



**SBA 15 DESTEKLİ Ca-Fe, Ca-Cu, Ca-Mn, Ca-Zn İKİLİ  
OKSİTLERİN MİKRODALGA KALSİYASYONUyla  
SORBENT OLARAK HAZIRLANMASI VE SICAK  
BACA GAZI KÜKÜRT (H<sub>2</sub>S) GİDERİMİNDE KÜKÜRT  
TUTMA YETENEKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Zeynep KÖSEOĞLU EBEM**

**Prof. Dr. Osman Nuri ATA**  
**Yüksek Lisans Tezi**  
**Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı**  
**2021**

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**SBA 15 DESTEKLİ Ca-Fe, Ca-Cu, Ca-Mn, Ca-Zn İKİLİ OKSİTLERİN  
MİKRODALGA KALSİNASYONUyla SORBENT OLARAK HAZIRLANMASI VE  
SICAK BACA GAZI KÜKÜRT (H<sub>2</sub>S) GİDERİMİNDE KÜKÜRT TUTMA  
YETENEKLERİNİN İNCELENMESİ**

(Preparation of SBA 15 Supported Ca-Fe, Ca-Cu, Ca-Zn, Ca-Mn Binary Oxides by  
Microwave Calcination and Investigation of Their Hot Gas Desulfurization (H<sub>2</sub>S) Ability)

YÜKSEKLİSANS TEZİ

Zeynep KÖSEOĞLU EBEM

Danışman: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Erzurum  
Haziran, 2021

TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

---

SBA 15 destekli Ca-Fe, Ca-Cu, Ca-Zn, Ca-Mn ikili oksitlerin mikrodalga kalsinasyonu ile sorbent olarak hazırlanması ve sıcak baca gazı kükürt (H<sub>2</sub>S) gideriminde kükürt tutma yeteneklerinin incelenmesi

Prof. Dr. Osman Nuri ATA danışmanlığında, Zeynep KÖSEOĞLU tarafından hazırlanan bu çalışma, 18/06/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Unvan Ad SOYAD  
*Üniversite Adı*

Doç.Dr. Arzu KANCA  
Atatürk Üniversitesi

**Aslı Islak İmzalıdır**

Danışman: Unvan Ad SOYAD  
*Üniversite Adı*

Prof. Dr. Osman Nuri ATA  
Atatürk Üniversitesi

**Aslı Islak İmzalıdır**

Jüri Üyesi: Unvan Ad SOYAD  
*Üniversite Adı*

Dr.Öğr.Üyesi Ertuğrul ERKOÇ  
Bursa Teknik Üniversitesi

**Aslı Islak İmzalıdır**

Enstitü Yönetim Kurulunun  
.../.../... tarih ve ..... sayılı  
kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

**Unvan Ad SOYAD**

**Enstitü Müdürü**

**Aslı Islak İmzalıdır**

Bu çalışma Tubitak 3501 projeleri kapsamında desteklenmiştir.  
Proje No:118M603

## ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

**T.C.**  
**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ REKTÖRLÜĞÜ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ**

*Yüksek Lisans* Tezi olarak *Prof. Dr. Osman Nuri ATA* danışmanlığında sunulan “*SBA 15 destekli Ca-Fe, Ca-Cu, Ca-Mn, Ca-Zn ikili oksitlerin mikrodalga kalsinasyonu ile sorbent olarak hazırlanması ve sıcak baca gazı kükürt (H<sub>2</sub>S) gideriminde kükürt tutma yeteneklerinin incelenmesi*” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	10	30
Kuramsal Temeller	14	30
Materyal ve Yöntem	11	35
Bulgular	16	20
Tartışma	9	20
Tezin Geneli	17	25

*Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.*

Sunulan bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ettiğimizi beyan ederiz.

<b>Tez Yazarı (Öğrenci)</b>	<b>Tez Danışmanı</b>
Zeynep KÖSEOĞLU EBEM	Prof. Dr. Osman Nuri ATA
1.6.2021	1.6.2021
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

\* Tez ile ilgili YÖKTEZ'de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun ....../.../.... tarih ve ..... sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

Enstitü Yönetim Kurulunun ....../.../.... tarih ve ..... sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmamın süresince engin bilgi, birikim ve tecrübeleri ile her anlamda bana yardımcı olan, öğrencilerine ve çevresine sergilediği ufuk ile büyük bir örnek teşkil eden yanında çalışmaktan onur duyduğum değerli hocam, danışmanım Sayın Prof. Dr. Osman Nuri ATA'ya ve aynı zamanda her türlü konuda engin bilgilerini ve tecrübelerini esirgemeyen, özgün bakış açısı, samimiyeti, sabrı, desteği ve teşvikiyle beni yönlendiren değerli proje danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Arzu KANCA'ya, deneysel çalışmaları beraber yürüttüğümüz ve çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan arkadaşlarım Cansın MEDİN ve Gülcan KORKMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Finansal desteklerinden dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) ve karakterizasyon konusundaki yardımlarından dolayı Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Son olarak bugünlere gelmem de sonsuz emeğe sahip olan hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen kariyer ve kazanımlarıma paydaş olan aileme, çalışmam boyunca dostlukları ve manevi destekleriyle hep yanımda olan Sevim IRGAV' a ve Ayşe AYDEMİR'e teşekkür ediyorum, bu çalışmayı tamamlayabilmem için büyük çaba sarf eden teşekkürün en büyüğünü hak eden sevgili eşim Ramazan EBEM'e ithaf ediyorum.

**Zeynep KÖSEOĞLU EBEM**

**Haziran, 2021**

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### SBA 15 DESTEKLİ Ca-Fe, Ca-Cu, Ca-Zn, Ca-Mn İKİLİ OKSİTLERİN MİKRODALGA KALSİNASYONUyla SORBENT OLARAK HAZIRLANMASI VE SICAK BACA GAZI KÜKÜRT (H<sub>2</sub>S) GİDERİMİNDE KÜKÜRT TUTMA YETENEKLERİNİN İNCELENMESİ

Zeynep KÖSEOĞLU EBEM

Danışman: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

**Amaç:** Bu çalışmada, desteksiz ve SBA 15 destekli CaO-MeO (Me: Cu, Fe, Mn, Zn) sorbentlerin sentezi, karakterizasyonu ve sıcak baca gazı kükürt giderme performanslarının belirlenmesi amaçlanmaktadır.

**Yöntem:** Çalışmada desteksiz ve mezogözenekli bir destek malzemesi olan Santa Barbara Amorphous-15 (SBA 15) destekli Ca-Cu, Ca-Fe, Ca-Mn, Ca-Zn karışık metal oksitleri ve SBA 15 destek malzemesi ıslak emdirme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sorbentlerin kalsinasyon adımı kül fırını ve mikrodalga fırın kullanılarak gerçekleştirilmiş ve X-ışını kırınımı (XRD) cihazı, Brunauer, Emmet ve Teller (BET) yüzey ölçüm cihazı ve Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji Dağılım Spektrometresi (SEM-EDS) ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen sorbentlerin kükürt giderme performansı, 800°C'de, kuvars bir reaktörde, gaz kromatografisi cihazı kullanılarak test edilmiştir. Baca gazı olarak, 330 ppm H<sub>2</sub>S, %9 H<sub>2</sub>, %13,5 CO, %4,5 CO<sub>2</sub> ve Ar ile dengelenen simüle edilmiş baca gazı karışımı kullanılmıştır. Sorbentlerin sülfidasyon sonrası karakterizasyonları XRD ve SEM-EDS ile yapılmıştır.

**Bulgular:** XRD sonuçlarıyla metal oksit ve metal sülfür oluşumları belirlenmiştir. Sorbentlerin yüzey görüntüsü ve element içeriği SEM-EDS ile belirlenmiştir.

**Sonuçlar:** XRD sonuçları metal oksit oluşumunu doğrulamıştır. BET sonuçları ise, SBA 15 destekli CaO-MnO sorbentinin daha geniş yüzey alanına sahip olduğunu göstermiştir. Desteksiz, geleneksel ve mikrodalga fırın kullanılarak kalsine edilen SBA 15 destekli karışık metal oksit sorbentlerin kükürt giderme testleri, desteksiz sorbentlerde CaO-CuO ve SBA 15 destekli sorbentlerde ise CaO-MnO'nin en iyi kükürt giderme performansı gösterdiğini ortaya koymuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Ca bazlı sorbent, desülfürizasyon, karışık metal oksit, geleneksel kalsinasyon, mikrodalga kalsinasyon, SBA 15, sıcak baca gazı.

**Haziran 2021, 134 sayfa**

## ABSTRACT

### MASTER THESIS

#### PREPARATION OF SBA 15 SUPPORTED Ca-Fe, Ca-Cu, Ca-Zn, Ca-Mn BINARY OXIDES BY MICROWAVE CALCINATION AND INVESTIGATION OF THEIR HOT GAS DESULFURIZATION (H<sub>2</sub>S) ABILITY

Zeynep KÖSEOĞLU EBEM

Supervisor: Prof. Dr. Osman Nuri ATA

**Purpose:** In this study, it was aimed to determine the synthesis, characterization and hot gas desulfurization performance of unsupported and SBA 15 supported CaO-MeO (Me: Cu, Fe, Mn, Zn) sorbents.

**Method:** In the study, unsupported and mesoporous Santa Barbara Amorphous-15 (SBA 15) supported Ca-Cu, Ca-Fe, Ca-Mn, Ca-Zn mixed metal oxides, SBA 15 supported materials were synthesized by wet impregnation method. Sorbents were calcined by using conventional and microwave ovens and they were characterized by X-ray diffraction (XRD) diffractometer, Brunauer, Emmet ve Teller (BET) surface analyzer and Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS). The desulfurization performance of the synthesized sorbents was tested in a quartz reactor at 800°C by using gas chromatograph. Ar balanced simulated gas including 330 ppm H<sub>2</sub>S, 9% H<sub>2</sub>, 13.5% CO, and 4.5% CO<sub>2</sub> was used as the flue gas. Sorbent characterization after sulfidation was performed by XRD and SEM-EDS.

**Findings:** Metal oxide and metal sulfide formations were verified by XRD results. The surface appearance and elemental composition of the sorbents were determined by SEM-EDS.

**Results:** BET results showed that SBA 15 supported CaO-MnO sorbent has the largest surface area. The desulfurization test results of unsupported and SBA 15 supported mixed metal oxide sorbents calcined by conventional and microwave revealed that unsupported CaO-CuO and SBA 15 supported CaO-MnO show the best desulfurization.

**Keywords:** Ca-based sorbent, desulfurization, mixed metal oxide, conventional calcination, microwave calcination, SBA 15, hot flue gas.

June 2021, 134 pages

## İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI .....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	v
İÇİNDEKİLER.....	v
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ .....	xiii
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	4
Sorbent Olarak Kullanılabilecek Metal Oksitler ve Metal Oksit Karışımları.....	4
Kalsiyum Oksit (CaO) .....	4
Bakır Oksit (CuO).....	7
Demir Oksit (FeO) .....	8
Mangan Oksit (MnO).....	9
Çinko Oksit (ZnO) .....	11
Kükürt Giderme Sorbentlerinin Hazırlanmasında Kullanılan Destek Malzemeleri .....	13
Kükürt Giderme Sorbentlerinin Hazırlanmasında Kullanılan Kalsinasyon Yöntemleri.....	18
Mikrodalga ve mikrodalga ısıtma mekanizması .....	18
Mikrodalga fırının çalışma prensibi .....	22
Mikrodalga ısıtmada maddenin dielektrik özellikleri, süper ısıtma etkisi, Arrhenius ve özel mikrodalga etkisi .....	23
Mikrodalga ile sentezlenen malzemelerin kükürt gidermedeki performansları.....	28
Geleneksel ve mikrodalga ile sentezlenen sorbentlerin kükürt giderme performanslarının karşılaştırılması.....	29
MATERYAL VE METOT .....	31
Sorbent Sentezi.....	31
Kalsiyum bazlı ikili metal oksit çiftlerinin sentezi .....	32
Destek malzemesi (SBA 15) sentezi .....	32
Kalsiyum bazlı karışık metal oksitlerin SBA 15 üzerine yüklenmesi.....	36
Sorbentlerin Karakterizasyonu.....	37

X-Işını Kırınımı (XRD) .....	37
Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı .....	38
Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılım (SEM-EDS) analizleri .....	38
Sorbenlerin Sülfidasyon Testleri .....	38
Sorbentlerin Rejenerasyon Testleri .....	42
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	44
Hazırlanan Sorbentlerin Karakterizasyon Sonuçları .....	44
XRD (X-ışını Kırınım Difraktometresi).....	44
BET (Brunauer, Emmett and Teller) yüzey alanı .....	50
SEM-EDS (Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımı) analizi .....	67
Hazırlanan Sorbentlerin Kükürt Giderme Sonuçları.....	71
Sorbentin kükürt giderme performanslarının belirlenmesi .....	71
Sorbentlerin kükürt giderme performanslarının karşılaştırılması .....	88
SBA 15 Destekli CaO-MnO Sorbentlerinin Sülfidasyon-Rejenerasyon Testleri .....	90
Sorbentlerin Sülfidasyon Sonrası Karakterizasyon Sonuçları .....	92
XRD .....	92
SEM .....	96
SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	100
KAYNAKLAR.....	102
EKLER .....	113
EK 1. Kükürt Giderme Testleri İçin Yapılan Kalibrasyon Deneyleri.....	113
EK 2. Rejenerasyon Testleri için Yapılan Kalibrasyon Deneyleri .....	115
ÖZGEÇMİŞ.....	117

## TABLolar DİZİNİ

<b>Tablo 1.</b> 0.5 Mol Organik Sıvının Mikrodalga Fırında 560 W' ta, 15 Saniye Isıtılması Sonucu Gözlenen Sıcaklık Artışı.....	23
<b>Tablo 2.</b> Bazı Çözücülerin Dielektrik Sabitleri ve Kayıp Tanjant Değerleri.....	24
<b>Tablo 3.</b> Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Metal Tuzları .....	32
<b>Tablo 4.</b> Destek Malzemesinin Sentezinde Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	33
<b>Tablo 5.</b> Farklı Şartlarda Kalsine Edilen SBA 15'in BET Sonuçları .....	36
<b>Tablo 6.</b> Metal Oksitlerin Karakteristik Kırınım Açısı Değerleri .....	46
<b>Tablo 7.</b> SBA 15 Destek Malzemesinin, Desteksiz ve Konvansiyonel (CH) ve Mikrodalga (MW) Fırında Kalsine Edilen SBA 15 Destekli CaO-MeO Karışık Metal Oksitlerin BET Sonuçları .....	51
<b>Tablo 8.</b> Sorbentlerin Kükürt Giderme Performansları .....	89
<b>Tablo 9.</b> Metal Sülfidlerin Karakteristik Kırınım Açısı Değerleri .....	92

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 2018 yılı küresel birincil enerji tüketim oranları.....	1
Şekil 2. SBA 15'in Şematik gösterimi. ....	15
Şekil 3. SBA 15'in kalsinasyon öncesi ve sonrası şematik gösterimi.....	15
Şekil 4. Şablonundan mezogözenekli silika üretiminin genel gösterimi. ....	16
Şekil 5. Dipollerin değişen elektrik alana karşı gösterdikleri davranışlar .....	20
Şekil 6. Çözelti ortamında değişen elektrik alanla iyonların etkileşimi.....	21
Şekil 7. Reaksiyon koordinatı .....	26
Şekil 8. Metal oksit sentezi şematik gösterimi. ....	32
Şekil 9. Geleneksel ve Mikrodalga ısıtma ile kalsine edilen SBA 15 sentezinin şematik gösterimi, a) Geleneksel ısıtma b) Mikrodalga ısıtma.....	34
Şekil 10. Kalsinasyon öncesi ve sonrası SBA 15'in şematik gösterimi .....	35
Şekil 11. Geleneksel ve Mikrodalga ısıtma ile kalsine edilen SBA 15 üzerine metal oksit yüklemesinin şematik gösterimi, a) Geleneksel ısıtma b) Mikrodalga ısıtma.....	37
Şekil 12. Kükürt tutma testlerinde kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi. ....	42
Şekil 13. Rejenerasyon testlerinde kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	43
Şekil 14. Geleneksel kalsinasyonla sentezlenen SBA 15 destek malzemesi (a) düşük açı, (b) geniş açılı XRD desenleri .....	45
Şekil 15. Mikrodalga kalsinasyonla sentezlenen SBA 15 destek malzemesi (a) düşük açı, (b) geniş açılı XRD desenleri .....	45
Şekil 16. Desteksiz ve SBA 15 destekli CaO-CuO sorbentinin XRD desenleri. ....	47
Şekil 17. Desteksiz ve SBA 15 destekli CaO-FeO sorbentinin XRD desenleri.....	48
Şekil 18. Desteksiz ve SBA 15 destekli CaO-MnO sorbentinin XRD desenleri. ....	49
Şekil 19. Desteksiz ve SBA 15 destekli CaO-ZnO sorbentinin XRD desenleri. ....	50
Şekil 20. Desteksiz, geleneksel ve mikrodalga fırın kullanılarak kalsine ederek hazırlanmış SBA 15 destekli CaO-CuO ve SBA 15 destek malzemesinin gözenek açıklığı dağılımları.....	53
Şekil 21. Desteksiz, geleneksel ve mikrodalga fırın kullanılarak kalsine ederek hazırlanmış SBA 15 destekli CaO-FeO ve SBA 15 destek malzemesinin gözenek açıklığı dağılımları.....	54
Şekil 22. Desteksiz, geleneksel ve mikrodalga fırın kullanılarak kalsine ederek hazırlanmış SBA 15 destekli CaO-MnO ve SBA 15 destek malzemesinin gözenek açıklığı dağılımları.....	55

<b>Şekil 23.</b> Desteksiz, geleneksel ve mikrodalga fırın kullanılarak kalsine ederek hazırlanmış SBA 15 destekli CaO-ZnO ve SBA 15 destek malzemesinin gözenek açıklığı dağılımları.....	57
<b>Şekil 24.</b> SBA 15'in adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi. a) SBA 15 (CH) ve b) SBA 15 (MW). .....	58
<b>Şekil 25.</b> Sentezlenen CaO-CuO sorbentlerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi. a) desteksiz CaO-CuO, b) SBA 15 destekli CaO-CuO (CH), c) SBA 15 destekli CaO-CuO (MW). .....	60
<b>Şekil 26.</b> Sentezlenen CaO-FeO sorbentlerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi. a) desteksiz CaO-FeO, b) SBA 15 destekli CaO-FeO (CH), c) SBA 15 destekli CaO-FeO (MW). .....	62
<b>Şekil 27.</b> Sentezlenen CaO-MnO sorbentlerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi. a) desteksiz CaO-MnO, b) SBA 15 destekli CaO-MnO (CH), c) SBA 15 destekli CaO-MnO (MW). .....	64
<b>Şekil 28.</b> Sentezlenen CaO-ZnO sorbentlerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi. a) desteksiz CaO-ZnO, b) SBA 15 destekli CaO-ZnO (CH), c) SBA 15 destekli CaO-ZnO (MW). .....	66
<b>Şekil 29.</b> Konvensiyonel (a) ve mikrodalga (b) fırında kalsine edilen SBA 15'in SEM görüntüleri ve EDS analizleri. ....	67
<b>Şekil 30.</b> Konvensiyonel (a) ve mikrodalga (b) fırında kalsine edilen SBA 15 destekli CaO-CuO'nun SEM görüntüleri ve EDS analizleri. ....	68
<b>Şekil 31.</b> Konvensiyonel (a) ve mikrodalga (b) fırında kalsine edilen SBA 15 destekli CaO-FeO'nun SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	69
<b>Şekil 32.</b> Konvensiyonel (a) ve mikrodalga (b) fırında kalsine edilen SBA 15 destekli CaO-MnO'nun SEM görüntüleri ve EDS analizleri. ....	70
<b>Şekil 33.</b> Konvensiyonel (a) ve mikrodalga (b) fırında kalsine edilen SBA 15 destekli CaO-ZnO'nun SEM görüntüleri ve EDS analizleri. ....	71
<b>Şekil 34.</b> SBA 15/CaO-CuO (MW) için konsantrasyon-zaman grafiği .....	73
<b>Şekil 35.</b> SBA 15/CaO-FeO (MW) için konsantrasyon-zaman grafiği.....	73
<b>Şekil 36.</b> SBA 15/CaO-MnO (MW) için konsantrasyon-zaman grafiği .....	74
<b>Şekil 37.</b> SBA 15/CaO-ZnO (MW) için konsantrasyon-zaman grafiği .....	75
<b>Şekil 38.</b> SBA 15/CaO-CuO (CH) için konsantrasyon-zaman grafiği.....	76
<b>Şekil 39.</b> SBA 15/CaO-FeO (CH) için konsantrasyon-zaman grafiği .....	77
<b>Şekil 40.</b> SBA 15/CaO-MnO (CH) için konsantrasyon-zaman grafiği.....	78
<b>Şekil 41.</b> SBA 15/CaO-ZnO (CH) için konsantrasyon-zaman grafiği .....	79

<b>Şekil 42.</b> Desteksiz CaO-CuO için konsantrasyon-zaman grafiği .....	81
<b>Şekil 43.</b> Desteksiz CaO-FeO için konsantrasyon-zaman grafiği .....	82
<b>Şekil 44.</b> Desteksiz CaO-MnO için konsantrasyon-zaman grafiği .....	83
<b>Şekil 45.</b> Desteksiz CaO-ZnO için konsantrasyon-zaman grafiği.....	84
<b>Şekil 46.</b> Desteksiz, SBA 15 destekli CaO-CuO sorbentlerinin sülfidasyon testi (a) zamana karşı adsorbe edilen kükürt miktarı ve (b) zamana karşı H <sub>2</sub> S çıkış konsantrasyonu. ....	85
<b>Şekil 47.</b> Desteksiz, SBA 15 destekli CaO-FeO sorbentlerinin sülfidasyon testi (a) zamana karşı adsorbe edilen kükürt miktarı ve (b) zamana karşı H <sub>2</sub> S çıkış konsantrasyonu. ....	86
<b>Şekil 48.</b> Desteksiz, SBA 15 destekli CaO-MnO sorbentlerinin sülfidasyon testi (a) zamana karşı adsorbe edilen kükürt miktarı ve (b) zamana karşı H <sub>2</sub> S çıkış konsantrasyonu. ....	87
<b>Şekil 49.</b> Desteksiz, SBA 15 destekli CaO-ZnO sorbentlerinin sülfidasyon testi (a) zamana karşı adsorbe edilen kükürt miktarı ve (b) zamana karşı H <sub>2</sub> S çıkış konsantrasyonu. ....	88
<b>Şekil 50.</b> Geleneksel kalsinasyonla hazırlanan SBA 15 destekliCaO-MnO sorbentin (a) sülfidasyon, (b) oksidasyon döngüleri.....	91
<b>Şekil 51.</b> Mikrodalga kalsinasyonla hazırlanan SBA 15 destekli CaO-MnO sorbentin (a) sülfidasyon, (b) oksidasyon döngüleri.....	92
<b>Şekil 52.</b> Desteksiz ve SBA 15 destekli CaO-CuO sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD desenleri.....	93
<b>Şekil 53.</b> Desteksiz ve SBA 15 destekli CaO-FeO sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD desenleri.....	94
<b>Şekil 54.</b> Desteksiz ve SBA 15 destekli CaO-MnO sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD desenleri.....	95
<b>Şekil 55.</b> Desteksiz ve SBA 15 destekli CaO-ZnO sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD desenleri.....	96
<b>Şekil 56.</b> Mikrodalga fırın kullanılarak hazırlanan SBA 15 destekli CaO-CuO sorbentin sülfidasyon sonrası SEM-EDS sonuçları.....	97
<b>Şekil 57.</b> Geleneksel fırın (a) ve Mikrodalga fırın (b) kullanılarak hazırlanan SBA 15 destekli CaO-FeO sorbentin sülfidasyon sonrası SEM-EDS sonuçları.....	97
<b>Şekil 58.</b> Geleneksel fırın (a) ve Mikrodalga fırın (b) kullanılarak hazırlanan SBA 15 destekli CaO-MnO sorbentin sülfidasyon sonrası SEM-EDS sonuçları. ....	98

**Şekil 59.** Geleneksel fırın (a) ve Mikrodalga fırın (b) kullanılarak hazırlanan SBA 15 destekli CaO-ZnO sorbentin sülfidasyon sonrası SEM-EDS sonuçları.....99



## KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ

### *Kısaltmalar*

Al	Alüminyum
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alimüna
Ar	Argon
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BSC	Breakthrough kükürt kapasitesi
C	Karbon
Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Kalsiyum nitrat. 4 su
Ca	Kalsiyum
CaO	Kalsiyum oksit
CaO <sub>2</sub>	Kalsiyum peroksit
CeO <sub>2</sub>	Seryum oksit
CH	Geleneksel (konveksiyonel) ısıtma
CH <sub>4</sub>	Metan
CO	Karbonmonoksit
CO <sub>2</sub>	Karbondioksit
COS	Karbonil sülfür
CTAB	Setmirid (Cetyltrimethylammonium bromür)
Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	Bakır nitrat. 3 su
Cu	Bakır
Cu <sub>2</sub> O	Bakır(I) oksit
CuO	Bakır oksit
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
Fe	Demir
Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Demir nitrat. 9 su
FeO	Demir oksit
GC	Gaz Kromatografi Cihazı
H <sub>2</sub>	Hidrojen
H <sub>2</sub> O	Su
H <sub>2</sub> S	Hidrojen sülfür
HCl	Hidroklorik asit

IGCC	Entegre gazlaştırma kombine çevrimi
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
KCl	Potasyum klorür
MCM 41	Mobil Composition of Matter 41
Me	Metal
MeO	Metal oksit
MeS	Metal sülfür
MeS	Metal sülfür
MeSO <sub>4</sub>	Metal sülfat
Mn	Mangan
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Mangan nitrat. 4 su
MnO,	Mangan oksit
MnSO <sub>4</sub>	Mangan sülfat
Mo	Molibden
MW	Mikrodalga ısıtma
N <sub>2</sub>	Azot
NH <sub>4</sub> F	Amonyum Florür
O <sub>2</sub>	Oksijen
P123	Pluronic
PEO	Polietilen oksit
PPO	Polipropilen oksit
S	Kükürt
SBA 15	Santa Barbaros Amorf 15
SEM-EDS	Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji Dağılım
SiO <sub>2</sub>	Silisyum oksit
SO <sub>2</sub>	Kükürtdioksit
TEOS	Tetraethyl ortosilikat
TiO <sub>2</sub>	Titanyum oksit
V	Vanadyum
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Vanadyum oksit
WHSV	1 gram sorbent gözeneklerinden 1 saatte geçen gaz hacmi
XRD	X-ışını kırınımı spektrometresi
ZF	Çinko ferrit
Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Çinko nitrat. 6 su
Zn	Çinko

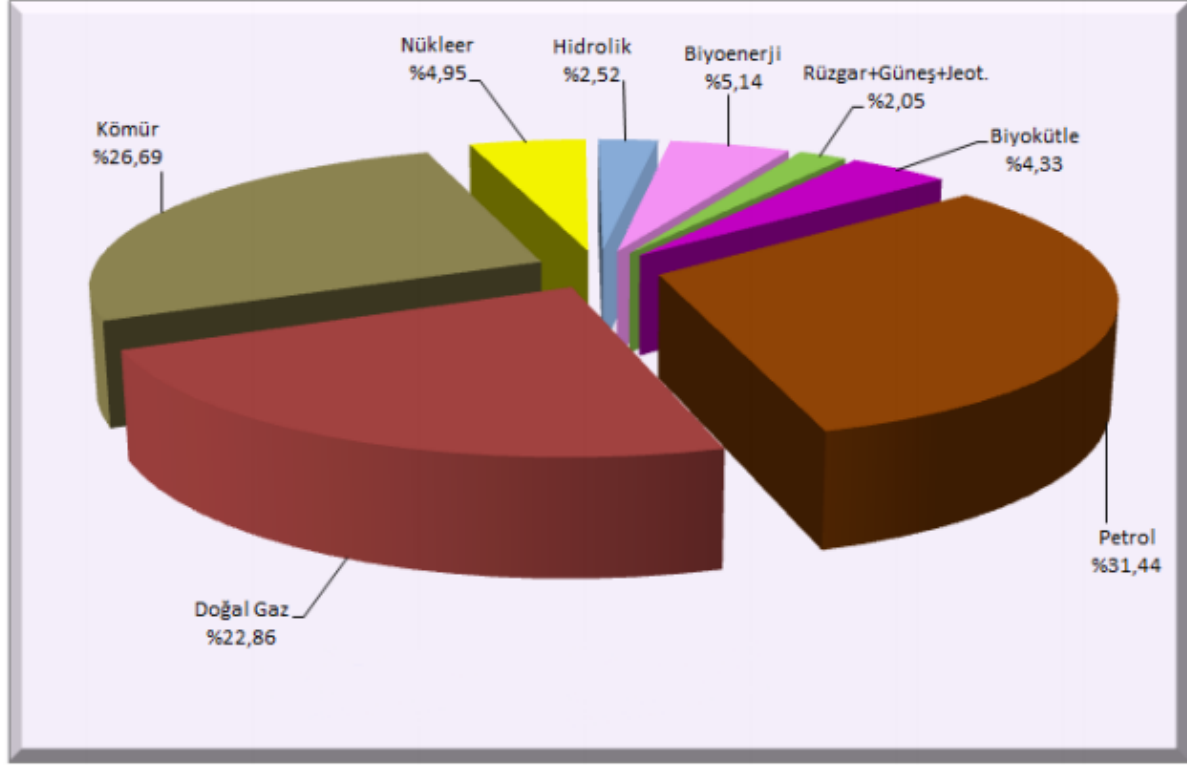
ZnO	Çinko oksit
ZT	Çinko titanat

### *Simgeler*

%	Yüzde
A	Alan (cm <sup>2</sup> )
Å	Angstrom
Atm	Atmosfer
C <sub>in</sub>	H <sub>2</sub> S giriş konsantrasyonu
cm	Santimetre
cm <sup>3</sup>	Santimetreküp
C <sub>out</sub>	H <sub>2</sub> S çıkış konsantrasyonu
dk	Dakika
g	Gram
h	Saat
m <sup>3</sup>	Metreküp
mg	Miligram
ml	Mililitre
mm	Milimetre
mmol/g	Gram başına mikro mol
N	Newton
nm	Nanometre
°C	Santigrat derece
p/p <sup>o</sup>	Bağıl basınç
ppmv	Milyon hacim başına miktar
R	İdeal gaz sabiti
γ	Gama
θ	Teta

## GİRİŞ

Dünyadaki enerji gereksiniminin büyük bir kısmı fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. 2019 yılında yayınlanan veriler itibariyle petrol, dünya enerji talebinin %31,44'ünü, kömür %26,7'sini ve doğal gaz ise %22,86'sını karşılamaktadır (IEA 2019).



**Şekil 1.** 2018 yılı küresel birincil enerji tüketim oranları

Kömür en ucuz fosil yakıttır ve ucuz oluşu en önemli tercih edilme sebebidir. Kömür rezervleri, dünya genelinde hemen hemen her ülkede mevcut olmakla birlikte en büyük rezervler ABD, Rusya, Çin ve Hindistan' da bulunmaktadır (Anonymous 2020).

Kömür, birincil enerji kaynaklarından biri olarak %0,1-3 oranında kükürt içermektedir. Kömürle çalışan enerji santrallerinde, buhar üretmek için kömür yakılır ve kömürün yakılması ciddi atmosfer kirliliğine neden olur (Wang et al. 2015). Artan dünya nüfusu ve sanayileşme düzeyindeki iyileşme sebebiyle enerjiye duyulan ihtiyaç artmaktadır. Enerjiye duyulan bu ihtiyaç talebi kirlenici emisyonlara ilişkin düzenleme, proses verimliliğinin iyileştirilmesi ihtiyacı ve gelişmiş enerji üretim sistemlerinin geliştirilmesi sonucunu doğurmuştur. Enerji üretiminin verimliliğini artırmak için ileri temiz kömür kullanım teknolojileri geliştirilmiştir. Temiz kömür teknolojileri, kirliliği önleyen yeni ve gelişmekte olan geleneksel teknoloji sistemlerini içermektedir. Bu sistemler arasında "Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim

(IGCC) teknolojisi daha yüksek enerji/ ısı oranı, mükemmel sistem performansı ve basit tesis konfigürasyonu avantajlarına sahiptir. Gazlaştırma, kömür veya diğer fosil yakıtların kullanılarak kimyasal enerjiyi ısıya dönüştürmek için gerçekleştirilen kısmi oksidasyon işlemidir. Verimli yanma yakıttaki tüm karbonu karbondioksit ve hidrojen bileşiklerini suya, yani kömürün tüm enerjisinin ısıya dönüştürülmesiyle elde edilir. Yanmanın aksine gazlaştırmanın temel amacı yakıttaki kimyasal enerjinin mümkün olduğu kadar karbon monoksit, hidrojen ve hafif hidrokarbonlar gibi gazlara yani sentez gazına ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ) dönüşmesidir. Gazlaştırma sonucu oluşan baca gazı, sentez gazına ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ) ek olarak,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$  ve  $\text{NH}_3$  gibi safsızlıklar içermektedir (Hotchkiss 2003). Hidrojen sülfür ( $\text{H}_2\text{S}$ ) toksit bir gazdır. Aynı zamanda  $\text{SO}_2$  veya  $\text{SO}_3$ 'e oksitlendiği zaman asit yağmuru oluşturur. Asit yağmuru tehlikesinin yanı sıra  $\text{H}_2\text{S}$ , ilgili proses ekipmanlarında korozyona neden olmaktadır. Bu yüzden kömür gazlaştırma akımından hidrojen sülfürün çıkarılması gerekir (Atımtay 2001). Sentez gazının temizlenmesi sadece çevresel sorunlar ve boru hattı korozyonu değil, aynı zamanda katalizör zehirlenmesi gibi teknik nedenlerden dolayı önem taşımaktadır (Kroschwitz 1994). Gazlaştırma proseslerinde oluşan sentez gazındaki  $\text{H}_2\text{S}$  içeriğinin gideriminin yapılabilmesi için metal oksitlerin deneysel davranışları üzerinde yapılan çalışmada olumlu sonuçlarla karşılaştırılması metal oksitlerin bu konuda daha çok araştırılması ve geliştirilmesine sebep olmuştur (Westmoreland et al. 1976).

Genel olarak kömürden elde edilen sentez gazından kükürt giderme işlemi ya sıvı bir solüsyonla absorpsiyon (soğuk baca gazı kükürt giderme) (Bolhàr-Nordenkampf et al. 2004; Ko et al. 2006; Tseng et al. 2008) ya da yüksek sıcaklıkta katı sorbentlerle adsorpsiyon işlemi ile (sıcak baca gazı kükürt giderme) gerçekleştirilmektedir (Gasper-Galvin et al. 1998; Huang et al. 2015; Jiang et al. 2010; Li and Flytzani-Stephanopoulos 1997; Meng et al. 2010; Slimane and Abbasian 2000; Wu et al. 2019; Wu et al. 2020b; Xia and Liu 2017).

Kükürt giderme işlemlerinin ana dezavantajı, kömürün gazlaştırılmasından üretilen sıcak gazın soğutulmasını ve ardından yeniden ısıtılmasını gerektiren düşük çalışma sıcaklıklarıdır. Sıvı bir solüsyonla absorpsiyon tekniği ile kükürt giderme işlemleri genellikle düşük sıcaklıklarda yapılmaktadır. Sentez gazından yakıt üretim prosesleri endotermik prosesler olduğu için soğuk baca gazı kükürt gidermede sentez gazı önce ortam sıcaklığına soğutulmalı ardından kullanılmak üzere gerekli sıcaklığa ısıtılmalıdır. Bu işlemler enerji kaybına sebep olacağı için, kükürt gidermeyi yüksek sıcaklıkta adsorbe edebilen katı sorbentlerin kullanılması daha iyi bir seçenek olarak görülmektedir (Wu et al. 2016b).

Yapılan çalışma, metal oksit çiftlerinin, kömürün gazlaştırılmasından sonra açığa çıkan sıcak baca gazındaki kükürtün giderilmesi için sorbent olarak kullanılma potansiyelinden

bahsetmekte ayrıca literatürün öncülüğünde bu kükürt giderme işlemi için farklı yöntemler geliştirmeye ışık tutmaktadır.

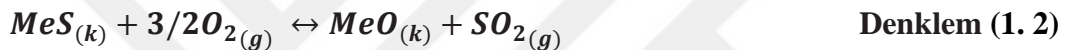
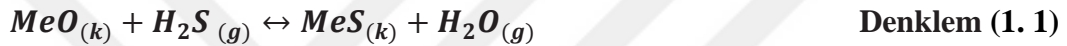


## KURAMSAL TEMELLER

### Sorbent Olarak Kullanılabilecek Metal Oksitler ve Metal Oksit Karışımları

Westmoreland ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada, termodinamik açıdan 28 katı malzemenin kükürt tutma potansiyelleri incelenmiştir. Bu katı malzemeler arasından Demir (Fe), Çinko (Zn), Manganez (Mn), Molibden (Mo), Vanadyum (V), Kalsiyum (Ca), Stronsiyum (Sr), Baryum (Ba), Kobalt (Co), Bakır (Cu) ve Tungsten (W) gibi metal oksitlerin kükürt tutma açısından reaksiyon kinetiğine uygun olduğu belirlenmiştir ve bu çalışma metal oksitlerin sorbent olarak araştırılıp aynı zamanda geliştirilmesine öncü olmuştur (Westmoreland et al. 1977; Westmoreland and Harrison 1976).

