir. Toz ve peletlenmiş sorbent numunelerinin, (MIT-40 ve MIP-40), gözenek açıklığı dağılımı yaklaşık aynı profili göstermektedir. Ancak MIP-40 numunesinin pik şiddeti, MIT-40 sorbentinin pik şiddetin daha zayıf kalmıştır. Bu analiz sonuçları, peletlemenin neden olduğu ve daha önce de değinilen fiziksel değişimi doğrular niteliktedir.

5.1.2 SBA-15 ve CuO/ SBA-15 tipi sorbent numunelerinin karakterizasyonu

Çalışmada hazırlanan ikinci grup sorbentler, daha önce de belirtildiği gibi, SBA-15 ve CuO kullanılarak hazırlanan ve CuO/SBA-15 genel formülüyle gösterilen sorbent numuneleridir. Hazırlanan SBA-15 ve sorbent numuneleri ve bunların bazı fiziksel özellikleri Tablo 5.3'de gösterilmiştir. Bu tablodaki değerler, Tablo 5.2'deki değerlerle kıyaslandığında sentezlenen SBA-15'in, MCM-41'den yaklaşık %30 oranında daha düşük bir yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir. Buna karşın her iki malzeme de hemen hemen avnı gözenek hacmi değerlerine sahip bulunmaktadır CuO/MCM-41 tipi sorbentlerde olduğu gibi, SBA-15'in bakır yüklenmesiyle hem yüzey alanı hem gözenek hacminde önemli ölçüde bir düşme meydana gelmiştir. Ancak, CuO/SBA-15 tipi sorbentlerde yüzey alanı ve gözenek hacmindeki düşme MCM-41 esaslı numunelere kıyasla görece daha sınırlı kalmıştır. Yaklaşık %40 Cu içeriğine sahip olan toz ve peletlenmiş numunelerde yüzey alanı kaybı sırasıyla %33 ve %62, gözenek hacmi kayıpları ise %29 ve %62 şeklinde gerçekleşmiştir. Hem toz hem de pelet halindeki CuO/SBA-15 tipi sorbentlerin gözenek hacimlerinde meydana gelen azalma, CuO/MCM-41 tipi sorbentlerde elde edilen değerlere yakın kalmıştır. Öte yandan yüzey alanlarındaki azalmalar incelendiğinde SBA-15 ile hazırlanan sorbentlerde azalma oranı daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum SBA-15'in daha büyük gözenek açıklığına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Gözenek hacmindeki değişmenin olası nedeni daha önce, Bölüm 5.1.1'de belirtilmişti. Sorbentlerin içerdiği Cu miktarıyla, yüzey alanı ve gözenek hacmindeki değişmeler arasında, en azından bu numuneler için, anlamlı ve sistematik bir ilişkiden söz etmek olanaklı görülmemektedir. Yaklaşık %40 oranında Cu içeren SIT-40 numunesi, yaklaşık % 22 oranında Cu içeren SIT-20 sorbent numunesinden daha yüksek bir yüzey alanı ve gözenek hacmine sahipken, peletlenmiş haldeki numunelerde tersi bir durumu göze çarpmaktadır.

Malzeme	Таşıуıсı	Fiziksel Formu	Bakır İçeriği (%ağırlıkça, kb*)	Nem (%ağırlıkça)	BET Yüzey Alam (m²/g)	Boşluk Hacmi (cm ³ /g)
SBA-15	-	Toz	-	-	977	1.111
SIT-20	SBA-15	Toz	21.97	6.71	623	0.741
SIP-20		Pelet	21.97	6.71	556	0.584
SIT-40		Toz	40.22	3.51	651	0.794
SIP-40		Pelet	40.22	3.51	371	0.424

Tablo 5.3 : Sentezlenen SBA-15 ve CuO/SBA-15 tipi sorbentlerin bazı fiziksel özellikleri

*kb=kuru bazda gravimetrik Cu tayini

SBA-15 ve yaş emdirme yöntemiyle hazırlanan CuO/SBA-15 sorbentlerinin XRD desenleri Şekil 5.6, 5.7 ve 5.8'de, azot izotermleri ise Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da verilmiştir. Aynı numunelerin gözenek açıklığı dağılımları ise Şekil 5.11 ve Şekil 5.12'de sunulmuştur.



Şekil 5.6 : SBA-15, SIT-20 ve SIP-20 numunelerinin XRD desenleri

Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de görüldüğü gibi, SBA-15'in karakteristik XRD deseni, CuO yüklenmesinden sonra değişikliğe uğramıştır. MCM-41 ile hazırlanan sorbentlerden

farklı olarak, peletlenmemiş SIT-20 (Şekil 5.6) ve SIT-40 (Şekil 5.7) numunelerinin pik şiddetinde bir yükselme görülmektedir. Bu davranım konusunda kesin bir yargıda bulunmak oldukça güçtür. Bunun nedeni çok düşük açılarda kırınım gösteren malzemelerde ölçümler sırasında zaman zaman çelişen sonuçlarla karşılaşılmasıdır.



Şekil 5.7 : SBA-15, SIT-40 ve SIP-40 numunelerinin XRD desenleri.



Şekil 5.8 : SIT-20 ve SIT-40 numunelerinin XRD desenleri (CuO).

Bu nedenle bu desenleri niceliksel olarak değerlendirmekten çok niteliksel olarak değerlendirmek daha doğru olacaktır. Ancak yine de, aynı XRD desenlerinden yola çıkarak, MCM-41 ile hazırlanan numunelerde karşılaşılan duruma paralel şekilde peletleme işleminin, taşıyıcının yapısı üzerinde olumsuz bir etkisi olduğu söylenebilir. Şekil 5.8 incelendiğinde hazırlanan her iki malzemenin de içerdiği bakırın CuO formunda olduğu görülmektedir.



Şekil 5.9 : SBA-15, SIT-20 ve SIP-20 numunelerinin azot adsorpsiyonu izotermleri.



Şekil 5.10 : SBA-15, SIT-40 ve SIP-40 numunelerinin azot adsorpsiyonu izotermleri.

Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'daki SBA-15 ve CuO/SBA-15 sorbentlerinin azot adsorpsiyon izotermleri incelendiğinde, bunlarla MCM-41 içeren malzemelerin izotermleri arasında bazı paralellikler göze çarpmaktadır. CuO yüklenmiş toz haldeki SIT-20 ve SIT-40 malzemelerinde, salınım (histeresis) görünen bölge basıklaşmakta ancak profil korunmaktadır. Peletlenerek hazırlanan SIP-20 ve SIP-40 kodlu malzemelerde de benzer bir durum gözlenmiştir, ancak bu numunelerin salınım bölgelerinde bir yayılma söz konusudur. Bu durum peletleme ile sıkıştırılan toz tanecikleri arasında, çapları SBA-15'in sahip olduğu gözeneklerden daha küçük olan boşlukların oluşmasından kaynaklanmaktadır. XRD desenlerinden hareket edilerek peletleme sonucunda, malzemelerde yapısal bir bozunma meydana geldiği yorumunu yapmak mümkün görünse de, azot adsorpsiyon izotermleri hala mezo-gözenekli bir yapıya işaret etmektedir. Azot adsorpsiyon izotermlerinde gözlenen basıklık, CuO/MCM-41 sorbentlerinde olduğu gibi, kendini BET yüzey alanı ve boşluk hacmi değerlerinde de göstermektedir.



Şekil 5.11 :SBA-15, SIT-20 veSIP-20 numunelerinin gözenek açıklığı dağılımları.

Şekil 5.11 ve Şekil 5.12'deki söz konusu numunelere ait gözenek açıklığı dağılımı grafikleri, CuO yüklemenin SBA-15'in gözenek çaplarında önemli bir değişiklik yaratmadığını göstermektedir. Daha önce tartışıldığı gibi, CuO yüklemesi MCM-41'in gözenek çaplarında daha büyük bir değişmeye neden olmaktadır. Buna karşılık, pik şiddetlerindeki düşme gözenek hacminin azaldığını göstermektedir. Bu düşüş özellikle peletlenmiş numunelerde daha açık bir şekilde gözlenmektedir. Bu durum yine, gözeneklerin ağızlarının ya da kendilerinin kısmen tıkandığı ve daraldığı şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 5.12 :SBA-15, SIT-40 ve SIP-40 numunelerinin gözenek açıklığı dağılımları.

Yukarıda tartışılan (Bölüm 5.1.1 ve Bölüm 5.1.2) sorbent numunelerinin, XRD desenleri, azot adsorpsiyonu izotermleri ve gözenek açıklığı dağılım grafikleri, yaş emdirme yöntemiyle CuO yüklemenin ve bunu izleyen peletleme işleminin taşıyıcı olarak kullanılan MCM-41 ve SBA-15 yapısını olumsuz olarak etkilemesine karşın, bu tahribatın sınırlı kaldığını göstermektedir. Yine bu sonuçlardan, SBA-15 'in CuO yüklenmesinden ve peletleme işleminden, MCM-41'e göre daha az etkilendiği anlaşılmaktadır. Bu durum özellikle, sentezlenen sorbentlerin gözenek açıklığı dağılım grafikleri tarafından daha açık bir şekilde ortaya konmaktadır.

5.1.3 Yaş emdirme yöntemiyle ile hazırlanan sorbentlerin sıcak gazlardan kükürt giderme özelliklerinin incelenmesi

Bu bölümde yaş emdirme yöntemiyle hazırlanan CuO/MCM–41 ve CuO/SBA–15 tipi sorbentlerin sıcak gazlardan H_2S giderme performanslarını ve bu süreçteki davranımlarını belirlemek amacıyla yapılan deneysel çalışmaların sonuçları

sunulmuştur. Bu çerçevede, Bölüm 5.1'de tartışılan sorbentlerden CuO/MCM–41 tipi olan MIP–40 ile CuO/SBA–15 tipi sorbentlerden SIP–20 ve SIP–40 kodlu numunelerin sıcak gazlardan kükürt giderme özelliklerini araştırmak amacıyla yapılan deneysel çalışmaların sonuçları sunulacak ve irdelenecektir. Bu sorbentlerin özellikleri Tablo 5.2 ve Tablo 5.3'de görülmektedir.

Deneysel çalışmalar, "*kükürt tutma-yenilenme döngüleri*" şeklinde yürütülmüştür. Bu deneylerin yapılmasıyla ilgili ayrıntılar Bölüm 4.5.2'de sunulmuştur. Sorbentlerin kükürt tutma ve yenilenme süreçleri daha önce Bölüm 2'deki, Denklem 2.1, Denklem 2.2 ve Denklem 2.3 'e göre gerçekleşmektedir. Sorbentlerin kükürt tutma kapasitelerinin yanı sıra, kükürt tutma-yenilenme süreci sırasında uğradıkları yapısal değişimler de incelenmiştir.

Sorbentlerin kükürt tutma-yenilenme davranışlarının incelendiği deneylerin sonuçlarını daha iyi yorumlayabilmek amacıyla H₂-kimyasal adsorpsiyonu testleri yapılmıştır. Bu deney sonuçları sorbentin içermiş olduğu CuO'in taşıyıcı malzeme üzerindeki dağılımı ya da başka deyimle ulaşılabilirliği konusunda bilgiler sunmaktadır. Bu testlerin sonuçları Tablo 5.4'de sunulmuştur.

Sorbent	MIP-40	SIP-20	SIP-40
Sorbentin Cu içeriği (ağırlıkça % Cu)	37.46	21.97	40.22
Sorbentin Cu içeriğinin ulaşılabilirlik yüzdesi (%)	12.30	18.66	13.11

Tablo 5.4 : Sorbent numunelerinin içerdiği bakır fazının ulaşılabilme oranları.

Tablodaki değerler incelendiğinde düşük miktarda Cu içeren SIP-20 sorbentinde bakırın ulaşabilme oranı bakır içerikleri yüksek olan MIP-40 ve SIP-40 numunelerine göre daha yüksek olmuştur. Bu durum, SIP-20 numunesinde, yüklenen bakırın, taşıyıcı malzeme üzerinde daha homojen bir şekilde dağıldığını ve adsorpsiyon ve kimyasal süreçlerin daha etkin ve hızlı bir şekilde gerçekleşmesi için daha iyi bir temas sağlandığını göstermektedir. Aynı taşıyıcı yüzeyine daha yüksek miktarda bakır yüklenen numunelerde, bakırın daha kalın tabakalar halinde yayıldığı ve gazların bu kütlenin bir kısmına ulaşamadığı anlaşılmaktadır. Ancak daha sonra görüleceği gibi, bakırın ulaşılabilirliği ile sorbentlerin kükürt tutma kapasiteleri arasında tutarlı bir ilişki bulunmamaktadır.

Sorbentlerin kükürt tutma-yenilenme davranımlarının incelendiği deneysel koşullar Tablo 5.5'de verilmiştir. Deneyler sırasında gaz akımı, reaktöre girmeden önce ön ısıtmayla 443 K'e kadar ısıtılmıştır. Sorbentlerin kükürt tutma kapasitelerini belirlemek amacıyla Bölüm 4.5.2'de belirtilen işlemler uygulanarak Tablo 5.5'deki operasyon koşullarında deneyler yapılmıştır. Deneylerde kullanılan gaz karışımındaki H₂S oranı yaklaşık %0.2 (2,000 ppm) olarak seçilmiştir. Bu oran, gazlaştırma proseslerinde ortaya çıkan sentez ya da yakıt gazlarındaki H₂S oranın genellikle % 0.1-1 arasında değiştiği göz önüne alınarak belirlenmiş bulunmaktadır. Bazı proseslerde bu oran %1'in üzerinde olmakla beraber, öncelikle başka kimyasal yöntemler kullanılarak %1'in altına indirilmesi hedeflenir.

 Tablo 5.5 : Sorbentlerin kükürt tutma-yenilenme deneylerinin gerçekleştirildiği koşullar.

Kükürt Tutma Süreci				Yenilenme Süreci			
Operasyon Sıcaklığı (K)	Basınç (kPa- geyç)	Reaktörde Boşluk Hızı (1/h)	Gaz Bileşimi (%hacim)	Sıcaklık (K)	Basınç (bar-g)	Reaktörde Boşluk Hızı (1/h)	Gaz Bileşimi (%hacim)
788 ± 5	18-22	7,009	$\begin{array}{c} 20 \ \mathrm{H_2} \\ 0.2044 \\ \mathrm{H_2S} \\ \mathrm{N_2 \ balans} \end{array}$	838 ± 5	18-22	7,009	5 veya 10 O ₂ N ₂ denge

MIP-40, SIP-20 ve SIP-40 sorbent numuneleri için elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 5.13, Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'de gösterilmiştir. Bu şekillerde reaktörü terk eden gaz akımındaki H₂S derişimi, zamanın bir fonksiyonu olarak tanımlanmıştır. Kükürt tutma deneylerine, H₂S derişimi, referans eşik kapasite değeri olarak tanımlanan 20 ppm miktarına ulaşılınca son verilmiştir. Bu noktaya ulaşıncaya kadar geçen süre içinde sorbent tarafından tutulan toplam kükürt miktarı o sorbentin bu referans H₂S derişimi için eşik nokta kapasitesini (breakthrough point capacity) vermektedir. Bu şekilde tanımlanmış olan kapasite, aynı zamanda kükürt giderme süreçlerinde sorbent ünitelerinin tasarımları için sınır değer olarak kullanıldığından büyük önem taşımaktadır. Bu durum göz önüne alınarak çalışmada, sorbentlerin eşik nokta kapasiteleri üzerinde odaklanılmıştır.