Metal oksitlerin sülfidasyon (indirgenme) ve yenilenme (yükseltgenme) reaksiyonları sırasıyla Denklem 1.1 ve Denklem 1.2'de belirtilmiştir (Atımtay 2001; Gangwal et al. 1995).



Kükürt giderme sorbentinden beklenebilecek temel özellikleri sıralayacak olursak; en birincil olarak yenilenebilir olması, yüksek oranda indirgeyici gaz ortamlarına dayanıklı olması, reaktif olması ve yıpranmaya karşı dirençli olması, kükürt giderme etkinliklerinin yüksek olması, rejenerere edilebilir (yeniden kullanılabilir) olması, düşük maliyetli ve uzun ömürlü olmasıdır (Akyurtlu 1998; Karvan ve Atakül 2008).

### Kalsiyum Oksit (CaO)

Kalsiyum bileşikleri hem ucuzdur aynı zamanda hem indirgeyici hem de oksitleyici (yükseltgenme) koşullarında etkili oldukları için kükürt tutma sorbentleri olarak diğer tüm malzemeler sınıfından daha fazla ilgi görmüştür. Kalsiyum temelli sorbentlerin başlıca sınırlaması, kullanılmış sorbentlerin rejenerasyonunun zor olmasıdır (Swisher and Schwerdtfeger 1992). Rejenerasyonun zor olmasının temel nedeniyse rejenerasyon sırasında oluşan kararlı yapıdaki kalsiyum sülfat (CaSO<sub>4</sub>) bileşiğidir. Oluşan kararlı yapıdaki CaSO<sub>4</sub>, sorbentin tekrar kullanılabilirliğini kısıtlamıştır. Bu sorunları ortadan kaldırmak için birçok çalışma yapılmıştır. Ca temelli kömür mineralleri olan kireçtaşı ve dolomit 925-1040°C'lik gazlaştırma sıcaklığı aralığında etkin bir kükürt tutma aktivitesi göstermiştir. Dolomitin kireçtaşından neredeyse iki kat daha etkin adsorbent olduğu sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte, yeterli reaksiyon süresinde, dolomitten üretilen CaS, kireçtaşından daha kolay oksijenle reaksiyona girebildiği tespit edilmiştir (Abbasian et al. 1990b; Meng et al. 2010).

Abbasian ve ark. (Abbasian et al. 1990a), akışkan yataklı bir gazlaştırıcıda kireçtaşı ve dolomitin desülfürizasyon aktivitesini incelemiştir. Abbasian ve arkadaşları 650-1050°C sıcaklık aralığında kireçtaşı ve dolomitin kalsinasyonu ile CaO elde edildiği H<sub>2</sub>S ile reaksiyonu sülfidasyon testleri yapılarak dolomit ve kireçtaşı reaksiyon oranlarının karşılaştırılması için kinetik bir çalışma gerçekleştirmiştir. Hem kireçtaşı hem de dolomitin etkili kükürt tutucu adsorbenti olduğunu gözlemlemiştir. Bunlara ek olarak yazarlar, kömür gazlaştırma sırasında kükürt yakalamasının 925-1040°C gazlaştırma sıcaklığı aralığında sıcaklıktan bağımsız olduğunu ve gözenek boyutundaki farktan dolayı dolomitin kireçtaşından iki kat daha hızlı olduğunu bildirmişlerdir. Bununla birlikte, kireçtaşının dolomitten daha az CaS sinterlenmesine yol açtığı görülmüştür (Abbasian et al. 1990a).

Fenouil ve Lynn (Fenouil and Lynn 1995), kireçtaşı, dolomitik kireçtaşı ve dolomit olmak üzere üç kalsiyum bazlı sorbentin H<sub>2</sub>S tutma kapasitesini, 1 bar CO<sub>2</sub> basıncı altında ve yaklaşık 900°C'de karşılaştırmıştır. Yazarlar, 900°C üzerinde tüm numuneler için tam dönüşüm sağlanabileceğini bulmuşlardır. Reaksiyon hızı, sorbentte magnezyum/kalsiyum oranının artmasıyla artmıştır. Ancak reaksiyon devam ettikçe kimyasal yıpratmanın da kendiliğinden arttığı, kimyasal yıpratma reaksiyon hızında düşüşe sebebiyet verdiği için kükürt yakalama işlemini olumsuz yönde etkilediği söylenmiştir (Fenouil and Lynn 1995).

Heesink ve Swaaij (Heesink and Van Swaaij 1995) kalsine kireçtaşının (Wulfrath kireçtaşı) H<sub>2</sub>S ve COS ile H<sub>2</sub>S-COS karışımlarını 500 ila 700°C sıcaklık aralığında ayrı ayrı kükürtlenmesini araştırmıştır. Deneyle, reaksiyon sıralarını ve aktivasyon enerjilerini belirlemek için yapılmıştır. Yazarlar ayrıca oksijen giderilmesi için katalizör yatağı ile veya katalizörsüz testler yaparak yataktaki O<sub>2</sub> konsantrasyonunun etkisini test etmiş ve CaSO<sub>4</sub> oluşumu nedeniyle yüksek oksijen seviyelerinin kötü sonuçlar verdiğini ve az miktarda oksijenin aslında sülfidasyon prosesini arttırdığını bildirmişlerdir.

Yrjas, Zevenhoven ve arkadaşları kalsinasyon şekilleri farklı kireçtaşı ve dolomit örneğinin 2 MPa'lık bir basınçta ve 950°C'lik bir sıcaklıktaki sülfidasyonu incelemiştir (Yrjas et al. 1996). Tamamen ya da kısmen kalsine edilmiş ve kalsine edilmemiş numunelerin desülfürizasyon kapasiteleri karşılaştırmışlardır. Yazarlar kalsine edilmemiş kireçtaşının desülfürizasyon kapasitesinin düşük olduğunu ve yarı kalsine edilmiş dolomitlerin kalsine edilmemiş kireçtaşından daha yüksek H<sub>2</sub>S tutma kapasitesine sahip olduklarını göstermişlerdir. Kükürt tutma performanslarındaki farkın, yarı kalsine dolomitin CaS sinterlenmesinin etkisini daha az belirgin hale getiren MgCO<sub>3</sub>'ün kalsinasyonunun sebep olduğu yüksek gözeneklilikten kaynaklandığını bildirmişlerdir. Çalışmada kalsine edilmiş kireçtaşının ve dolomitin sülfidasyonu arasında önemli bir fark gözlenmemiştir. Yazarlar kalsine edilmiş kireçtaşı ve

dolomitin her ikisinin de etkili kükürt tutucu malzeme olduğu sonucuna varmışlardır (Yrjas et al. 1996). Ayrıca daha önce Abbasian ve ark. (Abbasian et al. 1990a) tarafından bahsedildiği gibi dolomitten kükürt giderme ürününün (CaS), CaSO<sub>4</sub>'e stabilize edilmesi daha kolay olabileceğini söylemişlerdir.

Luo ve arkadaşları (Luo et al. 1997), gözenekli bir yapıda gözenek boyutu dağılımının bir ölçüsü olan fraktal boyutun kalsine kireçtaşı numuneleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Yüksek bir fraktal boyut, küçük gözeneklerin büyük bir hacim fraksiyonunu ifade ederken büyük gözeneklerin ise küçük bir hacim fraksiyonu yani düşük fraktal boyutu gösterdiğini ifade etmişlerdir. Kireçtaşı kalsinasyonu için, yüksek bir fraktal boyut, kireçtaşının çok daha küçük gözeneklere sahip olduğunu (yani, geniş bir gözenek boyutu dağılımı) veya sinterlendiğini göstermiştir. Yazarlar kireçtaşının gözenekli yapısını ve kükürt giderme reaktivitesini parçacık boyutu, kalsinasyon ortamı ve sıcaklık belirlediğini ortaya koymuşlardır. Fraktal boyutun, yapı ile kükürt giderme reaktivitesi arasında bir köprü görevi gördüğünü ve değerli bir sorbent sıralama indeksi olduğunu söylemişlerdir (Luo et al. 1997).

Sinterlemenin kalsine ve yarı kalsine kireçtaşı ile dolomitin kükürt yakalanması üzerindeki etkileri Agnew ve arkadaşları (Agnew et al. 2005) tarafından araştırılmıştır. Yazarlar, desülfürizasyon deneylerinin çoğunun, gazlaştırıcı içinde pratik bir atmosfer olmayan bir N<sub>2</sub> atmosferi altında gerçekleştirildiğinden bahsetmiştir (sinterlemeyi katalizleyen H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> varlığında çalışılmıştır). Sonuç olarak, düşük sıcaklıklarda sinterleme oranının kalsinasyondan daha hızlı olduğunu ve düşük yüzey alanına neden olduğunu göstermiş; daha yüksek sıcaklıklarda, kalsinasyon ve sinterlemenin oranları benzer büyüklükte ve bunun da daha büyük yüzey alanına sebep olduğu söylenmiştir. Bu nedenle yazarlar, kalsiyum bazlı sorbentlerde sinterlemeden kaçınmak için yüksek sıcaklıklar ve kısa kalma süresinin uygun bir çözüm olacağını ileri sürmüşlerdir (Agnew et al. 2005).

Metal oksitler tek başlarına veya ikili olarak kullanıldıklarında bileşimlerinde farklılıklar mevcut olmasına rağmen, sinterlenme, düşük dispersiyon ve yüksek sıcaklıkta yüksek gaz difüzyon direnci nedeniyle kükürt giderme performansının daha çok geliştirilmesi zorlaştığı söylenmiştir (Wang et al. 2011; Xia and Liu 2017). Bu yüzden desteklenen metal oksit çiftlerinin tasarımı ve geliştirilmesi güçlü bir strateji olmuştur. Yüksek yüzey alanına ve geniş gözenek hacmine sahip olan SBA 15, MCM-41, MCM-48, KIT-6 gibi gözenekli destek malzemeleri, araştırmacıların dikkatini büyük ölçüde artmıştır (Huang et al. 2015; Ko et al. 2007; Lewandowska et al. 2002; Mureddu et al. 2014; Zhang, Liu, et al. 2015). Bu kapsamda yapılan çalışmalardan biri de büyük gözenekli yapıya sahip silikaya (MSU-H) desteklenmiş yüksek verimli Mn-Ca sorbentlerinin tasarlanmasıdır (Xia and Liu 2017). Ca sorbenti modifiye

edilerek farklı Mn/Ca molar oranlarıyla MSU-H destek malzemesi üzerine sol-jel yöntemiyle yüklenerek hazırlanmıştır. Mn-Ca/MSU-H sorbentinin kükürt giderme etkinlikleri 600-800°C sıcaklıkta test edilmiştir. 90Mn10Ca/MSU-H sorbenti 18.6 gS / 100 g ile en yüksek kükürt tutma kapasitesi (BSC) sergilemiştir. Ca sorbentinin eklenmesinin aktif bileşenlerin dağılımını engelleyen ve H<sub>2</sub>O'un emilimini artıran önemli bir faktör olarak rol oynadığı söylenmiştir. Çoklu sülfidasyon-rejenerasyon çevrimlerinden sonra 90Mn10Ca/MSU-H sorbenti, başlangıçtaki kükürt kapasitesinin %81'ini elinde tutmuştur ve bu, sorbentin dayanıklı rejenerasyon kabiliyetine sahip olduğunu göstermiştir. MSU-H destek malzemesinin kullanılması, sorbentteki aktif parçacıkların göçünü sınırladığı ve bu sayede sorbentin uzun ömürlü stabilitesini arttırdığı sonucuna varılmıştır. Bu nedenle, yeni xMnyCa / MSU-H'in, yüksek sıcaklık H<sub>2</sub>S giderimi için ümit verici sorbentler olarak kabul edilebileceği sonucuna varılmıştır (Xia and Liu 2017).

### **Bakır Oksit (CuO)**

Bakır oksit sorbentleri çok yüksek olmayan sıcaklıklarda etkin H<sub>2</sub>S tutma kabiliyetine sahiptir. Bir çalışma da H<sub>2</sub>S konsantrasyonunun 10 ppm'nin altına düşürülmesi için düşük sıcaklıklara çalışılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Ancak bu sıcaklıklara inilmesi demek sisteme beslediğimiz gazın soğutulması demektir ve buda istenmeyen bir durumdur (Swisher and Schwerdtfeger 1992). Bakır oksit, rejenerasyon esnasında metalik bakıra kolayca indirgenebilir ve bu indirgenmenin kükürt tutma verimini düşürdüğü söylenmiştir (Meng et al. 2010). Bakır oksit, elementer bakıra dönüşmediği sürece temiz yakıt gazında düşük H<sub>2</sub>S seviyelerine inilebilmektedir. Çünkü bakır oksit yüksek sıcaklıklarda kolayca indirgenir ve elementel bakır, Cu<sub>2</sub>O ve CuO' ya göre sülfidasyon için daha az aktiftir. Bu sorunları ortadan kaldırmak için bakır oksitin çeşitli metal oksitlerle stabilize edilerek olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Cheah et al. 2009; Liu et al. 2019; Meng et al. 2010). Tamhankar ve arkadaşları CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışık oksit sentezleri üzerinde çalışmışlardır. Alümina ve demir oksitin, bakır stabilizasyonunda önemli katkıda bulunduğu ve CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışık oksitin iyi performans göstererek indirgenme sorununu azalttığı sonucuna varılmıştır (Tamhankar et al. 1986). Slimane ve Abbasian, alümina ve manganez üzerine destekledikleri bakır oksit üzerinde çalışma yapmışlardır. Elde ettikleri sorbentin aşınma direncinin yüksek olduğunu aynı zamanda H<sub>2</sub>S konsantrasyonlarını <1 ppmv' e kadar düşürebildiğini gözlemlemişlerdir. Rejenerasyon 650-725°C aralığında kolayca gerçekleştiği söylenmiştir (Slimane and Abbasian 2000).

Karvan ve arkadaşları, SBA 15 üzerine yüklenmiş CuO sorbentinin kükürt giderme performansını incelemişlerdir. Ağırlık olarak %21,97 ve %40,2 Cu içeriğine sahip iki farklı

sorbenti ıslak emdirme yöntemiyle sentezleyerek SBA 15 üzerine yüklemişlerdir. Sorbentlerin sülfidasyon ve rejenerasyon testleri 515-565°C’ de test edilmiştir. Yazarlar, değişen Cu içeriğinin kükürt tutma performansını değiştirdiğini, yüksek Cu içeriğine sahip sorbentin daha yüksek kükürt tutma performansı gösterdiğini söylemişlerdir. Tekrarlanan üç sülfidasyon-rejenerasyon döngüleri sonrasında ağırlıkça %21,97 Cu ve %40,22 Cu içeren sorbentlerin kükürt yakalama kapasitelerinin sırasıyla 0,63 ve 1,57 g S/100 g sorbent olduğu gözlemlenmiştir. Bu üç döngüden sonra ağırlıkça %21,97 Cu içeriğine sahip sorbentin kükürt kapasitesinde çok fazla değişiklik gözlemlenmemişken, ağırlıkça %40,22 Cu içeriğine sahip sorbentin kapasitesinin %19 azaldığı belirtilmiştir. Yazarlar bu sonuçları göz önünde bulundurarak düşük Cu içerikli sorbentin SBA 1 destek malzemesi üzerine daha iyi bir bakır dağılımı sağladığı sonucuna ulaşmışlardır (Karvan ve Atakül 2008).

### **Demir Oksit (FeO)**

Demir oksitin desülfürizasyon potansiyeli 550°C 'den sıcaklıklarda aşırı redüksiyon ve demir karbür oluşumuna bağlı şiddetli sorbent azalması nedeniyle daha düşüktür. Bu yüzden desülfürizasyon 550°C ve daha düşük sıcaklıklarda tercih edilmiştir (Meng et al. 2010). Ayrıca, kömür gazlarının varlığında 500-700°C 'de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO’ e indirgenir; FeO’ e indirgemenin %6,6’lık bir ağırlık kaybına sebep olduğu söylenmiştir. Bu sorbentte gözlemlenen azalmanın sülfidasyon reaksiyonunda yavaşlatmaya sebebiyet verdiği anlaşılmıştır. Bu yüzden FeO’ e indirgemenin sülfidasyon reaktivitesi üzerinde olumsuz bir etkisi olduğu sonucuna varılmıştır (Focht et al. 1988; Gasper-Galvin et al. 1998).

Wang ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada, yüksek gözenek boyutu ve yüzey alanına sahip SBA 15 destek malzemesi üzerine Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüklenerek hazırlanan sorbentin kükürt tutma performansı incelenmiştir. Fe içeriğinin ağırlıkça değiştiği yedi farklı sorbent hazırlanmıştır. Ağırlıkça %0,58-31,3 arasında Fe içeriğine sahip olan sorbentler sabit yataklı bir reaktör sisteminde test edilmiştir. Yazarlar, ağırlıkça Fe içeriği %31,3 olan sorbentin 7,01 g S/100 g sorbent ile en yüksek kükürt tutma performansı sergilediğini bildirmişlerdir (Wang et al. 2008).

Zeng ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada, yüksek sıcaklıkta H<sub>2</sub>S giderilmesi için Fe-Mn bazlı sorbentlerin performanları incelenmiştir. Birlikte çöktürme yöntemiyle farklı Fe/Mn mol oranlarına sahip sorbentler sentezlenmiştir. Deneyler 850°C’de sabit yataklı bir reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Fe bazlı sorbentler tek başına test edildiklerinde düşük kükürt tutma performansı sergilerken Mn ilavesinin (8/2’den düşük Fe/Mn molar oranlar kullanılarak) Fe bazlı sorbentlerin kükürt giderme verimini arttırdığı gözlemlenmiştir. İlk

sülfidasyon testi sonrasında  $Mn_7Fe_3$  ( $Mn_7/Fe_3=7/3$  Mn/Fe molar oran),  $Mn_5Fe_5$  ve  $Mn_3Fe_7$  için sırasıyla 20,71, 20,72 ve 20,14 g S / (100 g sorbent) etkin kükürt kapasiteleri elde edildiği gözlemlenmiştir. Beş sülfidasyon-rejenerasyon döngüsü sonrasında  $Mn_7Fe_3$ ,  $Mn_5Fe_5$  ve  $Mn_3Fe_7$  stabil kalabildiği ve sülfür kapasitelerini koruduğu bildirilmiştir. Yazarlar, Mangan içeriğinin azalması ile elementel kükürtün geri kazanım hızı arttığını ve elemental kükürtün %58,11'i  $Mn_3Fe_7$  ile geri kazanılabildiğini bildirmişlerdir. Yazarlar bu sonuçlar ile, Fe-Mn bazlı sorbentlerin iyi dayanıklılık, yüksek verimlilik, yüksek aktivite ve iyi rejeneratiflik sergilediğini ve  $H_2S$ 'in yüksek sıcaklıkta uzaklaştırılması için uygun olduğunu bildirmişlerdir (Zeng, Yue, et al. 2015).

Yaşyerli, Ce-Mn, V-Mn, Zn-Mn ve Fe-Mn sorbentlerinin kükürt tutma performanslarını karşılaştıran bir çalışma yapmıştır. Kükürt tutma deneylerini 873K'de gerçekleştirmiş ve bu sıcaklıkta en iyi kükürt tutma kapasitesini Fe-Mn karışık metal oksitte gözlemlediğini bildirmiştir. Yaşyerli bu çalışmasıyla, Mn ilavesinin Fe bazlı sorbentlerin kükürt tutma performansını artırabildiğini ortaya koymuştur (Yasyerli 2008).

### **Mangan Oksit (MnO)**

Mangan oksitin  $H_2S$  giderimindeki termodinamik reaktivitesinin CaO, ZnO ve  $V_2O_3$ 'a oranla daha yüksektir (Westmoreland et al. 1977).  $MnO$ ' i yüksek sıcaklıklarda metal oksit formda kararlı olduğu bulunmuştur, bu nedenle yüksek sülfidasyon ve rejenerasyon sıcaklıklarında sorbent kaybı olmamıştır (Meng et al. 2010; Westmoreland et al. 1976).  $MnO$ 'in potansiyel dezavantajı, manganez bazlı sorbentlerin sülfat formasyonuna eğilimli olmaları ve  $MnSO_4$ 'ün çok yüksek sıcaklıkta rejenere edilmesi gerektiğidir (Ben-Slimane and Hepworth 1994b; Cheah et al. 2009; Liu et al. 2019; Meng et al. 2010). Çalışmalar sonucu oksitleyici rejenerasyonun daha elverişli olması ve sülfat oluşumunu önlemek için 900°C'ye ulaşan yüksek bir sıcaklığın gerekli olduğu sonucuna varılmıştır (Ben-Slimane and Hepworth 1994b; Cheah et al. 2009)

ZnO ile kıyaslandığında  $MnO$  çok elverişli sülfidasyon termodinamiğine sahip değildir. Bunun yanı sıra  $MnO$ , temel durumda çinkodan önemli ölçüde daha düşük bir buhar basıncına sahiptir ve bu nedenle sülfidasyon-rejenerasyon döngüleri üzerine sorbent yüzeyinden tükenme olasılığı düşüktür. Buna ek olarak, manganez bazlı sorbentler sülfatlaşmaya çinko bazlı sorbentlere göre daha az yatkındır. Manganezin çinko ferrit veya çinko titanattan daha yüksek sıcaklıklarda kullanılması kömürden enerji üretiminin verimliliğini arttıracaktır bu yüzden çinko bazlı sorbentlere alternatif sorbent olarak gösterilmiştir (Ben-Slimane and Hepworth 1994a, 1994b).

Sorbente gözenekli bir yapı kazandırmak için Atakül ve arkadaşları tarafından  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  destekli MnO sorbentler geliştirilmiştir. Islak emdirme yöntemi ile hazırlanan ve ağırlıkça %8 MnO içeren  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  destekli MnO sorbentinin kükürt giderme performansları incelenmiştir. Sülfidasyon %1,41-4,48  $\text{H}_2\text{S}$  içeren  $\text{N}_2/\text{H}_2$  gaz karışımı, rejenerasyon ise  $\text{N}_2/\text{H}_2$ /buhar karışımları ile  $600^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir. Yazarlar, sorbentin gaz-buhar karışımı ile yeniden üretilebileceğini ve kükürtün yalnızca %20-25'inin  $\text{N}_2/\text{H}_2$  gaz karışımı kullanılarak fiziksel rejenerasyon yoluyla uzaklaştırılabildiğini bulmuşlardır. Sorbentin eşik noktası (breakthrough) kükürt kapasitesi, gaz karışımının akış hızı arttıkça yavaşça azalmıştır, ancak sorbentin maksimum kapasitesinde önemli bir azalma gözlemlenmemiştir (Atakül et al. 1996). Manganez oksitinin iyi reaktivitesi ve stabilitesinden aynı zamanda bakır oksitinin uygun termodinamiğinden yararlanılarak karışık oksitler, yüksek sıcaklıkta kalsine edilerek yenilenebilir bir sorbent elde edileceği düşünülmüştür. Bu konuda yapılan başlıca iki çalışma da, sabit yataklı bir reaktörde farklı bakır konsantrasyonları kullanılarak hazırlanan manganez bazlı sorbentlerin çok döngülü sülfidasyon-rejenerasyon testlerinde kömür gazındaki kükürt giderme performansları incelenmiştir. Aynı zamanda yenilenebilir sorbent elde edilip edilmediği test edilerek reaktiviteleri ve kükürt tutmadaki performansı incelenmiştir. Yazarlar, MnO'nun tek başına kullanıldığında oluşan  $\text{MnSO}_4$  oluşumunu bakır oksidin varlığının önemli ölçüde engellemediği sonucuna varmışlardır. Bu sonuç, Mn bazlı sorbentlerin rejenerasyonunun oksidatif bir atmosferde ve  $700^\circ\text{C}$ 'den yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi gerektiği anlamına geldiği söylenmiştir (Alonso et al. 2000; Garcia et al. 2000).

Yaşyerli bir çalışmada sabit sıcaklıktaki bir akış reaktöründe farklı molar oranlarda Ce/Mn sorbenti hazırlanmıştır ve yine hazırladığı V-Mn, Zn-Mn, Fe-Mn karışık metal oksitlerin kükürt tutma aktivitelerini kıyaslamıştır.  $\text{H}_2\text{S}$  emilimi esnasında V-Mn, Zn-Mn sorbentlerinde  $\text{SO}_2$  oluşumu gözlenirken, Ce-Mn ve Fe-Mn karışık oksitlerinde  $\text{SO}_2$  oluşumu gözlenmemiştir. Elementer kükürt yerine  $\text{SO}_2$  oluşumu burada istenmeyen bir durumdur bu yüzden Ce-Mn ve Fe-Mn sorbentleri diğerlerine göre daha kullanışlı bir sorbentlerdir.  $\text{CeO}_2$ 'e Mn ilave edilmesiyle elde edilen sorbentin, sülfür tutma kapasitesi ve  $\text{H}_2\text{S}$  soğurma oranı, önemli ölçüde artırdığı gözlemlenmiştir. Ce / Mn oranı 1/3 olan seryum-manganez karışık oksiti çok yüksek adsorpsiyon oranı göstermiştir. Ayrıca 10 ardışık sülfidasyon- rejenerasyon testlerinden sonra bozulmadan kalarak 1/3 oranında hazırlanan Ce1/ Mn3 sorbenti en iyi sorbent olduğu söylenmiştir. Sonuç olarak, Ce1/ Mn3 sorbenti bu çalışmada hazırlanan diğer Mn bazlı sorbentlere oranla (Zn-Mn, V-Mn ve Fe-Mn)  $600^\circ\text{C}$ ' de gözlenen yüksek  $\text{H}_2\text{S}$  soğurma oranı ve iyi rejenerasyon özelliği ile en iyi performansı göstermiştir (Yaşyerli 2008).

Xia ve Liu' nun yapmış olduğu bir çalışmada, farklı Mn/Ca molar oranlarıyla xMnyCa/MSU-H sorbentleri sol-jel yöntemi ile sentezlemiştir. Sorbentlerin kükürt giderme performansı 0,5 g sorbent kullanılarak 600-800°C'de %0,33 H<sub>2</sub>S içeren simüle edilmiş sıcak baca gazı kullanılarak incelenmiştir. 90Mn10Ca/MSU-H sorbenti, desteklenen diğer Mn bazlı sorbentlere kıyasla 18,69 g S/100 g sorbentlik bir kükürt tutma kapasitesi (BSC) ile 750°C' de daha iyi kükürt giderme performansı sergilemiştir. Yazarlar, birden fazla sülfidasyon-rejenerasyon döngüsünden sonra, 90Mn10Ca/MSU-H sorbentinin ilk kükürt tutma kapasitesinin %81'ini koruduğunu ve sorbentin dayanıklı rejenerasyon kabiliyetine sahip olduğunu bildirmişlerdir. Kalsiyum'un varlığı, kükürt giderme aktivitesini iyileştiren aktif bileşenlerin dağılımını etkili bir şekilde artırmıştır. Daha da önemlisi, 90Mn10Ca/MSU-H sorbenti, CaO'nun H<sub>2</sub>O'nun soğurulmasını arttırması nedeniyle mükemmel H<sub>2</sub>O direnci yeteneği göstermiştir. Yazarlar ayrıca, büyük gözenek boyutuna ve mükemmel termal stabiliteye sahip MSU-H destek malzemesinin kullanılmasının hızlı kütle transferi sağladığını ve aktif partiküllerin göçünü sınırladıkları için sorbentlerin uzun ömürlü olduklarını bildirmişlerdir (Xia and Liu 2017).

### **Çinko Oksit (ZnO)**

Çinko oksit en uygun sülfidasyon termodinamiğini gösterdiği için en iyi metal oksit sorbentlerinden biri olarak bilinir (Meng et al. 2010; Westmoreland et al. 1977). Çinko oksit yüksek bir H<sub>2</sub>S tutma kapasitesine sahiptir. Bununla beraber, 600°C'den yüksek sıcaklıklarda indirgeyici ortamda Zn'nun indirgenmesi ve ardından elementel çinkonun buharlaşması ciddi probleme yol açmıştır (Liu et al. 2019; Meng et al. 2010; Westmoreland et al. 1977; Westmoreland and Harrison 1976). Zn bazlı sorbentlerin sülfidasyonu için genel olarak iki tip çinko oksit bazlı malzemeye odaklanan kapsamlı bir araştırma çalışması gerçekleştirilmiştir: çinko ferrit (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZF) ve çinko titanat (ZT) (Westmoreland et al. 1976). Gupta ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada akışkan yataklı bir reaktörde çinko ferrit üretmek için sprej kurutma, ıslak emdirme, peletlerin ezilmesi ve taranması, granülasyon gibi birçok yöntem denemişlerdir. Yazarlar, granülasyon tekniği ile hazırlanan sorbent formülasyonlarının çok döngülü test sırasında mükemmel yıpranma direncine ve kimyasal reaktiviteye sahip olduğunu bulmuşlardır. Fakat bu sorbentlerin sıcak baca gazı kükürt giderme için çalışma sıcaklığı 550°C' lik maksimum bir sıcaklıkla sınırlı kaldığı belirtilmiştir. Çünkü 625°C ' de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ZnO' nun aşırı azalması ve ardından metalik çinkonun bir miktar buharlaşması nedeniyle sorbentin performansında zayıflama gözlemlenmiştir (Gupta et al. 1992). Çinko titanat ise basınçlı akışkan bir reaktörde sülfidasyon-rejenerasyon testlerine tabi tutulmuştur. Çinko titanat, 650°C ve 20 atm basınçta H<sub>2</sub>S içeriğini 1500'den 100 ppmv seviyesine

düşürmüştür. Fakat sorbentin reaktivitesinde üç sülfidasyon-rejenerasyon döngüsü sonrası azalma olduğu ve sorbentte bozulma olduğu rapor edilmiştir. Bu bozulmalara, yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleştirilen sülfidasyon-rejenerasyon döngüleri sırasında sorbent partiküllerinin yüzeylerinde Zn birikmesinin neden olduğu düşünülmektedir (Mojtahedi and Abbasian 1995).

Yapılan bir çalışmada, çinko bazlı sorbente demir oksit ve manganez oksit metalleri de dahil edilerek silika bazlı MCM-48 destek malzemesi üzerine yükleme yapılmıştır. Geliştirilen bu destekli karışık metal oksit sorbentinin sıcak baca gazı kükürt giderme performansı incelenmiştir. 550°C’de en yüksek kükürt tutma performansını %50 1Zn-2Fe-2Mn / MCM48 (13,2 g-S/100 g-sorbent) (%50, sorbentteki ağırlıkça metal oksitlerin kütle fraksiyonunu gösterir) sorbenti göstermiştir ve toplam sorbent kullanımı %66,1’dir. Sekiz sülfidasyon-rejenerasyon döngüsünden sonra hala BSC’sinin %70’ini koruduğu gözlemlenmiştir. Destek malzemesi MCM-48, 700°C’den daha düşük sıcaklıklarda mükemmel termal stabilite göstermiştir. Ayrıca aktif parçacıkların destek malzemesi üzerinde oldukça güzel dağılmış olduğu rapor edilmiştir. MCM-48 mezogözenekli yapısı, sekiz sülfidasyon-rejenerasyon döngüsünden sonra bozulmadan kalabilmiştir. Yazarlar, manganez oksitlerin yüksek kükürt tutma kapasitesi ve aktif türlerin yüksek dispersiyonunun, sorbentin H<sub>2</sub>S ile etkileşim oranını arttırdığını bildirilmiştir. Bununla beraber rejenerasyonda karşılaşılan çinko buharlaşmasından dolayı %50 1Zn-2Fe-2Mn/MCM-48 sorbentinin gözeneklerinde tıkanma yaşandığı söylenmiştir bu yüzden rejenerasyon sıcaklığının 700°C’den yüksek olması gerektiğine karar verilmiştir (Huang et al. 2015).

Park ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada hidrojen sülfürün üretilen bir sentetik gazdan temizlenmesi için iki aşamalı bir sistem kurulmuştur. Birinci aşamada gazlaştırılmış gazın içerdiği kükürt akışkan yataklı bir reaktörde 10,000 ppmv’den birkaç ppmv’e düşürülmüştür. İkinci aşamada ise yakıt gazında 5 ppmv seviyesinin altında kalan hidrojen sülfürün uzaklaştırılması için sabit yataklı bir reaktör sistemi kullanılmıştır. Bu iki aşama için de uzun vadede dayanıklı ve yüksek reaktiviteye sahip olduğu düşünülen zeolit üzerine desteklenmiş ZnO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışık metal oksiti sorbent olarak kullanılmıştır. 480, 600 ve 700°C’de olmak üzere üç farklı sıcaklıkta sülfidasyon rejenerasyon döngüsü yapılmıştır. 480°C’de kükürt kapasitesi 5 g S/ 100 g sonucuna varılmış ve tekrarlanan döngüler sonucunda artma eğilimi gösterdiği söylenmiştir. Benzer eğilim 600°C’de de gözlemlenmiştir. Fakat 700°C’deki döngüler diğer sıcaklıklara göre daha yüksek kükürt tutma kapasitesi olan 21g S/100g sorbent ve döngü devam ettikçe kükürt kapasitesi hızla azalış göstermiştir. Elde edilen sonuçlarda ise sorbentin yüksek sıcaklıklarda çoklu bir döngüde çalışıldığı zaman

reaktivitesinin azalmaya eğilimli olduğu sonucuna varılmıştır. Sonuçlarda gazlaştırılmış yakıttaki kükürt içeriğinin akışkan yataklı reaktörde Zeolit destekli Zn/ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışık metal oksiti kullanılarak 10.000 ppmv seviyesinden 3 ppmv seviyelerine düşürüleceği rapor edilmiştir. Yapılan ikinci aşamada ise H<sub>2</sub>S'nin atık konsantrasyonunun yakıt gazında neredeyse sıfır olduğu gözlenmiştir. Kömür gazının H<sub>2</sub>S konsantrasyonu 3 ppm'nin altına düştüğünde, elektrik üretmek amacıyla gaz türbinlerinde kullanılabilmesi fakat enerji santrallerindeki yakıtlarda sentez gazındaki kükürt içeriğinin daha da azaltılması gerektiği söylenmiştir (Park et al. 2006).

Bölüm 2.1'de de özetlenen literatürde de görüldüğü gibi, tekli metal oksitler H<sub>2</sub>S giderimi için kullanıldıklarında sinterleme, buharlaşma, gözenek tıkanması, mekanik parçalanma ve yüzey alanlarındaki kayıp gibi problemlerle karşılaşmıştır. Hem düşük maliyet hem de yüksek kükürt tutma yeteneğine sahip olan Kalsiyum bazlı sorbentlerin rejenerasyonda kararlı yapıda olan CaSO<sub>4</sub>'e dönüşmesi sorbentin kükürt tutma deneylerinde kullanımını sınırlamıştır. Bu çalışmada, bu problemin üstesinden gelebilmek adına literatürün ışığında Ca temelli karışık metal oksitler sentezlenmiştir. Çalışmanın en temel amacı, rejenerasyondaki problemi çözerek yüksek kükürt tutma kabiliyeti olan bir sorbent geliştirmektir. Ayrıca karışık metal oksit sentezi yaparak metal oksitlerinde tek başlarına kullanıldıklarında ortaya çıkan problemlerin ortadan kaldırmak amaçlanmıştır. Bölüm 2.1' de özetlenmiş olan literatürde de bahsedildiği gibi, metal oksitlerle beraber bir destek malzemesinin kullanılmasıyla, kullanılan metallerin sülfidasyon esnasında sinterlenme düşük dispersiyon, aşınma gibi problemlerinde üstesinden geldiği görülmüştür. Bu problemlerinde üstesinden gelmek adına ilerleyen bölümlerde alternatif bir destek malzemesi seçilerek Ca bazlı metal oksitlerin seçilen destek malzemesine yüklenmesiyle elde edilen sorbentlerin sülfidasyon performansları gözlemlenecektir.

### **Kükürt Giderme Sorbentlerinin Hazırlanmasında Kullanılan Destek Malzemeleri**

Kükürt giderme amacıyla kullanılacak olan sorbentlerde oluşan reaktivite kaybı, mekanik eksiklikler (ezilme mukavemeti gibi), uzun süre yeniden kullanılamama gibi problemlerin alternatif destek malzemelerinin kullanılmasıyla ortadan kaldırılması hedeflenmektedir. Bu tür problemleri iyileştirmenin yanı sıra kullanılacak destek malzemesinin adsorpsiyon ve katalitik özelliklerinden yararlanmakta mümkündür. Sorbent olarak kullanılan başlıca destek malzemeleri; zeolit, silika, alümina, TiO<sub>2</sub>, SBA 15, MCM-41, MCM-48, KIT-1, MSU-H, MCF 'dir.

Gözenekli malzemeler, yüksek yüzey alanlarına sahip olmaları nedeniyle, adsorbent, katalizör ve katalizör desteği olarak kullanılmaktadırlar. “IUPAC” sınıflandırmasına göre gözenekli malzemeler;

1. Mikrogözenekliler (<20 Å)

2. Mezogözenekliler (20 Å -500 Å)

3. Makrogözenekliler (>500 Å) olarak sınıflandırılırlar (Beck et al. 1992; Solano Umaña and Vega Baudrit 2015).

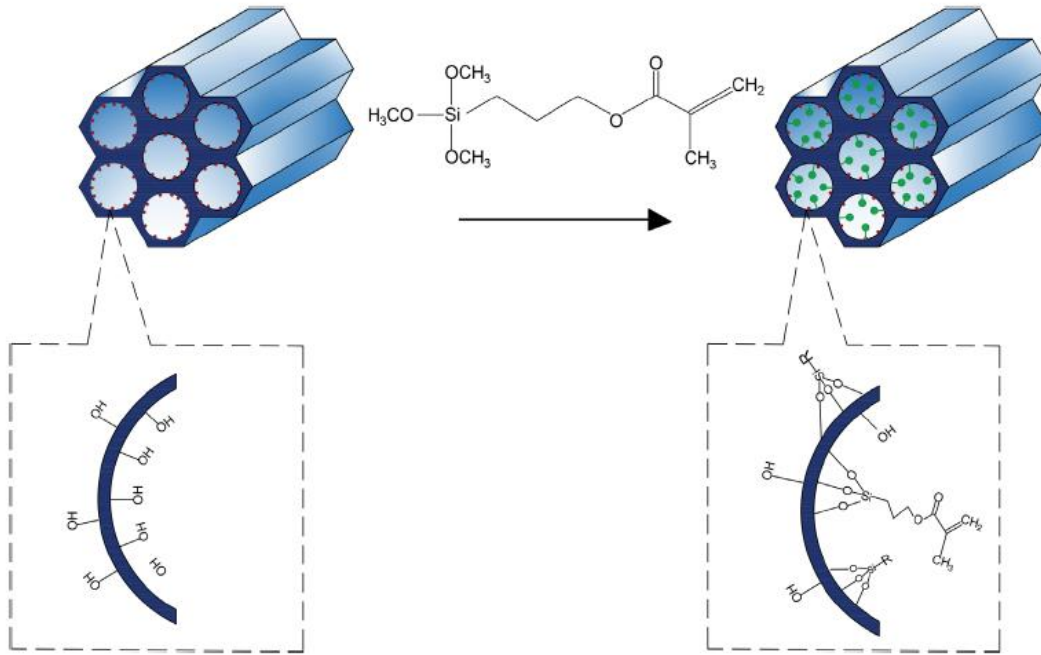
Açık gözenekli çerçevelere ve geniş yüzey alanına (iç ve dış yüzeyler) sahip geniş bir gözenekli yapıya sahip ve inorganik malzeme olan silikatlar, bu alanda incelenen malzemeler arasındadır (Wei et al. 2010). Hareketli Maddenin Bileşimi (MCM)-n (Kresge et al. 1992), Santa Barbara Amorf (Farklı yapılara ve gözenek çaplarına sahip olan SBA)-n (Trewyn et al. 2007) gözenekli silikatlara önemli bir örnek olarak verilebilir.

1998 yılında, geniş polietilen oksit (EO)n ve polipropilen oksit (PO)m bloklardan oluşan non-iyonik triblok kopolimer (EOnPOmEOn) kullanılarak asidik ortamda düzenli yapıya sahip mezogözenekli silika malzemeler sentezlenmiştir. Kullanılan yüzey aktif maddeye göre farklı düzende olan bu malzemelere SBA (Santa Barbara Acids) malzemeleri adı verilmiştir. Literatürde SBA-1 (kübik), SBA-11 (kübik), SBA-12 (3D hegzagonal ağ), SBA-14 (lamellar), SBA 15 (2D hegzagonal) ve SBA-16 (kübik kafes yapılı) gibi oldukça geniş çeşitlilikte SBA malzemeleri tanımlanmıştır (Meynen et al. 2009).

SBA 15 oldukça düzenli, iki boyutlu hegzagonal silika yapıda ve 50-100 Å arasında düzenli ve homojen gözenek boyut dağılımına sahip bir malzemedir. Yüksek gözenek hacmine sahip SBA 15 özellikle 31-64 Å arasında değişen silika duvar kalınlığı sayesinde oldukça yüksek termal kararlılık göstermektedir. Yüksek yüzey alanı (600-1000 m<sup>2</sup>/g) ile fazla miktarda aktif metal yüklemesine izin veren SBA 15, düşük yüzey asitliği ve büyük moleküllü organik malzemelerin kolay taşınımıyla uygun kütle transfer koşulları sağlayan yüksek gözenek boyutu ile de seçici oksidasyon reaksiyonları için oldukça ilgi görmektedir (Zhao, Huo, et al. 1998).

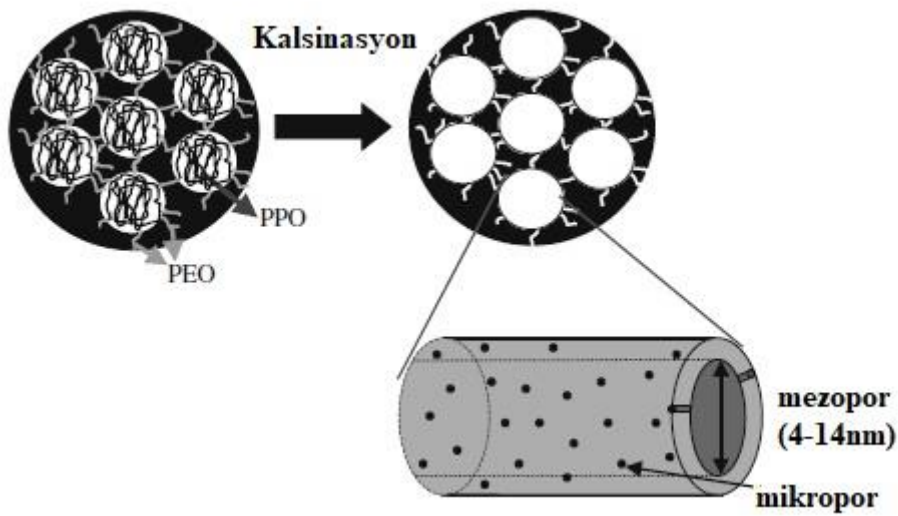
Mezogözenekli SBA 15 malzemesi ile ilgili yapılan bir çalışmada SBA 15 malzemesinin hegzagonal yapılı düzenli homojen mezogözenekler (4-14 nm) ve mikrogözeneklerin kombinasyonu ile oluşmuş bir malzeme olduğu belirtilmiştir. Ayrıca bu çalışma da mikrogözeneklerin boyutlarının sentez koşullarına bağlı olduğu ve 0,5-3 nm boyutlarında değişebileceği söylenmiştir. Kalın mikrogözenekli silika gözenek duvarları (3-6 nm) sayesinde ince gözenek duvarlarına sahip MCM-41, MCM-48 ve HMS gibi diğer

mezogözenekli malzemelerle karşılaştırıldığında yüksek hidrotermal kararlılığa sahip olduğu belirtilmiştir (Meynen et al. 2009). SBA 15'in Şematik gösterimi Şekil 2'de verilmiştir.

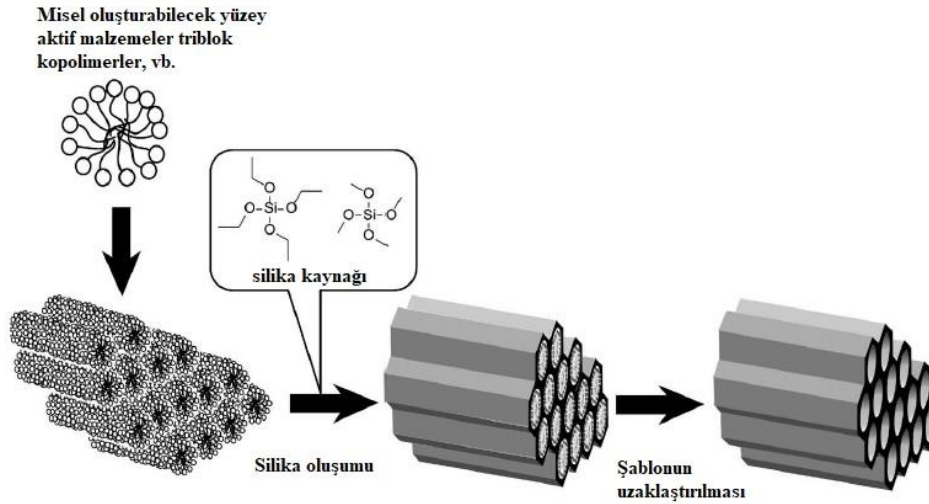


Şekil 2. SBA 15'in Şematik gösterimi (Aliyeva et al. 2021).

SBA 15 malzemesinin hazırlanmasında kullanılan EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub> triblok kopolimer yüzey aktif madde sentez sırasında EO ve PO bloklarını oluşturur. Bu bloklar kalsinasyon sonrası mikro ve mezo gözenekli yapının oluşmasında büyük rol oynar. Gözenekli yapının oluşmasını gösteren şematik çizim Şekil 3 ve Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 3. SBA 15'in kalsinasyon öncesi ve sonrası şematik gösterimi (Meynen et al. 2009).



**Şekil 4.** Şablonundan mezogözenekli silika üretiminin genel gösterimi (Vinu et al. 2006).

Sentez sırasında kullanılan asit kaynağı, sentez çözeltisi pH değeri, yüzey aktif madde türü, sentez çözeltisi konsantrasyonları, hidrotermal işlem süresi, kalsinasyon sıcaklığı ve yapıya metal ilavesinin şekli gibi parametreler SBA 15'in özelliklerini yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek duvar kalınlığı gibi yapısal ve fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Zhao ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada, polimerleşmiş silika yapının düzenlenmesini sağlayan amfifilik triblok kopolimer kullanarak, yaklaşık 300 angstrom homojen gözenek boyutuna sahip, hegzagonal mezogözenekli silika yapısına sahip SBA 15 hazırlanmıştır. SBA 15'in düzenli iki boyutlu hegzagonal yapısını elde edebilmek için, HCl, HBr, HI, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> gibi farklı asitler kullanılarak sentezin asidik ortamda yapılması sağlanmıştır. Yazarlar, pH değerinin 2-6 arasında olduğu durumlarda silika jel ya da çökeltme oluşumunun gerçekleşmediğini, pH:7'de ise sadece düzensiz veya amorf silika oluşumunun gözlemlendiğini bildirmişlerdir. SBA 15 sentezi için organik yapı yönetici malzeme PEO-PPO-PEO (Polietilenoksit-Polipropilenoksit-Polietilenoksit) amfifilik karakterinden, mezo gözenekli yapıyı düzenleyici özelliklerinden, düşük maliyetinden ve çevresel etkilerinin az olmasından dolayı yüzey aktif madde olarak tercih edilmiştir. Blok kopolimerin reaksiyon karışımı içindeki miktarının ağırlıkça %0,5-6 arasında olması gerektiği yapılan çalışma sonucunda anlaşılmıştır. Polimerin sentez karışımındaki konsantrasyonunun %6' dan daha fazla olduğu durumda sadece silika jelin oluştuğu, %0,5'den daha az kullanılması halinde ise amorf silika oluşumu gözlemlenmiştir. Aynı şekilde, reaksiyon sıcaklığının oda sıcaklığı altında tutulması sadece amorf silikanın meydana gelmesine sebep olmuştur. SBA 15' nin istenilen gözenek boyutunun ve gözenek duvar kalınlığının 35- 140°C' de 11-72 saat hidrotermal işleme tabi tutulması

sonucunda oluştuğu söylenmiştir. Böylece 31-64 Å arasında kalın gözenek duvarlarına sahip SBA 15'in, MCM-41' den daha kararlı olduğu görülmüştür. Çalışmada kalsine edilmiş MCM-41'in 6 saat 100°C'deki su içinde tutulmasının ardından karakteristik yapısını kaybederek amorf hale geldiği fakat, SBA 15' nin 24 saat aynı sıcaklıkta su içinde tutulması sonucunda yapısal özelliklerinde bir farklılık olmadığı görülmüştür (Zhao, Feng, et al. 1998).

Hekzagonal malzeme (SBA 15) için, duvar kalınlığının EO-bloklarının uzunluğuna ve PO-blok uzunluğunun gözenek çapının üzerinde etkisi olduğu görülmüştür. PO-blok uzunluğunun şablon oluşturma (templating) yeteneğini etkilediği bulunmuştur. Daha uzun PO-bloklarının olması daha yüksek düzenlenmiş alan ve düzenli partiküllerin oluşmasını sağlamıştır. EO blok uzunluğu arttıkça 51 Å olan duvar kalınlığı 62 Å' a çıkarken gözenek çapında değişiklik gözlemlenmemiştir. Bunun yanında PO blok Hekzagonal malzeme (SBA 15) için, duvar kalınlığının EO-bloklarının uzunluğuna bağlı olduğu ve PO-blok uzunluğunun gözenek çapı üzerine etkisinin büyük olduğu söylenmiştir. Daha uzun PO-blokları daha düzenli partiküllerin oluşmasını sağlamıştır. PO blok uzunluğu arttıkça gözenek çapının arttığı ve duvar kalınlığının ise 44 Å' dan 56 Å' a çıktığı belirlenmiştir. Bütün bunlara ek olarak, her iki seride de yüzey alanlarında belirgin bir değişim gözlemlenmemiştir (Flodström and Alfredsson 2003).

SBA 15 malzemesinin sentezi sırasında P123 ile birlikte yardımcı katkı maddelerinin (CTAB, NH<sub>4</sub>F, KCl vb.) kullanılmasıyla SBA 15' in gözenek boyutlarında azalma gözlemlenmiştir. SBA- 15'in gözenek boyutları CTAB içeriğinin artması ile 8,49'dan 4,78 nm'ye düşürürken, F<sup>-</sup> eklenmesi yapısal periyodu önemli ölçüde geliştirmiş aynı zamanda gözenek boyutunu da genişletmiştir. KCl eklenmesi ise gözenek boyutunu önemli ölçüde değiştirmezken yapısal düzeni geliştirmiştir (Zhang et al. 2006).

SBA 15 malzemesinin kopolimer yüzey aktif maddesinin, termal işlem veya çözücü yıkaması ile uzaklaştırılması üzerine yapılan bir çalışmada, termal işlem sırasında yüzey hidroksil gruplarının su ile yer değiştirerek azaldığı ve ayrılmış silanol gruplarının arttığı fark edilmiştir. Etanol ile üç kere yıkamanın ise P123' ün uzaklaştırılmasında sudan çok daha etkili olduğu ve SBA 15 yapısının, termal işlem ile kimyasal bağ düzeninin azaldığı söylenmiştir (Thielemann et al. 2011).

Brodie-Linder ve arkadaşları, SBA 15 malzemesinin sentezi sırasında çöktürmeden önce ve sonraki termal işlemin etkisini incelemiştirlerdir. TEOS polimerizasyonunun ilk on dakikası içinde 28-55°C arasında yapılan termal işlemin yüzey silanol gruplarını ve SBA 15 malzemesi içindeki mikrogözenekliliği etkilediği bulunmuştur. FTIR analizi sonuçlarına göre, başlangıç reaksiyon sıcaklığının 55°C' ye artırılması ile yüzey silanol gruplarının türünün

dağılımında değişikliğe neden olduğu görülmüştür. Ayrıca toplam gözenek hacminin sıcaklık ile azaldığı, böylece mikrogözenekliliği azalttığı bulunmuştur (Brodie-Linder et al. 2008).

Literatürde SBA 15 malzemesi oldukça yüksek asidik koşullarda ( $pH \ll 1,0$ ) sentezlenmektedir. Yüksek asidik koşullardaki sentez sırasında yapıya doğrudan metal ilavesi yapıldığında metallerin SBA 15 yapısı içine tam olarak yerleşmemesi söz konusudur (Gedeon et al. 2001; Newalkar et al. 2001; Wu et al. 2004; Yue et al. 1999; Zhang et al. 2002). Bir çalışmada sentez sırasında doğrudan ve iki aşamalı yapıya sonradan ilave ile (emdirme yöntemi ile) metallerin yüklenmesinin sonuçları tartışılmıştır. İki aşamalı sentez yönteminin, SBA 15'in gözenek boyutunu ve gözenek hacmini açıkça artırabildiği söylenmiştir (Dai et al. 2007).

Bir taşıyıcı üzerine aktif bir maddenin yerleştirilmesi diğer bir deyişle, taşıyıcı ile aktif maddenin buluşturulması amacıyla geliştirilmiş başlıca yöntemler şunlardır; Sol-Jel, Islak emdirme, Termal dağılma, Beraber çöktürme. Yöntem seçerken göz önüne alınması gereken en önemli konu ise, aktif fazın taşıyıcı üzerinde dağılma kalitesidir. Sorbentlerin sentezinde, aktif fazın taşıyıcı yüzeyi üzerinde mümkün olduğu kadar tek düze ve ince tanecikler şeklinde dağılması ve etkin bir şekilde ulaşılabilir olması büyük önem taşımaktadır. Bunun yanı sıra, yöntemin kolay uygulanabilir ve ucuz olması da önemlidir (Karvan ve Atakül 2008).

Bu çalışmada sorbentlerin hazırlanması için kullanılan yöntem ıslak emdirme yöntemidir ve bu yöntem, aktif türlerden oluşan bir başlangıç maddesi içeren sıvı (genellikle sulu) çözeltinin hazırlanması, destek malzemesinin çözeltiliye eklenerek başlangıç maddesinin emdirilmesi, çözücünün kontrollü atmosferde kurutularak çıkarılması ve başlangıç maddesini aktif türe dönüştürmek için ısıl işlem uygulanmasından ibarettir (Deng and Lin 1997). Yapılan bir çalışma sonucu yüksek sıcaklıklara ve yıpranmaya karşı daha iyi direnç gösterecek bir sorbentin geliştirilmesi amaçlanarak ıslak emdirme yöntemiyle SBA 15 destekli sorbent hazırlanmıştır. SBA 15 üzerine Cu ve Mn yüklenmesi üzerine yapılmış bir çalışmada ıslak emdirme yönteminin kullanılması artan sıcaklıkla beraber COS oluşumunu azalttığı ve Mn kırılma direncinin daha iyi olduğu rapor edilmiştir (Atımtay et al. 1993).

## **Kükürt Giderme Sorbentlerinin Hazırlanmasında Kullanılan Kalsinasyon Yöntemleri**

### **Mikrodalga ve mikrodalga ısıtma mekanizması**

Mikrodalgaların ısıtma amacıyla kullanılabileceği fikri, 1946 yılında radar araştırmaları yapan Dr. Percy Le Baron Spencer tarafından ortaya atılmıştır. Çalışmaları sırasında, mikrodalga üreten magnetron yakınındaki çikolatanın eridiğini tesadüfen fark eden Dr. Spencer, bir yumurtayı magnetron yanına koyduğunda piştiğini ve patladığını görmüştür. Bu olay, mikrodalga fırınların gelişmesi, mutfağa ve önemlisi kimya laboratuvarına girmesine

kadar ulaşan hikâyesinin başlamasına sebep olmuştur. 1947 yılında ilk ticari mikrodalga fırın geliştirilmiştir (Taylor et al. 2005). Mikrodalga teknolojisinin kimyada kullanımı ise 1970'lerin sonundan şimdiki zamana uzanır (Kappe et al. 2012). Kimyasal sentezlerde mikrodalgaların ilk denemesi 1986 yılında Robert Gedye, George Majetich ve Raymond Giuere tarafından yapılmıştır (Larhed and Hallberg 2001).

Bilimsel ve teknolojik gelişim ile birlikte malzemelerin işlenmesindeki zorlukların üstesinden gelebilen verimli, zaman kazandıran, çevre dostu üretim süreçlerine büyük ihtiyaç duyulmaktadır (Mishra and Sharma 2016). Son zamanlarda ortaya çıkan bu gereksinimler doğrultusunda mikrodalga ısıtma yöntemi, geleneksel ısıtma yöntemine göre sentez çalışmalarında büyük önem kazanmıştır ve mikrodalga ile ısıtma yönteminin geliştirilmesine dikkat çekmiştir (Mirzaei and Neri 2016). Geleneksel ısıtma yöntemlerinin aksine mikrodalga ısıtma, kabın duvarlarından geçer ve reaksiyon kabını değil, sadece reaktifleri ve çözücüyü ısıtır. Mikrodalga ısıtma sayesinde reaksiyonlarda; reaksiyon süresinde kısalma, seçicilik ile reaksiyon aktivitesini artış ve daha verimli reaksiyon gözlemlenmiştir (Lidström et al. 2001).

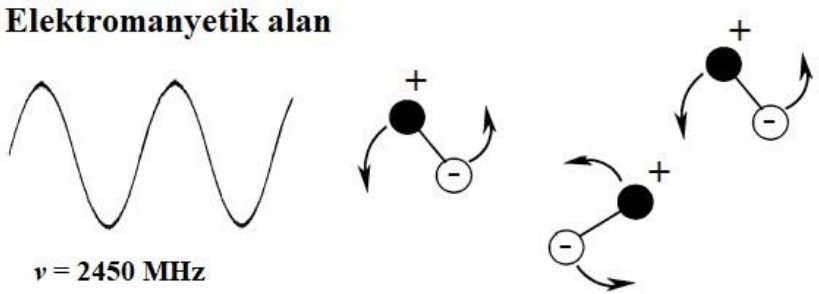
Mikrodalga bir elektromanyetik dalgadır. Genel olarak mikrodalgalar endüstriyel ve bilimsel çalışmalarda 2450 MHz frekansta kullanılır. Bu frekans 12,2 cm dalga boyuna karşılık gelmektedir. Mikrodalga ultraviyole, görünür veya infrared ışık gibi diğer elektromanyetik dalgalardan daha düşük enerjiye ve daha yüksek dalga boyuna sahiptir (Kingston and Haswell 1997).

Mikrodalga radyasyonu, 30 GHz ve 300 MHz arasındaki frekansları kapsayan elektromanyetik radyasyonu temsil eder; yani, dalga boyu aralığı 1m-1mm arasındadır (Horikoshi and Serpone 2014). Yüksek frekansa sahip elektromanyetik dalga ile bir materyalin ısınabileceği uzun zamandır bilinmektedir. Bu ısınma etkisi, materyalin içindeki yüklü parçacıklar ile mikrodalganın elektrik alan komponentinin etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Mikrodalga da enerji transferi, geleneksel ısıtmada olduğu gibi iletim yoluyla değildir. Mikrodalga da ısıtma maddenin dielektrik özelliklerine bağlı olarak değişmektedir (Strauss and Trainor 1995). Dielektrik sabiti büyük olan maddeler mikrodalgaları daha iyi soğurarak kolayca ısınmaktadır. Mikrodalga ışımayı soğuran maddeler dipolar polarizasyon ve iyonik iletim olmak üzere iki farklı ısıtma mekanizmasına göre ısınırlar (Lidström et al. 2001; Strauss and Trainor 1995; Taylor et al. 2005). Mikrodalganın oluşturduğu elektromanyetik alan su gibi dipol momentli molekülleri hareketlendirmeye itecektir. Bu hareketlenme elektromanyetik alanın oluşturmuş olduğu kuvvetin bağın oluşturduğu zıt kuvvetlerle dengelenmesine kadar devam edecektir. Bu olay materyal içerisindeki dipolar polarizasyon olarak adlandırılır. Yüklü parçacıklar ötelenme, dönme ve titreşim hareketleri yapmaya zorlanırlar. Yüklü parçacıkların

bu şekilde hareketlenmesi polar parçacıkların polarizasyon derecesini artırır. Mikrodalganın elektromanyetik alan etkisi ile birlikte oluşturduğu bu hareketlilik parçacıkların ısınmasına sebep olur (Galema 1997; Jacob et al. 1995).

Dipoller, dış elektrik alana duyarlıdır ve dönerek alan yönünde aynı hizaya gelmeye çalışırlar. Uygulanan alan, dönme için gerekli enerjiyi sağlar (Lidström et al. 2001). Düşük frekanslı ışınların madde ile etkileşiminden, çok az ısı açığa çıkar. Çünkü dipoller, uygulanan elektrik alana çok kısa sürede cevap verebilmektedirler. Yüksek frekanslı ışınlarda, elektrik alan dipollerin temel hallerine dönmesi için gereken süreden daha hızlı değiştiği için dipoller dönemezler ve hareket olmadığı için enerji transferi gerçekleşmez, dolayısıyla ısınma da meydana gelmez. 2450 MHz Mikrodalgada ise alan değişimi için gereken süreyle dipollerin cevap verme süresi yaklaşık olarak aynıdır. Yani polarizasyon elektrik alan değişiminden daha yavaş ilerler. Dipoller elektriksel alanla aynı hizaya gelebilmek için yeniden yönlendiklerinde alan tekrar değişir ve elektrik alan-dipol arasında faz farkı oluşur. Meydana gelen faz farkı komşu moleküller arasında sürtünme ve çarpışmaya neden olarak ısı oluşur. Bu şekilde mikrodalga etkisiyle ısıtmaya dielektrik ısıtma denir (Galema 1997; Lidström et al. 2001; Mingos and Baghurst 1991). Şekil 5'te dipollerin değişen elektrik alanına karşı gösterdikleri davranışlar gösterilmektedir.

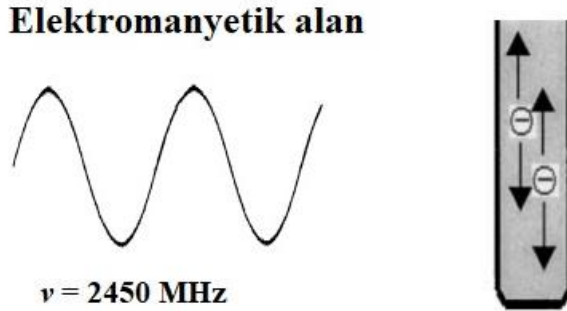
### Elektromanyetik alan



**Şekil 5.** Dipollerin değişen elektrik alana karşı gösterdikleri davranışlar (Lidström et al. 2001)

Polar maddelerin reaktif olarak yer aldığı ve polar çözücüler içinde yapılan reaksiyonlar, dipolar polarizasyon sebebiyle mikrodalga etkisinde çok daha hızlı ilerler ve böylece kolay ısınır. Su ve apolar yapıdaki dioksanın mikrodalgadaki ısınma hızlarının karşılaştırıldığı bir çalışmada iki numune tek modlu mikrodalga fırında belli bir ısı gücünde ve belli bir sürede sırayla ısıtıldığında, son sıcaklığın su numunesinde daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi, bir dipol momenti olan su kolaylıkla ısınırken mikrodalga dielektrik ısıtma için gereken dipol özelliklere sahip olmayan dioksanın ısınmamasıdır. Bu sonuç benzer şekilde mikrodalga ısınma altında gazların neden ısıtılamadığını da açıklamaktadır. Gazlarda, moleküller arası uzaklık fazladır ve uygulanan alan ile aynı hizaya gelmeleri bu nedenle hızlıdır (Lidström et al. 2001).

İyonik iletim mekanizması ise, dipol etkileşimden farklıdır. Bir çözelti içerisinde iyonik yüklü parçacıkların dipol momentleri yoktur. İyonlar ya da iyonik türler içeren bir çözelti elektrik alanının etkisinde polarite (zıt kutuba sahip olma) değişimine bağlı olarak hareket etmeye başlar ve çarpışırlar. Bu çarpışma sonucu ortaya çıkan kinetik enerji, ısı enerjisine dönüşür ve ısı oluşur (Gümüşderelioğlu ve Kaynak 2012). Şekil 6'da Çözelti ortamında değişen elektrik alanla iyonların etkileşimi gösterilmiştir (Lidström et al. 2001). İyonik iletim ısı oluşturma kapasitesi bakımından dipolar polarizasyondan daha güçlü bir etkileşimdir. Maddenin sıcaklığı iyonik iletimi etkiler ve iyonik çözeltiler ısıtıldığında güçlü absorpsiyon yaparlar. Çünkü sıcaklık arttıkça enerji transferi çok daha etkin hale gelmektedir (Ferguson 2000).



**Şekil 6.** Çözelti ortamında değişen elektrik alanla iyonların etkileşimi (Lidström et al. 2001)

Genel olarak, mikrodalgalar herhangi bir ikinci etki ve radyoaktivite tesiri göstermezler. Akım kesildiği an mikrodalga etkisi ortadan kalkar. Mikrodalga kullanımı enerji tasarrufu sağlar, çünkü mikrodalğanın ısıya dönüşmesi yalnız etki altındaki malzemenin hacmi kadardır geri kalan kısım soğuk kalır.

Mikrodalga,

- ✓ Klasik metotlardan daha hızlı ısıtma sağlar,
- ✓ Kimyasal maddeler direk ısınabilir,
- ✓ Karışımlarda seçici ısıtma sağlar,
- ✓ Otomatik sistemlere adapte edilmesi kolaydır,
- ✓ Sıcaklık gradyeni üreten volümetrik bir proses olması klasik ısıtmanın yanı sıra daha hızlı ısıtma sağlar,
- ✓ Isınma doğrudan ve merkezden gerçekleşir,
- ✓ Elektromanyetik dalga ile taşınan etkileşimden dolayı enerji kaybı meydana gelmez ve maddede sıcaklık gradienti minimum olur.
- ✓ Endüstriyel işlemlerde aktif ve hız sağlar çünkü mikrodalga direk maddenin içine nüfuz eder. Mikrodalga uzaktan etki yapar. Enerjinin taşınması için bir araca gerek

duyulmaz. Buda az kirlenme sağlıklı ve temiz bir ortam sağlar (Strauss and Trainor 1995).

Bu avantajların yanında mikrodalga birkaç dezavantaja sahiptir. Bu dezavantajlardan bahsedecek olursak; Mikrodalga jeneratörü olan magnetron pahalı bir ekipmandır. Isıtma ve reaksiyon için kullanılacak kabın şekli, büyüklüğü ve geçirgenliği önemlidir. Bu seçimin zorluğu ve sisteme adapte edilmesi de dezavantaj olarak bahsedilebilir. Ayrıca mikrodalga direk temasta insan sağlığına (özellikle göz ve beyin) zararlıdır. Bu yüzden kapalı sistemler kullanılmalı ve dikkat edilmelidir (Gümüşderelioğlu ve Kaynak 2012).

Mikrodalğanın dezavantajları avantajlarının yanında göz ardı edilebilir ve mikrodalğanın üstünlükleri onun birçok alanda kullanılmasını yaygınlaştırmaktadır. Klasik ısıtmanın yanı sıra yukarıda sıralanan üstünlükler bilimsel çalışmalarda kullanılmasının en büyük öncüsü olmuştur. Özellikle analitik kimya sahasında sıklıkla karşımıza çıkan numune çözündürme, çözücü ekstraksiyonu, numune kurutma, nem ölçümü, çözücü desorbsiyonu ve adsorbsiyonu, numune temizleme gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Jin et al. 1999).

### **Mikrodalga fırının çalışma prensibi**

Bir mikrodalga fırın; magnetron, dalga klavuzu, mod karıştırıcı ve kavite adı verilen bölümlerden oluşmaktadır. Magnetron, 60 Hz'lik elektrik enerjisini mikrodalga enerjiye çeviren, anota ve direkt ısınan katota sahip bir vakum türüdür. Katot ısındığında elektronlar serbest kalarak anota giderler. Anot çok sayıda küçük oyuktan meydana gelmektedir. Bu oyukların her biri elektrik devresi görevi görür. Bu sayede anot yardımıyla çok güçlü bir manyetik alan oluşturur. Bu manyetik alan katottan anota doğru gelen elektronların yönünü değiştirir. Sapan elektronlar oyuklardan geçtiğinde bir yük meydana getirerek birbirine tel şeritlerle bağlı bu oyuklar arasında mikrodalga enerjisini meydana getirirler. Oluşan elektromanyetik enerji, dalga klavuzuna gönderilir. Dalga klavuzu metalde yapılmış bir kanaldır. Yansıtıcı duvarlara sahip olan dalga klavuzu, magnetrondan gelen mikrodalgaları, ısınmanın gerçekleşeceği fırın boşluğuna yani kaviteye gönderir. Mod karıştırıcı ise döner bir pervane sistemiyle kaviteye gidecek ışınların, kavite içinde homojen şekilde dağılımını sağlar (Mingos and Baghurst 1991).

Mikrodalğanın en önemli parçası magnetrondur. Magnetronda manyetik kuvvet elektronların yönünü değiştirerek katotta hızla dönmelerini sağlar.

## Mikrodalga ısıtmada maddenin dielektrik özellikleri, süper ısıtma etkisi, Arrhenius ve özel mikrodalga etkisi

### *Maddenin dielektrik özellikleri*

Mikrodalga ısıtmayı sağlamak için, mikrodalgayı doğrudan absorplayan polar çözücülere ve iyonlara ihtiyaç olduğundan daha önce bahsetmiştik. Mikrodalga enerjisi çözücünden reaksiyon karışımına transfer edilmektedir. Daha düşük molekül ağırlıklı ve daha büyük dielektrik sabitine sahip çözücüler mikrodalga ısıtmayı daha verimli absorbe ettiği için kısa sürede çok yüksek sıcaklıklara çıkabilmektedir (Lidström et al. 2001).

Mikrodalga absorpsiyonu ile çözücü polaritesi arasındaki ilişkinin anlaşılması için, farklı polaritelere sahip organik sıvılarla çalışılarak bazı çözücülerin mikrodalga absorbe etme hızları karşılaştırılmıştır (Gedye et al. 1988). Tablo 1’de bu çalışmadaki bazı çözücülerin dielektrik sabitleri ve 560 W’da 15 sn ısıtılmaları ile elde edilen sıcaklıklar verilmiştir. Yapılan çalışmada, çözücünün polaritesi arttıkça (dielektrik sabiti büyüdükçe) mikrodalga absorpsiyonunun kolaylaştığı ve yüksek sıcaklıklara ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte düşük polariteli çözücülerin ise mikrodalgaları çok az absorpladığı dikkat çekmiştir (Gedye et al. 1988).

**Tablo 1.** 0.5 Mol Organik Sıvının Mikrodalga Fırında 560 W’ ta, 15 Saniye Isıtılması Sonucu Gözlenen Sıcaklık Artışı

Çözücü	15sn sonrasında sıcaklık artışı (°C)	Kaynama noktası (°C)	Dielektrik sabiti ( $\epsilon$ )
1,4-Dioksan	11	101	2,2
Tripopilamin	10	156	2,4
Propanoik asit	19	141	3,3
Kloroform	24	62	4,8
n-propil astat	28	102	5,6
Etil asetat	29	77	6,0
Asetik asit	38	118	6,2
1-hekzanol	45	58	13,3
1-pentanol	51	137	13,9
2-pentanon	49	102	15,4
1-bütanol	56	117	17,8
2-bütanon	41	80	18,5
1-propanol	62	97	20,1

Fakat aseton ( $\epsilon$ : 20.6) ve etanol ( $\epsilon$ :24.6) gibi dielektrik sabitleri birbirine yakın iki çözücü, aynı ışın gücünde ve aynı zamanda ısıtıldığında; son sıcaklığın asetona göre etanolde çok daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Böylece farklı çözücülerin mikrodalga ışımasıyla ısınma yeteneklerinin karşılaştırılmasında, dielektrik sabitinin tek başına yeterli olmadığı kanısına varılmıştır. Bu sebeple farklı çözücülerin karşılaştırılması için kayıp tanjant ( $\tan\delta$ ) olarak tanımlanan bir parametre kullanılmıştır (Lidström et al. 2001; Liu 2002).

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \text{Denklem (2. 1)}$$

Denklemdaki  $\epsilon'$ ; dielektrik sabiti veya bağıl dielektrik sabitidir. Elektrik alan içindeki dielektrik maddenin, elektriksel potansiyel enerjiyi depolama yeteneğini gösterir. Oda sıcaklığında ve statik elektrik alanının etkisi altında ( $\epsilon'$ ), dielektrik sabitine ( $\epsilon$ ) eşittir.  $\epsilon''$  ise kayıp faktör olarak adlandırılır. Absorbe edilen enerjinin ısıya dönüştürülme verimini ölçer. Tablo 2’de bazı çözücülerin dielektrik sabitleri ve kayıp tanjant değerleri verilmiştir.

**Tablo 2.** Bazı Çözücülerin Dielektrik Sabitleri ve Kayıp Tanjant Değerleri (Wathey et al. 2002)

Çözücü	Dielektrik sabiti ( $\epsilon$ )	Kayıp tanjantı ( $\tan\delta$ )
Hekzan	1,9	-
Benzen	2,3	
Kloroform	4,8	0,091
Etilasetat	6,2	0,059
Tetrahidrofuran(THF)	7,6	0,047
Metilen klorür	9,1	0,042
Aseton	20,6	0,054
Etanol	24,6	0,941
Metanol	32,7	0,659
Asetonitril	36,0	0,062
Dimetil sülfoksit	47,0	0,825
Formik asit	58,0	0,722
Su	80,4	0,123

Kayıp tanjantı maddenin (çözücünün) bir özelliğini temsil etmektedir ve yüksek kayıp tanjantına sahip madde mikrodalga fırında iyi ısınan, düşük kayıp tanjantına sahip madde ise az ısınan madde şeklinde ifade edilmektedir. Aseton ve etanolün dielektrik sabitleri Tablo 2’de görüldüğü üzere birbirine yakındır. Fakat etanol daha büyük kayıp tanjantına sahip olduğundan, mikrodalga ısıtma ile daha iyi etkileşir ve sonuçta etanolde sıcaklık artışı daha hızlıdır (Lidström et al. 2001; Wathey et al. 2002).

Apolar çözücülerin mikrodalgayı absorbe etmediği bilinmektedir. Fakat günümüzde apolar çözücüler mikrodalga ile ısıtma dolaylı yoldan yapılmaktadır. Mikrodalgayı absorbe eden yüksek kayıp tanjant değerine sahip polar çözücülerden bir miktar ortama ilave edilerek yüksek ısınma hızına ulaşılabilir. Sonuçta mikrodalgalarla çok iyi etkileşen polar moleküller ve büyük hacimdeki apolar çözücü arasında hızlı bir enerji transferi ve dolayısıyla ısıtma meydana gelmiştir. Bu yöntem apolar çözücülerin de mikrodalga ile organik sentezlerde kullanılabilmesini mümkün kılmıştır (de la Hoz et al. 2000; Lidström et al. 2001).