Şekillerden de görüldüğü gibi, bütün sorbentler için reaktör çıkış gazlarındaki H₂S derişimi zamanla orantılı ve kararlı bir şekilde artmaktadır. MIP-40 kodlu ve MCM-41'in taşıyıcı olarak kullanıldığı sorbent numunesinin kükürt tutma sürecinde, 20 ppm'lik eşik değere yaklaşık olarak 75 -80 dakika içinde ulaşılmaktadır. Buna karşın yaklaşık olarak aynı miktarda Cu içeren SIP-40 sorbenti için bu süre biraz daha kısadır. İçerdiği bakır miktarı yaklaşık olarak bu iki sorbentin yarısı kadar olan SIP-20 sorbenti için bu süre, tahmin edilebileceği gibi çok daha kısa olmuştur. Sorbentlerin eşik nokta kükürt kapasitelerinin zamanla orantılı olduğu göz önüne alındığında, bu sorbentin aynı zamanda en düşük kapasite değerine sahip olduğu da açık bir şekilde görülmektedir.

Kükürt tutma süreci sonlandırıldıktan sonra, reaktöre oksijen içeren bir gaz karışımı gönderilerek, sorbent yüklenmiş olduğu kükürtten arındırılmıştır. Başka bir ifadeyle (3.2) nolu denkleme göre gerçekleşen bu işlemle sorbentler yenilenmiştir. Bu işlem Tablo 5.5'de verilen koşullarda gerçekleştirilmiştir. Her sorbent için kükürt tutmayenilenme işlemi üç kez tekrarlanarak, kükürt tutma kapasitesinin döngü/çevrim sayısıyla nasıl değiştiği de izlenmiştir. Şekillerden de anlaşılacağı gibi, H₂S derişiminin zamanla değişimini veren profillerdeki değişme çok sınırlı kalmıştır. Yaklaşık %20 oranında bakır yüklü SIP-20 sorbenti 3. döngü sonrasında da hemen hemen hiç değişmeyen bir H₂S adsorplama profiline sahip görünmektedir. Buna karşılık, yaklaşık %40 oranlarında bakır içeren MIP-40 ve SIP-40 sorbentlerine ait profillerde az da olsa bir değişme göze çarpmaktadır. Ancak bu değişme ile döngü sayısı arasında sistematik bir ilişkiden söz etmek mümkün değildir. Böyle bir ilişkinin olup olmadığını belirlemek için kükürt tutma-yenilenme döngüsü sayısını da kapsayan geniş bir parametrik çalışma gerekmektedir.

Şekil 5.13, Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'deki deneysel verilerden yararlanılarak sorbentlerin *eşik nokta kükürt tutma kapasiteleri* hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.6'da verilmiştir. Kıyaslama yapmak amacıyla, sorbentlerin tam yükleme durumu için teorik olarak hesaplanmış *teorik kükürt tutma kapasiteleri* de aynı tabloda sunulmuştur.



Şekil 5.13 : MIP-40 kodlu sorbent numunesinin kükürt tutma sürecinde reaktörü terk eden gaz akımındaki H₂S derişiminin zamanla değişimi.



Şekil 5.14 : SIP-20 kodlu sorbent numunesinin kükürt tutma sürecinde reaktörü terk eden gaz akımındaki H₂S derişiminin zamanla değişimi.



Şekil 5.15 : SIP-40 kodlu sorbent numunesinin kükürt tutma sürecinde reaktörü terk eden gaz akımındaki H₂S derişiminin zamanla değişimi.

Tablodan görüldüğü gibi, sorbentlerin eşik nokta kükürt tutma kapasiteleriyle bakır içerikleri arasında, doğrusal olmasa da, bir orantı görülmektedir. % 40 oranlarında bakır içeren MIP-40 ve SIP-40 sorbentlerinin 3. döngü sonunda sonundaki ortalama kapasiteleri 100 gram sorbent başına sırasıyla yaklaşık 1.90 ve 1.66 gram kükürttür.

Sorbent	Teorik Tüm Kapasite	Sorbentin Cu İceriğinin	Eşik ve K	Nokta K apasite	Capasitesi (Kullanım (g S / 10 Dranlar	00 g Sorbent 1 (KKO, %)	t))
	(gS/100g Sorbent)	Ulaşılabilirliği (%)	1. Çev	rim	2.Çevi	·im	3.Çevr	im
			Kapasite	KKO	Kapasite	KKO	Kapasite	KKO
MIP-40	18.90	12.3	1.73	9.13	2.11	11.16	1.85	9.78
SIP-20	11.09	18.66	0.63	5.68	0.60	5.42	0.67	6.06
SIP-40	20.30	13.11	1.72	8.46	1.61	7.93	1.39	6.83

Tablo 5.6 : Sorbentlerin eşik nokta kapasiteleri ve kullanım oranları (reaktör çıkışında referans eşik nokta derişimi: 20 pmm)

Bu iki sorbentin kapasiteleri arasındaki fark, MIP-40 sorbentin hazırlanmasında taşıyıcı olarak kullanılan MCM-41'in daha büyük bir yüzeye sahip olması ve dolayısıyla bakırın daha geniş bir yüzey üzerinde dağılmasından kaynaklandığı

tahmin edilmektedir. Bu iki sorbentin yaklaşık yarısı kadar bakır içeren SIP-20 sorbenti için hesaplanan ortalama eşik nokta kapasitesi bu sorbentlerin kapasitelerinin üçte biri, 0.63 gram kükürt, kadardır. Literatürde karşılaşılan çalışmalarda elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında, 20 ppm sınırı için eşik nokta kükürt tutma kapasiteleri ile direkt bir kıyaslama yapmak mümkün olmasa da, bu çalışmada incelenen sorbentlerden elde edilen değerler kayda değer mertebelerdedir (Bkz: Tablo 2.2 ve Tablo 3.2).

Eşik nokta kapasitesinin teorik kapasiteye oranı *kapasite kullanılma oranı* olarak tanımlanmıştır. Sorbentlerin kapasite kullanılma oranları yine Tablo 5.6'da verilmiştir. Eşik noktadaki kapasite kullanma oranları, tahmin edilebileceği gibi, sorbentlerin eşik nokta kapasiteleriyle orantılı olmuştur. MIP-40, SIP-20 ve SIP-40 sorbentlerinin eşik noktadaki ortalama kapasite kullanılma oranları sırasıyla %10, %5.7 ve % 7.7 olarak gerçekleşmiştir.

H₂-kimyasal adsorpsiyonu ile bulunan ve yüklenen bakırın yüzey adsorpsiyonu/reaksiyonu için ulaşılabilir kısmını ifade eden ulaşılabilirlik değeri MIP-40 için SIP-40'a göre daha düşük olmasına karsın, kükürt tutma için bulunan kapasite kullanım oranı SIP-40'a göre daha yüksektir. SIP-20 numunesi diğer iki sorbente göre daha yüksek ulaşılabilirlik değerine sahip olmasına karşın en düşük kapasite kullanım oranına sahiptir. Teorik olarak ulaşılabilirlik oranını, ulaşılabilir Cu yüzeyi ya da CuO parçacıklarının taşıyıcı üzerinde dağılımının bir ölçüsü olarak görmek mümkündür. Ancak, burada elde edilen değerler ışığında, hidrojen için ulaşılabilir Cu yüzeyi değerini, H₂S için de ulaşılabilir kabul etmenin doğru olmadığı sonucuna varılabilir. MIP-40 ve SIP-40 sorbent numunelerinin kapasitelerinde ikinci döngünün sonunda görülen yükselme olası nedeni, ilk çevrimde tamamlanamayan indirgeme sürecinin bu döngü boyunca devam etmiş olmasıdır.

Burada kapasite ve dayanıklılık hakkında elde edilen sonuçlar, Tablo 2.3 ve Tablo 3.2'deki literatür verileriyle karşılaştırıldığında ümit verici kabul edilebilir seviyededir. Ancak böyle bir malzemede önemli olan tek kriter kapasite ve kapasitenin çevrimler boyunca dayanıklılığı değil, aynı zamanda yapısal direncin yeterli seviyede olmasıdır. Bölüm 5.1.4'de bu konuda yapılan incelemenin sonuçları yer almaktadır.

5.1.4 CuO/MCM-41 ve CuO/SBA-15 tipi kullanılmış sorbentlerdeki yapısal değişimler

Bu bölümde, kükürt tutma-yenilenme deneylerinde kullanılan sorbentlerin yapılarında meydana gelen değişiklikleri belirlemek amacıyla yapılan çalışmaların sonuçları sunulacaktır.

Kükürt tutma-yenilenme deneylerinde kullanılan sorbentlerin yapısında meydan gelen olası değişmeleri belirlemek amacıyla, kullanılmış sorbentler numuneleri XRD ve azot adsorpsiyonu analizlerine tabi tutulmuştur. Kullanılmış sorbentlerin XRD desenleri ve azot adsorpsiyonu izotermleri, sırasıyla Şekil 5.16 ve Şekil 5.17'de verilmiştir. Şekil 5.18'de ise DFT ile elde edilen gözenek açıklığı dağılımları görülmektedir.



Şekil 5.16 : Yeni ve kullanılmış sorbentlere ait XRD desenleri.

Şekil 5.16'da verilen XRD desenleri incelendiğinde, her üç sorbentin de kükürt tutma-yenilenme sürecinde değişen oranlarda yapısal değişime uğradıkları

anlaşılmaktadır. Özellikle SIP-40 kodlu sorbentte önemli ölçüde bir değişmenin meydana geldiği izlenimi oluşmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi, mezogözenekli malzemeler söz konusu olduğunda, sadece XRD analiziyle ulaşılan sonuçlar sağlıklı ve güvenilir olmayabilmektedir.

Nitekim, Şekil 5.17'de verilen azot adsorpsiyonu izotermleri incelendiğinde ve Şekil 5.4, Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'daki kullanılmamış sorbent izotermleriyle kıyaslandığında, sorbentlerin izoterm profillerinde önemli bir değişmenin olmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 5.17 : Yeni ve kullanılmış sorbentlere ait azot adsorpsiyonu izotermleri.

Ancak, her üç sorbentin izotermlerinde de basıklaşma görülmektedir. Basıklaşma özellikle MIP-40'da daha belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. SIP-40'a ait XRD deseninde gözlenen yapısal bozunma, bu sorbentin azot adsorpsiyon izotermlerinde görünmemektedir. DFT analizleriyle elde edilmiş olan ve Şekil 5.18'de verilen gözenek açıklığı dağılımı grafikleri de bu durumu destekler niteliktedir. Bu profiller, Şekil 5.5, Şekil 5.11 ve Şekil 5.12'de verilen sorbentlerin kullanılmadan önceki profilleriyle kıyaslandığında önemli bir farkın olmadığı açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 5.18 : Yeni ve kullanılmış sorbentlere ait DFT ile elde edilmiş gözenek açıklığı dağılımları.

Tablo 5.7'de yeni ve kullanılmış sorbentlere ait BET yüzey alanları ve boşluk hacmi değerleri verilmiştir. Bu değerler, taşıyıcı olarak MCM-41'in kullanıldığı MIP-40 sorbentinin BET yüzey alanı ve boşluk hacminde kükürt tutma-yenilenme işleminden sonra meydana gelen değişimin/azalmanın, SBA-15 kullanılan sorbentlere göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. MIP-40 sorbentinin BET yüzey alanı ve boşluk

hacminde sırasıyla %39 ve %29 oranında bir azalma gözlenmektedir. CuO/SBA-15 sorbentlerinin BET alanları ve boşluk hacimlerindeki değişim daha sınırlı kalmıştır. Örneğin SIP-20 için hesaplanan azalma sırasıyla %10 ve %5.4 gibi görece düşük değerlerde kalmıştır. Bu durum daha önce de belirtildiği üzere, SBA-15'in MCM-41'e göre daha sağlam ısıl ve mekanik dirence sahip olmasının bir yansıması olarak görülmelidir. Burada dikkati çeken nokta, SIP-40 sorbentinin değerlerinde yine çok sınırlı da olsa bir yükselmenin meydana gelmiş olmasıdır. Bu durum, Şekil 5.18(c)'de kullanılmamış sorbent için gözlenmemiş olmasına karşın, kullanılmış sorbentte görülen ve yaklaşık 10 Å'den daha küçük kanal açıklığına sahip gözeneklerin oluşmuş olmasıyla ilişkili olabilir. Bu oluşumun, kullanılmış SIP-40 numunesinde, peletlerde oluşmuş olabilecek nano boyutlu çatlaklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sorbont	Toswa	BET	Alanı (m²/g)	Boşluk Hacmi (cm ³ /g)		
Sol Dent	Taşıyıcı	Yeni	Kullanılmış	Yeni	Kullanılmış	
MIP-40	MCM-41	497	304	0.307	0.218	
SIP-20	SBA-15	556	499	0.584	0.552	
SIP-40	SBA-15	371	384	0.424	0.472	

Tablo 5.7 : Yeni ve kullanılmış sorbentlerin BET yüzey alanı ve boşluk hacmi
değerleri.

Bu sonuçlar da yukarıda bahsi geçen, azot adsorpsiyonu ve gözenek açıklığı dağılımı sonuçlarıyla uyumludur. Böylece, her iki taşıyıcının da, kükürt tutma-yenilenme süreci koşullarında yıkıcı sayılabilecek bir yapısal değişim göstermedikleri söylenebilir.

Yukarıda tartışılan, kapasite ve yapısal değişimle ilgili deneysel sonuçlar, MCM-41 ve SBA-15'in sıcak gazlardan kükürt gidermek amacıyla kullanılacak sorbentlerin hazırlanması için taşıyıcı malzeme olarak kullanılabileceğini göstermektedir. İki malzeme kıyaslandığında, daha önce de belirtildiği gibi, SBA-15 bu çalışma koşullarında daha dayanıklı ve uygun bir malzeme olarak öne çıkmaktadır.

5.2 Nano Boyutlu CuO İçeren Silika Sorbentlerin Karakterizasyonu

Bu bölümde, nano boyuttaki CuO tanecikler kullanılarak hazırlanan silika esaslı sorbentler, bu sorbentlerin karakterizasyonu ve kükürt giderme performanslarıyla ilgili olarak yapılan deneysel çalışmaların sonuçları sunulacaktır. Nano boyutlardaki CuO taneciklerinin silika yapıya sokulması yoluyla sorbentlerin hazırlanması bu çalışma çerçevesinde denenmiş özgün bir yöntemdir. Sorbentlerin hazırlanmasında kullanılan nano boyuttaki CuO yine bu çalışmanın bir parçası olarak hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Nano boyutlardaki CuO'in üretilmesi ve bu CuO'in kullanılarak sorbentlerin hazırlanması Bölüm 4.3 ve Bölüm 4.4'de anlatılan sentez yöntemlerine göre gerçekleştirilmiştir.