### ***Süper ısıtma etkisi***

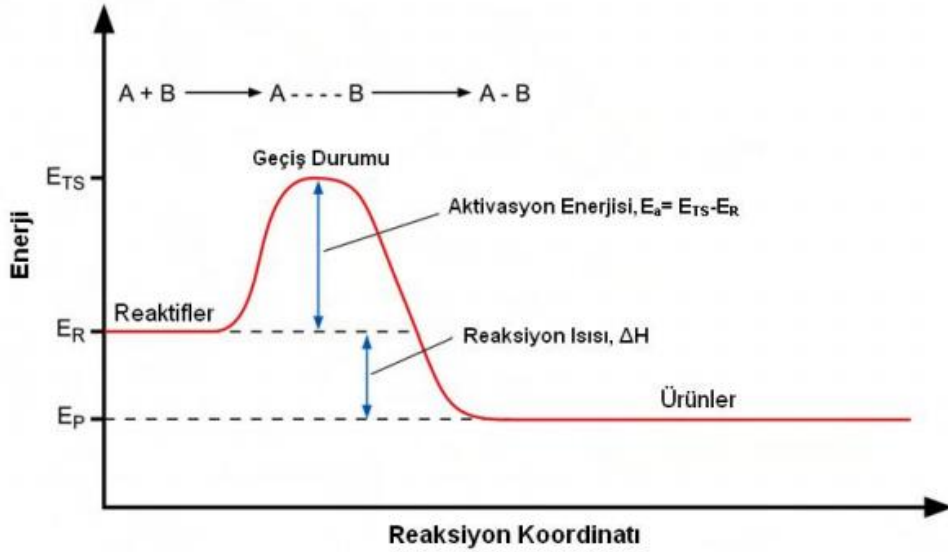
Geleneksel ısıtmaya göre çözücüler mikrodalga ışınlarına maruz kaldığında, daha yüksek kaynama noktalarına ulaşmıştır (Benson and Spillane 1980; Perreux and Loupy 2001; Stadler and Kappe 2000). Kapalı kaplarda yapılan reaksiyonlarda kaynama noktasının yükselmesi, basınç artışına bağlanmıştır. Ancak atmosferik basınçta polar çözücülerin, geleneksel kaynama noktalarından 13-26°C daha yüksek sıcaklıklarda kaynadıkları gözlemlenmiştir. Bu artışa sebep olan etkiye “süper ısıtma etkisi” adı verilmiştir. Süper ısıtmanın, atmosferik basınçta çözelti fazındaki organik reaksiyonlara eşlik eden hız artışlarının çoğundan sorumlu olduğuna inanılmaktadır (Benson and Spillane 1980; Strauss and Trainor 1995). Süper ısıtma etkisi; reaktörün türüne, deneysel koşullara, cam yüzeyinin durumuna, çözücünün ısıtma özelliklerine, karıştırmaya ve mikrodalga giriş gücüne bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Perreux and Loupy 2001; Stadler and Kappe 2000).

Geleneksel ısıtmada termal enerji, ısıtıcıdan reaksiyon kabının duvarına iletilir. Önce kabın duvarları, ardından kaptaki sıvı ısınır. Geleneksel kaynama, kabarcıkların oluştuğu sıvı ile temas eden kabın iç yüzeyindeki oyukların ve çiziklerin varlığına bağlıdır. Sıvı tarafından oyuklar içinde hava kabarcıkları tutulmuştur. Hava kabarcığındaki basıncın artmasıyla kabarcık büyür. Kabarcığı zeminde tutan güçler bir defa yenilince, kabarcık oyuktan ayrılır ve kaynama meydana gelir (Baghurst and Mingos 1992). Mikrodalga ısıtmada ise, kabın içindeki maddenin tümü mikrodalga enerjisiyi absorbe ederek ısınır. Ancak kabın çeperindeki kabarcık oluşumu içerden dışarı ısıtma sebebiyle gecikir. Bu esnada sıvının sıcaklığı kaynama noktasının üzerine çıkar, fakat kaynama başlamaz. Böylece geleneksel kaynama noktasından daha yüksek

sıcaklıkta kaynama başlar. Bu şartlarda gözlenen yeni kaynama noktasına ise “gecikmiş kaynama noktası (GKN)” denir. Saf çözücünde mikrodalga ışıma uygulandığı sürece yüksek kaynama noktası korunabilir (Lidström et al. 2001).

### *Arrhenius ve özel mikrodalga etkisi*

Tipik bir reaksiyon koordinatı Şekil 7’da gösterilmiştir. Bir reaksiyon koordinatında önce süreç belirli enerji seviyesine ( $E_R$ ) sahip reaktifler (A ve B) ile başlar. Dönüşümün tamamlanması için, bu reaktifler doğru geometride çarpışmalıdırlar. Bu reaktifler, daha yüksek bir seviyede olan geçiş durumuna (ETS) aktifleşmek için doğru geometrik yönelmeye sahip olmalıdırlar. Bu enerji seviyeleri arasındaki fark, daha yüksek duruma ( $E_{TS}-E_R=E_a$ ) ulaşmak için gerekli olan aktivasyon enerjisidir ( $E_a$ ). Aktivasyon enerjisi, reaksiyonun gerçekleşebilmesi için sistemin çevresinden absorblamak zorunda olduğu enerjidir. Yeteri kadar enerji absorblandığında reaksiyon hızlı bir şekilde gerçekleşir ve reaksiyon ürünleri (A-B) daha düşük bir enerji durumuna ( $E_p$ ) döner. Mikrodalga ışın, aktivasyon enerjisini etkilemez fakat bu enerji bariyerini aşan molekül sayısını artırarak reaksiyonların geleneksel ısıtma metoduna göre çok daha hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlar (Brittany and Hayes 2002).



Şekil 7. Reaksiyon koordinatı (Brittany and Hayes 2002).

Sıcaklığa bağlı değişimler, reaksiyon hızını gösteren Arrhenius Denklemi ile tanımlanmaktadır.

$$K=Ae^{-E_a/RT}$$

**Denklem (2.2)**

Burada K; reaksiyon hız sabiti, A; reaksiyon için gereken uygun geometrili çarpışmaların frekansı,  $E_a$ ; aktivasyon enerjisi, R; ideal gaz sabiti, T ise sıcaklığı göstermektedir (Lidström et al. 2001).

Denklem 2.2 incelendiğinde kimyasal bir reaksiyonun hızını arttırmanın iki yolu olduğu görülmektedir. İlki eksponiyel ifadeden önce yer alan moleküler mobilite olarak adlandırılan A faktörüdür. A faktörü reaksiyonu meydana getirmek için, uygun geometriye sahip çarpışmaların frekansı olarak tanımlanmaktadır. Mikrodalgaların, uygun çarpışmaların sayısını arttırarak A faktörünü etkilediği ileri sürülmüştür. Diğer faktör ise aktivasyon enerji bariyerini aşmak için gerekli minimum enerjiye sahip moleküllerin kesridir ( $e^{-E_a/RT}$ ). Mikrodalgaların, aktivasyon enerjisini ( $E_a$ ) etkileyerek eksponiyel faktörü de değiştirebileceği ileri sürülmüştür. Mikrodalgaların moleküler çarpışmanın yönelişini veya aktivasyon enerjisini etkilediği yönündeki iddialar henüz kanıtlanmamıştır. Ancak mikrodalgaların, polar moleküllerin yer aldığı maddenin bütün hacminin aniden ve yüksek sıcaklığa ısıtılmasının bu denklemde sıcaklık parametresini etkilediği ileri sürülmüştür (Baghurst and Mingos 1992; Collins 2001). Mikrodalga ile ısıtmada yapıldığında, süper ısıtma etkisi ile beklenenden daha yüksek sıcaklıklara ulaşılabilirdiği görülmüştür. Ani ve yüksek sıcaklıklar sebebiyle de denge kurulmadan hızlı bir enerji transferi oluşmaktadır. Hatta bazen bu durum numunenin bir bölgesinde ölçülen sıcaklığın numunenin tamamının sıcaklığından daha yüksek olmasına sebep olmuştur (Lidström et al. 2001). Strauss ve Trainor, mikrodalga etkiye neden olan şeyin, mikrodalga koşulların termodinamik parametreleri değiştirmesinden kaynaklandığı iddia etmişlerdir. Bununla birlikte geleneksel ısıtmaya göre, mikrodalga koşulları altında yapılan reaksiyonlardaki 100-1000 katlık bir hız artışı süper ısınmayla da izah etmeye çalışmışlar. GKN sayesinde ulaşılan daha yüksek sıcaklıkların reaksiyon hızlarını artırdığı fikrini ortaya atmışlardır. (Strauss and Trainor 1995).

Diğer yandan yapılan başka çalışmalarda, bu hızlı ısıtmanın kaynağı farklı bir etkiye bağlanmıştır. Bazı araştırmacılar mikrodalga ısıtma ile yapılan sentezlerin geleneksel ısıtmadan farklı olarak çok hızlı, yüksek verimle ve seçicilikle gerçekleşmesinin sıcaklıktan farklı “özel mikrodalga etkisi” adını verdikleri bir etkinin yol açtığını düşünmüşlerdir (Lidström et al. 2001; Mingos and Baghurst 1991). Aynı sıcaklıkta geleneksel koşullara göre mikrodalgada daha hızlı ilerleyen reaksiyonlar olduğu gibi; aynı sıcaklıkta hem mikrodalgada hem de geleneksel ısıtmada eşit hızlarda ilerleyen başka reaksiyonlarla karşılaşıldığından, özel mikrodalga etkisinin varlığı hakkında görüş birliği sağlanamamıştır.

Örneğin bir çalışmada, Diels-Alder reaksiyonlarının aynı sıcaklıkta mikrodalga ısıtmada geleneksel ısıtmaya göre çok daha hızlı meydana geldiği gösterilmiştir. Ancak bir sonraki çalışmasında hız artışlarını özel etkiye değil, reaksiyon karışımında oluşan sıcak noktalara veya çözücünün kendi kaynama noktasının üzerinde bir sıcaklığa, süper ısıtmasına bağlamıştır (Bagnell et al. 1996; Strauss and Trainor 1995). Yine başka bir çalışmada açık

kaplarda mikrodalga ısıtma koşullarında ksilen içinde  $\beta$ -keto esterlerle o- $\beta$ -arilendiaminlerin kondenzasyonu sonucu 10 dakikada yüksek verimlerle 1,5-arildiazepin-2-on'ları sentezlemiştir. Ancak aynı koşullar altında geleneksel ısıtmayla hiçbir reaksiyonun meydana gelmediğini bildirilmiş ve bu sonuçları “özel mikrodalga etkisi” için kanıt olarak göstermiştir (Gedye and Wei 1998).

### **Mikrodalga ile sentezlenen malzemelerin kükürt gidermedeki performansları**

Mikrodalga ısıtma hem laboratuvar hem de endüstriyel alanda giderek daha önemli bir yöntem haline gelmektedir (Baghbanzadeh et al. 2011). Mikrodalga enerjisi malzemeleri ısıtmak için kullanıldığında, emilen enerjiyi ısı olarak dağıtılır. Bu nedenle, mikrodalga ısıtma, dıştan içe ısıtma yapan geleneksel ısıtma yöntemine kıyasla destek yüzeyinde metal oksidin eşit dağılımına yol açan içten ısıtma olarak düşünülebilir (Berry et al. 2000). Kükürt gidermede kullanılan sorbentlerin element içeriklerinin fazla olması ve aktif bileşenlerin iyi dağılımı çok önemlidir. Geleneksel ısıtma yönteminin aksine, mikrodalga malzemenin hızlı ve homojen bir şekilde ısıtılmasını sağlar. Çoğu durumda mikrodalga ışıması, kısa işlem süresi ve enerji tasarrufu sayesinde gelişmiş malzemelerin üretim maliyetlerinde kayda değer düşüşler sağlamaktadır (Clark and Sutton 1996; Deng and Lin 1997). Enerji kaynağı olarak mikrodalga ışımasının kullanımının, ürün verimlerini ve saflıklarını geleneksel ısıtma yöntemlerine göre önemli ölçüde artırdığı da kanıtlanmıştır (Chen et al. 2016b).

Mikrodalga ısıtma yöntemi, çok hızlı ve üniform bir ısıtma sağlaması sebebiyle, uçucu kimyasalları kolayca ortadan kaldırabilmekte ve kükürt giderme işleminde kullanılan katalizör aktif bileşenlerinin desteğin üzerinde homojen şekilde dağılımını sağlayabilmektedir. Bu da aktif bileşen olarak kullanılan metal oksit ile  $H_2S$  arasındaki temas yüzeyinin artmasına yol açmaktadır. Geleneksel ısıtma ile kıyaslandığında oluşan daha küçük metal oksit kristalleri daha geniş yüzey alanı ve iyi gözenek hacmine sahip sorbentler sağlamaktadır. Mikrodalga, yüzey atomlarının elektron yoğunluğunu arttırarak  $H_2S$ 'nin adsorpsiyonunu kolaylaştırmaktadır (Chen et al. 2016b; Clark and Sutton 1996).

Geleneksel ısıtma ile hazırlanan sorbentlerde gözeneklerin dışındaki basınç ve sıcaklığın gözeneklerin içindeki basınç ve sıcaklıktan yüksek olması durumunda gözenek içindeki moleküller sıcaklık ve basıncın etkisinde dışarı çıkamaz ve yüzeye ulaşamazlar. Bu yüzden gözeneklerde tıkanmalar oluşmakta ve sorbentin yüzey alanında küçülme gözlemlenmektedir. Bu durum mikrodalga ısıtma da ele alındığında durum değişmektedir. Mikrodalga ısıtmada içten dışa doğru ısıtma söz konusu olduğundan dolayı sorbent gözeneginin içindeki basınç ve sıcaklık dışarıdan daha yüksektir. Bu yüzden gözenek içinden dışarıya doğru

ısı ve kütle aktarımı etkisiyle moleküller sorbent yüzeyine kolaylıkla desorplanmaktadır (Ania et al. 2005)

### **Geleneksel ve mikrodalga ile sentezlenen sorbentlerin kükürt giderme performanslarının karşılaştırılması**

Mikrodalga katalizör, destek malzemesi sentezlerinde göstermiş olduğu iyi performans destek malzemeleri ve aktif bileşenden oluşan sorbentlerle yapılan kükürt giderme deneyleri için büyük bir öncü olmuştur. Chen ve arkadaşları (Chen et al. 2016b) mikrodalga ile sentezlenen yarıkok destekli ZnO sorbentini H<sub>2</sub>S giderimindeki performansını araştırmışlardır. Yazarlar, geleneksel ısıtma yöntemiyle karşılaştırıldığında, mikrodalga ısıtma yönteminin, daha küçük ZnO parçacıkları, daha büyük yüzey alan ve gözenek hacmine sahip sorbentler sağladığı, bunun da aktif türlerin dağılmasını kolaylaştırdığını söylemişlerdir. Aktif türlerin kolay dağılımı sayesinde ZnO ile H<sub>2</sub>S arasında daha geniş temas yüzeyinin ve daha etkili desülfürizasyon sağladığı sonucuna varılmıştır (Chen et al. 2016b).

ZnO ile yapılan bir diğer çalışmada, CeO<sub>2</sub> katkılı ZnO sorbentler hem mikrodalga hem de geleneksel ısıtma ile kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Yazar, aynı koşullar altında mikrodalga kalsinasyonunu geleneksel ısıtma ile karşılaştırıldığında, ZnO kristalitleri ve daha büyük gözenek hacmi ile sonuçlandığını söylemiştir. ZnO kristalitleri ve daha büyük gözenek hacminin aktif bileşenlerin dispersiyonuna ve ZnO ile H<sub>2</sub>S arasındaki temas alanındaki artışa yardımcı olduğunu bildirmiştir. Çalışmada ayrıca, mikrodalga ile yüzey atomlarının (Zn ve O) daha büyük dış elektron yoğunluğuna ve H<sub>2</sub>S'nin adsorpsiyonunu destekleyen Zn ve O dahil olmak üzere yüzey elementlerinin daha yüksek içeriğine yol açtığı gözlemlenmiştir. Bu yüzden bu çalışmada mikrodalga ile sentezlenen metal oksitlerin daha yüksek kükürt tutma kabiliyetine sahip olduğu belirtilmiştir (Wu et al. 2015).

Wu'nun FeO ile ilgili diğer bir çalışmasında (Wu et al. 2017), mikrodalga sülfidasyonu ile 500°C'de sıcak kömür gazından kükürt gidermek için alümina destekli Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbentini sentezlenmiştir. Ağırlıkça % 35 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren sorbent, 12,5 g S/100 g sorbent ile yüksek kükürt tutma kapasitesi elde edilmiştir. Bununla beraber, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> oluşumunu önlemek için sorbentlerin 500°C'den yüksek sıcaklıkta rejenere edilmesi gerektiği bildirilmiştir. Mikrodalga sülfidasyonu geleneksel ısıtma sülfidasyonu ile kıyaslandığında, daha iyi kükürt giderme performansı, yüzey alanında daha az düşüş, birim kükürt kapasitesi başına gözenek hacmi artması ve harcanan sorbentlerin yüzeyinde oksijen boşluğu gibi daha iyi performans gösterdiği görülmüştür. Bununla birlikte, rejenerasyon sıcaklığının 600°C'den 650°C'ye yükselmesi ise, rejenerasyon oranının düşmesine neden olduğu için dezavantaj olarak gösterilmiştir (Wu et al. 2017).

Benzer bir çalışmada yüksek sıcaklıkta gaz kükürt gidermede kullanılmak üzere demir oksit sorbentler, geleneksel ve mikrodalga ısıtma yöntemleriyle hazırlanmıştır. Mikrodalga ile hazırlanan sorbentler daha iyi FeO dispersiyonu göstermiştir. Mikrodalga ile hazırlanan sorbentlerin, yüzey reaksiyonu ve kütle transferi için elverişli olan daha büyük özgül yüzey alanına ve iç gözenek hacmine sahip olduğu söylenmiştir. Ek olarak, demir oksit sorbentlerin kükürt giderme kinetiği de araştırılmıştır. Sorbentin hem yüzeyinde hem de iç yapısında mikrodalga ısıtmanın sayesinde gelişmiş adsorptivite ve reaktivite gözlemlenmiştir. Böylece H<sub>2</sub>S'ün, mikrodalga ısıtma ile hazırlanan sorbent tarafından daha iyi adsorbe edildiği sonucuna varılmıştır (Feng et al. 2017).

Başka bir çalışmada ise alçı-antrasit ve alçı-manyetit karışımların mikrodalga ile hazırlanmıştır ve kükürt giderme oranları incelenmiştir. Mikrodalga ile alçıtaşı sıcaklığının 90 dakika içerisinde 229°C'ye, antrasitin ise 40 dakika içerisinde 1200°C 'ye ulaştığı tespit edilmiştir. Mikrodalga ile sentezlenen karışımların kükürt giderme oranları 1000°C' de %56,82 olduğu rapor edilmiştir. Karışımların yüksek kükürt tutma yetenekleri mikrodalga ısıtmaya bağlanmıştır (Ji et al. 2016).

Literatürün ışığında geleneksel ısıtma yöntemine kıyasla mikrodalga kalsinasyonunun aktif maddenin kolay dağılımı, daha küçük kristal yapı sayesinde daha büyük özgül yüzey alanı ve gözenek hacmi, enerji ve zaman tasarrufu gibi birçok avantajı olduğu görülmektedir. Kükürt giderme reaksiyonları içinde aktif bileşenlerin kolay dağılımı nedeniyle H<sub>2</sub>S arasında daha geniş temas alanı sağlaması kükürt tutma ile ilgili çalışmalar için ilgi odağı olmuştur.

Bu çalışmada, Ca bazlı Cu, Fe, Mn ve Zn metal oksitlerin ikili karışımları desteksiz ve SBA 15 destekli olarak ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenerek hem geleneksel hem de mikrodalga ile kalsine edilmiştir. Sentezlenen sorbentler XRD, BET ve SEM-EDS teknikleri ile karakterize edilmiş ve sıcak baca gazı kükürt giderme performansları incelenmiştir. Mikrodalga ve geleneksel yöntemle hazırlanan bu sorbentlerin kükürt tutma performansları mukayese edilmiştir.

## MATERYAL VE METOT

Bu bölüm, yapılan bu çalışmada kullanılan malzeme ve yöntemleri açıklamak için düzenlenmiştir. Sorbentlerin ve destekli sorbentlerin sentezinde kullanılan destek malzemesinin sentezi için kullanılan malzemeler ve sentezleme yöntemi ayrıntılı bir şekilde bu bölümde sunulmaktadır. Devamında destek malzemesi ve sorbentlerin karakterizasyon, kükürt giderme ve rejenerasyon testleri ayrıntılı şekilde açıklanacaktır. Sorbent sentezinde temel iki bileşen vardır. Bunlar; 1) Aktif bileşen olarak isimlendirdiğimiz sorbente kükürt tutma özelliği kazandıran bileşendir, burada aktif bileşen olarak Kalsiyum-Bakır, Kalsiyum-Demir, Kalsiyum-Manganez, Kalsiyum-Çinko gibi kalsiyum bazlı metal oksit çiftleri kullanılmıştır. 2) Destek malzemesi veya taşıyıcı malzeme olarak adlandırılan, inert aynı zamanda geniş yüzey alanına sahip malzemelerdir. Destek malzemesinin kullanılmasının amacı aktif bileşenin daha geniş yüzeye dağılmasını sağlamak ve sorbente mekanik dayanıklılık kazandırmaktır. Bu deneysel çalışmada, taşıyıcı olarak mezogözenekli malzeme olan SBA 15 kullanılmıştır.

Karakterizasyon teknikleri, kullandığımız metal oksitlerin ve SBA 15'in gözenek yapısının ve içeriğinin hakkında bilgi vermektedir. X-ışını Kırınımı kristal yapıyı izlemek için kullanırken, BET (Yüzey alanı ölçüm cihazı) yüzey alanı, gözenek boyutu ve por hacmi konularında bilgi vermektedir. Taramalı Elektron Mikroskobu- Enerji Dağılım Spektrometresi (SEM-EDS) ile yüzey görüntüsü ve element bileşimleri incelenmiştir.

Bu çalışmada izlenen dört ana işlem vardır ve bunlar; Sorbent sentezi, kalsinasyonu, sülfidasyonu ve rejenerasyonudur. Sorbent sentezi sırasında kalsinasyon, genenksel ve mikrodalga kalsinasyonu olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmış ve elde edilen sonuçlar mukayese edilmiştir. Test prosedürünün detayları tarif edilmiştir ve yukarıda bahsedilen tekniklerin bazıları, her işlemden sonra SBA 15 üzerine yüklenmiş metal oksitleri karakterize etmek için kullanılmıştır.

### **Sorbent Sentezi**

Sorbent sentezinde izlenecek olan üç aşama vardır. Bunlardan ilki kalsiyum bazlı ikili metal oksitlerin sentezi, ikincisi destek malzemesi olan SBA 15'in sentezi ve üçüncüsü ise kalsiyum bazlı karışık metal oksitlerin destek malzemesi üzerine yüklenmesidir. Sentez yöntemi olarak ıslak emdirme (wet impregnation) metodu kullanılmıştır ve bu yöntem çözelti hazırlama, karıştırma, kurutma ve kalsinasyon aşamalarından oluşmaktadır. Bu kısımda bu aşamalar ayrıntılı bir şekilde açıklanacaktır.

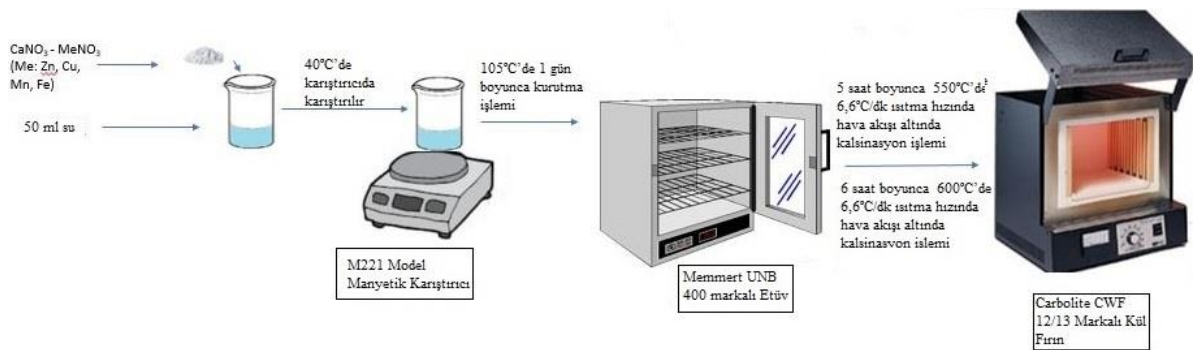
## Kalsiyum bazlı ikili metal oksit çiftlerinin sentezi

Sorbent hazırlarken kullanılan yöntemlerden biri olan yaş emdirme yöntemi bu çalışmada kalsiyum bazlı metal oksitlerin sentezinde kullanılmıştır. CaO- CuO, CaO-FeO, CaO-MnO, CaO-ZnO ikili metal oksitleri ıslak emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Bu yöntemin aşamaları bu kısımda ayrıntılı bir şekilde anlatılacaktır. Tablo 3’de sentez aşamasında kullanılan metal nitrat tuzlarının isimleri ve kapalı formülleri verilmiştir.

**Tablo 3.** Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Metal Tuzları

İsmi	Kapalı Formülü
Kalsiyum nitrat 4 hidrat	Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O
Bakır Nitrat 3 hidrat	Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O
Demir nitrat 9 hidrat	Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O
Mangan nitrat 4 hidrat	Mn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O
Çinko nitrat 6 hidrat	Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O

Ağırlıkça metal oranları 1/1 olarak ayarlanan Ca-Me (Me; Cu, Fe, Mn, Zn) nitrat tuzları 50ml deiyonize su içerisinde çözündürülmüştür. Karışım 2 saat boyunca 40°C’de M221 model manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti 105°C’de gece boyunca Memmert UNB 400 markalı etüvde kurutulmuştur. Kurutulan katı karışım, 5 saat boyunca 550°C’de Carbolite CWF 12/13 markalı kül fırınında hava atmosferinde kalsine edilmiştir. Metal oksit sentezinin şematik gösterimi Şekil 8’de gösterilmiştir.



**Şekil 8.** Metal oksit sentezi şematik gösterimi.

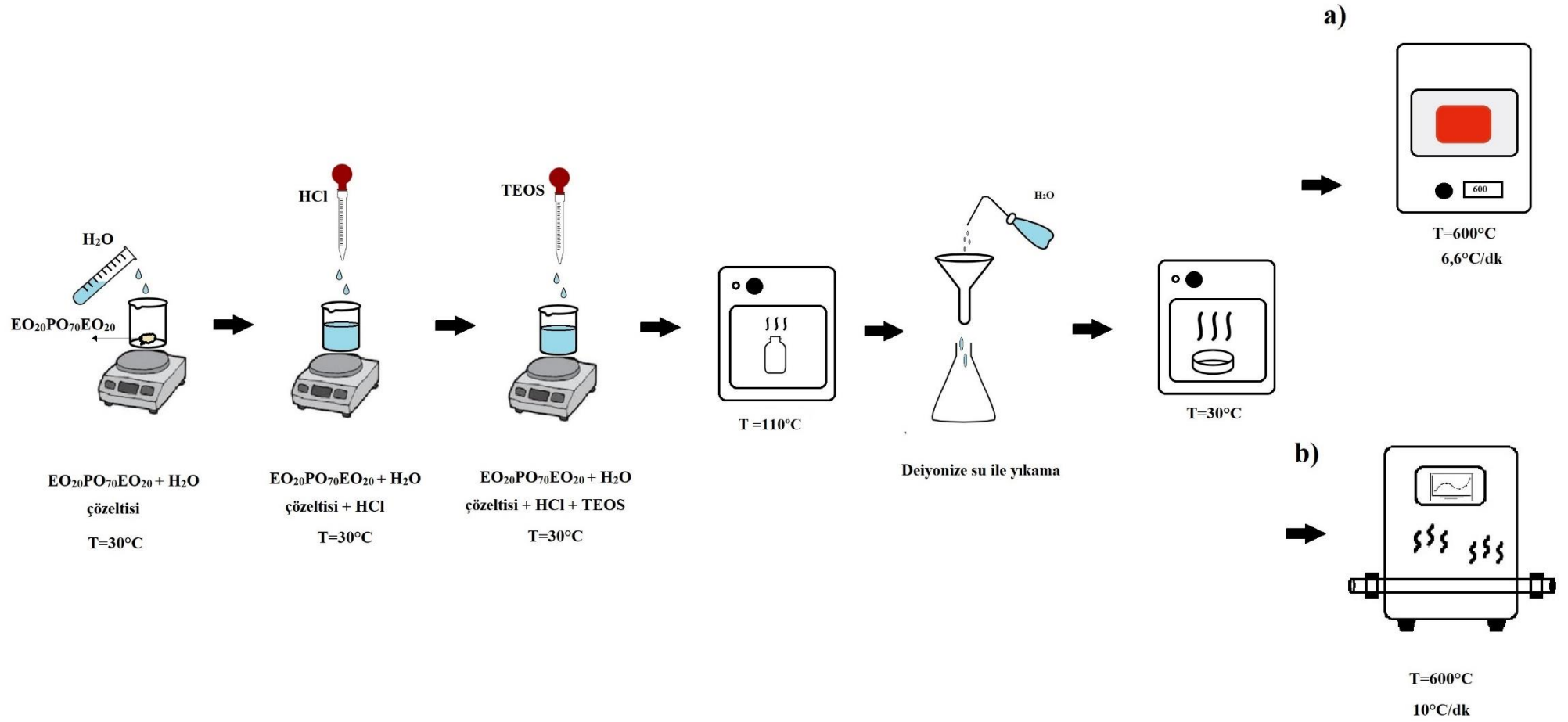
## Destek malzemesi (SBA 15) sentezi

Bu kısımda destek malzemesi olarak kullandığımız SBA 15 sentezi ayrıntılı bir şekilde anlatılacaktır. Kullanılan sentez yöntemi yine ıslak emdirme yöntemidir. Destek malzemesinin sentezinde kullanılan kimyasal malzemeler Tablo 4’de verilmiştir.

**Tablo 4.** Destek Malzemesinin Sentezinde Kullanılan Kimyasal Malzemeler

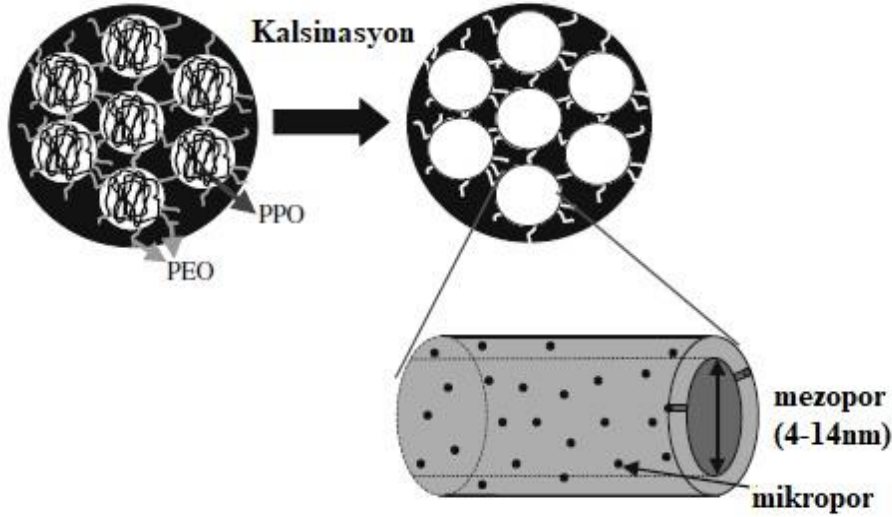
İsmi	Kapalı Formülü
Pluronic P123	EO <sub>20</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>20</sub>
Tetraetil Ortosilikat (TEOS)	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>
Hidroklorik Asit	HCl
Su	H <sub>2</sub> O

Kütlesel oran olarak EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>: HCl: TEOS: H<sub>2</sub>O=2:60:4,25:15 kullanılarak çözelti hazırlanmıştır. Aktif maddemiz olan triblok kopolimerden (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>) 4 gr alınmış 30ml deiyonize su içerisinde 30°C sıcaklıkta çözülmüştür. pH<<1,0 olması için 2M HCl asit kaynağı olarak kullanılarak homojen çözeltiliye 33,44 ml eklenerek karıştırmaya devam edilmiştir. Çözelti 3 saat boyunca karıştırılmaya devam edilmiş ve ardından silika kaynağımız olan TEOS (C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>) damla damla çözeltiliye ilave edilmiştir. Elde edilen bu homojen çözelti M221 model manyetik karıştırıcı ile 20 saat boyunca 30°C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra beyaz çökelek gözlemediğimiz çözelti cam şişelere konularak, 110°C sıcaklıkta Memmert UNB 400 markalı etüvde 24 saat boyunca bekletilmiştir. Hidrotermal işlemi biten çözelti süzülerek deiyonize su ile çökeleğin pH değeri 7 olana kadar yıkanmıştır. Kurutulan toz numune artık kalsine edilebilir. Şekil 9'de geleneksel ve mikrodalga fırında kalsine edilerek hazırlanan SBA 15 destek malzemesinin hazırlanma aşaması şematik olarak gösterilmiştir.



**Şekil 9.** Geleneksel ve Mikrodalga ısıtma ile kalsine edilen SBA 15 sentezinin şematik gösterimi, a) Geleneksel ısıtma b) Mikrodalga ısıtma.

Kalsinasyon işlemi aşamasında yüzey aktif madde triblok kopolimer sentezlediğimiz malzemedan uzaklaşacak ve gözenek oluşumu gerçekleşecektir. O yüzden kalsinasyon aşaması gözenek boyutu oluşumundaki en önemli aşamadır. SBA 15'in kalsinasyon öncesi ve sonrası mezoporlu gözenek yapısının oluştuğunu gösteren şematik çizim de Şekil 10' de verilmiştir (Meynen et al. 2009).



**Şekil 10.** Kalsinasyon öncesi ve sonrası SBA 15'in şematik gösterimi (Meynen et al. 2009).

Bu noktada elde edilen toz malzeme geleneksel ve mikrodalga fırın kullanılarak kalsine edilmiştir. Şekil 9 (a)'da gösterildiği gibi, hava akışı altında Carbolite CWF 12/13 markalı kül fırınında 6,6°C/dk artacak şekilde 600°C sıcaklığa getirilerek 6 saat boyunca kalsine edilmiştir. Mikrodalga fırın kullanılarak yapılan kalsinasyon işlemi Şekil 9 (b)'de gösterilmekte olup kalsinasyon süresine karar verebilmek için destek malzemesi yaklaşık 10°C/dk ısıtma hızıyla 600°C'ye ısıtılan Huaemw markalı mikrodalga mikrodalga fırında hava akışı altında 30 dk, 60 dk ve 120 dk boyunca kalsine edilmiştir. Hazırlanan beş destek malzemesinin yüzey alanları ve por boyutları BET ile belirlenmiştir. Geleneksel fırında 6 saat ve mikrodalga fırında dört farklı sürede kalsine edilen SBA 15 destek malzemesinin BET sonuçlarından elde edilen yüzey alanı ve por boyutları Tablo 5'de sunulmaktadır. Tabloda kullanılan CH kısaltması geleneksel fırını ve MW kısaltması ise mikrodalga fırını temsil etmektedir. Tabloda da görüldüğü üzere geleneksel fırında kalsine edilen destek malzemesinin yüzey alanı 723,97 m<sup>2</sup>/g'dır. Buna karşın mikrodalga fırın kullanılarak 60 dk kalsine edilen destek malzemesi için en yüksek yüzey alanı 822,46 m<sup>2</sup>/g elde edilmiş ve kalsinasyon süresini 60 dk olmasına karar verilmiştir.

**Tablo 5.** Farklı Şartlarda Kalsine Edilen SBA 15'in BET Sonuçları

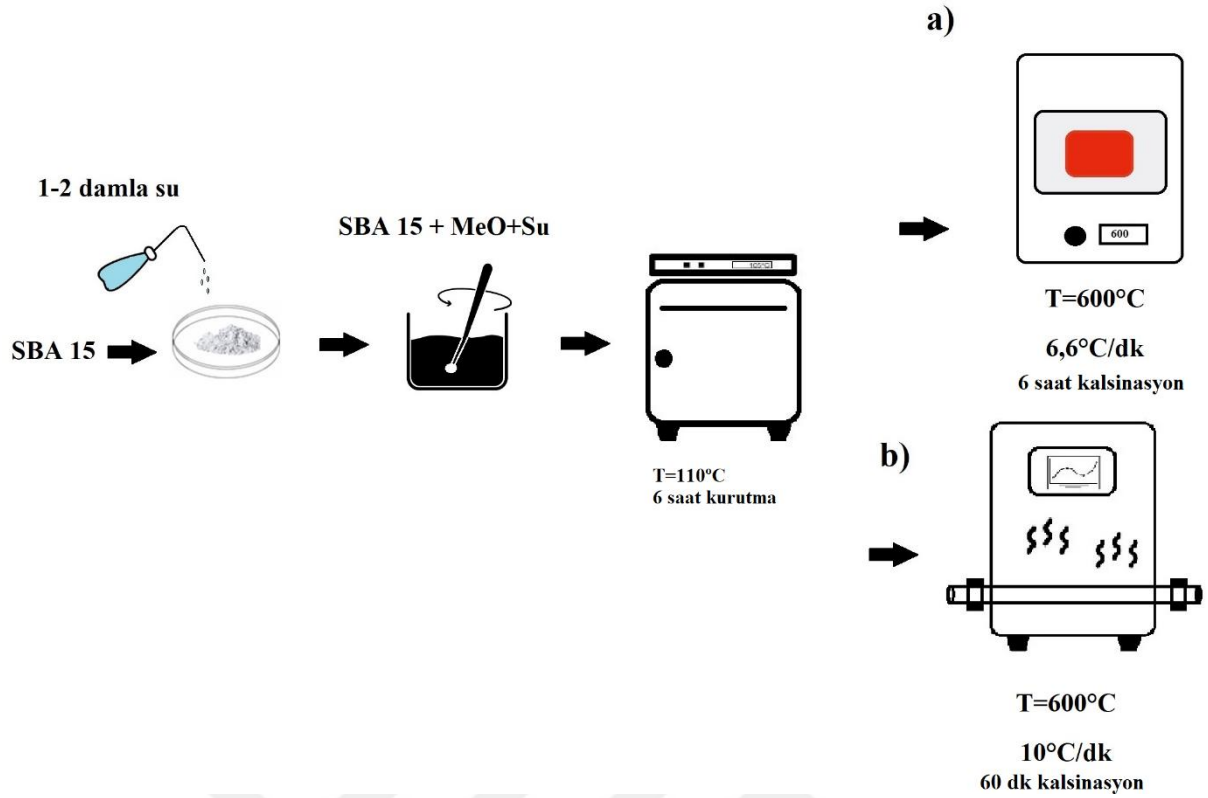
Sorbent	Kalsinasyon Süresi	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)
SBA 15 (CH)	6 saat	723,97
SBA 15 (MW)	30 dk	802,72
SBA 15 (MW)	60 dk	822,46
SBA 15 (MW)	120 dk	713,01

Mikrodalga kalsinasyonu ile daha yüksek gözenek hacmi, zamandan tasarruf ve daha homojen sıcaklık dağılımı hedeflenmiştir. Sonuçlarımızda hedeflediğimiz özelliklere ulaşamadığımız tartışılacaktır.

#### **Kalsiyum bazlı karışık metal oksitlerin SBA 15 üzerine yüklenmesi**

Kalsiyum bazlı metal oksitlerin SBA 15 üzerine yüklenmesi aşamasında yine ıslak emdirme metodu kullanılmıştır.

Sentezlenen SBA 15 ve kalsiyum bazlı karışık metal oksitlerden 1/1 kütle oranı kullanılarak yükleme yapılmıştır. Önce saat camına alınan 0,5 gr SBA 15 birkaç damla deiyonize su ile nemlendirilmiştir. Daha sonra 0,5 gr alınan ikili metal oksit karışımları deiyonize su içerisinde homojen olacak şekilde karıştırılmıştır. Nemlendirilen SBA 15 sulu çözelti içeriisine yavaşça karıştırılarak eklenmiştir. Bu karışım 6 saat boyunca 110°C sıcaklıkta Memmert UNB 400 markalı etüvde kurutulmuştur. Kurutulan numune Carbolite CWF 12/13 markalı kül fırınında ısıtma hızı 6,6°C/dk ısıtma hızında 600°C sıcaklığa getirilerek 6 saat boyunca hava akışı altında kalsine edilmiştir. Şekil 11 (a)'da gösterildiği gibi, hava akışı altında Carbolite CWF 12/13 markalı kül fırınında 6,6°C/dk artacak şekilde 600°C sıcaklığa getirilerek 6 saat boyunca kalsine edilmiştir. Mikrodalga fırın kullanılarak yapılan kalsinasyon işlemi Şekil 11 (b)'de gösterilmekte olup kalsinasyon süresine karar verebilmek için destek malzemesi yaklaşık 10°C/dk ısıtma hızıyla 600°C'ye ısıtılan Huaemw markalı mikrodalga mikrodalga fırında hava akışı altında 30 dk, 60 dk ve 120 dk boyunca kalsine edilmiştir.



**Şekil 11.** Geleneksel ve Mikrodalga ısıtma ile kalsine edilen SBA 15 üzerine metal oksit yüklemesinin şematik gösterimi, a) Geleneksel ısıtma b) Mikrodalga ısıtma.

### Sorbentlerin Karakterizasyonu

Sentezlenen desteksiz karışık metal oksitlerin, SBA 15 destek malzemesinin ve SBA 15 destekli karışık metal oksitlerin kristal X-ışınları kırımını (XRD) ile belirlenirken, sorbentlerin yüzey özelliklerinin incelenmesi için BET yüzey alan ölçüm cihazı kullanılmıştır. Sorbentlerin yüzey görünüşleri ve element içerikleri ise SEM-EDS ile gösterilmiştir. Bu karakterizasyon işlemleri Atatürk Üniversitesi bünyesinde olan Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji ve Uygulama Araştırma Merkezinde (DAYTAM) yapılmıştır. XRD ve SEM-EDS teknikleri sorbentlerin sülfidasyon öncesi ve sonrası karakterizasyonu için kullanılmıştır.

### X-Işını Kırımını (XRD)

Sentezlenen desteksiz metal oksitler, SBA 15 destekli karışık metal oksitler ve SBA 15'in kristal yapısı tayini için Panalitik Empyrean markalı (Anot malzemesi Cu ve 1,56A dalga boyu) XRD cihazı kullanılmıştır. Bilindiği üzere SBA 15 mezo-gözenekli malzemeleri, amorf yapıda olup, gözenek merkezlerinin düzgün yerleşimi nedeniyle kristal benzeri davranış sergileyerek çok düşük açılarda X-ışınları kırımını göstermektedir (Huang et al. 2008; Udayakumar and Pandurangan 2015). Bu yüzden X-ışınları kırımını SBA 15 için dar açılı çekilirken diğer metal oksitler için geniş açılı çekilmiştir. Ayrıca sentezlenen sorbentlerin

sülfidasyon performansları gözlemlendikten sonra da metal sülfat oluşumlarını göstermek için de XRD kullanılmıştır.

### **Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı**

Sentezlenen sorbentlerin yüzey alanlarının, por hacimlerinin ve gözenek boyutu dağılımlarının belirlenmesi için Micromeritics 3Flex 3-port markalı Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ölçüm cihazı kullanılmıştır.

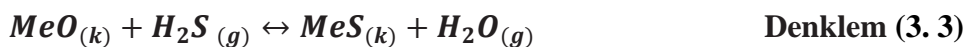
### **Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılım (SEM-EDS) analizleri**

Sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon öncesi yüzey görüntüleri ve element bileşimlerini tanımlamak için Zeiss Sigma 300 Taramalı Elektron Mikroskobu- Enerji Dağılım (SEM-EDS) cihazı kullanırken, sülfidasyon sonrası görüntülenme için Quanta FEG 250 markalı SEM-EDS analizörü ile yapılmıştır.

### **Sorbentlerin Sülfidasyon Testleri**

Hazırlanan sorbentlerin, sıcak gazlardan hidrojen sülfür (H<sub>2</sub>S) giderme ve yenilenebilme (rejenerasyon) özelliklerini ve bu işlemler sırasında, sorbentlerin özelliklerinde meydana gelebilecek değişimleri incelemek amacıyla deneysel çalışmalar yapılmıştır. Deneysel koşullar, literatür bilgileri ve uygulamalardaki koşullar göz önüne alınarak belirlenmiştir. Sülfidasyon testleri öncesi Gaz kromatografisi (GC) cihazı H<sub>2</sub>S ile kalibre edilmiştir. Kalibrasyon grafikleri ve eşitliği Ek-1’de verilmiştir.

Bu çalışmada sorbenti istenilen sıcaklığa ısıtmak için HANTEK firması tarafından yapılan borusal bir fırın kullanılmıştır. Yaklaşık 100 mg sorbent 0,64 cm çapında ve 60 cm uzunluğunda olan silindirik quartz reaktöre yerleştirilmiş sürüklenmenin önlenmesi için reaktörün iki ucu quartz yünü yardımıyla sabitlenmiştir. Sorbent bu reaktör içerisinde 800°C’ye ısıtılmıştır. Gazlaştırma sonucu oluşan baca gazını temsilen %0,033 H<sub>2</sub>S, %13,5 CO, %4,5 CO<sub>2</sub>, %9 H<sub>2</sub>, %72,9 Ar içeren simüle edilmiş gaz karışımı kullanılmıştır. Gaz akış sisteminde ALİCAT Scientific markalı üç adet kütle akış kontrol cihazı, kükürt içeren gazların akış kontrolü için kalibre edilmiştir. Sorbentlerin üzerinden 100 cm<sup>3</sup> simüle gaz karışımı geçirilerek kükürt tutma süreci başlatılmıştır. Sülfidasyonda oluşan reaksiyon Denklem 3.1’de verildiği gibidir;



Sorbent üzerinden geçirilen simüle edilmiş baca gazı, kükürt içeren gazların tanımlanması için Flame Photometric Dedector (FPD) ve Agilent 125-10B5 kolon ile entegre edilmiş Agilent 6890N model gaz kromatografi cihazı (GC) ile analiz edilmiştir. Sorbentlerin

adsorbe ettiği kükürt miktarları belirlemek için H<sub>2</sub>S kalibrasyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneyler yapıldıktan sonra oluşturulan kalibrasyon eğrisi denklemi sayesinde sorbentlerin adsorbe ettiği kükürt miktarları hesaplanmıştır. Yapılan kalibrasyon deneyleri ve elde edilen eşitlikler Ek-1’de açıkça verilmiştir. Sorbentlerin kükürt tutma testlerinde kullanılan deney düzeneği Şekil 12’de gösterildiği gibidir. Bu sistemde, H<sub>2</sub> ve kuru hava dedektörlerin çalışması için alevi oluşturan ve He ise gazları sisteme taşımak için kullanılan gazlardır. Gaz kromatografi yardımıyla reaktör çıkışındaki H<sub>2</sub>S derişiminin zamanla değişimi izlenerek bilgisayar ortamında kaydedilmiştir. Böylece gaz kromatografi cihazı kullanılarak metal sülfürlerin varlığında pik alanları elde edilmiştir. Sorbentin kükürt tutma aşamasında, kükürt giderme performansının sonlandığı, reaktör çıkış akımının H<sub>2</sub>S derişimi Eşik noktası kükürt konsantrasyonu (breakthrough point) olarak adlandırılmaktadır. Bizim deneylerimizde bu eşik noktası kükürt konsantrasyonu 100ppm olarak belirlenmiştir.

Çıkış kükürt konsantrasyonu eşik noktası (breakthrough) olarak belirlenen 100 ppm'e ulaştığında sorbentlerin sülfidasyon testine son verilmiştir. Eşik noktası konsantrasyonu olarak belirlenen 100 ppm'e ulaşma süresi ise eşik noktası süresi (Breakthrough time) olarak tanımlanmıştır. BT olarak sembolize edilen eşik süresi sorbentlerin eşik noktası kükürt kapasitesini hesaplamak için kullanılmıştır. 100 gram sorbent tarafından eşik noktasında adsorbe edilen kükürt miktarı ise eşik noktası kükürt kapasitesi olarak (breakthrough Sulfur Capacity) olarak tanımlanmaktadır (g S/100 g Sorbent). BSC ile gösterilen eşik noktası (Breakthrough Sulfur Capacity) kükürt kapasitesi ise Denklem (3.2)'e göre hesaplanmıştır.

Sorbentin kükürt tutma miktarını hesaplamak için kullanılan denklem literatürdeki çalışmaların ışığında belirlenmiştir (Garces et al. 2012; Garces et al. 2010; Tian et al. 2017; Tseng et al. 2008; Wu et al. 2016a) ve Denklem (3.2)'de gösterilmiştir;

$$BSC \left( \frac{g \text{ of Sulfur}}{100g \text{ of Sorbent}} \right) = WHSV \times \frac{M_s}{V_m} \left[ \int_0^t (C_{in} - C_{out}) dt \right] \times 10^{-4} \quad \text{Denklem (3.2)}$$

Burada;

$$BSC = \text{sorbentin eşik noktası kükürt kapasitesi} \left( \frac{g \text{ S}}{100 g \text{ sorbent}} \right),$$

$$WHSV = 1 \text{ gram sorbent gözeneklerinden 1 saatte geçen gaz hacmi} \left( \frac{L}{h \times g} \right),$$

$$M_s = \text{Kükürt molekül ağırlığı} \left( 32,02 \frac{g}{mol} \right),$$

$$V_m = \text{H}_2\text{S in 1atm ve } 25^\circ\text{C'deki molar hacmi} \left( 24,5 \frac{L}{mol} \right),$$

t= desülfürizasyon için reaksiyon süresidir (dk),

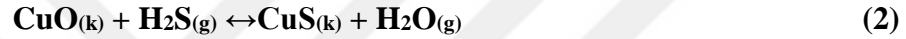
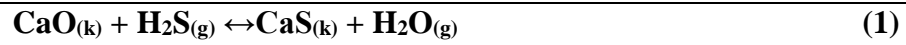
C<sub>in</sub> = H<sub>2</sub>S giriş konsantrasyonu(ppm),

C<sub>out</sub>= H<sub>2</sub>S çıkış konsantrasyonu (ppm).

Sorbentlerin teorik kükürt kapasiteleri Denklem 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır. 100 gram sorbentin stokiometrik olarak tutabileceği kükürt tutma miktarı ise teorik kükürt tutma kapasitesi olarak bilinmektedir.

### **100 g sorbentin teorik kükürt tutma kapasitesi**

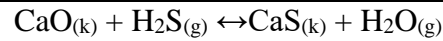
100 g sorbentin teorik kükürt tutma kapasitesini hesaplamak için, SBA 15 destekli CaO-CuO örnek sorbent olarak seçilmiştir.



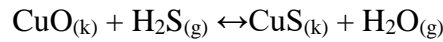
100 mg sorbent ağırlıkça 1/1 oranında hazırlandığı için 50 mg metal oksit ve 50 mg SBA 15 içermektedir. 50 mg karışık metal oksitin 25 mg CaO ve 25 mg CuO olduğunu varsayarak;

$$\text{CaO için: } 25\text{mg CaO} \times \frac{\text{mmol}}{56,1 \text{ mg CaO}} = 0,44563 \text{ mmol CaO}$$

$$\text{CuO için: } 25\text{mg CuO} \times \frac{\text{mmol}}{79,545\text{mg CuO}} = 0,31428\text{mmol CuO}$$



0,4458 mmol



0,3142 mmol

Buradan toplam H<sub>2</sub>S molü 0,4458 + 0,3142 = 0,7600 mmol H<sub>2</sub>S olarak hesaplanmıştır.

S miktarı;

$$0,7600 \text{ mmol H}_2\text{S} \times \frac{32,06 \text{ mg S}}{1 \text{ mmol H}_2\text{S}} = 24,365 \text{ mg S}$$

0,1 g sorbent                      0,0024365 g H<sub>2</sub>S tutuyorsa

100 g sorbent                      24,365 g H<sub>2</sub>S tutar

100 g SBA 15 destekli CaO-CuO sorbentinin teorik olarak adsorplaması gereken kükürt miktarı 24,365 g olarak bulunmuştur. Aynı işlemler diğer destekli sorbentler içinde yapılmıştır. Destekli sorbentlerden farklı olarak desteksizlerde 50 mg sorbent temel alınarak hesaplanmıştır.

Sorbent	Teorik kapasite (g)
SBA 15/CaO-CuO	24,37
SBA 15/CaO-FeO	25,45
SBA 15/CaO-MnO	25,58
SBA 15/CaO-ZnO	24,14

Teorik kükürt tutma kapasitesini genel bir denklem şeklinde gösterecek olursak (Denklem 3.3);

$$TSC = \frac{M_s \times \left( \frac{W_{MeO_1}}{M_{MeO_1}} + \frac{W_{MeO_2}}{M_{MeO_2}} \right) \times 100 \text{ g sorbent}}{m_{sorbent}} \quad \text{Denklem (3.3)}$$

Burada,

TSC = sorbentlerin teorik kükürt kapasiteleri,

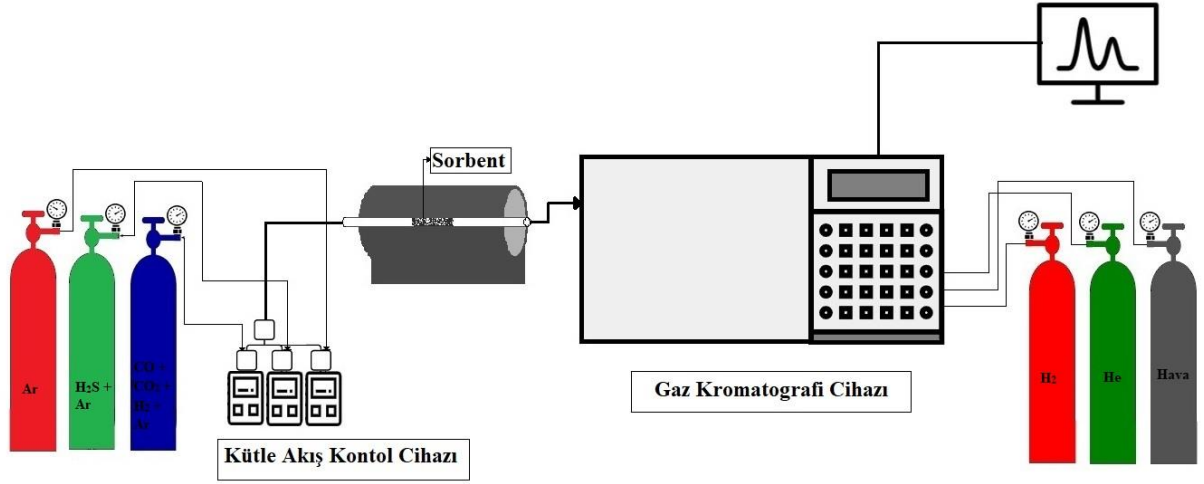
$M_s$  = kükürtün molekül ağırlığı  $\left( \frac{g}{mol} \right)$ ,

$(W_{MeO})_i$  = sorbentteki her bir MeO'in kütleli karışım oranı (% 25),

$(M_{MeO})_i$  = MeO'in molekül ağırlığıdır  $\left( \frac{g}{mol} \right)$ .

Sorbentlerin kükürt giderme performanslarını kıyaslayabilmek için kükürt kapasitesi ve kapasite kullanım oranı kullanılmıştır. Kapasite kullanım oranı ise sorbentlerin deneysel verilerle hesaplanan kükürt tutma kapasitelerinin teorik kükürt kapasitelerine oranı olarak tanımlanmıştır ve Denklem (3.4)'de verilmiştir.

$$\text{Kapasite Kullanım Oranı} = \frac{\text{Deneysel Kükürt Tutma Kapasitesi (BSC)}}{\text{Teorik Kükürt Tutma Kapasitesi (TSC)}} \quad \text{Denklem (3.4)}$$



Şekil 12. Kükürt tutma testlerinde kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi.

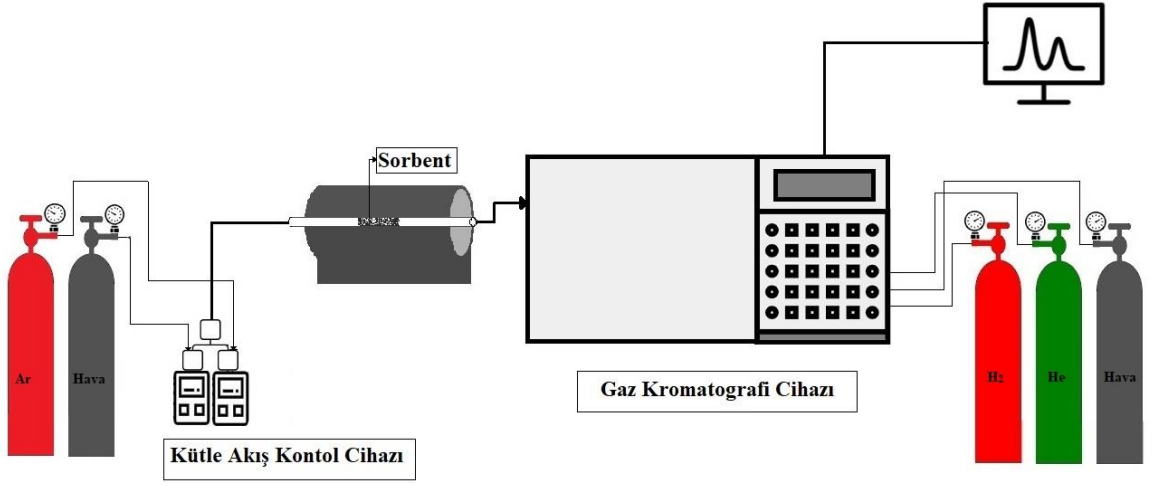
### Sorbentlerin Rejenerasyon Testleri

Rejenerasyon testleri öncesi Gaz kromatografisi (GC) cihazı  $SO_2$  ile kalibre edilmiştir. Kalibrasyon grafikleri ve eşitliği Ek-2’de verilmiştir.

Kükürt tutma kapasitesi en iyi olan sorbentin rejenerasyon testi yapılmıştır. Rejenerasyon testi için, sorbent yüklü sistemden Hava ve Argondan oluşan gaz karışımı geçirilmiştir. Böylece sorbent tarafından tutulmuş olan kükürt  $SO_2$ ’ye dönüşerek reaktörü terk etmektedir. Rejenerasyon testlerinde sorbentlerin kükürt tutma deneylerinde oluşturduğu MeS’leri tekrar MeO’ya dönüştürülerek yeniden kullanılma performansları incelenecektir. Rejenerasyonda oluşan reaksiyon Denklem 3.5’de verildiği gibidir;



Rejenerasyon deneyleri  $800^\circ C$ ’de gerçekleştirilmiştir. Sorbent üzerinden  $24 \text{ cm}^3 \cdot \text{dk}^{-1}$  Hava ve  $77 \text{ cm}^3 \cdot \text{dk}^{-1}$  Argon olmak üzere dakikada  $101 \text{ cm}^3$  gaz geçirilerek rejenerasyon süreci başlatılmıştır. Reaktör çıkışı oluşan  $SO_2$  için elde edilen pik alanları, rejenerasyon aşaması sırasında Gaz Kromatografisi (GC) cihazı ile izlenmiştir. Rejenerasyon pik oluşumu kayboluncaya kadar devam etmiştir. Sorbentlerin rejenerasyon testlerinde kullanılan deney düzeneği Şekil 13’de gösterilmiştir.



Şekil 13. Rejenerasyon testlerinde kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi.

## ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde, Bölüm 3’de anlatılan yöntemler kullanılarak hazırlanan destek malzemesi ve sorbenlerin karakterizasyonu aynı zamanda sorbentlerin kükürt tutma performanslarını belirlemek için yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar sunulacak ve tartışılacaktır.

Çalışmanın amacı desteksiz ve geleneksel fırın ve mikrodalga fırında kalsine edilerek hazırlanan SBA 15 destekli Ca temelli karışık metal oksit sorbentlerinin sıcak baca gazı kükürt tutma aktivitelerinin deneysel olarak incelenmesidir. Bu amaçla hazırlanan desteksiz ve SBA 15 destekli CaO- CuO, CaO-FeO, CaO-MnO, CaO-ZnO ikili karışık metal oksitlerin kristal yapıları, yüzey özellikleri, yüzey görüntüleri ve elementel içeriklerini belirlemek için sorbentler sülfidasyon testlerinden önce XRD, BET ve SEM-EDS ile karakterize edilmiştir. Sorbentlerin kükürt tutma performansları, yarı kesikli bir reaktör sisteminde sorbent üzerinden 800°C’de simüle edilmiş baca gazının geçirilerek çıkan H<sub>2</sub>S konsantrasyonunun GC cihazıyla takip edilmesi ile belirlenmiştir. Sülfidasyon sonrası sorbentlerin karakterizasyonu XRD ve SEM-EDS kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

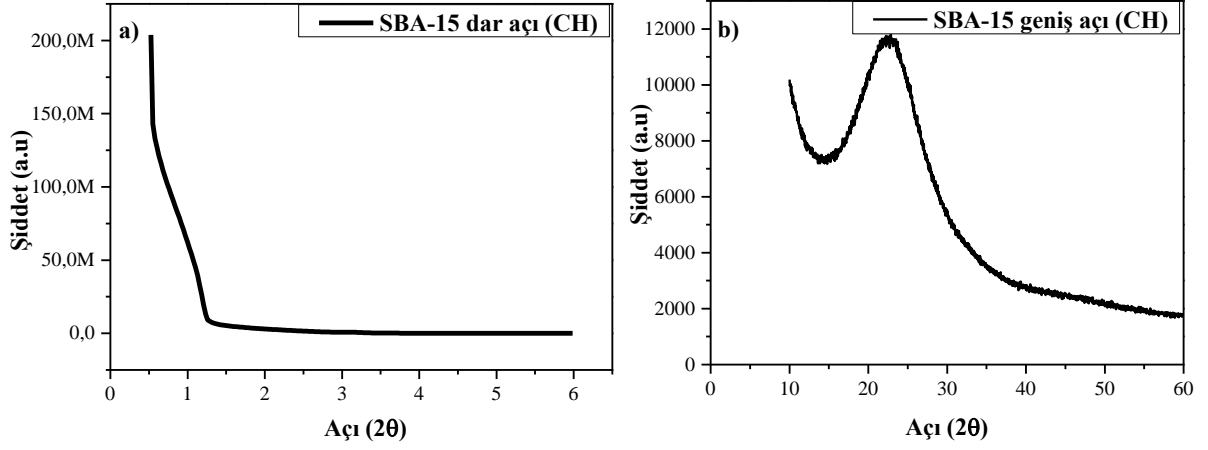
### **Hazırlanan Sorbentlerin Karakterizasyon Sonuçları**

#### **XRD (X-ışını Kırınım Difraktometresi)**

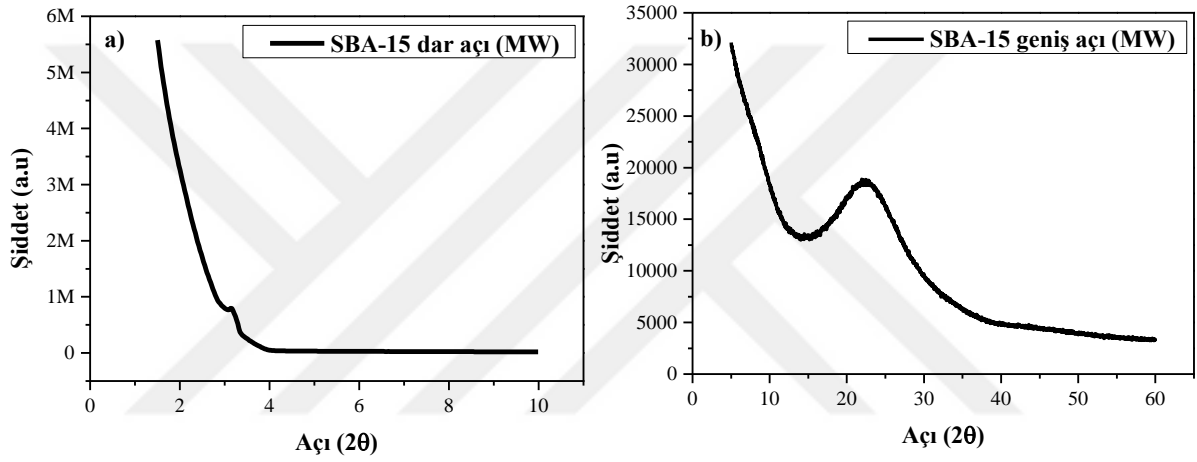
Bu başlık altında SBA 15 destek malzemesi ve CaO-MeO karışık metal oksitlerin XRD desenleri sunulacak ve elde edilen desenler, XRD databankası ve literatürde yer alan çalışmalar ışığında tartışılacaktır.

#### ***SBA 15 destek malzemesi XRD desenleri***

Şekil 14 geleneksel fırında ve Şekil 15 ise mikrodalga fırında kalsine edilerek hazırlanan SBA 15’in XRD desenlerini göstermektedir.



**Şekil 14.** Geleneksel kalsinasyonla sentezlenen SBA 15 destek malzemesi (a) düşük açılı, (b) geniş açılı XRD desenleri



**Şekil 15.** Mikrodalga kalsinasyonla sentezlenen SBA 15 destek malzemesi (a) düşük açılı, (b) geniş açılı XRD desenleri

X-ışınları kırınımı desenleri temel olarak CaO, CuO, FeO, MnO ve ZnO parçacıklarının başarılı bir şekilde sentezlendiğini doğrulamaktadır. Bütün desteksiz ve klasik fırında (CH) ve mikrodalga fırında (MW) kalsine edilerek hazırlanan SBA 15 destekli sorbentler farklı yoğunluklarda benzer kırınım pik noktaları göstermişlerdir. Tablo 6'de CaO, CuO, FeO, MnO ve ZnO'a ait karakteristik kırınım açısı değerleri verilmekte ve takip eden bölümde CaO-MeO karışık metal oksitlerin XRD sonuçları sunulmaktadır.

**Tablo 6.** Metal Oksitlerin Karakteristik Kırınım Açılı Değerleri

Sorbent	(2 $\theta$ )	JCPDS	Referans
CaO	34.1°, 47.1°, 54.4°, 62.6°	37-1497	(Kesić et al. 2012; Yang et al. 2009)
CuO	32.5°, 35.5°, 38.6°, 48.6°, 53.5°, 58.0°, 61.4°, 66.1°, 68.0°, 72.3°, 75.2°	41-0254	(Ye et al. 2019; Zhang, Ma, et al. 2015)
FeO	35.8°, 42.0°, 60.7°, 72.0°, 76.0°	77-2355	(Sharma et al. 2011; Zeng, Zhao, et al. 2015).
MnO	34.9°, 40.5°, 58.6°, 70.1°, 73.7°	07-2030	(Hu et al. 2015; Zhang et al. 2016)
ZnO	31.8°, 34.4°, 36.3°, 47.6°, 56.6°, 62.9°, 66.4°, 67.9°, 69.1°, 72.5°, 76.9°	36-1451	(Mazhdi and Tafreshi 2018; Wahab et al. 2007; Wu et al. 2010)

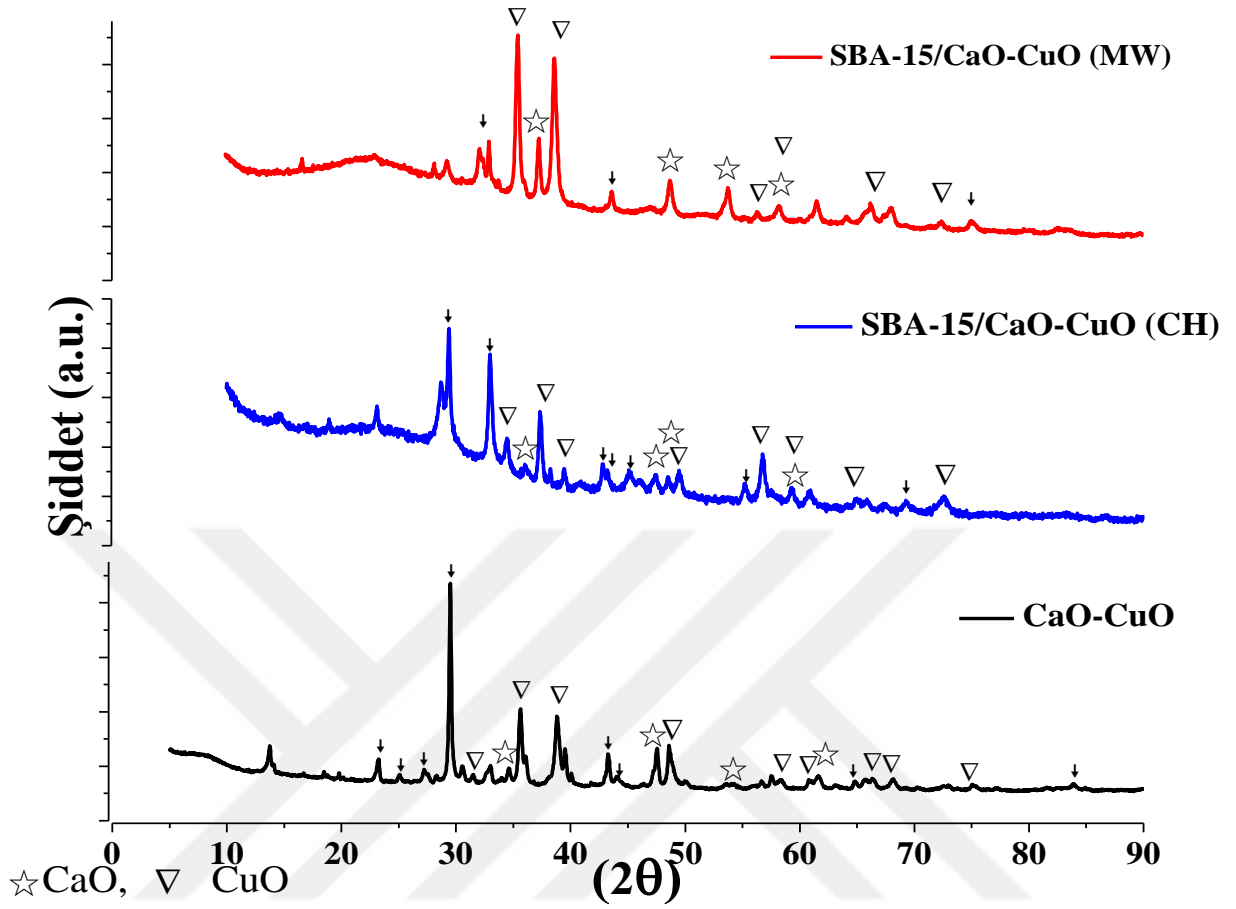
#### *CaO-CuO karışık metal oksitlerin XRD desenleri*

Sentezlenen sorbentlerin X-ışınları kırınımı desenleri Şekil 16, Şekil 17, Şekil 18 ve Şekil 19’de gösterilmiştir. X-ışınları kırınımı desenleri temel olarak CaO, CuO, FeO, MnO ve ZnO parçacıklarının başarılı bir şekilde sentezlendiğini doğrulamaktadır. Bütün desteksiz, MW ve CH sentezli sorbentler farklı yoğunluklarda benzer kırınım pik noktaları göstermişlerdir.

Şekil 16, desteksiz CaO-CuO, geleneksel kalsinasyonla (CH) sentezlenen SBA 15 destekli CaO-CuO ve mikrodalga kalsinasyonla (MW) sentezlenen SBA 15 destekli CaO-CuO için çizilen X-ışınları kırınımını göstermektedir.

Şekil 16’de desteksiz, geleneksel ve mikrodalga ile kalsine edilerek hazırlanan sorbentlerin farklı yoğunlukta benzer kristal pikleri göstermiştir. CaO (JCPDS 37-1497) sorbent pikleri 34.1°, 47.1°, 54.4°, 62.6°’de görülmektedir (Kesić et al. 2012; Yang et al. 2009). CuO (JCPDS 41-0254) pikleri ise 32.5°, 35.5°, 38.6°, 53.5°, 58°, 66.1° ve 75.2°’de açıkça görülmektedir (Ye et al. 2019; Zhang, Ma, et al. 2015). SBA 15 destekli sorbentlerde amorf silikanın varlığını gösteren ve yaklaşık 22.64° gözlemlenen geniş ve kambur şeklinde karakteristik pik oluşumu görülmektedir (Bhuyan et al. 2018; Ganji et al. 2013; González et al. 2009; Huang et al. 2008; Udayakumar and Pandurangan 2015). Şekil 16’te ayrıca 29.6° derecede güçlü Cu<sub>2</sub>O piki gözlenmiştir (Wang et al. 2002). Bütün bunlara ek olarak, etiketsiz

piklerin varlığı ikili metal oksit oluşumu olarak yorumlanmıştır ve etiketsiz pikler ok işaretiyle gösterilmiştir.

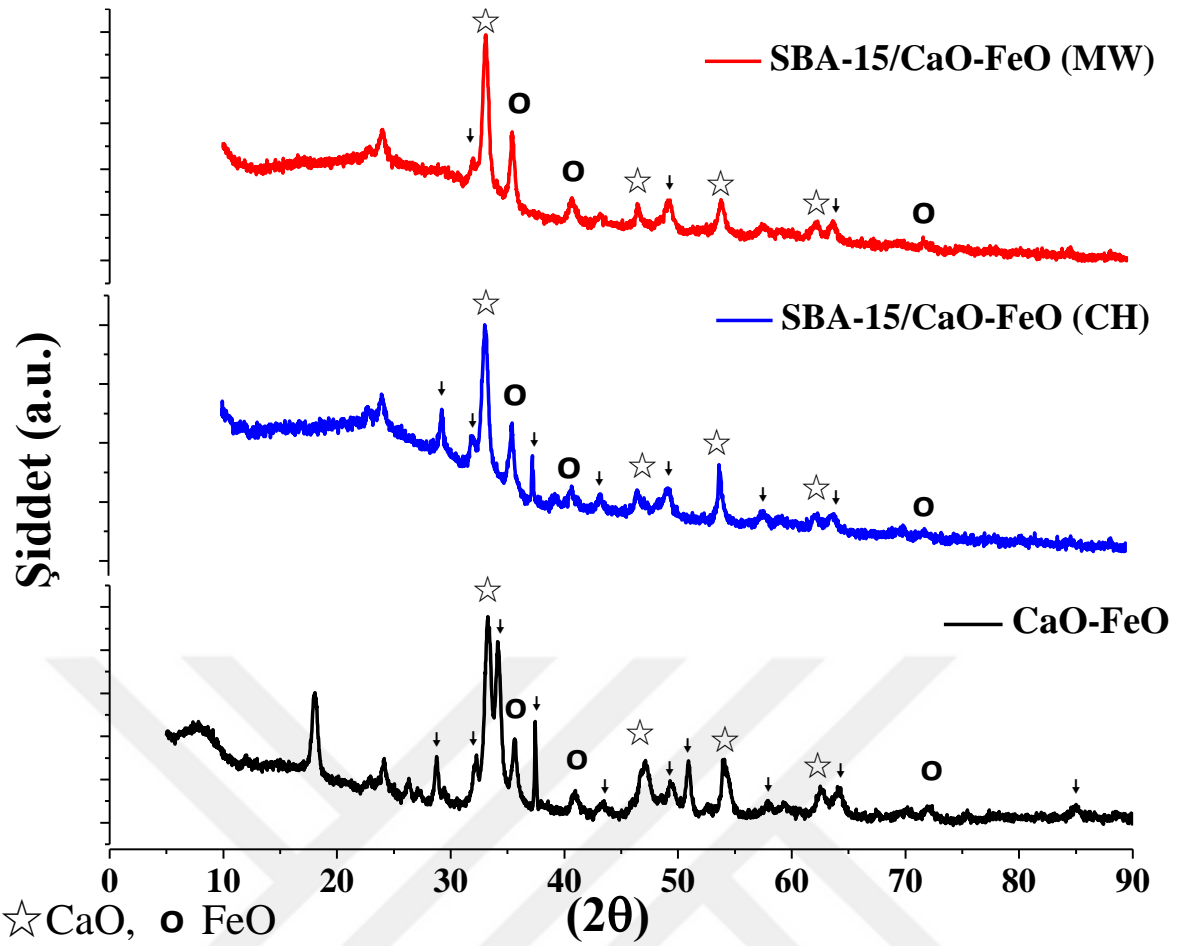


Şekil 16. Desteksiz ve SBA 15 destekli CaO-CuO sorbentinin XRD desenleri.