Çalışma sırasında üç adet nano-CuO numunesi hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Bu numuneler kullanılarak CuO-SiO₂ yapısında sorbentler sentezlenmiştir. Her sorbent sentezi için bir nano-CuO sentezi yapılmıştır. Numuneler, Bölüm 5 'in başında anlatılan sistematik kullanılarak isimlendirilmiştir. Sentezlenen CuO taneciklerinin tanecik boyutları 190 nm ile mikron seviyesindeki bir aralıkta değiştiği gözlenmiştir. Ortalama tanecik boyutları 665 nm, 827 nm ve 832 nm olan bu numuneler sırasıyla NCU-1, NCU-2 ve NCU-3 olarak isimlendirilmiştir.

Şekil 5.19'da bu üç nano-CuO numunesinin XRD desenleri görülmektedir. Her üç numunenin de benzer desenlere ve karakteristik piklere sahip olduğu görülmektedir. Bu desenler, her üç numunedeki bakırın CuO fazında olduğunu göstermektedir. En küçük ortalama tanecik boyutuna sahip olan NCU-1 numunesinin pik şiddetleri daha düşük ve pik genişlikleri daha büyük olmuştur. Bu durum beklentilere uymaktadır.

Laboratuarda hazırlanan her nano-CuO numunesi yeni bir sorbentin sentezlenmesi için kullanılmıştır. Bunun için daha önce tanımlanan yöntem kullanılarak nano-CuO, mezo-gözenekli silikanın sentez ortamına eklenerek, mezo-gözenekli CuO-SiO₂ yapısına sahip toz sorbentler hazırlanmıştır. Yine daha önce anlatıldığı gibi peletleme işlemi kullanılarak sorbentler hazırlanmıştır.



Şekil 5.19 : Sentezlenen nano-CuO numunelerinin XRD desenleri.

Çalışmada üç ayrı sorbent hazırlanmıştır. Numunelerin içerdikleri Cu miktarları, yaş emdirme yöntemiyle hazırlanan sorbentlerde olduğu gibi gravimetrik Cu tayinine ek olarak eritiş yöntemiyle de belirlenmiştir. Hazırlanan numunelerde, yaş emdirme yöntemiyle hazırlanan sorbentlerden farklı olarak, sentezle yapıya sokulmaya çalışılan CuO'in silika duvarların içerisine de yerleşmiş olması beklendiği için bu yönteme başvurulmuştur. Hazırlanan sorbentler, Bölüm 5 'in başında belirtilen sistematikle adlandırılmış ancak karışıklık olmaması için en sonda yer alan ve Cu içeriğini ifade eden terim olarak eritiş yöntemiyle elde edilen ağırlıkça % Cu içeriği kullanılmıştır. Kodların en başında yer alan Si kodu, bu malzemeler için SiO₂'i göstermektedir. Elde edilen sorbent numuneleri SiNT-38, SiNT-41 ve SiNT-49 şeklinde adlandırılmışlardır. Yapısal karakterizasyon amacıyla son iki numuneden bakırın gravimetrik Cu tayininde kullanılan yöntemle CuO içeriği uzaklaştırılarak elde edilen malzemeler ise SiNT-41-L ve SiNT-49-L olarak isimlendirilmiştir. Bu numunelerin belirlenen bazı özellikleri Tablo 5.8'da görülmektedir.

Nano-CuO ve silika kullanılarak hazırlanan toz haldeki SiNT-38, SiNT-41 ve SiNT-49 kodlu numunelerin XRD desenleri Şekil 5.20 ve Şekil 5.21'de ve numunelerin azot adsorpsiyonu izotermleri ise Şekil 5.22'de verilmiştir. Bu malzemelerin sentezlenmesinde referans malzemesi olarak seçilen bir önceki bölümde yaş emdirme

ile hazırlanan sorbentlerde taşıyıcı olarak incelenen MCM-41'e ait XRD deseni ve azot adsorpsiyon izotermi de, kıyaslama yapmak amacıyla aynı grafiklerde gösterilmiştir. Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi, sadece XRD desenlerine dayanarak bu tip malzemelerin yapılarını irdelemek ve kıyaslamak sağlıklı sonuçlara götürmeyebilir. Bu nedenle XRD desenleri ve azot adsorpsiyonu ölçümlerinden elde edilen sonuçları bir arada değerlendirmek daha uygun görülmüştür.

Soubout	Kullanılan Nana CuQ	Bakır İ (%ağırlık	lçeriği xça, kb*)	BET Yüzey	Boşluk	
Sorbent	Numunesi	Gravimetrik Yöntemle	Eritiş Yöntemiyle	Alanı (m²/g)	(cm ³ /g)	
MCM-41 [#]	Karşılaştırma için, saf silika MCM-41	-	-	1,451	1.083	
SiNT-38	NCU-1	32.9	38.5	1.015	0.739	
	(665 nm)			,		
SiNT-41	NCU-2	37.6	41.5	815	0.601	
5111-41	(827 nm)	57.0				
SiNT-41-L	CuO içeriğ	CuO içeriği uzaklaştırılmış SiNT-41		1,200	0.943	
SINT 40	NCU-3	40.4	40.6	CO 1	0 427	
511N 1 - 49	(832 nm)	47.4	49.0	004	0.437	
SiNT-49-L	CuO içeriğ	i uzaklaştırılmı	ş SiNT-49	1,443	1.307	

Tablo 5.8 : Nano-CuO ve silika kullanılarak hazırlanan malzemeler ve özellikleri.

*kb : kuru bazda, # : sorbent değil.

SiNT-38 ve SiNT-41 kodlu malzemelerin, MCM-41 ile aynı açıda XRD kırınımı verdikleri görülmektedir. Bu durumda her iki malzemenin de MCM-41 ile benzer kanal yerleşimine sahip olduğu ve hatta kanallar merkezlerinden geçtiği varsayılan düzlemler arasındaki mesafelerin MCM-41 ile benzer olduğu ileri sürülebilir. Öte yandan, SiNT-41'e ait desende görülen ve daha küçük açılarda yer alan küçük şiddetli pik, daha büyük uzaklıklara sahip kanal merkezlerini ifade ediyor olabilir. Diğer numunelerde bu açılarda net bir pik gözlenememektedir. Daha düşük açıdaki olası pik diğer iki numunede, X-ışınları kırınımı ölçümü birkaç defa denenmesine karşın izlenememiştir. Bu numunelerin daha büyük açılarda çekilmiş XRD desenleri

Şekil 5.21'de görülmektedir. Bu desenler Şekil 5.19'daki nano-CuO desenleriyle kıyaslandığında, CuO-SiO2 numunelerindeki bakırın, sorbent sentezi sonrasında da CuO fazında olmaya devam ettiği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.20 : Sentezlenen tanecik haldeki CuO-SiO₂ tipi sorbent numunelerinin XRD desenleri.



Şekil 5.21 : SiNT serisi sorbent numunelerinin XRD desenleri (CuO).

Numunelerin, Şekil 5.22'de verilmiş olan azot adsorpsiyon izotermleri incelendiğinde, tüm numunelerin MCM-41 ile benzer profiller çizdiği görülmektedir. Ancak, mezo-gözenekli malzemelerin azot adsorpsiyon izotermlerinde karşılaşılan sıçrama MCM-41'de P/Po=0.2-0.35 aralığında gerçekleşirken, nano-CuO içeren malzemelerde yine P/Po=0.2 civarında başlamasına karşın, P/Po=0.35 değerinden daha önce sonlanmakta ve MCM-41'dekine oranla daha yavaş bir değişimle gerçekleşmektedir. Bu durum, daha dar kanal açıklığına ve daha geniş gözenek açıklığı dağılımının varlığına işaret etmektedir.



Şekil 5.22 : SiNT serisi numunelere ait azot adsorpsiyon izotermleri.

Numunelerin içerdiği Cu miktarı arttıkça, adsorpsiyon izotermlerinin profillerinin MCM-41'in profilinden biçimsel olarak gittikçe farklılaştığı görülmektedir. Grafiklerden de görüldüğü gibi, MCM-41'in izoterm profilinden en farklı olan numune yaklaşık % 50 civarında Cu içeren SiNT-49 numunesidir. Bu durum, Şekil 5.20'deki, XRD desenleri tarafından da yansıtılmaktadır. Nano-CuO içeren tanecik sorbent numunelerinin BET yüzey alanları ve boşluk hacmi değerleri Tablo 5.8'da verilmişti. Tablodan da görüldüğü gibi, sorbentin içermiş olduğu CuO miktarı artıkça BET yüzey alanları ve boşluk hacimleri düşmektedir. Buna karşın, içerdikleri CuO uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan SiO₂ yapıların (SiNT-41-L ve SiNT-49-L), BET değerleri tanecik haldeki, SiNT-41 ve SiNT-49 numunelerinden daha yüksektir. Bu durum, tartışmanın ileri kısımlarında aydınlatılacaktır.

Sorbent numunelerinin DFT yöntemiyle hesaplanmış gözenek açıklığı dağılımları Şekil 5.23'de verilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde her 3 malzemenin de 30 ila 40 Å aralığında değişen bir kanal açıklığı/çapı dağılımına sahip oldukları görülmektedir. Bu malzemelerin MCM-41 ile aynı açıda X-ışınları kırınımı piki vermeleri, buna karşın azot adsorpsiyon izotermlerinde ve gözenek açıklığı dağılımlarında görülen farklılıklar, bu malzemelerin kanal merkezleri arasındaki mesafelerin önemli ölçüde değişmemesine karşın duvar kalınlıklarının arttığı şeklinde yorumlanabilir. Bu durum da yapıya giren CuO'in duvarların kalınlaşmasına neden olmasından kaynaklanabilir.



Şekil 5.23 : SiNT serisi toz numunelerin DFT ile elde edilmiş gözenek açıklığı dağılımı grafikleri.

Karakterizasyon çalışmalarından elde edilen tüm bu sonuçların ışığında sentezlenen bu üç malzemeyi mezo-gözenekli CuO-SiO₂ kompoziti olarak tanımlamak mümkündür. Bu noktada üzerinde durulması gereken konu, bu iki oksidin nasıl bir birleşik yapı oluşturduklarının aydınlatılmasıdır. Bu konuya, sentezlenen silikanın nano boyutlardaki CuO taneciklerini nasıl bir formda/birleşik yapıda içerdiğinin belirlenmesi açısından da bakılabilir. Bu amaca yönelik olarak, SiNT-41 ve SiNT-49 kodlu numunelerin içerdiği CuO daha önce de bahsedildiği gibi kimyasal yöntemler kullanılarak uzaklaştırılmış ve geriye kalan malzemeler karakterize edilerek, yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. İçerdiği CuO uzaklaştırılmış bu numuneler yine daha önce bahsedildiği gibi sırasıyla SiNT-41-L ve SiNT-49-L adlarıyla kodlanmıştır. Kıyaslama yapmak amacıyla bu iki numuneye ait BET yüzey alanı ve boşluk hacmi değerleri de Tablo 5.8'de verilmiştir. Ayrıca bu numunelerin yapıları TEM yöntemiyle görüntülenmiştir.

Şekilde 5.24'de NCU-2, SiNT-41, ve SiNT-49 numunelerinin TEM görüntüleri verilmiştir. Yine bu çalışma çerçevesinde ve Bölüm 4.3'de anlatılan yöntemle sentezlenen MCM-41'e ait bir TEM görüntüsü de bu şekle eklenmiştir. MCM-41'i sentezlemek için kullanılan yöntem bu çalışmada CuO-SiO₂ kompoziti malzemelerinin/sorbentlerinin sentezinde esas alınan yöntemdir. Böylece bu iki malzeme grubu arasında bir kıyaslama yapmak mümkün olacaktır.

Şekil 5.24.a 'da görüldüğü gibi, MCM-41, yaklaşık olarak 5 nm kalınlığında kanallar içeren düzenli bir yapı sergilemektedir. Nano-CuO numunelerinden NCU-2 tanecikleri, Şekil 5.22.b, beklendiği gibi, oldukça farklı bir görüntüye sahiptirler. Bu görüntüde görünen küresel yapılı küçük tanecikler daha önce ölçülmüş tane boyutlarından daha küçük boyutlara sahiptir. Ölçüm sırasında büyük tanelerin küçüklerin ölçülmesini engellediği sanılmaktadır.

CuO-SiO₂ tipi malzemelerden SiNT-41, hem MCM-41 hem de nano-CuO yapısının cizgilerini taşıyan bir yapı sergilemektedir, Şekil 5.22 c,d,e. Bu yapıda çubuk ve tabaka şeklindeki oluşumlar açık bir şekilde görüldüğü gibi, nano-CuO taneleriyle bir arada bulunduğu bölgeler de görülmektedir. Görüntülerdeki çubuksu yapılar silika yapıya aittir. Ayrıca, silika yapılardan ayrık nano-CuO taneleri de gözlenebilmektedir. Şekil 5.24.c, CuO-SiO₂ kompoziti malzemenin, MCM-41'in kanal yapılarına benzer kanallar içerdiğini kanıtlayan bir görüntü sergilemektedir. Ancak, düzgün kanal oluşumunun sürekli olmadığı izlenimine varılmaktadır. Bu görüntülerden hareketle, MCM-41 sentez ortamına eklenmiş olan nano boyutlu CuO tanelerinin, ortamda oluşan silika yapılarla büyük oranda bir araya geldiği ve birbirlerine bağlandıkları sonucuna varılabilir. Oluşan silika yapıların ise kısmen MCM-41 yapısında olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 5.24.f'de yaklaşık olarak %49 oranında Cu içeren SiNT-49 kodlu numuneden elde edilen görüntü yer almaktadır. CuO miktarının bir hayli yüksek olduğu bu numunede, CuO tanecikleri hakim bir görüntü sergilemekte ve silikanın yapısı önemli ölçüde gölgelenmiş bulunmaktadır. Bu nedenle bu numunede, SiNT-41 'de olduğu gibi, kompozit yapının net bir şekilde ayırt edilebildiği görüntüler elde etmek mümkün olamamıştır.

SiNT-41 numunesinden bakırın uzaklaştırılmasıyla elde edilen SiNT-41-L numunesinin TEM görüntülemesi yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.25'de görüntülerde, 5.24'deki verilmiştir. Bu Sekil SiNT-41 görüntüleriyle kıyaslandığında, önemli farklılıklar göze çarpmaktadır. Bu görüntülerde, CuO içeren numunesinin göüntülerde yoğun bir şekilde görülen nano-CuO SiNT-41 taneciklerine ait görüntülerin, tümüyle olmasa da, çok büyük oranlarda kaybolduğu görülmektedir. Şekil 5.25.a'da görülen koyu renkli bölgelerin, asidik çözeltiyle uzaklaştırılamayan ve silika duvarların içerisinde kalmış CuO taneciklerine ait olduğu düşünülmektedir. Tablo 5.8'da verilen bakır içeriği değerleri incelendiğinde, gravimetrik yöntem kullanılarak bulunan değerlerin, eritiş yöntemiyle bulunan değerden küçük olduğu görülmektedir. Gravimetrik yöntemde, numunenin içerdiği CuO, asidik çözeltiyle uzaklaştırıldığı için, yapının duvarları içersinde kalan CuO uzaklaştırılamamakta buna karşın eritiş yönteminde, numunenin içerdiği tüm CuO'e ulaşılabilmektedir. Bu durum, yüklenen CuO'in bir kısmının gerçekten de duvarların içerisinde kaldığını ispatlamaktadır. Bu TEM görüntülerinde dikkat çeken küresel köpüksü oluşumlar, Şekil 5.25.b, silika malzemeye gömülmüş olan küresel CuO taneciklerinin uzaklaştırılmasından sonra, geriye kalan ve temel olarak silikadan oluşan yapıyı göstermektedir. CuO'ten arındırılmış numunenin görüntülerinde, Şekil 5.25.c, orijinal CuO-SiO₂ malzemenin yapısının büyük ölçüde bozulduğu izlenebilmektedir.

TEM fotoğraflarının ortaya koyduğu değişmeler, sorbent numunelerinin Tablo 5.8'da da sunulan fiziksel özellikleri tarafından da yansıtılmaktadır. Bu tablo incelendiğinde CuO'in yapıdan uzaklaştırılmasıyla, CuO-SiO₂ numunelerinin BET yüzey alanları ve boşluk hacimlerinde önemli artışların meydan geldiğini görülmektedir. SiNT-41-L numunesinin BET yüzey alanı ve boşluk hacmi değerleri SiNT-41 numunesine kıyasla yaklaşık %50 oranlarında daha yüksektir. BET yüzey alanı ve boşluk hacmindeki bu değişim, yaklaşık %49 oranında bakır içeren SiNT-49 için daha da yüksek olmuştur.



Şekil 5.24 : Nano-CuO ve CuO-SiO₂ numunelerinin TEM görüntüleri, a) MCM-41; b) NCU-2; c,d,e) SiNT-41 ve f) SiNT-49.





Şekil 5.25 : SiNT-41 numunesinden CuO 'in uzaklaştırılmasıyla elde edilen SiNT-41-L numunesinin TEM görüntüleri.

Bu numuneden bakırın uzaklaştırılmasıyla elde edilen SiNT-49-L numunesin yüzey alanı yaklaşık %140 ve boşluk hacmi %200 oranında artmıştır. Bu durumun, silikanın içine kısmen veya tamamen gömülen CuO taneciklerinin yapıdan uzaklaştırılmasıyla ortaya çıkan boşluklardan ve/veya daha önce CuO tarafından ulaşılması engellenen kanalların açılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 5.26'da, SiNT-41-L ve SiNT-49-L numunelerinin azot adsorpsiyon izotermleri kıyaslanmıştır. Şekil 5.27'de ise aynı numunelerin DFT yöntemiyle hesaplanmış gözenek açıklığı dağılımları sunulmuştur. Şekil 5.26'da CuO'in uzaklaştırılmasından sonra, CuO-SiO₂ tipi numunelerin azot adsorpsiyon izotermlerinde bazı değişmelerin meydana geldiği görülmektedir. İzotermlerin, P/Po=0.2-0.4 aralığındaki kısmında profil büyük ölçüde değişmeden şeklini korumaktadır. P/Po=0.4 değerinin üstünde ise profillerde bir değişme göze çarpmaktadır. Bu bölgede, CuO'den arındırılmış numunelerin (SiNT-41-L ve SiNT-49-L) adsorpsiyon eğrileri, orijinal numunelerin izotermlerine kıyasla, daha büyük bir eğimle değişmektedir. Bunun yanı sıra, P/Po=0.8 civarında, orijinal numunelerin izotermlerinde gözlenmeyen ikinci bir adım oluşmakta ve desorpsiyon izoterminde bu noktada salınım (histerisis) görülmektedir. Bu durum, oldukça büyük gözenek boyutlarına sahip kanalların ya da boşlukların varlığına işaret etmektedir. Şekil 5.27'de verilmiş olan gözenek açıklığı dağılımı grafikleri de bu durumu destekler niteliktedir. CuO'in uzaklaştırıldığı numunelerin grafiklerinde sağa doğru bir ötelenme gerçekleşmiş, başka bir deyimle gözenek çapları/açıklıkları büyümüştür.



Şekil 5.26 : CuO- SiO2 tipi sorbentler ile bunlardan CuO'in uzaklaştırılmasıyla elde edilen numunelerin azot adsorpsiyon izotermleri. a) SiNT-41 ve SiNT-41-L, b) SiNT-49 ve SiNT-49-L.

Şekil 5.27 'de dikkati çeken diğer bir diğer nokta ise, CuO uzaklaştırıldıktan sonra yaklaşık 1 nm büyüklüğünde ve orijinal numunelerde gözlenmeyen gözeneklerin ortaya çıkmasıdır. Daha önce de belirtildiği gibi, bunun bakır uzaklaştırılmasından sonra, orijinal numunelerde kapalı olan bazı kanalcıkların girişlerinin açılması ve ulaşılır hale gelmesinden kaynaklandığı sanılmaktadır. Ancak sentezlenen MCM-41 numunelerinde bu büyüklükte kanalların oluşmadığı göz önüne alındığında, bu durumun sentez yönteminin değiştirilmesinden kaynaklanması mümkündür. Bir diğer olasılıksa, CuO'in yapıdan uzaklaştırılması sırasında gerçekleşen yapısal bozunma sonucunda mikro-gözeneklerin oluşmuş olmasıdır.



Şekil 5.27 : CuO-SiO2 tipi sorbentler ile bunlardan CuO'in uzaklaştırılmasıyla elde edilen numunelerin gözenek açıklığı dağılımları.
a) SiNT-41 ve SiNT-41-L, b) SiNT-49 ve SiNT-49-L.

Aynı numunelerin XRD desenleri Şekil 5.28'de verilmiştir. Bu desenler incelendiğinde ise CuO uzaklaştırıldıktan sonra SiNT-41'de yapısal bozunmanın meydana geldiği gözlenmektedir. Buna karşın SiNT-49'da yapısal düzenlenmeye işaret eden bir desen görünmektedir. Ancak SiNT-49 numunesinde çok daha dar açıda görünmesi olası bir kırınım pikinin, CuO uzaklaştırma işleminden sonra yer değiştirmiş olması mümkündür ve bu da yine yapısal bir bozunma olarak değerlendirilebilir.



Şekil 5.28 : CuO- SiO2 tipi sorbentler ile bunlardan CuO'in uzaklaştırılmasıyla elde edilen numunelerin XRD desenleri.

Yukarıda tartışılan deneysel veriler, geliştirilen sentez yöntemiyle, nano boyuttaki CuO taneciklerinin mezo-gözenekli silika malzemenin yapısına başarıyla sokulduğunu göstermektedir. Elde edilen malzeme, mezo-gözenekli silika ve nano boyutlu CuO'den oluşan kompozit bir yapıdır. Böylece CuO-SiO₂ sorbentlerin sentezlenmesi mümkün olmuştur. Sorbentlerin sentezi sırasında aktif bileşen olan CuO'in taşıyıcı olarak kullanılan silika içinde/yüzeyinde mümkün olduğu kadar homojen bir şekilde dağılması da amaçlanmıştır. Bu konudaki deneysel bulgular bir sonraki bölümde tartışılacaktır.

Elde edilen bu CuO-SiO₂ kompozit malzemeler, peletlenmiş ve sorbent olarak incelenmiştir. Toz ve peletlenmiş sorbentlerin BET yüzey alanı, boşluk hacmi ve buna ek olarak belirlenmiş kaba nem oranı değerleri Tablo 5.9'da verilmiştir. Peletlenmiş sorbentlerin kod isimlerinin sonundaki T harfi P harfi ile değiştirilmiştir. Peletlenmiş CuO-SiO₂ sorbentlerine ait XRD desenleri Şekil 5.29'da, azot adsorpsiyon izotermleri Şekil 5.30'da ve DFT ile elde edilmiş olan gözenek açıklığı dağılımları da Şekil 5.31'de verilmiştir.

Şekil 5.29 incelendiğinde, peletleme sonrasında her üç sorbentin de XRD desenlerinde oldukça büyük bir değişmenin gerçekleştiği gözlenmektedir. Özellikle SiNP-38 kodlu numunelerin desenlerinde $2\theta = 2-3^{\circ}$ aralığında gözlenen pikler,

peletlemeden sonra tümüyle izlenemez hale gelmiştir. Benzer bir değişim Şekil 5.30'da verilmiş olan azot adsorpsiyon izotermlerinde de görülmektedir.

Malzeme	Nem (%ağırlık)	BET Yüzey Alanı (m²/g)	Boşluk Hacmi (cm³/g)
SiNT-38	-	1015	0.739
SiNP-38	6.7	621	0.424
SiNT-41	-	815	0.601
SiNP-41	6.49	411	0.276
SiNT-49	-	604	0.437
SiNP-49	6.39	366	0.245

Tablo 5.9 : SiNP serisi toz ve peletlenmiş sorbent numunelerinin bazı özellikleri.



Şekil 5.29 : Peletlenmiş CuO- SiO₂ tipi sorbentlerin XRD desenleri.

Her üç malzemenin izotermlerinde de, mezo-gözenekli yapılar için karakteristik olan ve genellikle P/Po=0.2-0.4 aralığında gözlenen adsorpsiyondaki adımındaki sıçrama, peletlenmiş numunelerde hala gözlenmesine karşı önemli ölçüde sönümlenmiş/basıklaşmış bulunmaktadır.



Şekil 5.30 : Tanecik ve peletlenmiş haldeki CuO-SiO₂ tipi sorbentlerin azot adsorpsiyon izotermleri.

Basıklaşmış da olsa, sıçramanın aynı, yani kapiler kondenzasyonun aynı basınç aralığında gerçekleşiyor olması kanal açıklıklarında büyük bir değişimin olmadığını gösterir. Bu durum Şekil 5.31'de verilen gözenek açıklığı dağılımı grafiklerinde de gözlenebilmektedir. Bu gözlem, XRD desenlerinde görülen ve yapısal bozunma, yani düzenli kanal yerleşimin bozulması şeklinde yorumlanan durum ile çelişir görünmektedir. Şekil 5.31'de peletleme sonrası kanal açıklıklarının aynı aralıkta kalıyor olması da bu çelişkiyi destekler niteliktedir. Bu durum genel olarak, kanal çaplarının değişmediği ancak kanalların konuşlanma düzeninde bir bozunma meydana geldiği şeklinde yorumlanabilir.
Peletlenmiş sorbent numunelerinin BET yüzey alanları ve boşluk hacimleri Tablo 5.9'da, tanecik haldeki sorbentlerin değerleriyle birlikte sunulmuştur. Tablodan da görüldüğü gibi, peletlemeden sonra, numunelerin BET yüzey alanları yaklaşık %39-50 oranında, boşluk hacimleri ise yaklaşık %42-54 oranında azalmıştır. Tahmin edilebileceği gibi, iki büyüklükte meydana gelen değişmeler arasında bir paralellik bulunmaktadır.



Şekil 5.31 : Peletlenmiş CuO- SiO₂ tipi sorbentlerin DFT ile elde edilmiş gözenek açıklığı dağılımları.

Şekil 5.31'de verilmiş olan gözenek açıklığı dağılımı profilleri, BET yüzey alanı ve boşluk hacminde gözlenen değişmeyi doğrular bir nitelik taşımaktadır. Profillerdeki pik şiddetleri, peletlemeden sonra önemli ölçüde azalmıştır. Buna karşın, tanecik ve pelet haldeki numunelerin gözenek açıklığı dağılımları arasında büyük bir benzerlik bulunmaktadır. Her iki durumda da çapları yaklaşık 1 ile 2 nm arasında değişen kanalcıkların oluştuğu gözlenmektedir. Bu kanalların, peletleme sırasında taneler arasında ortaya çıkan boşluklar olduğu tahmin edilmektedir. XRD, azot adsorpsiyonu analizleri ve gözenek açıklığı dağılımı verileri incelendiğinde, peletlemenin CuO-SiO₂ tipi sorbentlerin yapısında kısmı bir bozulmaya neden olduğu sonucuna varılmaktadır.

5.2.1 Nano boyutlu CuO içeren sorbentlerin sıcak gazlardan kükürt giderme özelliklerinin incelenmesi

Bu bölümde, yukarıda karakterizasyon çalışmalarının sonuçları verilen CuO-SiO₂ tipi sorbentlerin sıcak gazlardan kükürt giderme özelliklerini/performanslarını araştırmak için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları sunulacaktır. Deneysel çalışmalarda, Bölüm 5.1.3'de, CuO/MCM-41 ve CuO/SBA-15 tipi sorbentler için uygulanan sistematik izlenmiştir. Yani deneyler, *kükürt tutma-yenilenme döngüleri* şeklinde yürütülmüştür. Deneysel çalışmalar, yine Bölüm 4.5.2'de anlatılan işlemler uygulanarak Tablo 5.5'de verilen koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada SiNP-38, SiNP-41 ve SiNP-49 kodlu üç sorbent numunesi incelenmiştir. SiNP-38 kodlu numune için inceleme iki defa yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar bu 3 numune için sırasıyla Şekil 5.32, Şekil 5.33 ve Şekil 5.34'de gösterilmiştir. Şekiller, sorbentlerin kükürt tutma süreçleri arasında büyük bir benzerlik olduğunu göstermektedir. Reaktör çıkışındaki H₂S derişimi zamanla doğrusala yakın bir ilişkiyle artmaktadır. Şekil 5.32'de yer verilen ve SiNP-38 kodlu sorbent numunesiyle yapılan iki denemenin sonuçlarını gösteren grafik incelendiğinde, her iki denemede de birbirine çok yakın sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Bu durum yapılan deneylerin tekrarlanabilirliğinin bir göstergesidir. H₂S'ün 2000 ppm derişimle reaktöre beslendiği koşullarda, ilk döngüde SiNP-38 ve SiNP-41 kodlu sorbentler için ilk 100 dakikada reaktör çıkışında H₂S miktarı yaklaşık 4 ppm'in altında kalmakta, eşik noktaya ise yaklaşık 150 dakikalık bir süre sonunda ulaşılabilmektedir. SiNP-49 kodlu numunede ise bu süreler 25-30 dakika daha kısadır.

Sorbentlerin kükürt tutma kapasitelerinin eşik noktaya ulaşma süreleriyle orantılı olduğu göz önüne alındığında, Tablo 5.10, SiNP-49 numunesinin en düşük performansı gösterdiği ortaya çıkmaktadır. Bu beklenmeyen bir durumdur, çünkü bu sorbent en yüksek CuO içeriğine sahiptir. Ancak daha sonra tartışılacağı gibi, SiNP-49 en yüksek bakır içeriğine sahip olmasına karşın en düşük ulaşılabilir bakır

miktarına sahiptir. Bu durum, bu sorbent numunesinin kükürt tutma performansını olumsuz yönde etkilemektedir.



Şekil 5.32 : SiNP-38 kodlu sorbentin kükürt tutma sürecinde reaktör çıkışında H₂S derişiminin zamanla değişimi. a) 1. deneme, b) 2. deneme.