#### *CaO-FeO karışık metal oksitlerin XRD desenleri*

Şekil 17, desteksiz CaO-FeO, geleneksel kalsinasyonu ile sentezlenen SBA 15 destekli CaO-FeO ve mikrodalga kalsinasyonu ile sentezlenen SBA 15 destekli CaO-FeO için çizilen X-ışınları kırınımını göstermektedir.

Şekil 17’de de görüldüğü üzere desteksiz, geleneksel ve mikrodalga ile kalsine edilerek hazırlanan sorbentlerin farklı yoğunlukta benzer kristal pikleri göstermiştir. SBA 15 destekli geleneksel ve mikrodalga sentezli CaO (JCPDS 37-1497) sorbentinin pikleri 34.1°, 47.1, 54.4° ve 62.6°’de açıkça görülmektedir (Kesić et al. 2012; Yang et al. 2009). FeO (JCPDS 77-2355) sorbentinin pikleri 35.8° 42° ve 72°’de görülmektedir (Sharma et al. 2011; Zeng, Zhao, et al. 2015). Aynı zamanda SBA 15 destekli sorbentlerde amorf silikanın varlığını gösteren ve yaklaşık 22.64° gözlemlenen geniş ve kambur şeklinde karakteristik pik oluşumu görülmektedir (Bhuyan et al. 2018; Ganji et al. 2013; González et al. 2009; Huang et al. 2008; Udayakumar and Pandurangan 2015). Bütün bunlara ek olarak, etiketsiz piklerin varlığı ikili metal oksit oluşumu olarak yorumlanmıştır ve etiketsiz pikler ok işaretiyle gösterilmiştir.



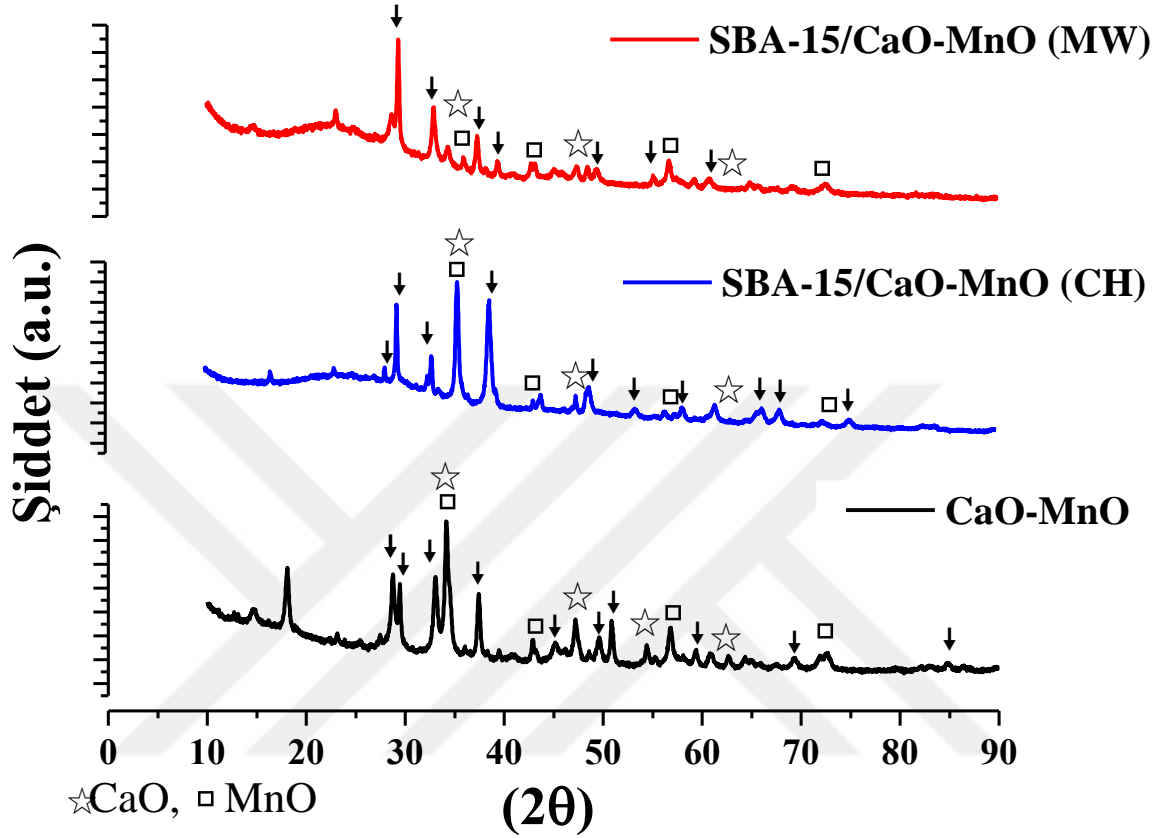
Şekil 17. Desteksiz ve SBA 15 destekli CaO-FeO sorbentinin XRD desenleri.

#### *CaO-MnO karışık metal oksitlerin XRD desenleri*

Şekil 18, desteksiz CaO-MnO, geleneksel kalsinasyonu ile sentezlenen SBA 15 destekli CaO-MnO ve mikrodalga kalsinasyonu ile sentezlenen SBA 15 destekli CaO-MnO için çizilen X-ışınları kırınımını göstermektedir.

Şekil 18’de de görüldüğü üzere desteksiz, geleneksel ve mikrodalga ile kalsine edilerek hazırlanan sorbentlerin farklı yoğunlukta benzer kristal pikleri göstermiştir. CaO (JCPDS 07-2030) sorbentinin pikleri; desteksiz sorbentte ise 34.1°, 47,1, 54.4° ve 62.6°’de, SBA 15 destekli mikrodalga ve geleneksel yöntemle sentezlenen sorbentte ise 34.1°, 47,1, 54.4°’de açıkça görülmektedir (Kesić et al. 2012; Yang et al. 2009). MnO (JCPDS 77-2355) sorbentinin pikleri ise tüm sorbentlerde 34.9°, 40.5°, 58.6°, 73.7°’de görülmektedir (Hu et al. 2015; Zhang et al. 2016). Ayrıca SBA 15 destekli sorbentlerde amorf silikanın varlığını gösteren ve yaklaşık 22.64° gözlemlenen geniş ve kambur şeklinde karakteristik pik oluşumu görülmektedir (Bhuyan et al. 2018; Ganji et al. 2013; González et al. 2009; Huang et al. 2008; Udayakumar and Pandurangan 2015). Bunlara ek olarak, 29.6° ve 32.9° açı değerinde güçlü  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  (JCPDS no= 70-4889) ikili karışık oksiti gözlenmiştir (Du et al. 2012; Xia and Liu

2017). Diğer etiketsiz piklerin varlığı ikili metal oksit oluşumu olarak yorumlanmıştır ve etiketsiz pikler ok işaretiyle gösterilmiştir.

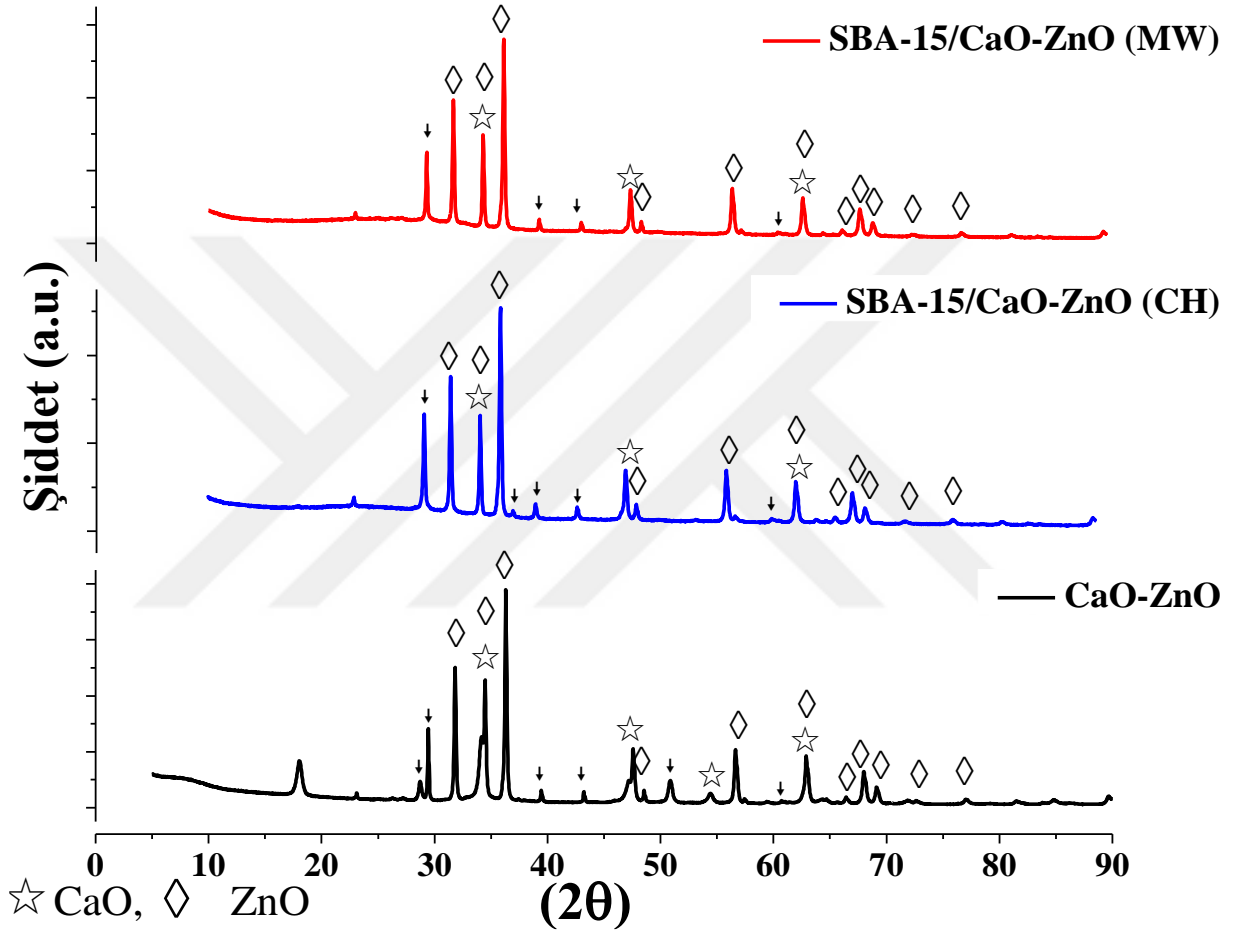


Şekil 18. Desteksiz ve SBA 15 destekli CaO-MnO sorbentinin XRD desenleri.

Şekil 19, desteksiz CaO-ZnO, geleneksel kalsinasyonu ile sentezlenen SBA 15 destekli CaO-ZnO ve mikrodalga kalsinasyonu ile sentezlenen SBA 15 destekli CaO-ZnO için çizilen X-ışınları kırınımını göstermektedir.

Şekil 19'de de görüldüğü üzere desteksiz, geleneksel ve mikrodalga ile kalsine edilerek hazırlanan sorbentlerin farklı yoğunlukta benzer kristal pikleri göstermiştir. CaO (JCPDS 37-1497) pikleri desteksiz sorbentte 34.1°, 47.1°, 54.4° ve 62.6°'de görülürken, SBA 15 destekli geleneksel ve mikrodalga sentezli sorbentte 34.1° ve 47.1° ve 62.6°'da açıkça görülmektedir (Kesić et al. 2012; Yang et al. 2009). ZnO (JCPDS 36-1451) sorbentinin pikleri bütün sorbentlerde 31.8°, 34.4°, 36.3°, 47.6°, 56.6°, 62.9°, 66.4°, 67.9°, 69.1°, 72.5° ve 76.9°'da görülmektedir (Mazhdi and Tafreshi 2018; Wahab et al. 2007; Wu et al. 2010). Şekil 19 incelendiğinde, ZnO piklerinin CaO göre daha güçlü ve keskin piklere sahiptir. Bu sonuç ZnO partiküllerinin destek malzemesi üzerinde etkin bir şekilde dağılmış olmasından kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda sorbentte yüksek içerikte kristalli ZnO oluşumunu

göstermektedir (Meshram et al. 2011; Ye et al. 2015). SBA 15 destekli sorbentlerde amorf silikanın varlığını gösteren ve yaklaşık  $22.64^\circ$  gözlemlenen geniş ve kambur şeklinde karakteristik pik oluşumu görülmektedir (Bhuyan et al. 2018; Ganji et al. 2013; González et al. 2009; Huang et al. 2008; Udayakumar and Pandurangan 2015). Ayrıca  $29.68^\circ$  ve  $60.85^\circ$  de  $\text{CaO}_2$  (JCPDS-00-003-0865) kristali gözlenmiştir (De et al. 2018). Bütün bunlara ek olarak, etiketsiz piklerin varlığı ikili metal oksit oluşumu olarak yorumlanmıştır ve etiketsiz pikler ok işaretiyle gösterilmiştir.



Şekil 19. Desteksiz ve SBA 15 destekli CaO-ZnO sorbentinin XRD desenleri.

### BET (Brunauer, Emmett and Teller) yüzey alanı

Bu deneysel çalışmada hazırlanan sorbentler destekli ve desteksiz olmak üzere iki şekilde sentezlenmiştir ve karakterize edilmiştir. Yüksek yüzey alanı açıkça ortaya konulan destekli sorbentlerin kükürt giderme performansları incelenmiştir. Konvensiyonel fırında kalsine edilen desteksiz CaO-MeO karışık metal oksitler ile birlikte konvensiyonel ve mikrodalga fırın kullanılarak kalsine edilen SBA 15 ve SBA 15 destekli metal oksit çiftlerinin BET yüzey alanı karakterizasyonundan elde edilen sonuçlar Tablo 7’de sunulmuştur. Tablodan da görüldüğü gibi desteksiz sorbentler SBA 15 destekli sorbentlere oranla çok düşük yüzey alanına sahiptir ve destek malzemesi kullanılması sorbentler için yüksek yüzey

sağlamaktadır. Konvansiyonel fırında kalsine edilen SBA 15, 763,1959 m<sup>2</sup>/g ve mikrodalga fırında kalsine edilen SBA 15 822,46 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahiptir. Tablodan da görüldüğü gibi SBA 15 (MW)'in gözenek boyutu SBA 15 (CH)'dan daha büyüktür. Fakat metal oksit yüklendikten sonra elde edilen sorbentler için aynı durum söz konusu değildir.

Tablo 7'ya bakıldığında, destekli sorbentlerin BET yüzey alanları toplam gözenek hacimleri, destek malzemesi SBA 15'inkinden daha düşük olduğu görülmektedir. Metal oksit yüklenmesi ile SBA 15'in BET yüzey alanının azaldığı görülmüştür. Desteksiz sorbentler arasında CaO-MnO, SBA 15 destekli sorbentler arasında CaO-MnO (CH) sorbenti en geniş yüzey alanı göstermiştir.

**Tablo 7.** SBA 15 Destek Malzemesinin, Desteksiz ve Konvansiyonel (CH) ve Mikrodalga (MW) Fırında Kalsine Edilen SBA 15 Destekli CaO-MeO Karışık Metal Oksitlerin BET Sonuçları

Sorbent	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)		Gözenek Büyüklüğü (nm)		Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	
	CH	MW	CH	MW	CH	MW
<b>CaO-CuO</b>	3,94	-	11,58	-	0,011	-
<b>CaO-FeO</b>	2,51	-	6,77	-	0,004	-
<b>CaO-MnO</b>	5,07	-	15,07	-	0,019	-
<b>CaO-ZnO</b>	3,21	-	6,59	-	0,005	-
<b>SBA 15</b>	763,19	822,46	6,38	3,64	1,217	0,75
<b>SBA 15 destekli CaO-CuO</b>	143,20	94,88	10,34	12,25	0,370	0,29
<b>SBA 15 destekli CaO-FeO</b>	151,58	77,67	9,99	12,12	0,378	0,24
<b>SBA 15 destekli CaO-MnO</b>	152,63	78,24	10,56	12,62	0,403	0,25
<b>SBA 15 destekli CaO-ZnO</b>	139,80	89,69	10,46	11,83	0,365	0,27

Şekil 20, Şekil 21, Şekil 22 ve Şekil 23'de sorbentlerin BJH (Barrett, Joyner, and Halenda) yöntemiyle hesaplanmış gözenek dağılımı değişimleri karşılaştırılmıştır. İlk olarak destekli sorbentlerin gözenek genişlikleri yükleme yapılmadan önce sentezlenen SBA 15'ler ile kıyaslanmıştır. İkinci olarak ise desteksiz, geleneksel ve mikrodalga fırın kullanılarak kalsine edilmiş SBA 15 destekli sorbentler kıyaslanmıştır.

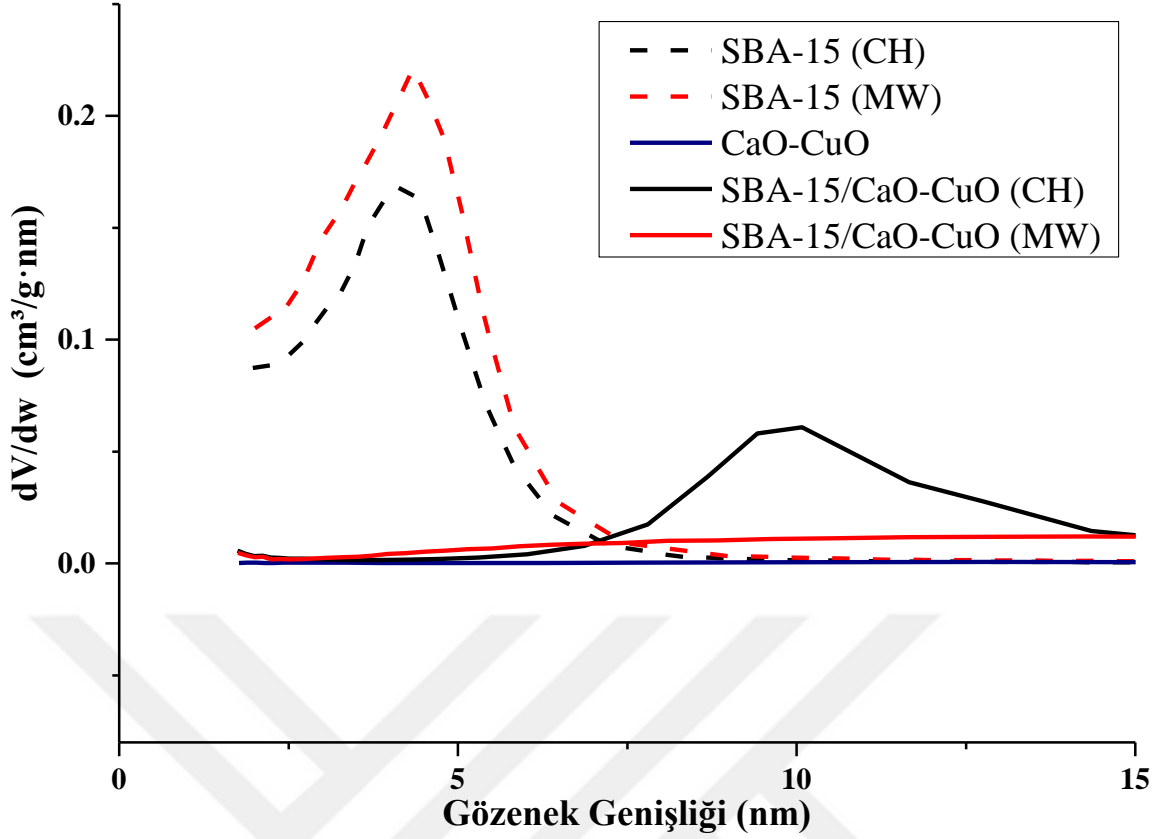
### ***CaO-CuO***

Şekil 20’de geleneksel fırın ve mikrodalga fırında kalsine edilerek hazırlanan SBA 15, SBA 15 destekli, CaO-CuO ve desteksiz CaO-CuO karışık metal oksitlerinin gözenek boyutu dağılımları karşılaştırılmıştır. Şekilde görülen (dV/dw)-gözenek genişliği eğrilerinde pik oluşumları katı içinde en çok bulunan gözenek boyutlarına karşılık gelmektedir.

SBA 15 (MW) destek malzemesi Şekil 20’de gözlemlendiği üzere yaklaşık 2 ~ 7 nm arasında çaplara sahip mezo-gözenekler olduğunu gösteren ayrıca SBA 15 (CH)’den daha keskin ve daha dik tepe noktası göstermiştir. Buda SBA 15 (MW) destek malzemesinin, SBA 15 (CH) destek malzemesine göre gözenek boyutu yoğunluğunun 4-7nm arasında daha fazla olduğunu göstermektedir. Tablo 7 de derlendiği gibi SBA 15(MW)’in yüzey alanı 822,46 m<sup>2</sup>/g’dir, SBA 15 (CH)’in ise yüzey alanı 763,19 m<sup>2</sup>/g’dir.

Metal oksit yüklemesinden sonra ise sırayla SBA 15/CaO-CuO (MW) ve SBA 15/CaO-CuO (CH) sorbentlerinin yüzey alanları 94,88 m<sup>2</sup>/g ve 143,20 m<sup>2</sup>/g olmuştur. Şekil 20’de metal oksitlerin yüklenmesinden sonra sorbentlerin gözenek dağılımının daha büyük ortalama değerlere genişlediği (7-12 nm) ve pik şiddetinin azaldığı görülmektedir. Geleneksel fırında kalsine edilerek sentezlenen metal oksitlerin yüklenmesinden sonra SBA 15 varlığı sorbentlerin gözenek boyutlarını önemli ölçüde arttırdığını açıkça ortaya koymaktadır (Tablo 7). Buradan metal oksitlerin yüklenmesinden sonra SBA 15’in gözeneklerinin dolduğu veya metal oksitlerin SBA 15’in kanallarına başarıyla yüklendiği söylenebilir. SBA 15’e nazaran genişleyen gözenek boyutu dağılımı, metal oksitlerin SBA 15’in gözeneklerine bağlanması nedeniyle sorbentin daha geniş gözenek boyutu dağılımına (daha küçük gözenek boyutuna) sahip olduğunu göstermiştir (Wang et al. 2014; Yang et al. 2003; Yang et al. 2019; Zhu et al. 2013).

Şekilde desteksiz CaO-CuO sorbentinin gözeneksiz yapıya sahip olduğu açıkça görülmektedir. Tablo 7 de derlendiği gibi desteksiz CaO-CuO’in yüzey alanı 3,94 m<sup>2</sup>/g’dir.



**Şekil 20.** Desteksiz, geleneksel ve mikrodalga fırın kullanılarak kalsine ederek hazırlanmış SBA 15 destekli CaO-CuO ve SBA 15 destek malzemesinin gözenek açıklığı dağılımları.

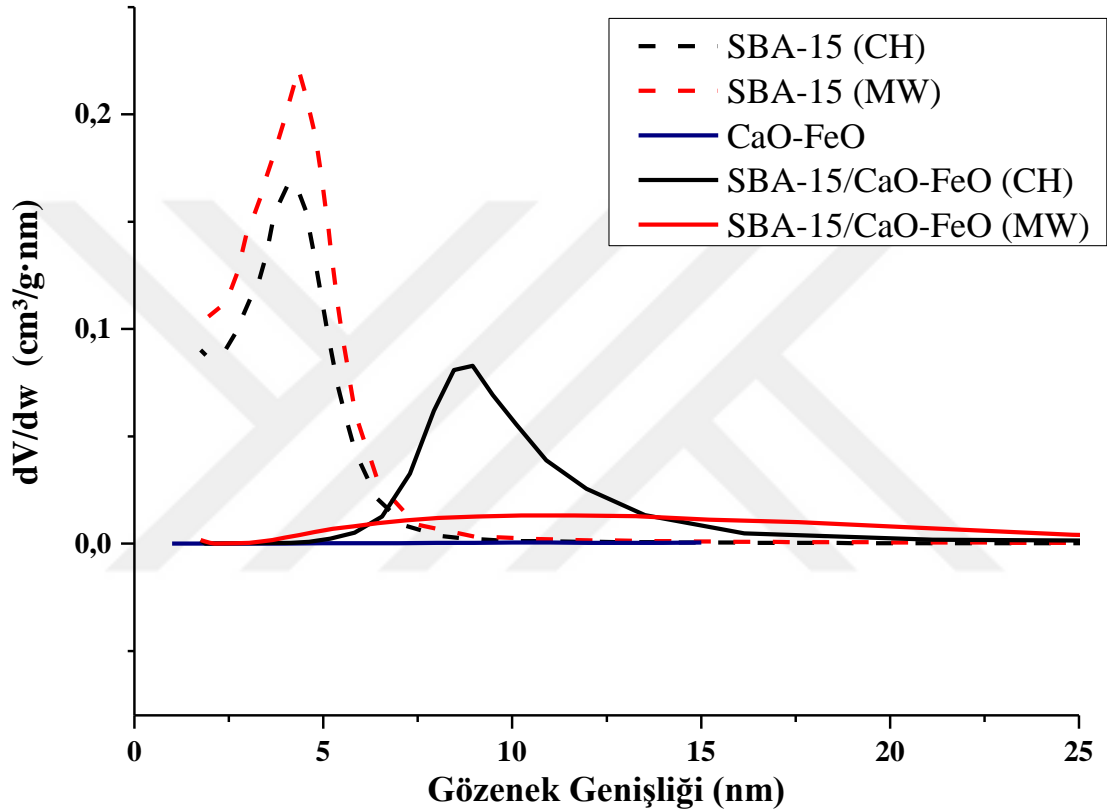
Şekil 21’de geleneksel fırın ve mikrodalga fırında kalsine edilerek hazırlanan SBA 15, SBA 15 destekli, CaO-FeO ve desteksiz CaO-FeO karışık metal oksitlerinin gözenek boyutu dağılımları karşılaştırılmıştır. Şekilde görülen (dV-dw)-gözenek genişliği eğrilerinde pik oluşumları katı içinde en çok bulunan gözenek boyutlarına karşılık gelmektedir.

SBA 15 (MW) destek malzemesi Şekil 21’de gözlemlendiği üzere yaklaşık 2 ~ 7 nm arasında çaplara sahip mezo-gözenekler olduğunu gösteren ayrıca SBA 15 (CH)’den daha keskin ve daha dik tepe noktası göstermiştir. Buda SBA 15 (MW) destek malzemesinin, SBA 15 (CH) destek malzemesine göre gözenek boyutu yoğunluğunun 4-7nm arasında daha fazla olduğunu göstermektedir. Tablo 7 de derlendiği gibi SBA 15(MW)’in yüzey alanı 822,46 m<sup>2</sup>/g’dir, SBA 15 (CH)’in ise yüzey alanı 763,19 m<sup>2</sup>/g’dir.

Metal oksit yüklemesinden sonra ise sırayla SBA 15/CaO-FeO (MW) ve SBA 15/CaO-FeO (CH) sorbentlerinin yüzey alanları 77,67 m<sup>2</sup>/g ve 151,58 m<sup>2</sup>/g olmuştur. Şekil 21’de metal oksitlerin yüklenmesinden sonra sorbentlerin gözenek dağılımının daha büyük ortalama değerlere genişlediği (7-12 nm) ve pik şiddetinin azaldığı görülmektedir. Geleneksel fırında kalsine edilerek sentezlenen metal oksitlerin yüklenmesinden sonra SBA 15 varlığı sorbentlerin gözenek boyutlarını önemli ölçüde arttırdığını açıkça ortaya koymaktadır (Tablo

7). Bunlara ek olarak Şekil 21, metal oksitlerin yüklenmesinden sonra SBA 15 yüzey alanında gözlemlenen düşüş, gözeneklere metal oksitlerin başarıyla yerleştiğini açıkça ortaya koymaktadır. Yani buradan kararlı metal oksitlerin yüklenmesinden dolayı SBA 15'in gözeneklerinin metal oksitlerle dolduğu söylenebilir (Wang et al. 2014; Yang et al. 2003; Yang et al. 2019; Zhu et al. 2013).

Şekilde desteksiz CaO-FeO sorbentinin gözeneksiz yapıya sahip olduğu açıkça görülmektedir. Tablo 7'de derlendiği gibi desteksiz CaO-FeO'in yüzey alanı 2,51 m<sup>2</sup>/g'dir.



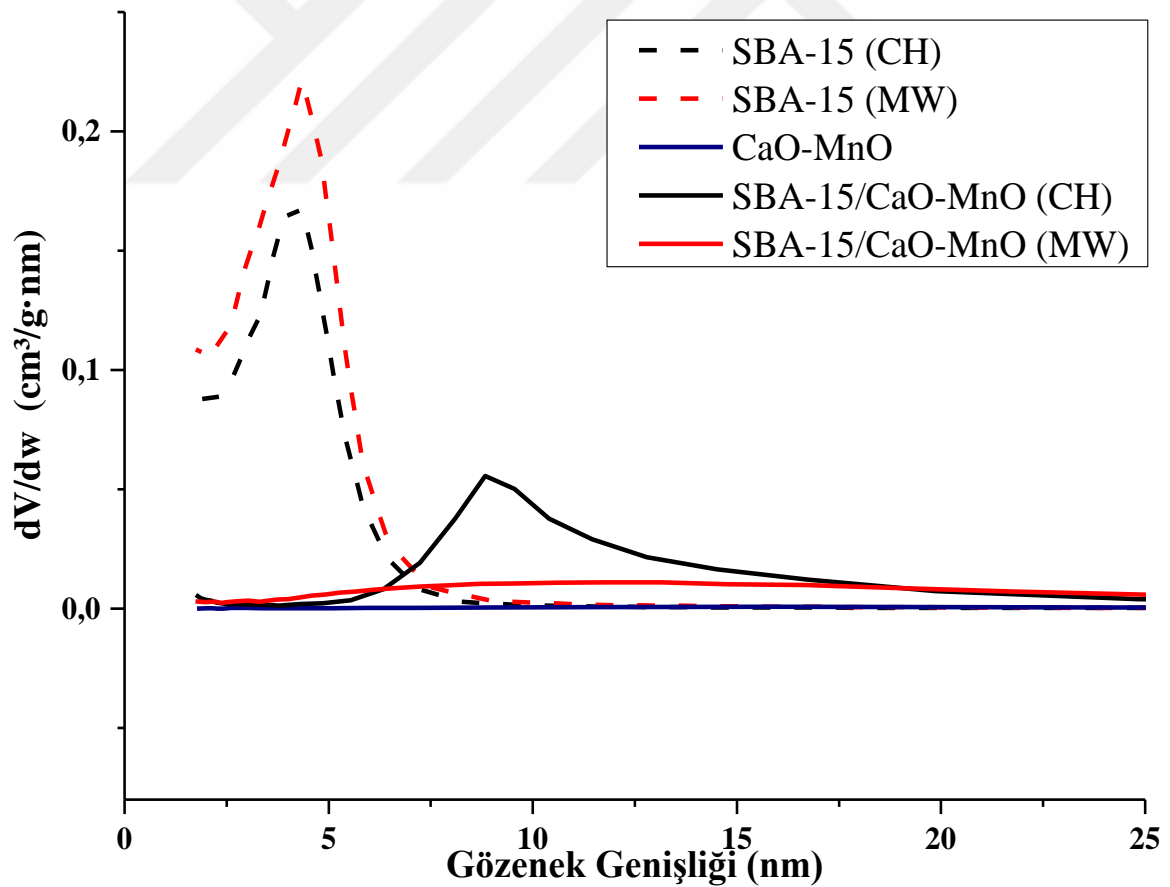
**Şekil 21.** Desteksiz, geleneksel ve mikrodalga fırın kullanılarak kalsine ederek hazırlanmış SBA 15 destekli CaO-FeO ve SBA 15 destek malzemesinin gözenek açıklığı dağılımları.

Şekil 22'de geleneksel fırın ve mikrodalga fırında kalsine edilerek hazırlanan SBA 15, SBA 15 destekli, CaO-MnO ve desteksiz CaO-MnO karışık metal oksitlerinin gözenek boyutu dağılımları karşılaştırılmıştır. Şekilde görülen (dV-dw)-gözenek genişliği eğrilerinde pik oluşumları katı içinde en çok bulunan gözenek boyutlarına karşılık gelmektedir.

SBA 15 (MW) destek malzemesi Şekil 22'de gözlemlendiği üzere yaklaşık 2 ~ 7 nm arasında çaplara sahip mezo-gözenekler olduğunu gösteren ayrıca SBA 15 (CH)'den daha keskin ve daha dik tepe noktası göstermiştir. Buda SBA 15 (MW) destek malzemesinin, SBA 15 (CH) destek malzemesine göre gözenek boyutu yoğunluğunun 4-7nm arasında daha fazla olduğunu göstermektedir. Tablo 7' de derlendiği gibi SBA 15(MW)'in yüzey alanı 822,46 m<sup>2</sup>/g'dir, SBA 15 (CH)'in ise yüzey alanı 763,19 m<sup>2</sup>/g'dir.

Metal oksit yüklemesinden sonra ise sırayla SBA 15/CaO-MnO (MW) ve SBA 15/CaO-MnO (CH) sorbentlerinin yüzey alanları  $78,24 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $152,63 \text{ m}^2/\text{g}$  olmuştur. Şekil 22’da metal oksitlerin yüklenmesinden sonra sorbentlerin gözenek dağılımının daha büyük ortalama değerlere genişlediği (7-12 nm) ve pik şiddetinin azaldığı görülmektedir. Geleneksel fırında kalsine edilerek sentezlenen metal oksitlerin yüklenmesinden sonra SBA 15 varlığı sorbentlerin gözenek boyutlarını önemli ölçüde arttırdığını açıkça ortaya koymaktadır (Tablo 7). Buradan metal oksitlerin yüklenmesinden sonra SBA 15’in gözeneklerinin dolduğu veya metal oksitlerin SBA 15’in kanallarına başarıyla yüklendiği söylenebilir. SBA 15’e nazaran genişleyen gözenek boyutu dağılımı, metal oksitlerin SBA 15’in gözeneklerine bağlanması nedeniyle sorbentin daha geniş gözenek boyutu dağılımına (daha küçük gözenek boyutuna) sahip olduğunu göstermiştir (Wang et al. 2014; Yang et al. 2003; Yang et al. 2019; Zhu et al. 2013).

Şekilde desteksiz CaO-MnO sorbentinin gözeneksiz yapıya sahip olduğu açıkça görülmektedir. Tablo 7 de derlendiği gibi desteksiz CaO-MnO’in yüzey alanı  $5,07 \text{ m}^2/\text{g}$ ’dir.



**Şekil 22.** Desteksiz, geleneksel ve mikrodalga fırın kullanılarak kalsine edilmiş SBA 15 destekli CaO-MnO ve SBA 15 destek malzemesinin gözenek açıklığı dağılımları.