Şekil 5.33 : SiNP-41 kodlu sorbentin kükürt tutma sürecinde reaktör çıkışında H₂S derişiminin zamanla değişimi.



Şekil 5.34 : SiNP-49 kodlu sorbentin kükürt tutma sürecinde reaktör çıkışında H₂S derişiminin zamanla değişimi.

Döngü sayısı artıkça H₂S profillerinin sola kaydığı, başka bir ifadeyle sorbentlerin kükürt tutma kapasitelerinin düştüğü görülmektedir. Ancak, ilk döngüden sonra bu düşme bütün sorbentler için yavaşlamaktadır. Şekil 5.32, Şekil 5.33 ve Şekil 5.34'de verilen sonuçlar beraber incelendiğinde CuO yükleme miktarı arttıkça, incelenen tüm sorbentte de, üç çevrimin zaman-konsantrasyon eğrilerinin profilleri arasındaki farklılığın azaldığı anlaşılmaktadır. Birinci çevrime göre kapasite değişimleri bu durumla paralellik göstermemektedir, çünkü kapasite hesabında eğrilerin altında kalan alan esas alınmıştır.

Yine aynı şekillerdeki deneysel bulgular kullanılarak sorbentlerin *eşik nokta kükürt tutma kapasiteleri* hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.10'de verilmiştir. Sorbentlerin *teorik kükürt tutma kapasiteleriyle* içerdikleri *bakırın ulaşılabilirlik dereceleri* de aynı tabloda sunulmuştur. Bakırın ulaşılabilirlik derecesi, daha önce tanımlandığı gibi, hidrojenin kimyasal adsorpsiyonu yöntemi kullanılarak, deneysel olarak belirlenmiştir. Ulaşılabilirlik, kapasite ve kapasite kullanım hesaplamaları yapılırken, eritiş yöntemiyle belirlenen bakır içerikleri temel alınmıştır. Bu sorbentler için, daha önce de bahsedildiği gibi, eritiş yöntemiyle bulunan bakır içeriği değerleri daha gerçekçidir.

Sorbent	Teorik tüm Kapasite (g S / 100 g Sorbent)	Sorbentin Cu İçeriğinin Ulaşılabilirliği (%)	Eşik Nokta Kapasitesi (g S / 100 g Sorbent) ve Kapasite Kullanım Oranları (KKO, %)					
~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~			1. Çevrim		2.Çevrim		3.Çevrim	
	·····		Kapasite	KKO	Kapasite	KKO	Kapasite	KKO
SiNP-38- 1.deneme	19.43	22.43	3.15	16.22	2.50	12.87	2.27	11.66
SiNP-38- 2.deneme			3.09	15.91	2.58	13.30	2.24	11.53
SiNP-41	20.93	12.90	3.27	15.64	2.80	13.37	2.65	12.68
SiNP-49	25.04	13.15	2.76	11.04	2.32	9.25	2.07	8.26

Tablo 5.10 : CuO-SiO2 tipi sorbentlerin eşik nokta kapasiteleri ve kullanım oranları
(reaktör çıkışında referans eşik nokta derişimi: 20 pmm).

Tablodan da görüldüğü gibi, sorbentlerin eşik nokta kükürt tutma kapasiteleriyle bakır içerikleri arasında sistematik bir ilişkiden söz etmek mümkün olmamaktadır. Ancak, kapasitedeki değişim, bakır içeriğindeki değişimin bir hayli gerisinde kalmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi, en ilginç bulgulardan bir tanesi de en yüksek bakır içeriğine sahip olan SiNP-49 kodlu sorbentin en düşük eşik kapasiteye sahip olmasıdır. Bu durumu, sorbentlerin bakır içeriklerinin ulaşılabilirlik dereceleriyle ile ilintili gibi görünmektedir. Tablodaki değerlerin ortaya koyduğu gibi, bakır içeriği arttıkça bakır ulaşılabilirlik derecesi düşmektedir. Bundan dolayı SiNP-49 kodlu sorbent numunesi en yüksek bakır içeriğine sahip olmasına rağmen en düşük bakır ulaşılabilirlik oranına ve dolayısıyla en düşük kükürt tutma kapasitesine sahip olmuştur.

Benzer bir durum, Bölüm 5.1.3'de tartışıldığı gibi, CuO/MCM-41 ve CuO/SBA-15 tipi sorbentler için de gözlenmiştir. Ancak ilk grupla son grup arasında, CuO'in sorbent içinde dağılımı açısından sentez yönteminden kaynaklanan bir farkın olduğunu da gözden kaçırmamak gerekmektedir. CuO/MCM-41 ve CuO/SBA-15 tipi sorbentlerde, bakır taşıyıcı olarak kullanılan malzemeler üzerine sonradan yüklenmiştir. Dolayısıyla bakırın daha çok taşıyıcının dış yüzeyinde konuşlanması ve daha kolay ulaşılabilir olması beklenir. CuO-SiO₂ sorbentlerinde ise CuO'in tüm sorbent kütlesi içinde dağılması söz konusudur. Böyle bir fiziksel yapı içinde, gazların iç bölgelerdeki bakıra ulaşması daha zor olabilmektedir. Tablo 5.6 ve Tablo 5.10'deki veriler kıyaslandığında, CuO/MCM-41 ve CuO/SBA-15 tipi sorbentlerin ortalama olarak biraz daha yüksek bakır ulaşılabilirlik değerlerine sahip olmasına karşın, genel olarak sorbentler arasında çok büyük bir fark olmadığı göze çarpmaktadır. Buna karşın en yüksek ulaşılabilirlik değerine sahip SiNP-38 kodlu sorbent CuO-SiO₂ tipi bir sorbenttir. Bakır içeriğiyle bakırın ulaşılabilirlik derecesi arasındaki ters orantı, CuO/MCM-41 ve CuO/SBA-15 tipi sorbentlerde olduğu gibi, CuO-SiO₂ sorbentlerinin kükürt tutma özelliklerinin de temel olarak bakır ulaşılabilirlik derecesiyle yakından ilgili olduğunu göstermektedir.

Deneylerin tekrarlanabilirliğini kontrol etmek amacıyla SiNP-38 sorbent numunesiyle kükürt tutma-yenilenme deneyleri iki kez üçer döngü şeklinde tekrarlanmıştır. Her deney seti yeni sorbent numunesiyle gerçekleştirilmiştir, Şekil 5.32. Deneylerden elde edilen sonuçların çok benzer olduğu Tablo 5.10'de de açıkça görülmekte, dolayısıyla deneylerin başarılı bir şekilde tekrarlanabildiğini ortaya koymaktadır.

CuO/MCM-41, CuO/SBA-15 ve CuO-SiO₂ tipi sorbentlerin ilk döngüde elde edilen kapasite değerleri ve üç döngünün kapasite ortalamaları Tablo 5.11'de

kıyaslanmıştır. Aynı tabloda bu sorbent numunelerinin ilk döngüye göre, 3. döngü sonundaki kapasite değişimi oranları da verilmiştir.

Tablo önemli bir sonucu ortaya koymaktadır; nano-CuO kullanılarak hazırlanan CuO-SiO₂ tipi sorbentler hem kapasite hem de kapasite kullanıma oranı açısından, yaş emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan CuO/MCM-41 ve CuO/SBA-15 tipi sorbentlerden daha üstün bir performansa sahip görünmektedir. Bunun tam tersine, kapasite değişimi açısından ise yaş emdirme yöntemiyle hazırlanan sorbentler daha üstündür. CuO-SiO₂ tipi sorbentlerin eşik nokta kükürt tutma kapasiteleri ve kapasite kullanım oranları yaklaşık 1.5 kat daha yüksek olabilmektedir. Bu durum, ulaşılabilirlik değerlerinden de izlenebilmektedir. İki numune (MIP-40 ve SIP-20) dışında, diğer sorbentlerin 3. döngü sonunda kükürt tutma kapasitelerinin yaklaşık ortalama % 20 oranında düştüğü görülmektedir. İki numune için gözlenen kapasite artışlarının olası nedeni Bölüm 5.1.3'de tartışılmıştır.

Hazırlama Yöntemi	Sorbent	Teorik Tüm Kapasite (gS/100 g Sorbent)	Sorbentin Cu İçeriğinin Ulaşılabilirliği (%)	İlk Çevrimde Kapasite (gS/100 g Sorbent)	İlk Çevrimde Kapasite Kullanım Oranı (%)	3 Çevrimin Kapasite Ortalaması (g S / 100 g Sorbent)	3. Çevrim Sonundaki Kapasite Değişimi (%)
Yaş Emdirme	MIP-40	18.90	12.3	1.73	9.13	1.89	+ 6.94
	SIP-20	11.09	18.66	0.63	5.68	0.63	+ 6.35
	SIP-40	20.30	13.11	1.72	8.46	1.66	-19.19
CuO-SiO ₂	SiNP-38- 1.deneme	19.43	22.43	3.15	16.22	2.64	-27.94
	SiNP-41	20.93	12.90	3.27	15.64	2.91	-18.96
	SiNP-49	25.04	13 15	2.76	11.04	2 38	-25.00

Tablo 5.11 : CuO/MCM-41, CuO/SBA-15 ile CuO-SiO₂ tipi sorbentlerin kükürt tutma-yenileme döngüsü performanslarının karşılaştırılması

Bu sonuçlar, bu çalışmada ilk kez denenen *nano-CuO kullanarak sorbent hazırlama yönteminin yaş emdirme yönteminden* daha etkin bir yöntem olabileceğine işaret etmektedir.

Sorbentlerin kıyaslanması açısından, diğer önemli bir kriter de kükürt tutmayenilenme döngüleri sırasında sorbentlerin yapısında meydana gelen değişmenin derecesidir. Bu durumu incelemek için kükürt tutma-yenilenme deneylerinden sonra, kullanılmış sorbentler yapısal karakterizasyona tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Bölüm 5.2.2'de sunulmuştur.

5.2.2 CuO-SiO₂ tipi kullanılmış sorbentlerdeki yapısal değişimler

Daha önce de belirildiği gibi, kükürt tutma-yenilenme sürecinde sorbentlerin yapısal değişikliklere uğramaları mümkündür. Bu bölümde kükürt tutma-yenilenme sürecinde CuO-SiO₂ sorbentlerinin yapısında meydana gelen değişiklikler konusunda yapılan çalışmaların sonuçları sunulmuştur.

Yapısal değişiklikleri belirlemek amacıyla, kükürt tutma-yenilenme sürecinden geçen SiNP–38, SiNP–41 ve SiNP–49 kodlu sorbentler, azot adsorpsiyonu analizine tabi tutulmuştur. Bu üç sorbentin azot adsorpsiyonu izotermleri Şekil 5.35'de ve DFT yöntemiyle hesaplanan gözenek açıklığı dağılımları ise Şekil 5.36'da verilmiştir. Kıyaslama yapabilmek amacıyla kullanılmamış yeni sorbentlerin ilgili grafikleri yine bu şekillerde gösterilmiştir. Yeni ve kullanılmış sorbentlerin ölçülen BET yüzey alanları ve boşluk hacmi değerleri ise Tablo 5.12'de sunulmuştur. Kullanılmamış pelet halindeki sorbentlerin XRD analizlerinde daha önce gösterildiği gibi ayırt edici nitelikte karakteristik bir durum gözlenemeniş olduğu için, burada kullanılmış sorbentlerin XRD analizlerinin yapılmasına gerek duyulmamıştır.

Şekil 5.35'deki azot adsorpsiyonu izotermleri incelendiğinde, kullanılmış sorbentlerin izotermlerinin yeni sorbentlerin izotermlerinden farklı olduğu, mezogözenekli malzemelere özgü izoterm profillerinden uzaklaştığı görülmektedir. Bu değişim sorbentlerin kükürt tutma-yenilenme sürecinde yapısal değişikliğe uğradıklarını göstermektedir. Bu grafiklere tek tek sorbent numuneleri bazında bakıldığında, CuO yükleme oranı arttıkça, yapıdaki değişme eğiliminin arttığı görülmektedir. Dikkati çeken diğer bir nokta, kullanılmış sorbentlerin izotermlerinde P/Po=0.6 değerinden sonra yeni sorbentlerde görünmeyen bir salınımın (histerisis) görülmesidir. Bu durum, kullanılmış sorbentlerde, yeni sorbentlerde olmayan, daha büyük açıklığa sahip gözeneklerin/boşlukların oluştuğu anlamına gelmektedir.



Şekil 5.35 : Yeni ve kullanılmış CuO-SiO₂ tipi sorbentlerin azot adsorpsiyon izotermleri.

Şekil 5.36'da yer alan gözenek açıklığı dağılım grafikleri, azot adsorpsiyon izotermlerinden ortaya çıkan gözlemi destekler niteliktedir. Grafiklerden de görüldüğü gibi, yeni sorbentlerde görülen ve yaklaşık 1 ile 2 nm arasında çapa sahip mikro gözeneklerin, kükürt tutma-yenilenme sürecinden sonra önemli ölçüde yok oldukları, buna karşın çapı büyük gözeneklerin oluşmaya başladığı görülmektedir. Mikro ve mezo boyuttaki gözeneklerin yok olması yapısal bozunmayla doğrudan ilgilidir. Numunelerin boşluk hacimlerinde ve yüzey alanlarındaki büyük düşme de, Tablo 5.12, bu gözlemi desteklemektedir.

Daha büyük çapa/boyuta sahip gözeneklerin oluşması sadece taneciklerin sinterleşmesiyle mümkün olabilmektedir. Gözenek yapısındaki değişme, sorbentin bakır içeriği arttıkça daha da ilerlemektedir. Bu da sinterleşmenin temel olarak bakırdan kaynaklandığını ve CuO miktarı artıkça sinterleşme olasılığının arttığını

ortaya koymaktadır. Nitekim Şekil 5.35'den de görüleceği gibi, azot adsorpsiyonu izotermlerinde görülen histerisis, numunelerdeki bakır oksit miktarındaki artışa paralel olarak artmaktadır ve Şekil 5.35.c'de görüldüğü gibi en büyük histerisiz en yüksek bakır içeriğine sahip olan SiNP–49 sorbent numunesinde gözlenmiştir.



Şekil 5.36 : Yeni ve kullanılmış CuO-SiO₂ tipi sorbentlerin DFT yöntemiyle elde edilmiş gözenek açıklığı dağılımları.

Tablo 5.12	Yeni ve kullanılmış CuO-SiO2 tipi sorbentlerin BET yüzey alanı v	e
	boşluk hacmi değerleri.	

Sorbent	BET	Yüzey Alanı (m²/g)	Boşluk Hacmi (cm ³ /g)		
	Yeni	Kullanılmış	Yeni	Kullanılmış	
SiNP-38	621	240	0.424	0.250	
SiNP-41	411	180.9	0.276	0.197	
SiNP-49	366	92.0	0.245	0.171	

5.3 CuO'in Sentez Aşamasında SBA-15'e Yüklenmesi Çalışmaları

Bölüm 2'de de sözü edildiği gibi, SBA-15'in yapısal dayanıklılık açısından MCM-41'den daha iyi olduğu bilinmektedir. MCM-41 yapısının gözenek duvarlarına nano boyutta CuO tanecikleri yerleştirerek sorbent hazırlanmasıyla ilgili yapılan deneysel çalışmaların ayrıntıları Bölüm 5.2'de sunulmuştu. Bu bölümde, duvarları daha kalın ve hem termal hem de hidrotermal açıdan daha dayanıklı olduğu bilinen SBA-15 yapısına, sentez sırasında CuO yerleştirilmesi hedeflenmiştir. Bölüm 4.4.3'de amaçlanan çalışmanın ayrıntıları üzerinde durulmuştur.

Denenen yöntemin temel prensibi: önce suda çözünmeyen bir bakır bileşiğini (bakır asetil asetonat) su ile karışmayan bir çözücü (kloroform) kullanarak çözmek, sonra da bu çözeltiyi sulu ortamda yapı yönlendirici bir ajanın (P123) oluşturduğu misellerin su sevmeyen iç kısımlarına yönelmelerini sağlamaktır. Bunun amacı, bakırın sentez süreci tamamlandığında taşıyıcı fazın kanalların iç yüzeyinde konuşlanması ve böylece daha iyi dağılmasıdır. Ancak, taşıyıcı yüzeyine yüklenebilecek CuO miktarının bakır asetil asetonatın kloroformdaki çözünürlüğü (100 gram kloroformda yaklaşık olarak 7 gram bakır asetil asetonat çözünebilmektedir) ve kloroformun da sentez ortamıyla karışabilirliği (faz ayrımı olmaksızın, çözeltideki bir gram P123 için en fazla 0.5 gram kloroform eklenebilmektedir) oldukça düşüktür. Bu oranlar istenen yüksek Cu yükleme oranlarına (ağırlıkça yaklaşık %40 Cu) ulaşılmasını mümkün kılamamaktadır. Bu nedenle, çalışmanın bu kısmında, kükürt giderme sorbenti hazırlama ile fazla ilgilenilmemiş, sadece yöntemin başarılı olup olamayacağı incelenmiştir.

Bölüm 4.4.3'de detayları verilen sentez çalışmalarında, öncelikle kloroformun hedeflendiği gibi, misellerin iç kısmına göçüp göçmeyeceğini ve bunun yapıda oluşturacağı değişimleri anlamak üzere farklı kloroform/P123 oranlarında 7 adet sentez yapılmıştır. Bahsi geçen sentezlerde kullanılan, kloroform/P123 kütlesel oranları ve sorbentlerin azot adsorpsiyonu analizlerinden elde edilen BET yüzey alanları ve boşluk hacmi değerleri Tablo 5.13'de verilmiştir. Bu numunelere ek olarak, kloroform kullanılmadan yapılan MSCREF kodlu numunede bu tabloda yer almaktadır. Bu sentez çalışmalarının ardından bakır içeren bir sentez de yapılmış ve MSCUX şeklinde adlandırılan numunenin özellikleri de yine Tablo 5.13'de

verilmiştir. Numuneler daha önceki bölümlerde kullanılan adlandırma sistematiğinden farklı olarak, MSC koduyla adlandırılmışlardır.

Tablo 5.13'den görüldüğü gibi sentez ortamındaki kloroform miktarının artması BET yüzey alanlarında ya da gözenek açıklığında sistematik olarak tanımlanabilecek bir değişiklik yaratmamaktadır.

Malzeme	Kloroform / P123 Oram	BET Yüzey Alanı (m²/g)	Boşluk Hacmi (cm ³ /g)		
MSCREF	0.000	900.9	1.033		
MSC-1	0.055	889.3	1.072		
MSC-2	0.092	1009.8	1.057		
MSC-3	0.168	710.5	0.665		
MSC-4	0.245	836.1	0.637		
MSC-5	0.367	948.0	1.226		
MSC-6	0.679	759.6	0.984		
MSC-7	1.131	955.7	1.236		
MSC-8	1.835	917.2	0.961		
MSCUX*	4.077	1443.7	1.406		
* ağırlıkça % 1.2 Cu içeriyor					

Tablo 5.13 :MSC serisi malzemelerin BET yüzey alanı ve boşluk hacmi değerleri.

adsorpsiyonunun yanı sıra XRD analizi ve TE

Numuneler, azot adsorpsiyonunun yanı sıra XRD analizi ve TEM görüntüleme yöntemleri kullanılarak da karakterize edilmiştir. Numunelere ait XRD desenleri Şekil 5.37'de, azot adsorpsiyon izotermleri Şekil 5.38'de, ve DFT yöntemiyle elde edilen gözenek açıklığı dağılımları ise Şekil 5.39'da verilmiştir.

Şekil 5.37 incelendiğinde, sentezlerdeki kloroform/P123 oranının yükselmesine paralel olarak kırınım açısının sola kaydığı ve küçüldüğü görülmektedir. Bu durumda kırınımın gerçekleştiği kabul edilen ve kanal merkezlerinden geçtiği varsayılan düzlemler arasındaki mesafenin artmış olması gerekir.



Şekil 5.37 : Sentezlenen MSC serisi malzemelere ait XRD desenleri. (MSC-3, MSC-5 ve MSC-6 haricindeki desenler sol tarafta yer alan düşey eksene ve alta yer alan yatay eksene göre grafiklenmiştir.)

Şekil 5.38.a,b ve c'de verilen MSCREF, MSC-1 ve MSC-2 'ye ait azot adsorpsiyon izotermleri, XRD desenlerinden elde edilen izlenimi destekler niteliktedir. Bu malzemelerin adsorpsiyon ve desorpsiyon kolları arasında oluşan salınım büyüme göstermektedir. Aynı malzemelerin Şekil 5.39. a, b ve c'de verilen gözenek açıklığı grafikleri gözden geçirildiğinde, en düşük oranda kloroform içeren MSC-1'in ortalama kanal açıklığının 100 Å civarında olduğu ve referans numune MSCREF'in kanal açıklığından daha dar bir aralıkta dağıldığı söylenebilir. Kloroform miktarı daha da artıkça, Şekil 5.38.d-i, bu etki ortadan kalkmaktadır. Daha yüksek miktarda kloroformun kullanıldığı numunelerde, adsorpsiyon izotermleri bozulmakta, salınım P/Po değerinin 1 olduğu noktada başlamakta ve düzleşmektedir. Bu durum gözenek açıklığı dağılımının bozulduğunu ve genişlediğini ifade etmektedir. Nitekim bu malzemelerin Şekil 5.39.d-i'de verilmiş olan gözenek açıklığı dağılımı grafikleri de bunu ispatlamaktadır. MSCUX kodlu numunenin sentezinde kullanılan kloroform miktarı katılabilecek maksimum değerin üstündedir. Ortamda organik bakır bileşiği olduğu ihmal edildiğinde MSCUX'de bu seride kabul edilebilir.



Şekil 5.38 : MSC kodlu numunelerin azot adsorpsiyon izotermleri.



Şekil 5.39 : MSC kodlu numunelerin DFT ile elde edilmiş gözenek açıklığı dağılımları.

Numunelerin, Tablo 5.13'deki BET yüzey alanları ve gözenek hacimleri gözden geçirildiğinde, bunlarla sentezde kullanılan kloroform oranları arasında kurallı bir ilişkinin olmadığı görülmektedir. Ancak genel olarak, sentezlenen numunelerin yüzey alanları ve boşluk hacimlerinin, SBA-15'in değerlerine çok yakın olduğu dikkati çekmektedir. MSCUX numunesinin BET ve boşluk hacimleri ise SBA-15'in değerlerinden sırasıyla yaklaşık %50 ve %25 oranlarında daha yüksek olduğu görülmektedir.

Düşük kloroform/P123 oranlarında, oluşan miselin iç kısmına giden kloroformun beklendiği üzere, miselin hidrofobik ve hidrofilik yüzeyleri arasındaki gerilimi hafifçe arttırarak, oryantasyonu geliştirdiği söylenebilir. Bunun aynı zamanda kanal açıklıklarında bir artışa neden olması beklenebilir. Grafikler dikkatle incelendiğinde MSC-1 ve MSC-2'de bu yönde çok küçük bir değişimin söz konusu olduğu görülmektedir.

Şekil 5.40'da MSREF, MSC-1, MSC-3 ve MSC-6 kodlu numunelerin TEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler, kloroform/P123 oranı artınca misellerin silindirik formalarının küreselleşme eğilimi içine girdiği görülmektedir. Sentezinde kloroform kullanılmayan MSCREF numunesindeki düzgün silindirik yapı aşamalı olarak değişmekte ve MSC-3 ve MSC-6' da yerini küresel köpük yapısında bir görüntüye bırakmaktadır. Bu da malzemenin yapısını önemli ölçüde değiştiğini göstermektedir. Bu durum, Lettow v.d. (2000) 'nin trimetil benzen ile yapmış oldukları çalışmalardan elde ettikleri sonuçlarla paralellik göstermektedir. Yapıdaki bu değişiklikler aynı zamanda kanal açıklıklarının artması olarak yorumlanabilir. Ancak, burada mezogözenekli kanalların genişlemesinin yanı sıra daha küçük kanallar da oluşmaktadır. Sentez ortamındaki kloroform/P123 miktarı arttıkça yapı önce silindirik faza daha sonra da düzensiz bir hale dönüşmektedir. Kanal açıklıklarının bu kadar düzensiz dağılmasının sebeplerinden bir tanesi de silindirik faza geçmeye çalışan misellerin merkezleri arasında yeni bağlantıların oluşmasıdır. Bunun sonucunda nihai silika malzeme, ana kanalların yanı sıra bu kanalları bir birine bağlayan daha küçük çaplı kanalcıkları ya da açıklıkları da içeren bir yapı olarak ortaya çıkmaktadır. Yine, Şekil 5.39 gözden geçirilecek olursa, kloroform/P123 miktarı arttıkça numunelerdeki küçük kanalcıkların miktarında bir artış olduğu gözlenmektedir. MSCUX numunesindeki küçük kanalcıkların miktarında görülen büyük artışın, kloroform miktarının fazla olması ve ortamda su fazında da kısmen çözünmüş olduğu düşünülen organik bakır bileşiğinin bulunmasıyla ilgili olduğu düşünülmektedir. Ancak, daha öncede belirtildiği gibi, sentez ortamına yüklenmek istenen Cu miktarının, bakır asetil asetonatın kloroformda çözünürlüğünün düşük olması, kloroformun ise sentez ortamıyla yeterince karışmaması nedeniyle, düşük kalmıştır. Bu nedenle sentez çözeltisine Cu yükleme ile ilgili çalışmalara son verilmiştir.



Şekil 5.40 : Sentezlenen malzemelerin TEM ile elde edilen görüntüleri. a) MSCREF, b)MSC-1, c)MSC-3, d)MSC-6.

Bu sentez çalışmalarından elde edilen sonuçlar, SBA-15 sentezinde kloroformun, misel şişirme aracı olarak kullanılmasının mümkün olduğu ortaya koymaktadır. Buna karşın SBA-15'in gözenek iç yüzeylerine Cu yerleştirilmesine yönelik olarak yapılan çalışmalarda hedeflenen noktaya ulaşılamamıştır. Bunun yanı sıra hidrojen-kimyasal adsorpsiyonu ile elde edilen verilerden de net bir sonuç elde edilememiştir.

Şekil 41'de bakır yüklenen MSCUX kodlu numunenin daha geniş 20 değerlerinde (5-65°) elde edilen XRD deseni görülmektedir. Bu desende CuO pikleri gözlenememiştir. Tüm bu sonuçlar bir arada değerlendirildiğinde, denenmiş olan yeni sentez yönteminin SBA-15'in gözeneklerine CuO yerleştirmek için uygun bir yöntem olup olmadığını belirlemek için çalışmanın genişletilmesi ve parametrik irdelemenin yapılması gerektiği otaya çıkmıştır. Bu yöntemin Cu yükleme konusundaki sınırı nedeniyle, bu çalışmada hedeflenen nitelikte bir sorbent geliştirmek mümkün görünmemektedir. Ancak, yöntem daha düşük yükleme gerektiren katalizör uygulamalarına yönelik bir başka araştırmanın konusu olabilir.



Şekil 5.41 : MSCUX kodlu malzemeden elde edilen XRD deseni (CuO).

6. VARGILAR

Bu çalışmada, mezo-gözenekli MCM-41 ve SBA-15 malzemeler üzerine değişik yöntemlerle bakır yüklenerek sıcak gazlardan H₂S gidermek için CuO/MCM-41, CuO/SBA-15 ve CuO-SiO₂ tipi çeşitli yenilenebilir sorbentler geliştirilmiştir. CuO/MCM-41 ve CuO/SBA-15 tipi sorbentler hazırlanırken bakır MCM-41 ve SBA-15'e yaş emdirme yöntemiyle yüklenmiştir. CuO-SiO₂ tipi sorbentler, bu çalışmada ilk defa geliştirilen bir yöntemle hazırlanmıştır. Bu yöntemi kısaca, nano boyuttaki CuO tanelerinin sentez aşamasında mezo-gözenekli SiO₂'e katılması olarak tanımlanabilir. Hazırlanan sorbentlerin kükürt tutma ve yenilenme kapasiteleri deneysel olarak incelenmiştir. Bu çalışmalarda ulaşılan genel vargılar aşağıda sunulmuştur.

- Birer mezo-gözenekli malzeme olan MCM-41 ve SBA-15, sıcak gazlardan H₂S gidermek için kullanılacak sorbentlerde aktif bileşen için taşıyıcı malzeme olarak kullanılabilirler.
- MCM-41 ve SBA-15'in bu amaçla kullanılmasında karşılaşılan en önemli sorun, yüksek sıcaklıklarda (T > 773 K) yapısal bozunmaya uğrayabilmeleridir. Bu durum taşıyıcı olarak bu malzemelerin kullanıldığı sorbentlerin yenilenebilme (rejenerasyon) özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda SBA-15, MCM-41'den daha iyi bir performans göstermektedir.
- CuO/MCM-41 ve CuO/SBA-15 tipi sorbentlerin eşik nokta kükürt tutma kapasiteleri sırasıyla ortalama olarak 1.89 ve 0.63-1.66 g S/100 g sorbent olarak belirlenmiştir. Görüldüğü gibi, CuO/MCM-41 sorbentlerinin kapasitesi, CuO/SBA-15 sorbentlerine göre biraz daha yüksektir. Kükürt tutma kapasitesi kükürt tutma-yenilenme döngü sayısına paralel olarak bazı sorbentler için bir miktar artmaktadır bazı sorbentler de ise düşmektedir.