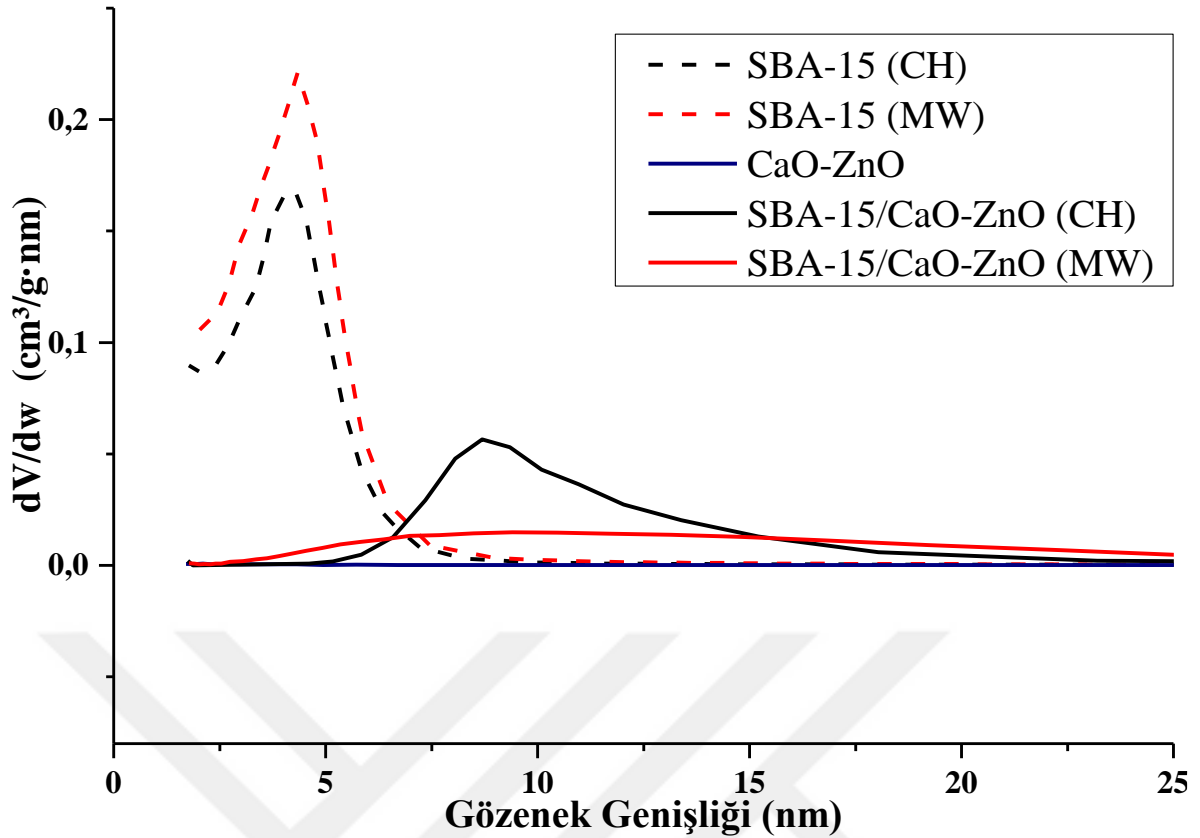
Şekil 23’de geleneksel fırın ve mikrodalga fırında kalsine edilerek hazırlanan SBA 15, SBA 15 destekli, CaO-ZnO ve desteksiz CaO-ZnO karışık metal oksitlerinin gözenek boyutu

dağılımları karşılaştırılmıştır. Şekilde görülen (dV-dw)-gözenek genişliği eğrilerinde pik oluşumları katı içinde en çok bulunan gözenek boyutlarına karşılık gelmektedir.

SBA 15 (MW) destek malzemesi Şekil 23’de gözlemlendiği üzere yaklaşık 2 ~ 7 nm arasında çaplara sahip mezo-gözenekler olduğunu gösteren ayrıca SBA 15 (CH)’den daha keskin ve daha dik tepe noktası göstermiştir. Buda SBA 15 (MW) destek malzemesinin, SBA 15 (CH) destek malzemesine göre gözenek boyutu yoğunluğunun 4-7nm arasında daha fazla olduğunu göstermektedir. Tablo 7 de derlendiği gibi SBA 15(MW)’in yüzey alanı 822,46 m<sup>2</sup>/g’dir, SBA 15 (CH)’in ise yüzey alanı 763,19 m<sup>2</sup>/g’dir.

Metal oksit yüklemesinden sonra ise sırayla SBA 15/CaO-ZnO (MW) ve SBA 15/CaO-ZnO (CH) sorbentlerinin yüzey alanları 89,69 m<sup>2</sup>/g ve 139,80 m<sup>2</sup>/g olmuştur. Şekil 23’de metal oksitlerin yüklenmesinden sonra sorbentlerin gözenek dağılımının daha büyük ortalama değerlere genişlediği (7-12 nm) ve pik şiddetinin azaldığı görülmektedir. Geleneksel fırında kalsine edilerek sentezlenen metal oksitlerin yüklenmesinden sonra SBA 15 varlığı sorbentlerin gözenek boyutlarını önemli ölçüde arttırdığını açıkça ortaya koymaktadır (Tablo 7). Bunlara ek olarak Şekil 23, metal oksitlerin yüklenmesinden sonra SBA 15 yüzey alanında gözlemlenen düşüş, gözeneklere metal oksitlerin başarıyla yerleştiğini açıkça ortaya koymaktadır. Yani buradan kararlı metal oksitlerin yüklenmesinden dolayı SBA 15’in gözeneklerinin metal oksitlerle dolduğu söylenebilir (Wang et al. 2014; Yang et al. 2003; Yang et al. 2019; Zhu et al. 2013).

Şekilde desteksiz CaO-ZnO sorbentinin gözeneksiz yapıya sahip olduğu açıkça görülmektedir. Tablo 7’de derlendiği gibi desteksiz CaO-ZnO’in yüzey alanı 3,21 m<sup>2</sup>/g’dir.

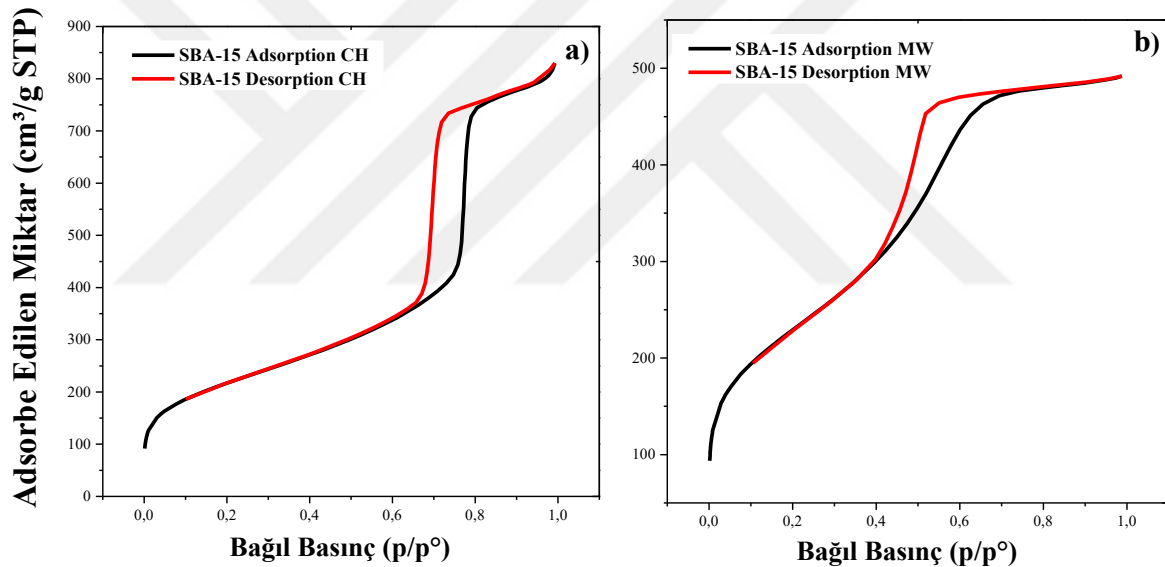


**Şekil 23.** Desteksiz, geleneksel ve mikrodalga fırın kullanılarak kalsine ederek hazırlanmış SBA 15 destekli CaO-ZnO ve SBA 15 destek malzemesinin gözenek açıklığı dağılımları.

SBA 15'in adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi Şekil 24'de gösterilmektedir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinde ilk adım yükselen basınca karşılık gelen ve gözenekler içinde gerçekleşen adsorpsiyon adımını ifade ederken ikincisi aynı miktardaki gazın adsorplandığı daha düşük basınçlarda desorbe edildiğini gösteren desorpsiyon adımındır. Şekil 24' deki verilen SBA 15'in N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, IUPAC sınıflandırmasına göre düzenli mezogözenekli malzemelerde görülen tip IV karakteristik şekillere sahiptir (Rouquerol et al. 2013). Bu izotermelerde, P/P<sub>0</sub> bağıl denge basıncına karşı, birim adsorplayan madde başına adsorplanan madde miktarı verilmektedir. Şekildeki P/P<sub>0</sub> = 1 değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. İzoterm bu noktaya ulaştığında adsorpsiyon tamamlanmış demektir. SBA 15'inde karakteristik şeklini oluşturduğu IV tip izoterm mezogözenekli katılardaki izotermi göstermektedir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzerlik göstermektedir. IV tip izotermelerinde orta bağıl basınçlarda izlenen yol adsorpsiyon-desorpsiyonda ayrılmaktadır. Buna "Hysteresis" denmektedir. Bu histeresis bölgesinde kılcal yoğunlaşma söz konusudur. P denge basıncının P<sub>0</sub> doymuş buhar basıncına

ulaşamadığı ( $P/P_0 < 1$ ) durumda gözeneklerde meydana gelen yoğunlaşma olayına kılcal yoğunlaşma denilmektedir (Aktaş ve Bal 2007).

Şekil 24’da görülen histeresis döngüleri, IUPAC sınıflandırmasındaki H1 ve H2 tipi histeresis döngülerine sahiptir. H1 ve H2 histeresis döngüleri, mezogözenekli katılarda görülen adsorpsiyon için bilindik döngülerdir (Leofanti et al. 1998; Monson 2012; Rouquerol et al. 2013; Sing et al. 1985; Thommes et al. 2015). SBA 15 (CH) H1, SBA 15 (MW) ise H2 döngüsüne sahiptir. H1 histeresis döngüsü, homojen birbirinden bağımsız ve düzenli gözenek yapısını göstermektedir. H2 histeresis döngüsü ise birbirine bağlı düzensiz şekil ve boyutlarda gözeneklerden oluşan (mürekkep şişesine benzetilen) gözenek yapısını göstermektedir. Bu tür gözeneklerin görüldüğü bir döngüde, dik desorpsiyon dalının oluşması dar bir gözenek boyutu aralığındaki gözenek tıkanmasına atfedilmektedir (Sing et al. 1985; Thommes and Cychosz 2014; Thommes et al. 2015).



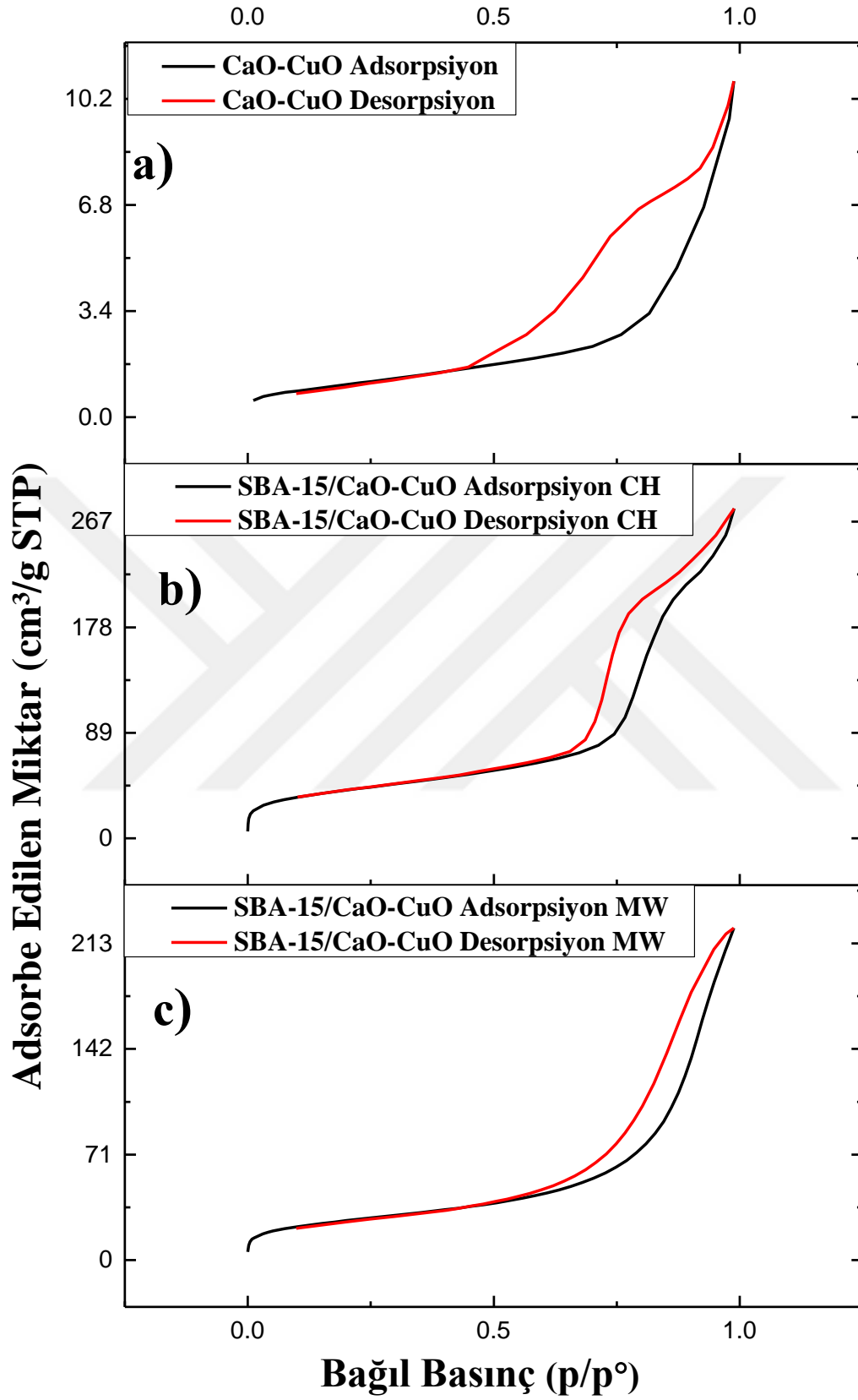
Şekil 24. SBA 15’in adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi. a) SBA 15 (CH) ve b) SBA 15 (MW).

Şekil 25-28’de ise SBA 15 destekli sorbentlerin  $N_2$  adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi gösterilmiştir.

Şekil 25’de 3 farklı CaO-CuO sorbentinin  $N_2$  adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi verilmiştir. Şekil 25 (a)’da verilen desteksiz CaO-CuO sorbentinin  $N_2$  adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre gözeneksiz veya makro gözenekli malzemelerde görülen tip III karakteristik şekline sahiptir. Tip III izotermde tüm aralık boyunca  $P/P_0$  dışbükeydir ve şekil, adsorbate ve adsorbent molekülleri arasındaki zayıf etkileşimi göstermektedir (Kaneko 1994; Rouquerol et al. 2013). Geleneksel ve mikrodalga ile kalsine edilerek sentezlenen SBA 15 destekli CaO-CuO sorbentlerinin  $N_2$  adsorpsiyon-

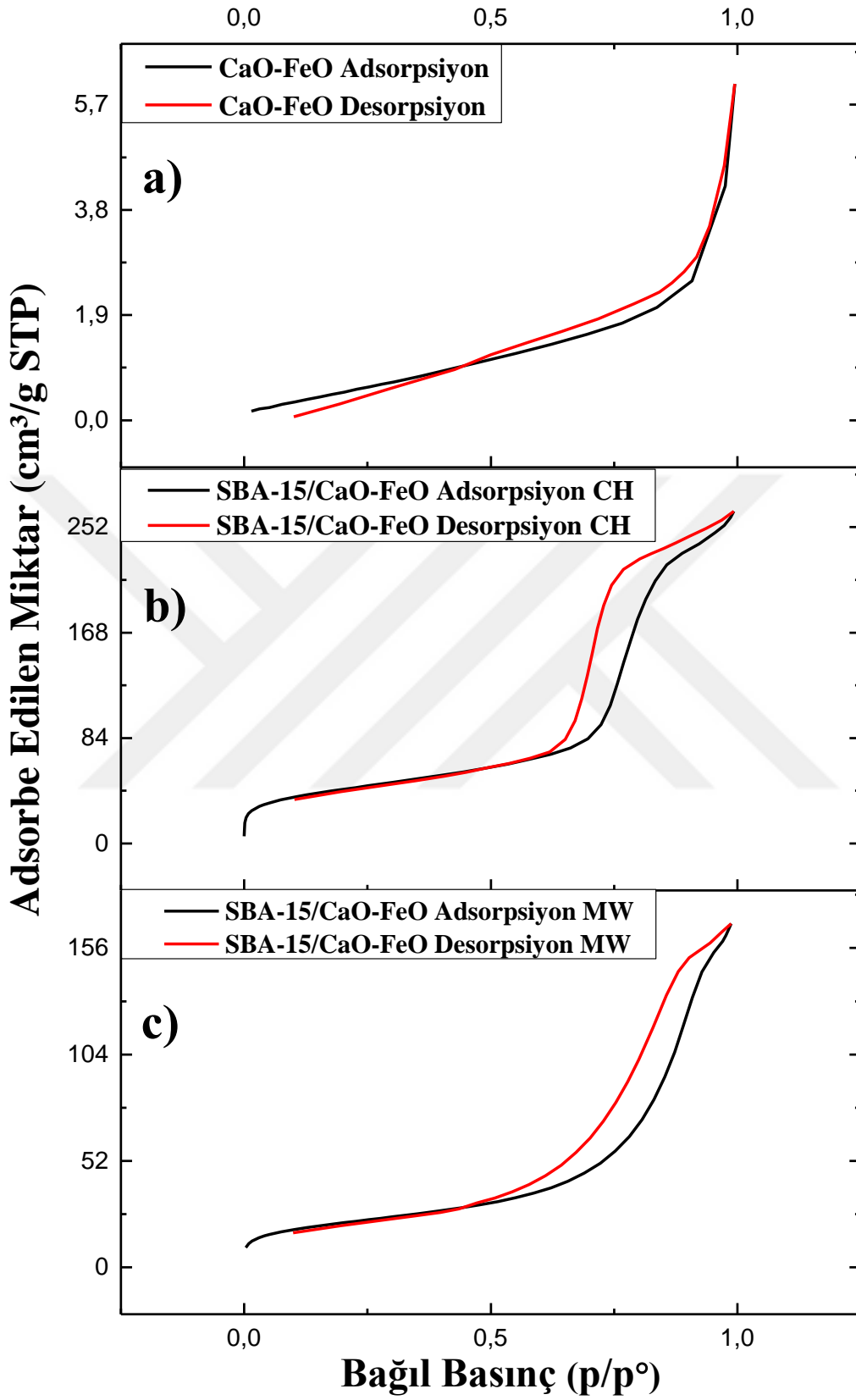
desorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırması ile tanımlanan mezogözenekli malzemelerin tip-IV izoterm karakteristiğini göstermektedir (Kaneko 1994; Rouquerol et al. 2013). Fakat, Şekil 25 (b) ve Şekil 25 (c)'de görüldüğü gibi izoterm metal oksitler yüklendiğinde, SBA 15'in karakteristik mezogözenekli izoterminden giderek farklılaşmaktadır (Şekil 24). Bu, SBA 15'in gözenek çaplarının metal oksitler yüklenmesinden sonra önemli ölçüde değiştiğine işaret eder.





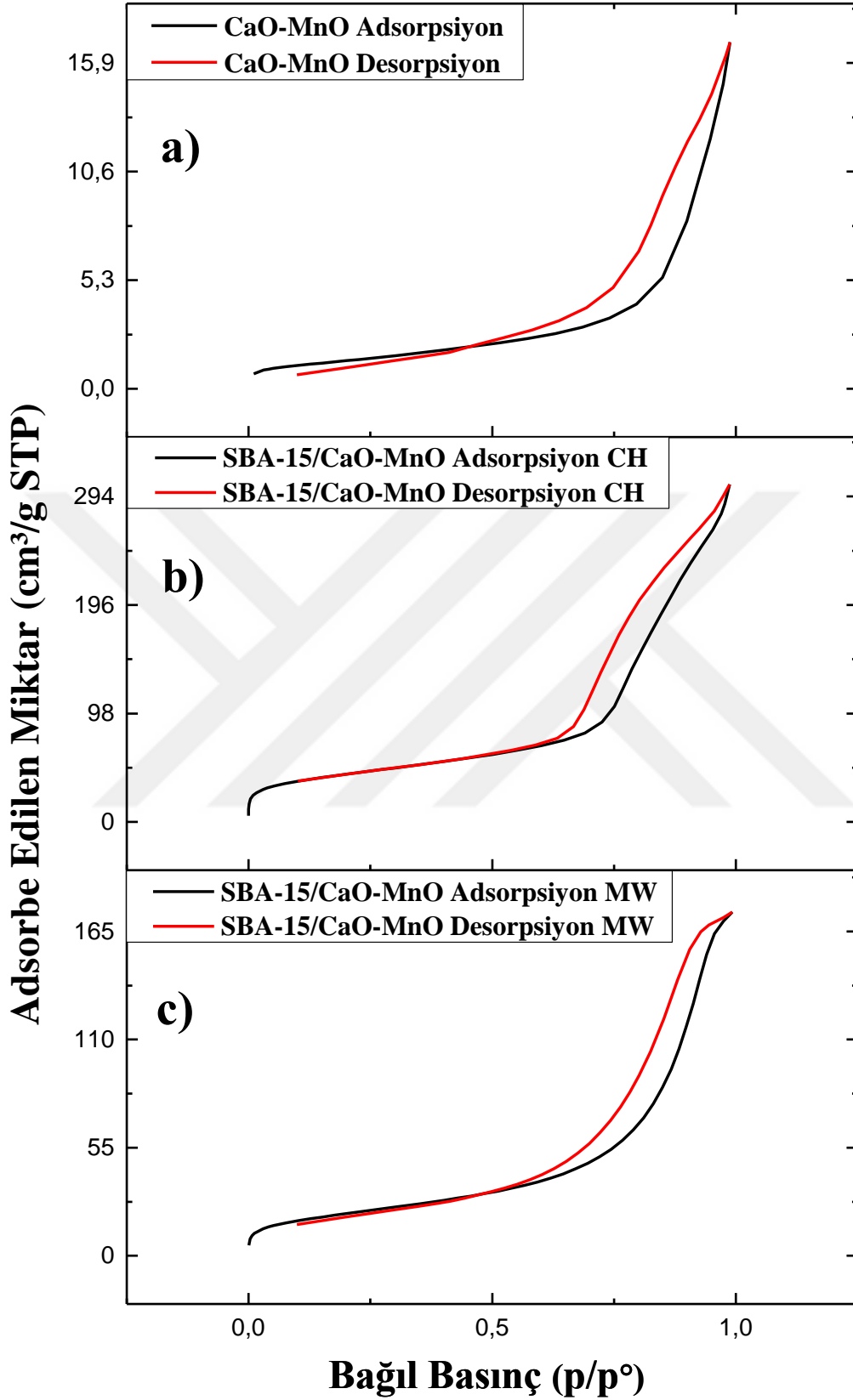
**Şekil 25.** Sentezlenen CaO-CuO sorbentlerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri. a) desteksiz CaO-CuO, b) SBA 15 destekli CaO-CuO (CH), c) SBA 15 destekli CaO-CuO (MW).

Şekil 26'de CaO-FeO sorbentlerinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi verilmiştir. Şekil 26 (a)'da verilen desteksiz CaO-FeO sorbentinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre gözeneksiz veya makro gözenekli malzemelerde görülen tip III karakteristik şekline sahiptir. Tip III izoterminde tüm aralık boyunca P/P<sub>0</sub> dışbükeydir ve şekil, adsorbate ve adsorbent molekülleri arasındaki zayıf etkileşimi göstermektedir (Kaneko 1994; Rouquerol et al. 2013). Geleneksel ve mikrodalga ile kalsine edilerek sentezlenen SBA 15 destekli CaO-FeO sorbentlerinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırması ile tanımlanan mezogözenekli malzemelerin tip-IV izoterm karakteristiğini göstermektedir (Kaneko 1994; Rouquerol et al. 2013). Şekil 26 (b) ve Şekil 26 (c)'de görüldüğü gibi, izoterm, metal oksitler yüklendiğinde, SBA 15'in karakteristik mezogözenekli izoterminden giderek farklılaşmaktadır. Bu, SBA 15'in gözenek çaplarının metal oksitler yüklemesinden sonra önemli ölçüde değiştiğine işaret eder. Ayrıca Şekil 26 (c)'de görüldüğü gibi MW sentezli sorbentin histeresis yapısı değişmiştir.



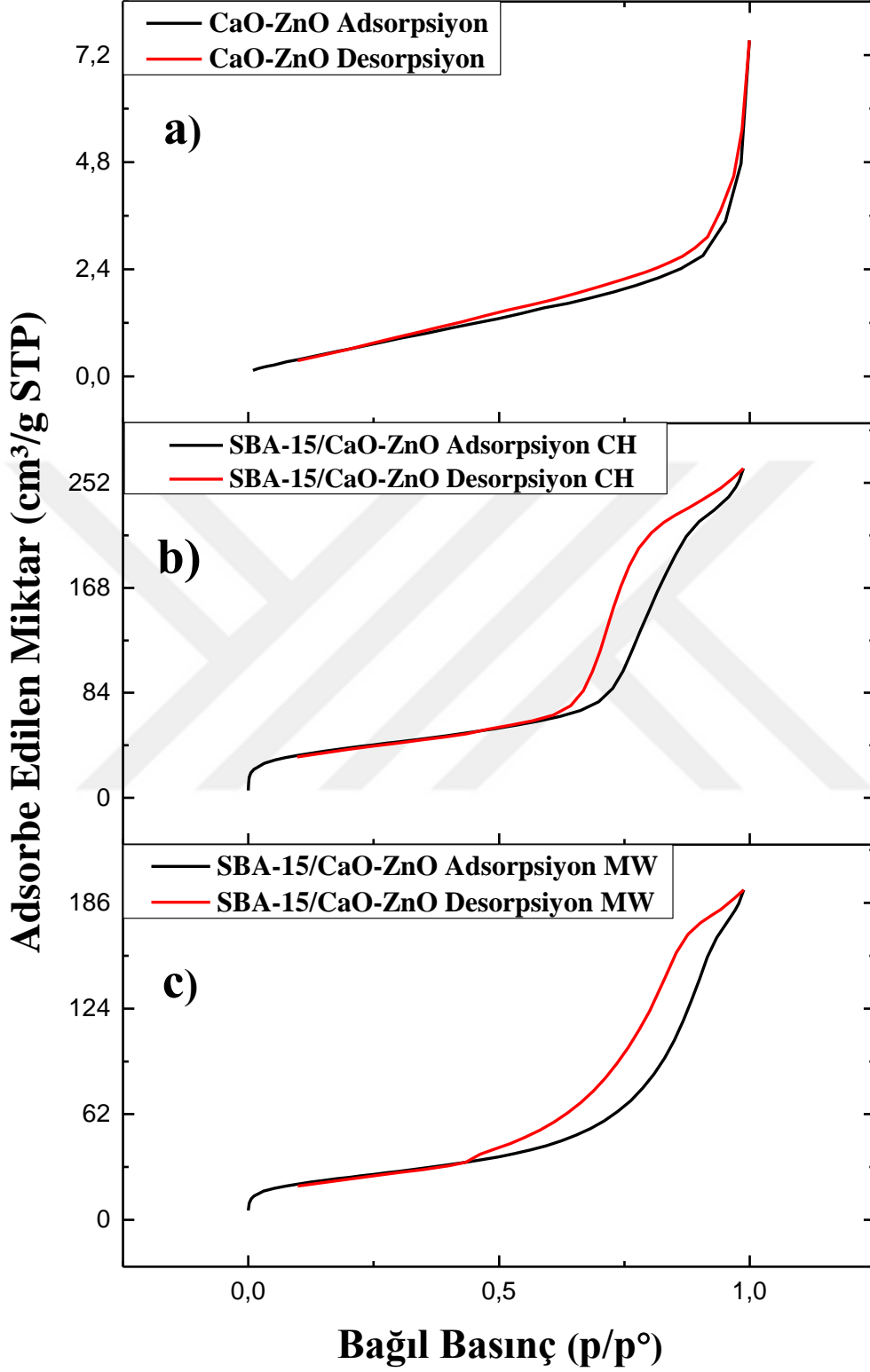
**Şekil 26.** Sentezlenen CaO-FeO sorbentlerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri. a) desteksiz CaO-FeO, b) SBA 15 destekli CaO-FeO (CH), c) SBA 15 destekli CaO-FeO (MW).

Şekil 27’da 3 farklı sentezlenen CaO-MnO sorbentlerinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi verilmektedir. Şekil 27 (a)’da verilen desteksiz CaO-MnO sorbentinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre gözeneksiz veya makro gözenekli malzemelerde görülen tip III karakteristik şekline sahiptir. Tip III izotermde tüm aralık boyunca P/P<sub>0</sub> dışbükeydir ve şekil, adsorbate ve adsorbent molekülleri arasındaki zayıf etkileşimi göstermektedir (Kaneko 1994; Rouquerol et al. 2013). Geleneksel ve mikrodalga ile kalsine edilerek sentezlenen SBA 15 destekli CaO-MnO sorbentlerinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırması ile tanımlanan mezogözenekli malzemelerin tip-IV izoterm karakteristiğini göstermektedir (Kaneko 1994; Rouquerol et al. 2013). Şekil 27 (b) ve Şekil 27 (c)’de sorbentlerin izotermi SBA 15’in gözenek yapısının oldukça değiştiğini göstermektedir. Bu, SBA 15’in gözenek çaplarının metal oksitler yüklemesinden sonra tıkanığına işaretler. Sorbentin N<sub>2</sub> adsorplama kapasitesi düşmüş ve yüksek bağıl basınçlardaki desorpsiyon eğrisindeki paralelliğin kaybolduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca Şekil 27 (c)’de görüldüğü gibi MW sentezli sorbentin histeresis yapısının değiştiği görülmektedir.



**Şekil 27.** Sentezlenen CaO-MnO sorbentlerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri. a) desteksiz CaO-MnO, b) SBA 15 destekli CaO-MnO (CH), c) SBA 15 destekli CaO-MnO (MW).

Şekil 28’de 3 farklı sentezlenen CaO-ZnO sorbentlerinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi verilmiştir. Şekil 28 a)’da verilen desteksiz CaO-ZnO sorbentinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre gözeneksiz veya makro gözenekli malzemelerde görülen tip III karakteristik şekline sahiptir. Tip III izoterminde tüm aralık boyunca P/P<sub>0</sub> dışbükeydir ve şekil, adsorbate ve adsorbent molekülleri arasındaki zayıf etkileşimi göstermektedir (Kaneko 1994; Rouquerol et al. 2013). Geleneksel ve mikrodalga ile kalsine edilerek sentezlenen SBA 15 destekli CaO-ZnO sorbentlerinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırması ile tanımlanan mezogözenekli malzemelerin tip-IV izoterm karakteristiğini göstermektedir (Kaneko 1994; Rouquerol et al. 2013). Şekil 28 (b) ve Şekil 28 (c)’da görüldüğü gibi, metal oksitler yüklemesinden sonra izoterm SBA 15’in karakteristik mezogözenekli izoterminden giderek farklılaşmaktadır. Bu, yine SBA 15’in gözenek çaplarının metal oksitler yüklemesinden sonra önemli ölçüde değiştiğine işaretir. Ayrıca Şekil 28 (c)’de görüldüğü gibi MW sentezli sorbentin histeresis yapısı bozulmuştur.



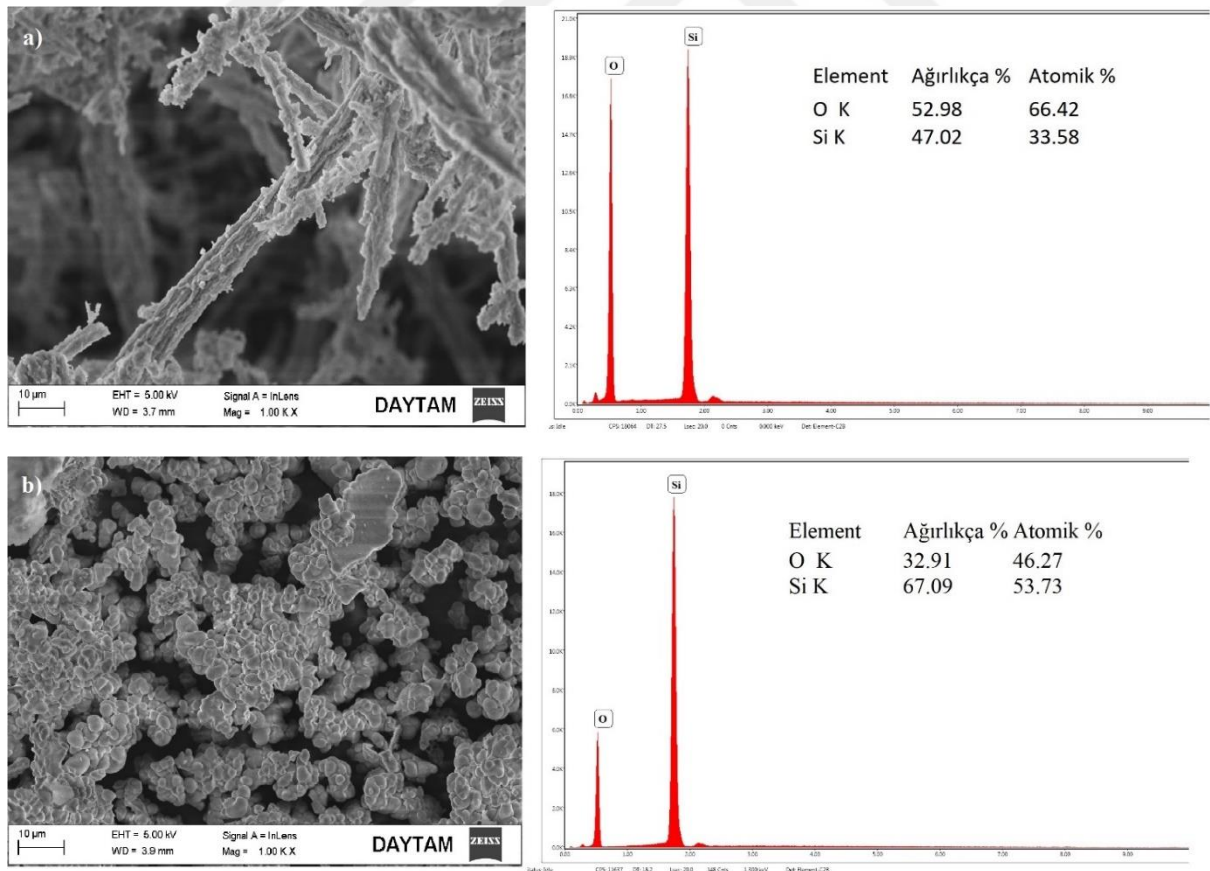
**Şekil 28.** Sentezlenen CaO-ZnO sorbentlerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi. a) desteksiz CaO-ZnO, b) SBA 15 destekli CaO-ZnO (CH), c) SBA 15 destekli CaO-ZnO (MW).

## SEM-EDS (Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımı) analizi

### *Sorbentlerin sülfidasyon öncesi SEM-EDS karakterizasyonu*

Konvensiyonel ve mikrodalga kalsinasyonu ile sentezlenen SBA 15, SBA 15 destekli sorbentlerin SEM görüntüleri ve EDS analizleri sırasıyla Şekil 29, Şekil 30, Şekil 31 ve Şekil 32 ve Şekil 33'de gösterilmektedir. Ca, Cu, Fe, Mn, Zn Si ve O gibi elementlerin yüzey kompozisyon analizi için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) kullanılmıştır. SBA 15 destekli Ca bazlı metal oksitler için SEM görüntüleri, destek yüzeyindeki dağılımın her numune için farklı olduğunu göstermektedir.

Şekil 29'da konvensiyonel ve mikrodalga kalsinasyonu ile sentezlenen SBA 15'in SEM görüntüleri ve EDS analizleri gösterilmiştir. Görüntüler iki sentez yöntemi için morfolojide farklılıkları göstermektedir. Klasik fırında kalsine edilerek hazırlanan ve Şekil 29 (a)'da verilen SEM görüntüsü SBA 15'in literatürle uyumlu olarak tipik buğday benzeri silindirik morfolojiye sahip, bir araya gelmiş tekdüze ip benzeri şekiller gözlemlendiği ve kanallı yapıda olduğunu doğrulamaktadır (Kang et al. 2004; Wang et al. 2014). Şekil 29 (b)'de ise kalsinasyonun mikrodalga fırında yapılması durumunda SBA 15'in kanallı yapısının yerini dağılımı homojen daha gözenekli bir yapının aldığı görülmektedir.