- Kompozit malzeme niteliğinde sorbent hazırlamak için ilk kez bu çalışmada kullanılan yeni bir yöntem denenmiştir. Bu yöntemde nano boyutlardaki CuO tanecikleri mezo-gözenekli bir malzemeye tek aşamalı bir sentez sürecinde eklenmiş ve CuO-SiO₂ tip sorbent numuneleri hazırlanmıştır. Sorbent numunelerinde %49'a ulaşan oranlarda Cu yüklenebilmiştir. Bu yöntemle elde edilen sorbentlerin kapasiteleri, yaş emdirme yöntemiyle hazırlanan sorbentlerin kapasitelerinden yaklaşık bir buçuk kat daha yüksektir.
- İncelenen aralıklarda bu sorbentlerde eşik nokta kükürt tutma kapasitesi ile sorbentteki bakır miktarı arttıkça azalmaktadır. Bu durum, sorbentteki bakır miktarı arttıkça artan sinterleşme ve buna bağlı olarak yüzey alanında meydana gelen düşmeden kaynaklanmaktadır.
- İncelenen sorbentlerde kapasite kullanma oranı ile aktif bileşene (bakıra) ulaşabilirlik oranı arasında sistematik bir ilişki gözlenmemektedir.
- SBA-15 yapısına, sentez aşamasında tek adımda CuO yükleme amacıyla geliştirilen yöntemde, bakır yükleme oranları düşük kalmıştır. Bu nedenle elde edilen malzeme sorbent numunesi olarak değerlendirilmemiştir. Ancak, elde edilen sonuçlar, kloroformun mezo-gözenekli malzeme sentezinde misel şişirme amacıyla kullanılabileceğini göstermektedir. Denenen bu yöntem, daha düşük oranlarda aktif bileşen yüklenmesi gerektiren katalizörlerin sentezinde kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Ackley, M.W., Rege, S.U. and Saxena, H., 2003, Application of natural zeolites in the purification and separation of gases, *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 25-42.
- Akiti, T.T., Constant, K.P., Doraiswamy, L.K. and Wheelock, T.D., 2002, An improved core-in-shell sorbent for desulfurizing hot coal gas, *Advances in Env. Res.*, 6, 419-428.
- Akiti, T.T., Constant, K.P., Doraiswamy, L.K. and Wheelock, T.D., 2001, Development of an advanced calcium-based sorbent for desulfurizing hot coal gas, *Advances in Env. Res.*, 5, 31-38.
- Akyurtlu, A. Desulfurization of Hot Coal Gas by Regenerable Metal Oxide Sorbents, Mixed Metal Oxide Sorbents, NATO/ASI Yaz Okulu, Kuşadası, İzmir, Haziran 1996.
- Alonso, L., Palacios, J. M., Garcia, E. and Moliner, R., 2000, Characterization of Mn and Cu oxides as regenerable sorbents for hot coal gas desulfurization, *Fuel Processing Technology*, 62, 31-44.
- Altav, Y., 1993, Bigadiç Klinoptiloliti ile CO, H₂S ve SO₂ Gazlarının Adsorpsiyonu., *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Atımtay, A.T., 1992, Desulfurization of Coal Gas at High Temperatures with Regenerable Sorbents, *Clean Utilization of Coal*, pp. 221-237, , Ed. Yürüm. Y., Kluwer Academic Publishers, Hollanda.
- Atımtay, A.T., Galvin, L.D.G. and Poston, J.A., 1993, Novel Supported Sorbent for Hot Gas Desulfurization, *Environ. Sci. Technol.*, 27 (7), 1295-1303.
- Bagshaw, S. and Hayman A.R., 2001, Super-Microporous Silicate Molecular Sieves, Advanced Materials, 13 (12-13), 1011-1013.

- Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T-W., Olson, D.H., Sheppard, E.W., McCullen, S.B., Higgins, J.B. and Schlenker, J.L., 1992, A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, J. AM. Chem. Soc., 114, 10834-10843.
- Beck, J.S., Vartuli, J.C., Kennedy, G.J., Kresge, C.T., Roth, W.J., and Schramm, S.E., 1994, Molecular or Supramolecular Templating: Defining the Role of Surfactant Chemistry in the Formation of Microporous and Mesoporous Molecular Sieves, *Chem. Mater.*, 6, 1816-1821.
- Beck, J.S. and Vartuli, J.C., 1996, Recent advances in the synthesis, characterization and applications of mesoporous molecular sieves, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **1**, 76-87.
- **Borade, R.B.**, 1987, Synthesis and characterization of ferrisilicate zeolite of pentasil group, *Zeolites*, **7**, 398-403.
- **Brooks, C.S.,** 1990, Desulfurization Over Metal Zeolites in *Separation Science and Technology – Volume:25(13-15)*, pp. 1817-1828, Marcel Dekker.
- Busca, G. and Pistarino, C., 2003, Technologies for the abatement of sulphide compounds from gaseous streams: a comparative overview, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 16, 363-371.
- Bülow, M. and Micke, A., 1996, Utilization of Zeolites for Processes of Gas Desulphurization, Fundamentals of Adsorption- Proceedings of the Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption, Boston, Massachusetts, ABD, 1996, s.131-138.
- Calis, G., Frenken, P., Boer, E., Swolfs, A. and Hefni, M.A., 1987, Synthesis and spectroscopic studies of Fe³⁺ substituted ZSM-5 zeolite, *Zeolites*, 7, 319-326.
- Carati, A., Ferraris, G., Guidotti, M., Moretti, G., Psaro, R. and Rizzo, C., 2003, Preparation and characterisation of mesoporous silica-alumina and silica-titania with a narrow pore size distribution., *Catalysis Today*, 77, 315-323.

- Cassiers, K., Linssen, T., Mathieu, M., Benjelloun, M., Schrijnemarkers, K., Voort, P.V.D., Cool, P., and Vansant, E.F., 2002, A Detailed Study of Thermal, Hydrothermal, and Mechanical Stabilities of a Wide Range of Surfactant Assembled Mesoporous Silicas, *Chem. Mater.*, 14, 2317-2324.
- Cheng, C.F., Zhou, W., Park, D.H., Klinowski, J., Hargreaves, and M., Gladden, L.F., 1997a, Controlling the channel diameter of the mesoporous molecular sieve MCM-41, J. Chem.Soc., Faraday Trans., 93(2), 359-363.
- Cheng, C.F., Park, D.H., and Klinowski, J., 1997b, Optimal parameters for the synthesis of the mesoporous molecular sieve [Si]-MCM-41, J. *Chem.Soc., Faraday Trans.*, 93(1), 193-197.
- Ciesla, U., and Schüth, F., 1999, Ordered mesoporous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, 131-149.
- Choi, M., Heo, W., Kletiz, F., and Ryoo, R., 2003, Facile synthesis of high quality mesoporous SBA-15 with enhanced control of the porous network connectivity and wall thickness, *Chem. Commun.*, 1340-1341.
- Cui, X., Zin, W.C., Cho, W.J., and Ha, C.S., 2005, Nonionic triblock copolymer synthesis of SBA-15 above isoelectric point of silica (pH=2-5), *Materials Letters*, **59**, 2257-2261.
- Darwish, N.A., Hilal N., Versteeg, G., and Heesink, B., 2003, Feasibility of the direct generation fir fuel-cell-powered vehicles by on-board steam reforming of naphta, *Fuel*, 8, 409-417.
- Davidson, A., 2002, Modifying the walls of mesoporous silicas prepared by supramolecular-templating, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7, 92-106.
- Deng, S.G. and Lin, Y.S., 1995, Sulfur Dioxide Sorption Properties and Thermal Stability of Hydrophobic Zeolites, Ind. Eng. Chem. Res., 34, 4063-4070.
- Deng, S.G. and Lin, Y.S., 1996, Synthesis, and Sulfation Properties of Sol-Gel-Derived Regenerative Sorbents for Flue Gas Desulfurization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1429-1437.

- Deng, S.G. and Lin, Y.S., 1997, Granulation of Sol-Gel-Derived Nanostructured Alumina, *AIChE Journal*, **43** (2), 505-514.
- Desai, A., Varade, D., Mata, J., Aswal, V., and Bahadur, P., 2005, Structural transitions of cetyltrimethylammnium bromide micelles in aqueous media: Effcet of additives, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 259, 111-115.
- Dong, M., Wang, J.G. and Sun, Y.H., 2001, Synthesis of Zn and Fe Substituted Mordenite Using Citric Acid as Complexing Agent, 13th Int. Zeolite Conference, 2001, CD Copy.
- Drake, I.J., Fujdala, K.L., Baxamusa, S., Bell, A.T., and Tilley, T.D., 2004, Effects of Precursor Composition on the Local Structure of Cu Dispersed on Mesoporous Silica: A Detailed X-ray Absorption Spectroscopy Study, J. Phys. Chem., 108, 18421-18434.
- Drewinski, M., Kasture, M., Kryceciak, J. and Stachurska, M., 2001, Influence of T atom nature on morphology and crystal size of KZ-2 and ZSM-22 zeolites isomorphously substituted with Al or Fe, *13th Int. Zeolite Conference*, 2001, CD Copy.
- Elseviers, W. F. and Verelst, H., 1999, Transition metal oxides for hot desulfurisation, *Fuel*, **78**, 601-612.
- Esparza, J.M., Ojeda, M.L., Campero, A., Dominguez, A., Kornhauser, I., Rojas, F., Vidales, A.M., Lopez, R.H., and Zgrablich, G., 2004, N₂ sorption scanning behaviour of SBA-15 porous substrates, *Colloids* and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 241, 34-45.
- Fan, H., Yang, L., Hua, W., Wu, X., Wu, Z., Xie, S., and Zou, B., 2004, Controlled synthesis of monodispersed CuO nanocrytals, *Nanotechnology*, 15, 37-42.
- Fan, J., Yu, C., Wang, L., Tu, B., Zhao, D., Sakamato, Y. and Terasaki, O., 2001, Mesotunnels on the Silica Wall of Ordered SBA-15 to Generate Three-Dimensional Large-Pore Mesoporous Networks, J. Am. Chem. Soc., 123, 12113-12114.

- Fellmuth, P., Lutz, W. and Bülow, M., 1987, Influence of weakly coordinated cations and basic sites upon the reaction of H₂S and CO₂ on zeolites, *Zeolites*, 7, 367-371.
- Fulvio, P.F., Pikus, S., and Jaroniec, M., 2005, Short-time synthesis of SBA-15 using various silica sources, *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, 717-720.
- Galvin, L.D.G., Atimtay, A. T. and Gupta, R.P., 1998, Zeolite-Supported Metal Oxide Sorbents for Hot-Gas Desulfurization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 4157-4166.
- Garcia, E., Cilleruelo, C., Ibarra, J.,V., Pineda, M., and Palacios, J.,M.,1997, Kinetic Study of High-Temperature Removal of H₂S by Novel Metal Oxide Sorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 846-853.
- Giordano, G., Katovic, A., Fonseca, A. and Nagy, J.B., 2001, Preparation and Characterization of Iron-Substituted Zeolites, *13th Int. Zeolite Conference*, 2001, CD Copy.
- Grün, M., Unger, K.K., Matsumoto, A., and Tsutsumi, K., 1999, Novel pathways fort he preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology, *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, 207-216
- Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., and Lindman, B., 2003, Surfactants and Polymers in a Aqueous Solution, John Willey & Sons, Ltd., West Sussex, İngiltere.
- Illia, G.J.de A.A.S., Crepladi, E.L., Grosso, D., and Sanchez, C., 2003, Block copolymer-templated mesoporous oxides, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **8**, 109-126
- Inagaki, S., Fukushima, Y. and Kuroda, K., 1993, Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Materials from a Layered Polysilicate, J. Chem. Soc.-Chem. Commun., 680-682.
- Katovic, A., Szymkowiak, E., Giordano, G., Kowalak, S., Fonseca, A. and Nagy, J.B., 2001, Preparation of Zinc Containing Zeolite Catalysts, 13th Int. Zeolite Conference, 2001, CD Copy.

- Khodadov, A.Y., Bechara, R., and Constant, A.G., 2003, Fischer-Tropsch synthesis over silica supported cobalt catalysts: mesoporous structure versus cobalt surface density, *Applied Catalysis A: General*, 254, 273-288.
- Khodakov, A.Y., Zholobenko, V.L., Bechara, R., and Durand, D., 2005, Impact of aqueous impregnation on the long-range ordering and mesoporous structure of cobalt containing MCM-41 and SBA-15 materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 79, 29-39.
- Kim, J.M., and Stucky, G.D., 2000, Synthesis of highly ordered mesoporous silica materials using sodium silicate and amphiphilic block copolymers, *Chem. Commun.*, 1159-1160.
- Ko, T.H., Chu, H., and Tseng, T.K., 2004, High temperature removal of hydrogen sulfide using an N-150 sorbent, J. of Hazardous Materials B, 114, 145-153.
- Kresge, C.T., Leonowicz, M.E, Roth, W.J., Vartuli, J.C. and Beck, J.S., 1992, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, 359, 710-712.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Ko, C.H., and Ryoo, R., 2000, Characterization of the Porous Structure of SBA-15, *Chem. Mater.*, **12**, 1961-1968.
- Kyotani, T., Kawashima, H., Tomita, A., Palmer, A. and Furimsky, E., 1989, Removal of H₂S from hot gas in the presence of Cu-containing sorbents, *Fuel*, 68, 74-79.
- Landau, M.V., Vradman, L., Wolfson, A., Rao, P.M., and Herskowitz, M., 2005, Dispersion of transition-metal-based phases in mesostructured silica matrixes: preparation of high-performance catalytic materials, C. R. Chimie, 8, 679-691.
- Lang, N., Delichere, P. and Tuel, A., 2002, Post-synthesis introduction of transition metals in surfactant-containing MCM-41 materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 56, 203-217.
- Lee, D.-S. and Liu T.-K., 2001, Syntesis of Micropore/Mesopore Composite Materials, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **72(2)**, 209-218.

- Leontidis, E., 2002, Hofmeister anion effects on surfactant self-assembly and the formation of mesoporous solids, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7, 81-91.
- Lettow, J.S., Han, Y.J., Winkel, P.S., Yang, P., Zhao, D., Stucky, G.D. and Ying, J.Y., 2000, Hexagonal to Mesocellular Foam Phase Transition in Polymer-Templated Mesoporous Silicas, *Langmuir*, 16, 8291-8295.
- Lewandowska, A., Monteverdi, S., Bettahar, M., and Ziolek, M., 2002, MCM-41 mesoporous molecular sieves supported nickel--physico-chemical properties and catalytic activity in hydrogenation of benzene, *Journal* of Molecular Catalysis A: Chemical, **188**, 85-95
- Li, Y., Feng, Z., Lian, Y., Sun, K., Zhang, L., Jia, G., Yang, Q., and Li, C., 2005, Direct synthesis of highly ordered Fe-SBA-15 mesoporous materials under weak acidic conditions, *Microporous and Mesoporous Materials*, 84, 41-49.
- Li, Z., Gao, L. and Zheng, S., 2002, Investigation of the dispersion of MoO₃ onto the support of mesoporous silica MCM-41, *Applied Catalaysis A: General*, 236, 163-171.
- Lin, Y.S. and Deng, S.G., 1998, Removal of trace sulfur dioxide from gas stream by regenerative sorption processes, *Separation and Purification Technology*, 13, 65-77.
- Löffler, D.G., Taylor, K. and Mason D., 2003, A light hydrocarbon fuel processor producing high-purity hydrogen, *Journal of Power Sources*, 117, 84-91.
- Lutz, W., Bülow, M., Feoktistova, N.N., Vtjurina, L.M., Shdanov, S.P. and Siegel, H., 1989, Zeolite NaCaA as a Desulphurization Adsorbent-Modification of Its Thermal and Hydrothermal Stability., Cryst. Res. Technol., 24 (2), 161-165.
- Lutz, W., Suckow, M. and Bülow, M., 1990, Adsorption of hydrogen sulphide on molecular sieves, *Gas Sep. and Purification*, **4**, 190-196.
- Ma, Y., Tong, W., Zhou, H. and Suib, S.L., 2000, A review of zeolite-like porous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 37, 243-252.

- Malki, E.M., Santen, R.A. and Sachtler W.M.H., 1999, Introduction of Zn, Ga, and Fe into HZSM-5 Cavities by Sublimation: Identification of Acid Sites, J. Phys. Chem. B, 103, 4611-4622.
- Marcilly, C., 2003, Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals, *Journal of Catalysis*, **216**, 47-62.
- Marek, K.G., Derewinski, M., Sarv, P., and Datka, J., 2005, IR and NMR studies of mesoporous alumina and related aluminosilicates, *Catalysis Today*, 101, 131-138.
- Melero, J.A., Calleja, G., Martinez, F., and Molina, R., 2006, Nanocomposite of crystalline Fe₂O₃ and CuO particles and mesostructured SBA-15 silica as an active catalyst for wet peroxide oxidation processes, *Catalysis Communication*, 7, 478-483.
- Mirajkar, S.P., Thangaraj, A. and Shiralkar, V.P., 1992, Sorption Properties of Titanium Silicate Molecular Sieves, J. Phys. Chem., 96, 3073-3079.
- Mokaya, R., 1999, Improving the Stability of Mesoporous MCM-41 Silica via Thicker More Highly Condensed Pore Walls, J. Phys. Chem., 103, 10204-10208.
- Newalkar, B.L. and Komarneni, S., 2002, Simplified synthesis of micropore-free mesoporous silica, SBA-15, under microwave-hydrothermal conditions, *Chem. Commun.*, 1774-1775.
- Newalkar, B.L., Komarneni, S., and Katsuki, H., 2000, Rapid synthesis of mesoporous SBA-15 molecular sieve by a microwave-hyrothermal process, *Chem. Commun.*, 2389-2390.
- Notari, B., 1993, Titanium silicalites, *Catalysis Today*, 18, 163-172.
- **Oye, G., Sjöblom, J., and Stöcker, M.,** 2000, A multivariate analysis of the synthesis conditions of mesoporous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, **34**, 291-299.
- **Oye, G., Sjöblom, J., and Stöcker, M.,** 2001, Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range, *Advances in Colloid and Interface Science*, **89-90**, 439-466.

- Panpranot, J., Goodwin Jr., J.G., and Sayari, A., 2002, Synthesis and characteristics of MCM-41 supported CoRu catalysts, *Catalysis Today*, 77, 269-284
- Park, N.K., Lee, D.H., Lee, J.D., Chang, W.C., Ryu, S.O., and Lee, T.J., 2005a, Effects of reduction of metal oxide sorbents on reactivity and physical properties during hot gas desulfurization in IGCC, *Fuel*, 84, 2158-2164.
- Park, N.K., Lee, J.D., Lee, T.J., Ryu, S.O., and Chang, C.H., 2005b, The preparation of a high surface area metal oxide prepared by a matrixassisted method for hot gas desulfurization, *Fuel*, 84, 2165-2171.
- Pineda, M., Palacios, J.M., Alonso, L., Garcia, E., and Moliner, R., 2000, Performance of zinc oxide based sorbents for hot gas desulfurization in multicycle tests in a fixed-bed reactors, *Fuel*, **79**, 885-895
- Polychronopoulou K., Fierro, J.L.G., and Efstathiou, A.M., 2005, Novel Zn-Tibased mixed oxides for low-temperature adsorption of H₂S from industrial gas streams, *Applied Catalysis B: Environmental*, 57, 125-137.
- Psaro, R., and Recchia, S., 1998, Supported metals derived from organometallics, *Catalysis Today*, 41, 139-147.
- Qian, L. and Yan, Z.F., 2001, Micropore modification of zeolites with transitionmetal oxides, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **180**, 311-316.
- Ryoo, R. ve Kim, J.M., 1995, Structural Order in MCM-41 controlled by Shifting Silicate Polymerization Equilibrium, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.*, 711-712.
- Ryoo, R., Kim, J.M., Ko, C.H., and Shin, C.H., 1996, Disordered Molecular Sieve with Branched Mesoporous Channel Network, J. Phys. Chem., 100, 17718-17721
- Schmittler, H. F., Lutz, W., Amin, S., Dyer, A. and Wark, M., 1992, Hydrothermal damage of ion-exchanged A-type zeolite cationdirected mechanisms of phase transformation, *Zeolites*, 12 (Tem./Haz.), 750-755.

- Selvam, P., Bhatia, S.K., and Sonwane, C.G., 2001, Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 3237-3261.
- Selveraj, M., Pandurangan, A., Seshadri, K.S., Sinha, P.k. and Lal, K.B., 2002, Synthesis, Characterization and catalytic application of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing Zn and Al, *Applied Catalysis* A: General, 6393, 1-18.
- Serp, P., Feurer, R., Morancho, E. and Kalck P., 1995, One-Step Preparation of Highly Dispersed Supported Rhodium Catalysts Low-Temperature Organometallic Chemical Vapor Deposition, *Journal of Catalysis*, 157, 294-300.
- Serrano, D.P., Aguado, J., Escola, J.M. and Garagorri, E., 2000, Synthesis of microporous surfactant-templated aluminosilicates, J. Chem. Soc.-Chem. Commun., 2041-2042.
- Siriwardane, R.V., and Cicero, D.C., 2000, Durable Zinc-Oxide-Containing Regenerable Desulfurization Sorbents for Both Low- and High-Temperature Applications, *AIChe Spring National Meeting*, USA, March, 5-9.
- Siriwardane, R.V., Poston, J. A., Fisher, E.P., Shen, M.S. and Miltz, A.L., 1999, Decomposition of the sulfates of copper, iron (II), iron (III), nickel and zinc: XPS, SEM, DRIFTS, XRD, and TGA study, *Applied Surface Science*, 152, 219-236.
- Sirkecioğlu, A., Altav, A. and Erdem-Şenatalar, A., 1995, Adsorption of H₂S and SO₂ on Bigadiç Clinoptilolite, *Separation Science and Technology*, 30 (13), 2747-2762.
- Slimane, R. B. and Abbasian, J., 2000, Regenerable mixed metal oxide sorbents for coal gas desulfurization at moderate temperatures, *Advances in Environmental Research*, 4, 147-162.
- Song, Y.K., Lee, K.B., Lee, H.S. and Rhee, Y.W., 2000, Reactivity of Copper Oxide-Based Sorbent in Coal Gas Desulfurization, *Korean J. Chem. Eng.*, 17 (6), 691-695.

- Suckow, M., Lutz, W., Kornatowski, J., Rozwadowski, M. and Wark, M., 1990, Calculation of the hydrothermal long-term stability of zeolites in gasdesulphurization and gas-drying processes, *Gas Sep. and Purification*, 6 (2), 101-108.
- Swisher, J. H. and Schwerdtfeger, K, 1992a, Review of Metals and Binary Oxides as Sorbents for Removing Sulfur from Coal- Derived Gases, *Journal* of Materials Engineering and Performance, 1, (3), 399-408.
- Swisher, J. H. and Schwerdtfeger, K., 1992b, Thermodynamic Analysis of Sorption Reactions for the Removal of Sulfur from Hot Gases, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1, (4), 565-571.
- Taguchi, A., and Schüth, F., 2004, Ordered mesoporous materials in catalysis, *Microporous and Mesoporous Materials*, **77**, 1-45.
- Tamhankar, S. S., Bagajewicz, M. and Gavalas, G. R., 1986, Mixed-Oxide Sorbents for High-Temperature Removal of Hydrogen Sulfide, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 25, 429-437.
- Tu, C.H., Wang, A.Q., Zheng, M.Y., Wang, X.D., and Zhang, T., 2006, Factors influencing the catalytic activity of SBA-15-supported copper nanoparticles in CO oxidation, *Applied Catalysis A: General*, 297, 40-47.
- Vartuli, J.C., Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Chu, A.S., McCullen, S.B., Jhonson, I.D., and Sheppard, E.W., 1994a, Synthesis of Mesoporous Materials: Liquid-Crystal Templating versus Intercalation of Layered Silicates, *Chem.Mater.*, 6, 2070-2077.
- Vartuli, J.C., Schmitt, K.D., Kresge, C.T., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., McCullen, S.B., Hellring, S.D., Beck, J.S., Schlenker, J.L., Olson, D.H., and Sheppard, E.W., 1994b, Effcet of Surfactant/Silica Molar Ratio on the Formation of Mesoporous Molecular Sieves: Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications, *Chem. Mater.*, 6, 2317-2326.
- Vinu, A., and Hartmann, M., 2004, Direct Synthesis and Spectroscopic Evidence of Framework Co(II) ions in SBA-15 Mesoporous Molecular Sieves, *Chemsitry Letters*, 33 (5), 588-589.

- Wang, L., Velu, S., Tomura, S., Ohashi, F., Suzuki, K., Okazaki, M., Osaki, T., and Maeda, M., 2002, Synthesis and characterization of CuO containing mesoporous silica spheres, *Journal of Materials Science*, 37, 801-806.
- Wang, L., Kong, A., Chen, B., Ding, H., Shan, Y. and He, M., 2005b, Direct synthesis, characterization of Cu-SBA-15 and its high catalytic activity in hydroxylation of phenol by H₂O₂, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 230, 143-150.
- Wang, Y., Noguchi, M., Takahashi, Y., and Ohtsuka, Y., 2001, Synthesis of SBA-15 with different pore sizes and the utilization of cobalt catalysts, *Catalysis Today*, 68, 3-9.
- Wang Y.M., Wu, Z.Y., and Zhu, J.H., 2004, Surface functionalization of SBA-15 by the solvent- free method, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 3815-3823.
- Wang, Y.M., Wu, Z.Y., Wei, Y.L., and Zhu, J.H., 2005a, In situ coating metal oxide SBA-15 in one-pot synthesis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 84, 127-136.
- Wang, Y.M., Wu, Z.Y., Shi, L.Y., and Zhu, H.Z., 2005c, Rapid Functionalization of Mesoporous Materials: Directly Dispersing Metal Oxides into As-Prepared SBA-15 Occluded with Template, *Advanced Materials*, 17(3), 323-327.
- Wang, Z.M. and Lin, Y.S., 1998a, Sol-Gel-Derived Alumina-Supported Copper Oxide Sorbent for Flue Gas Desulfurization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 4675-4681.
- Wang, Z.M. and Lin, Y.S., 1998b, Sol-Gel Synthesis of Pure and Copper Oxide Coated Mesoporous Alumina Granular Particles, *Journal of Catalysis*, 174, 43-51.
- Wang, L., Qi, T., Zhang, Y., and Chu, J., 2006, Morphosynthesis route to large-pore SBA-15 microspheres, *Microporous and Mesoporous Materials*, 91, 156-160.

- Westmoreland, P.R. and Harrison, D.P., 1976, Evaluation of Candidate Solids for High-Temperature Desulfurization of Low-Btu Gases, *Environmental Science & Technology*, **10**, (7), 659-661.
- Westmoreland, P.R., Gibson, J. B. and Harrison, D.P., 1977, Comparative Kinetics of High-Temperature Reaction Between H₂S and Selected Metal Oxides, *Environmental Science & Technology*, **11**, (5), 488-491.
- Wojcieszak, R., Monteverdi, S., Mercy, M., Nowak, I., Ziolek, M., and Bettahar, M.M., 2004, Nickel containing MCM-41 and AlMCM-41 mesoporous molecular sieves, characteristics and activity in the hydrogenation of benzene, Applied Catalysis A: General, 268, 241-253.
- Xia, Q.H., Hidajat, K., and Kawi, S., 2000, Improvement of the hydrothermal stability of fluorinated MCM-41 material, *Materials Letters*, 42, 102-107.
- Yamada, T., Zhou, H., Asai, K., and Honma, I., 2002, Pore size controlled mesoporous silicate powder prepared by triblock copolymer templates, *Materials Letters*, 56, 93-96.
- Yaşyerli, S., Ar, İ., Doğu, G. and Doğu, T., 2002, Removal of hydrogen sulfide by clinoptilolite in a fixed bed adsorber, *Ch. Eng.and Proc.*, **41**, 785-792.
- Zarchy, A.S., Correia, R., and Chao, C.C., 1992, Process for the Adsorption of Hydrogen Sulfide with Clinoptilolite Molecular Sieves, United States Patent, No: 5,164,076 dated 17.Nov.1992.
- Zhao, D. and Goldfarb, D., 1995, Synthesis of mesoporous manganosilicates Mn-MCM-41, Mn-MCM-48 and Mn-MCM-L at a low surfactant/Si ratio, *Zeolites: A Refined Tool for Designing Catalytic Sites*, pp. 181-188, Ed. Bonneviot, L. & Kaliaguine, S., Elsevier Science B.V.
- Zhao, X.S., Lu, G.Q., and Millar, G.J., 1996, Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41, Ind. Eng. Chem. Res., 35, 1075-2090.

- Zhao, X.S., Lu, G.Q., Whittaker, A.K., Millar, G.J., and Zhu, H.Y., 1997, Comprehensive Study of Surface Chemsitry of MCM-41 Using ²⁹Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA, J. Phys. Chem. B, 101, 6525-6531.
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., and Stucky, G.D., 1998, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science*, 279, 548-552
- Zheng, S., Gao, L., Zhang, Q.-h. and Guo, J.-k., 2000, Synthesis, characterization and photocatalytic properties of titania-modified mesoporous silicate MCM-41, *Journal of Materials Chemistry*, 10, 723-727.
- Zhu, W., Han, Y., and An, L., 2006, Effcets of SBS addition and temperature on 3D silicious mesostructured cellular foam, *Materials Chemistry and Physics*, 97, 121-126.
- Ziolek, M., Nowak, I., Kilos, B., Sobczak, I., Decyk, P., Trejda, M., and Volta, J.C., 2004, Template synthesis and characterization of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing various transition metal elements-TME (Cu, Fe, Nb, V, Mo), J. of Phy. and Ch. of Solids, 65, 571-581.

ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında İstanbul'da doğan Oğuz KARVAN, 1989 yılında Ümraniye Lisesi'nden mezun oldu. 1990 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde lisans öğrenimine başladı. 1995 yılında bu bölümden aldığı lisans derecesinden sonra, aynı yıl İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Bir sene süreyle İ.T.Ü Yabancı Diller Yüksekokulu'nda, İngilizce Hazırlık Programı'na devam etti. Ekonomik nedenlerden ötürü, zaman zaman ara vermek zorunda kaldığı Yüksek Lisans öğrenimini 1999 yılında bitirdi. Askerlik görevini tamamladıktan sonra, bir buçuk yıl süreyle, özel bir işletmede Ar-Ge Mühendisi olarak çalıştı. 2001 yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, DPT destekli İleri Teknolojiler Ana Bilimdalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı'nda, doktora öğrencisi olarak öğrenim hayatına geri döndü. Aynı yıl, aynı bölümde, başladığı Araştırma Görevliliğine halen devam etmektedir.