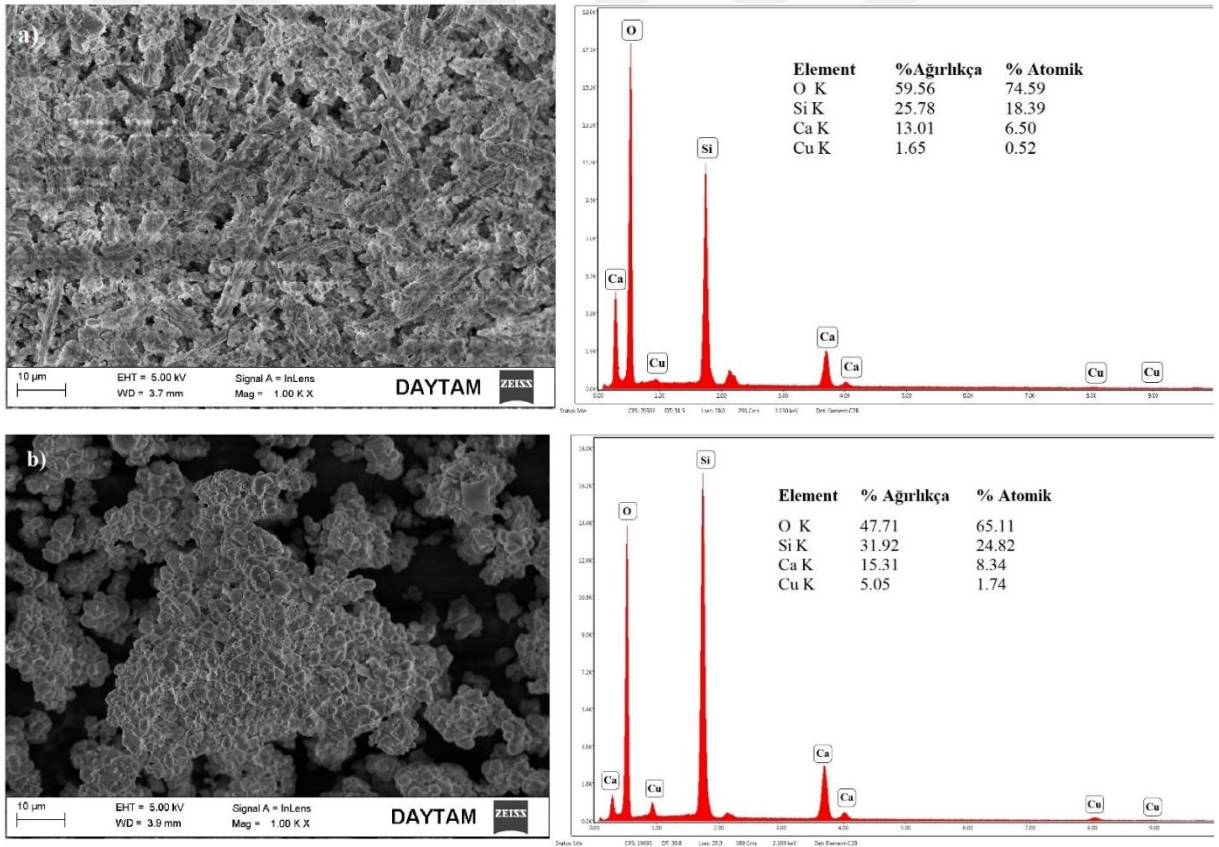


**Şekil 29.** Konvensiyonel (a) ve mikrodalga (b) fırında kalsine edilen SBA 15'in SEM görüntüleri ve EDS analizleri.

Sülfidasyon testleri öncesi Ca temelli karışık metal oksit sorbentlerinin SEM-EDS analiz sonuçları aşağıdaki şekilde açıklayabiliriz.

### **CaO-CuO**

Şekil 30'da konvensiyonel ve mikrodalga kalsinasyonuyla sentezlenen SBA 15 destekli CaO-CuO sorbentinin SEM görüntüleri ve EDS analizleri gösterilmiştir. Görüntüler iki sentez yöntemi için morfolojide farklılıkları göstermektedir. Klasik fırında kalsine edilerek hazırlanan ve Şekil 30 (a)'da verilen SEM görüntüsü SBA 15 destekli CaO-CuO sorbentinin kanallı yapıda olduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca Şekil 30 (a)'da daha küçük kristal taneleri ve homojen bir dağılım gözlemlenmiştir. Mikrodalga ile kalsine edilerek hazırlanan ve Şekil 30(b)' de verilen SEM görüntüsü metal oksitlerin SBA 15 destekli CaO-CuO sorbentinin yüzeyinde hem partiküller hem de tabakalar halinde oluştuğunu göstermiştir (Wu et al. 2020a).

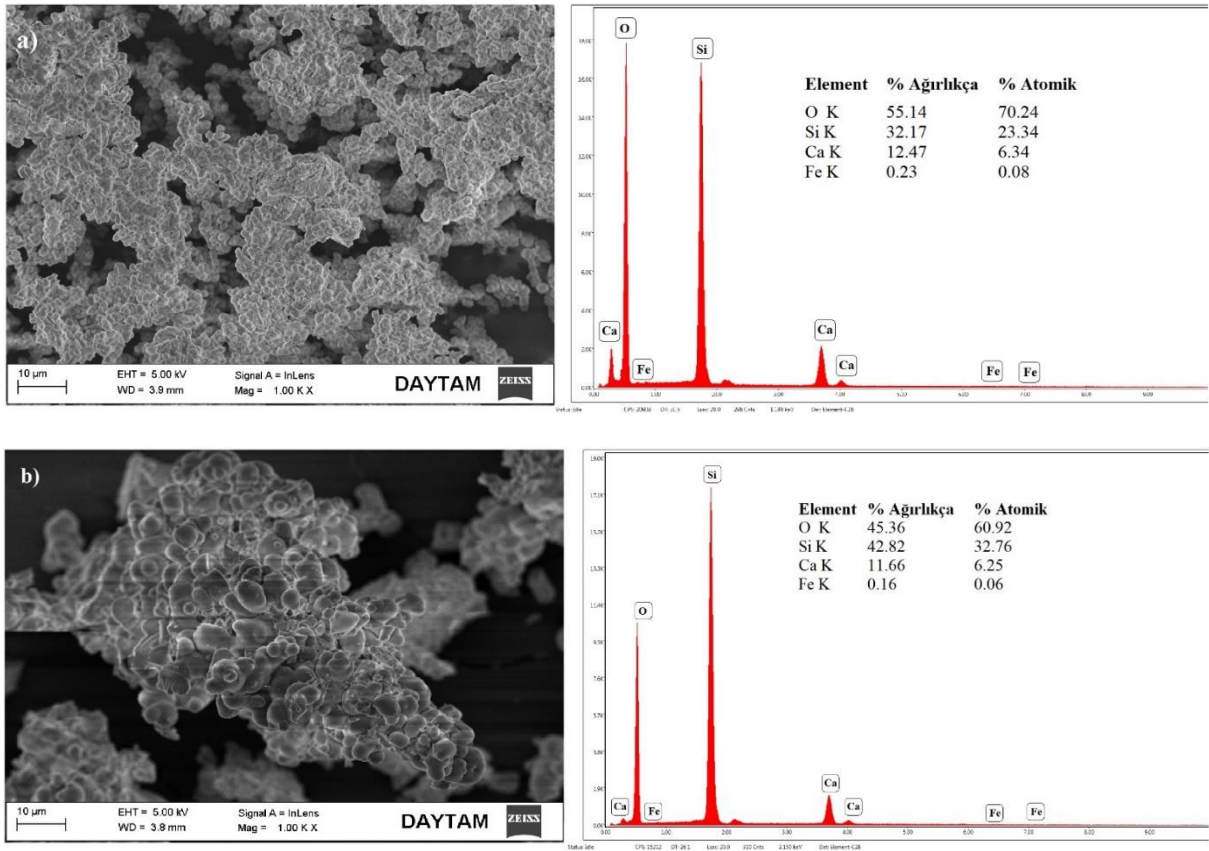


**Şekil 30.** Konvensiyonel (a) ve mikrodalga (b) fırında kalsine edilen SBA 15 destekli CaO-CuO'nun SEM görüntüleri ve EDS analizleri.

### **CaO-FeO**

Şekil 31'de konvensiyonel ve mikrodalga kalsinasyonuyla sentezlenen SBA 15 destekli CaO-FeO sorbentinin SEM görüntüleri ve EDS analizleri gösterilmiştir. Görüntüler iki sentez yöntemi için morfolojide farklılıkları göstermektedir. Klasik fırında kalsine edilerek hazırlanan ve Şekil 31 (a)'da verilen SEM görüntüsü SBA 15 destekli CaO-FeO sorbentinde

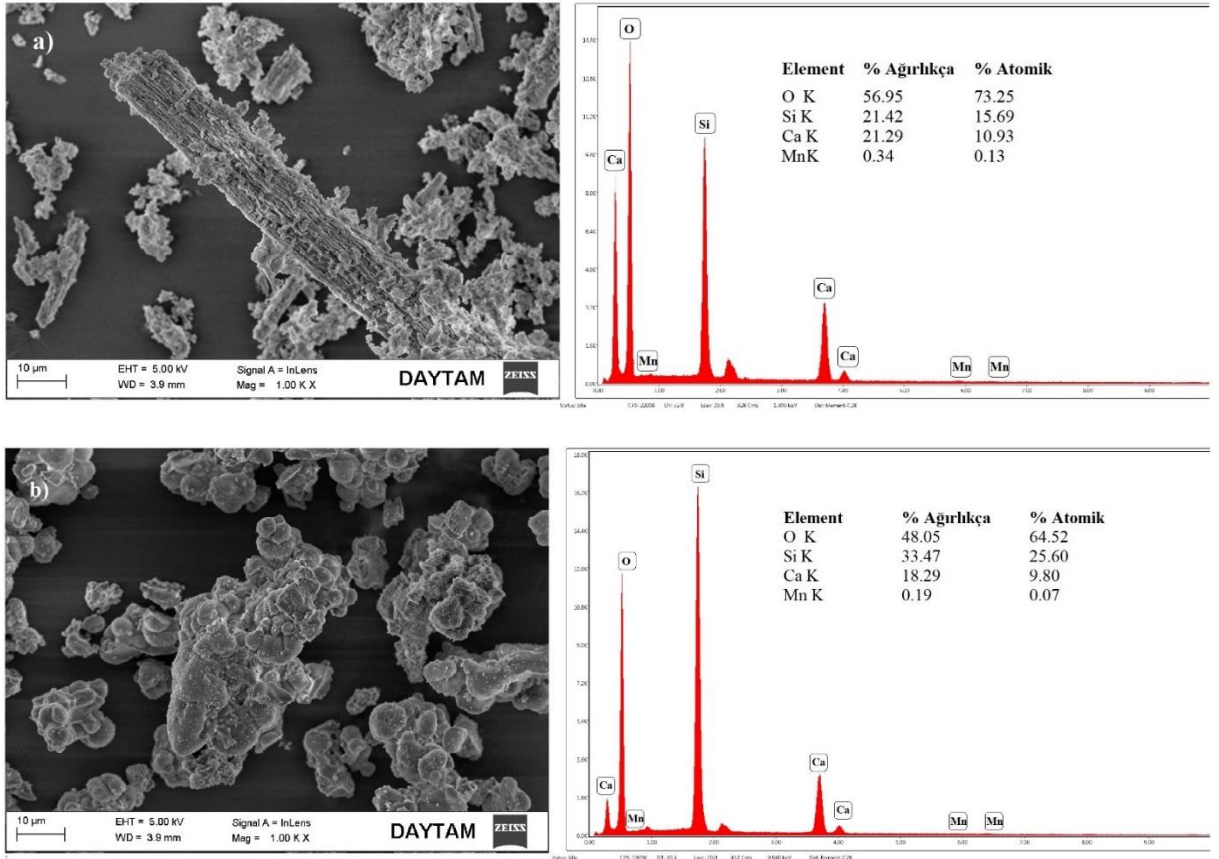
daha homojen bir dağılım görülürken mikrodalga fırında kalsine edilerek hazırlanan ve Şekil 31 (b)'de verilen SEM görüntüsünde SBA 15 destekli CaO-FeO sorbentini düzensiz küresel dağılım ve bölgesel topaklı yapılar görülmektedir (Wu et al. 2020a).



**Şekil 31.** Konvensiyonel (a) ve mikrodalga (b) fırında kalsine edilen SBA 15 destekli CaO-FeO'in SEM görüntüleri ve EDS analizleri.

### *CaO-MnO*

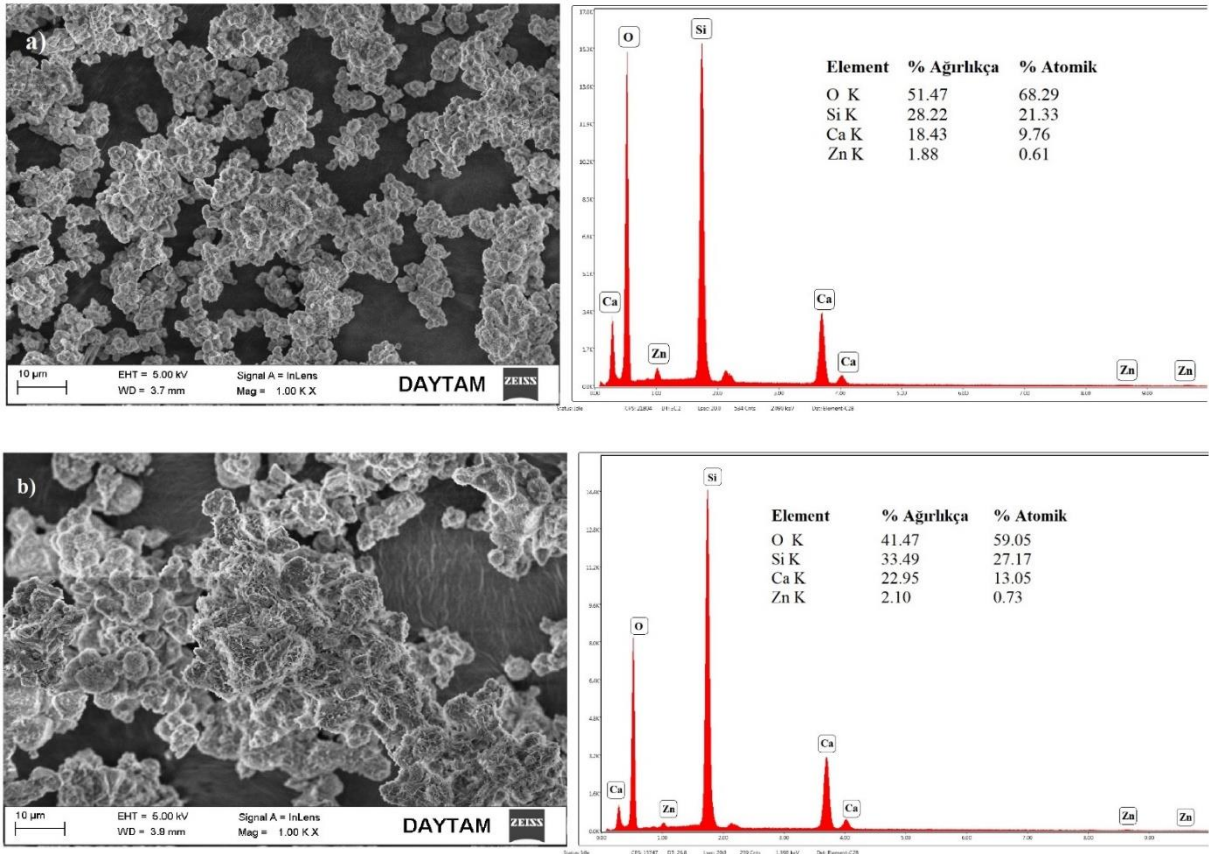
Şekil 32'de konvensiyonel ve mikrodalga kalsinasyonu ile sentezlenen SBA 15 destekli CaO-MnO sorbentinin SEM görüntüleri ve EDS analizleri gösterilmiştir. Görüntüler iki sentez yöntemi için morfolojide farklılıkları göstermektedir. Klasik fırında kalsine edilerek hazırlanan ve Şekil 32 (a)'da verilen SEM görüntüsü SBA 15 destekli CaO-MnO sorbentinin buğday tanesi şeklindeki parçacıklardan oluşan silindirler biçimindeki SBA-15'in temsili morfolojisini göstermektedir. Mikrodalga fırında kalsine edilerek hazırlanan ve Şekil 32 (b)'de verilen SEM görüntüsü SBA 15 destekli CaO-MnO sorbentinin düzensiz küresel dağılım ve bölgesel topaklı yapılar görülmektedir (Wu et al. 2020a).



**Şekil 32.** Konvensiyonel (a) ve mikrodalga (b) fırında kalsine edilen SBA 15 destekli CaO-MnO'nun SEM görüntüleri ve EDS analizleri.

### ***CaO-ZnO***

Şekil 33'de konvensiyonel ve mikrodalga kalsinasyonuyla sentezlenen SBA 15 destekli CaO-ZnO sorbentinin SEM görüntüleri ve EDS analizleri gösterilmiştir. Her iki sorbent içinde benzer morfoloji gözlenmiştir. Şekil 33 (a)'da verilen geleneksel yöntemle sentezlenmiş SBA 15 destekli CaO-ZnO sorbenti, Şekil 33 (b)'de verilen mikrodalga sentezli sorbente kıyasla daha küçük kristal tane boyutuna sahip olduğu görülmektedir.



**Şekil 33.** Konvensiyonel (a) ve mikrodalga (b) fırında kalsine edilen SBA 15 destekli CaO-ZnO'nun SEM görüntüleri ve EDS analizleri.

### Hazırlanan Sorbentlerin Kükürt Giderme Sonuçları

Bu bölümde geleneksel kalsinasyonla ve mikrodalga kalsinasyonla hazırlanan sorbentlerin kükürt giderme performansları ve bu süreçteki davranışları belirlemek amacıyla yapılan deneysel çalışmaların sonuçları sunulmuştur. Bu amaçla hem geleneksel hem de mikrodalga senteziyle yapılan sorbentlerin kükürt tutma yetenekleri incelenecek ve aralarında en iyi kükürt tutma performansı gösteren sorbentin yenilenebilir (rejenerasyon) testleri yapılacaktır.

#### Sorbentin kükürt giderme performanslarının belirlenmesi

Sorbentlerin sülfidasyon testleri sonucunda konsantrasyona karşı elde edilen alanlar bu bölümle verilmiştir. Gaz kromatografisi (GC) cihazı sorbentlerin sülfidasyon testinden önce H<sub>2</sub>S ile kalibre edilmiş, kalibrasyon detayları Ek 1'de verilmiştir. Sülfidasyon için simüle edilmiş bir gaz karışımı kullanılmıştır. Bu gaz karışımı konsantrasyonları 3 adet kütle akış kontrol cihazları yardımıyla ayarlanmıştır. İlk kütle akış ölçer H<sub>2</sub>S ve Ar karışımı olan tüpe bağlanmıştır. İkincisi ise mix olarak adlandırdığımız karışım tüpüne bağlanmıştır. Bu karışımın içerisinde ise %30 CO, %10 CO<sub>2</sub>, %20 H<sub>2</sub> ve %40 Ar bulunmaktadır. Son olarak üçüncü kütle akış kontrol cihazı ayrı bir Argon tüpüne bağlanmıştır. Gaz karışımı

konsantrasyonu %0,033 H<sub>2</sub>S, %13,5 CO, %4,5 CO<sub>2</sub>, %9 H<sub>2</sub>, %72,9 Ar olarak belirlenerek kütle akış ölçerlerde ayarlanmıştır. Ayarlanan bu gaz karışımı sülfidasyon boyunca sorbent üzerinden geçilmiştir. GC'den her 15 dakikada 2'şer veri alınarak zaman ve bu 2 konsantrasyon verisinin ortalamaları alınmıştır

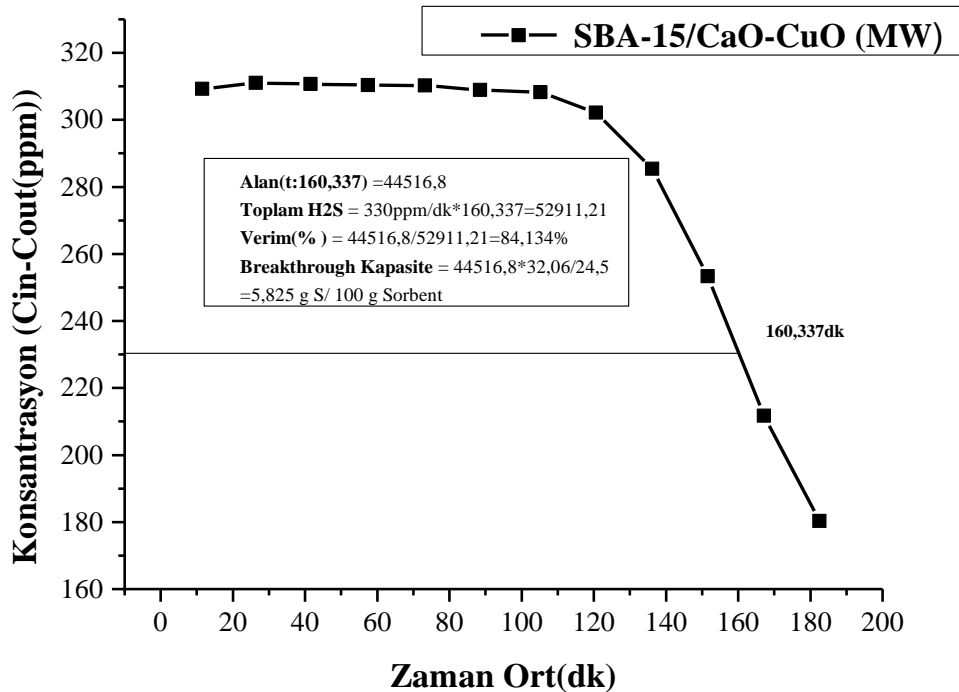
Bu aşamada 100 mg desteksiz CaO-MeO sorbentlerinin sülfidasyon testleri tamamlandıktan sonra 100 mg SBA 15 destekli CaO-MeO sorbentler test edilmiş ve sorbentlerin eşik noktası zamanı, konsantrasyonu ve kapasite kullanım oranı hesaplanmıştır.

Deneylede 100 ppm H<sub>2</sub>S konsantrasyonu, “eşik noktası (breakthrough point)” olarak seçilmiş ve 100 ppm çıkış H<sub>2</sub>S konsantrasyonuna ulaşma süresi ise eşik noktası zamanı olarak tanımlanmıştır. Reaksiyon eşik nokta olan 100 ppm'e ulaştığında sonlandırılmış ve sorbentin bu eşik noktasına ulaşmaya kadar tuttuğu kükürt miktarı sorbentin eşik noktası kükürt tutma kapasitesidir ve detayları materyal metod kısmında açıklanan aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır (Denklem 3.2).

$$BSC \left( \frac{g \text{ of Sulfur}}{100g \text{ of Sorbent}} \right) = WHSV \times \frac{Ms}{Vm} \left[ \int_0^t (C_{in} - C_{out}) dt \right] \times 10^{-4} \quad \text{Denklem (3.2)}$$

Denklem 3.2 kullanılarak desteksiz, geleneksel ve mikrodalga fırında kalsine edilerek sentezlenen SBA 15 destekli CaO-MeO sorbentlerinin kükürt tutma miktarları aşağıda detaylı olarak açıklanmaktadır.

**SBA 15/CaO-CuO (MW):**



Şekil 34. SBA 15/CaO-CuO (MW) için konsantrasyon-zaman grafiği

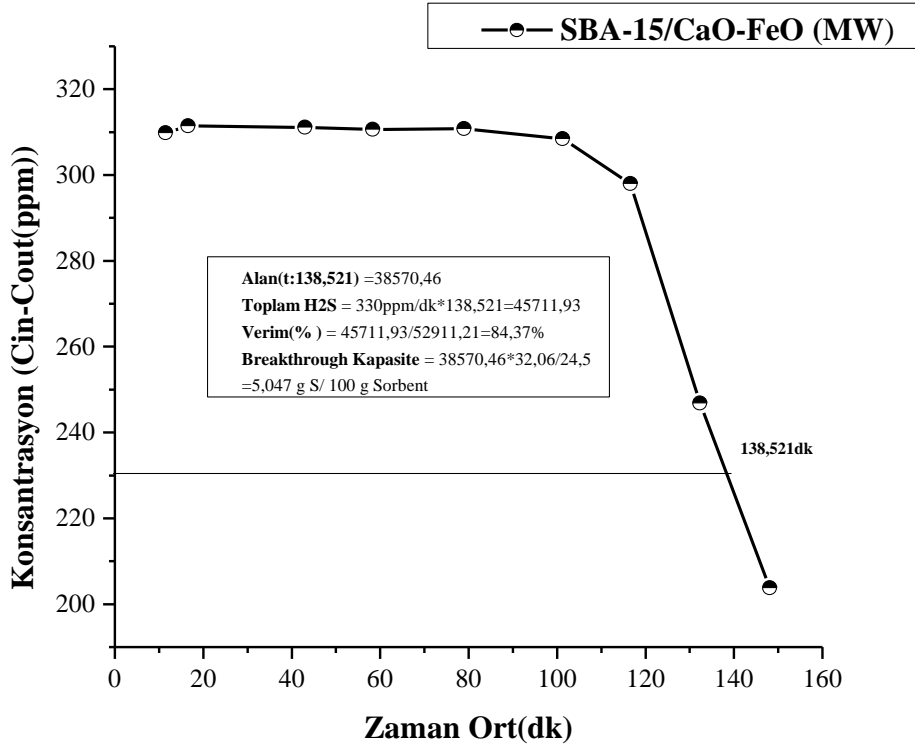
SBA 15/CaO-CuO (MW) için konsantrasyon 100 ppm'e ulaştığında zaman 160,337 dk olarak hesaplanmıştır. Kalibrasyon eğrisinden 160,337. dk karşılık gelen alan ise 44516,8 bulunmuştur. Böylece denklem 3.2'de yerine koyacak olursak;

$$BSC \left( \frac{g \text{ Sulfur}}{100 g \text{ Sorbent}} \right) = WHSV \times \frac{Ms}{Vm} \left[ \int_0^t (C_{in} - C_{out}) dt \right] \times 10^{-4}$$
$$SC_{CaCu} = \frac{100mL}{dk \times 0,1 gr} \times \frac{1L}{1000mL} \times \frac{32,06 g/mol}{24,5 L/mol} \times [44516,8] \times 10^{-4}$$
$$SC_{CaCu} = 8,825 \frac{gr \text{ Sulfur}}{100gr \text{ Sorbent}}$$

Eşik noktası zamanına varıncaya kadar sorbent üzerinden geçirilen toplam  $H_2S$  miktarı =  $330ppm \times 160,337=52911,21$  olarak hesaplanmıştır. Buradan verim;

$$\%verim = \frac{\text{deneysel tutulan } H_2S \text{ miktarı}}{\text{toplam teorik } H_2S \text{ miktarı}} \times 100$$
$$\%verim = \frac{44516,8}{52911,21} \times 100 = \%84,134$$

SBA 15/CaO-FeO (MW):



Şekil 35. SBA 15/CaO-FeO (MW) için konsantrasyon-zaman grafiği

SBA 15/CaO-FeO (MW) için konsantrasyon 100 ppm'e ulaştığında zaman 138,521 dk olarak hesaplanmıştır. Kalibrasyon eğrisinden 138,521. dk karşılık gelen alan ise 38570,46 bulunmuştur. Böylece denklem 3.2'de yerine koyacak olursak;

$$BSC \left( \frac{g \text{ Sulfur}}{100 g \text{ Sorbent}} \right) = WHSV \times \frac{Ms}{Vm} \left[ \int_0^t (C_{in} - C_{out}) dt \right] \times 10^{-4}$$

$$SC_{CaFe} = \frac{100mL}{dk \times 0,1 gr} \times \frac{1L}{1000mL} \times \frac{32,06 g/mol}{24,5 L/mol} \times [38570,46] \times 10^{-4}$$

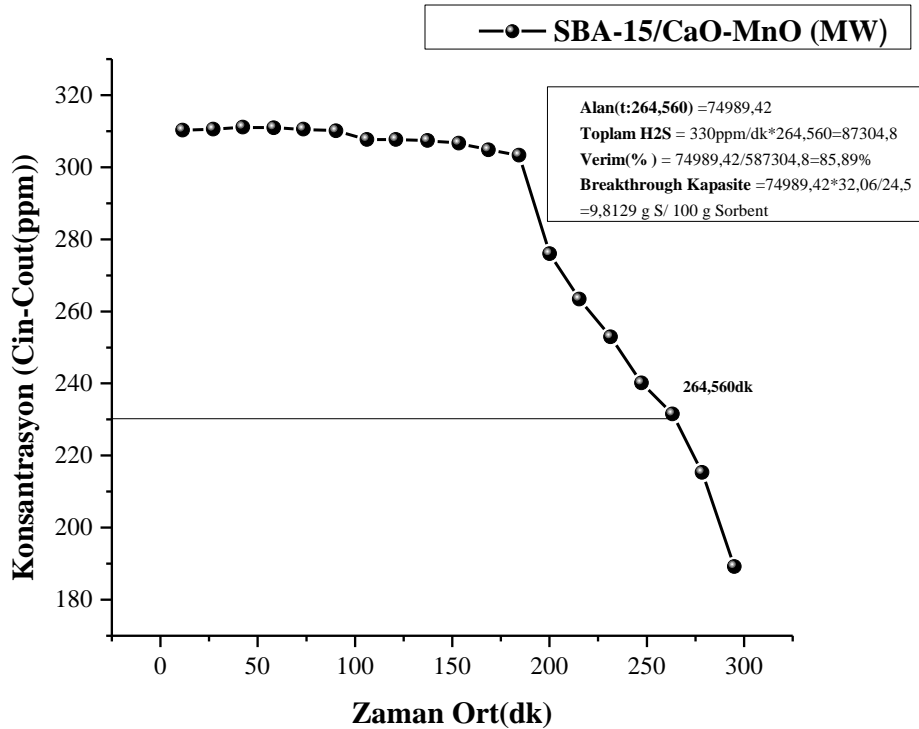
$$SC_{CaFe} = 5,047 \frac{gr \text{ Sulfur}}{100gr \text{ Sorbent}}$$

Eşik noktası zamanına varıncaya kadar sorbent üzerinden geçirilen toplam **H<sub>2</sub>S miktarı = 330ppm x 138,521=45711,93** olarak hesaplanmıştır. Buradan verim;

$$\%verim = \frac{\text{deneysel tutulan } H_2S \text{ miktarı}}{\text{toplam teorik } H_2S \text{ miktarı}} \times 100$$

$$\%verim = \frac{38570,46}{45711,93} \times 100 = \%84,377$$

**SBA 15/CaO-MnO (MW):**



Şekil 36. SBA 15/CaO-MnO (MW) için konsantrasyon-zaman grafiği

SBA 15/CaO-MnO (MW) için konsantrasyon 100 ppm'e ulaştığında zaman 264,560 dk olarak hesaplanmıştır. Kalibrasyon eğrisinden 264,560. dk karşılık gelen alan ise 74989,42 bulunmuştur. Böylece denklem 3.2'de yerine koyacak olursak;

$$BSC \left( \frac{g \text{ Sulfur}}{100 g \text{ Sorbent}} \right) = WHSV \times \frac{Ms}{Vm} \left[ \int_0^t (C_{in} - C_{out}) dt \right] \times 10^{-4}$$

$$SC_{CaMn} = \frac{100mL}{dk \times 0,1 gr} \times \frac{1L}{1000mL} \times \frac{32,06 g/mol}{24,5 L/mol} \times [74989,42] \times 10^{-4}$$

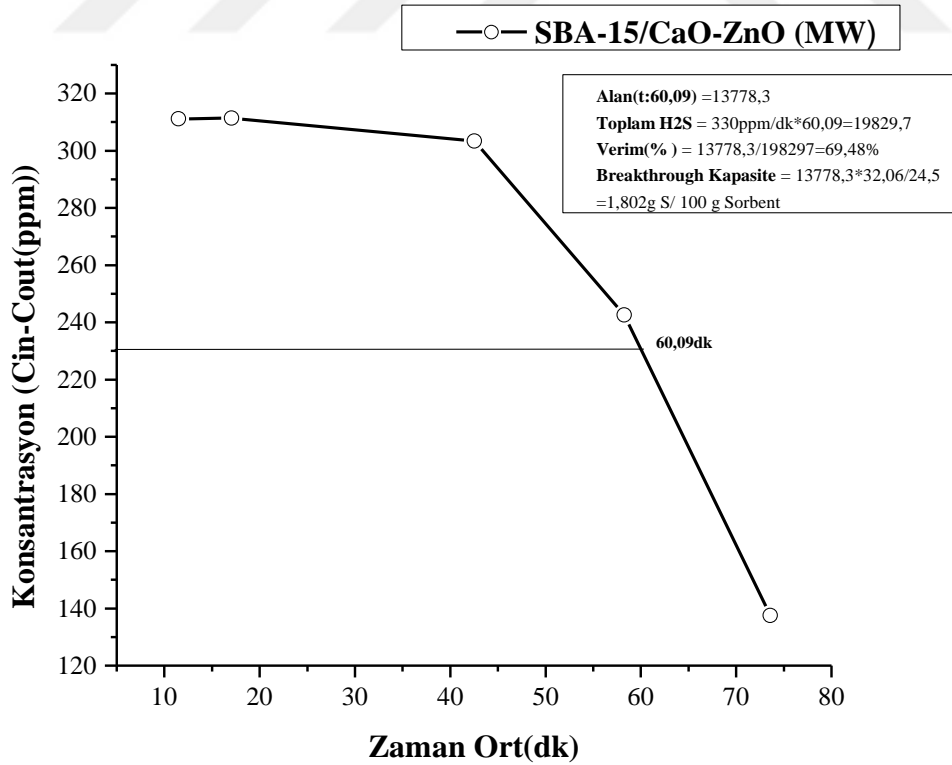
$$SC_{CaMn} = 9,8129 \frac{gr \text{ Sulfur}}{100gr \text{ Sorbent}}$$

Eşik noktası zamanına varıncaya kadar sorbent üzerinden geçirilen toplam H<sub>2</sub>S miktarı = 330ppm x 264,560 = 87304,8 olarak hesaplanmıştır. Buradan verim;

$$\%verim = \frac{\text{deneysel tutulan H}_2\text{S miktarı}}{\text{toplam teorik H}_2\text{S miktarı}} \times 100$$

$$\%verim = \frac{74989,42}{87304,8} \times 100 = \%85,89$$

**SBA 15/CaO-ZnO (MW):**



Şekil 37. SBA 15/CaO-ZnO (MW) için konsantrasyon-zaman grafiği

SBA 15/CaO-ZnO (MW) için konsantrasyon 100 ppm'e ulaştığında zaman 60,09 dk olarak hesaplanmıştır. Kalibrasyon eğrisinden 60,09. dk karşılık gelen alan ise 13778,3 bulunmuştur. Böylece denklem 3.2'de yerine koyacak olursak;

$$BSC \left( \frac{g \text{ Sulfur}}{100 g \text{ Sorbent}} \right) = WHSV \times \frac{Ms}{Vm} \left[ \int_0^t (C_{in} - C_{out}) dt \right] \times 10^{-4}$$

$$SC_{cazn} = \frac{100mL}{dk \times 0,1 gr} \times \frac{1L}{1000mL} \times \frac{32,06 g/mol}{24,5 L/mol} \times [13778,3] \times 10^{-4}$$

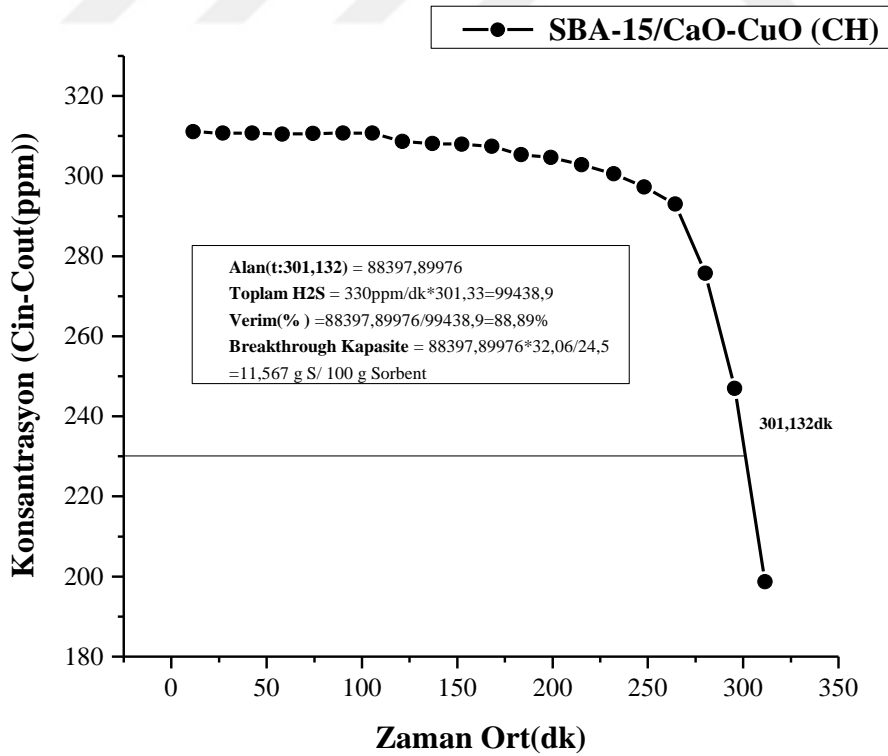
$$SC_{cazn} = 1,802 \frac{gr \text{ Sulfur}}{100gr \text{ Sorbent}}$$

Eşik noktası zamanına varıncaya kadar sorbent üzerinden geçirilen toplam H<sub>2</sub>S miktarı = 330ppm x 60,09 = 19829,7 olarak hesaplanmıştır. Buradan verim;

$$\%verim = \frac{\text{deneysel tutulan } H_2S \text{ miktarı}}{\text{toplam teorik } H_2S \text{ miktarı}} \times 100$$

$$\%verim = \frac{13778,3}{19829,7} \times 100 = \%69,48$$

#### SBA 15/CaO-CuO (CH):



Şekil 38. SBA 15/CaO-CuO (CH) için konsantrasyon-zaman grafiği

SBA 15/CaO-CuO (CH) için konsantrasyon 100 ppm'e ulaştığında zaman 301,132 dk olarak hesaplanmıştır. Kalibrasyon eğrisinden 301,132. dk karşılık gelen alan ise 88397,8897 bulunmuştur. Böylece denklem 3.2'de yerine koyacak olursak;

$$BSC \left( \frac{g \text{ Sulfur}}{100 g \text{ Sorbent}} \right) = WHSV \times \frac{Ms}{Vm} \left[ \int_0^t (C_{in} - C_{out}) dt \right] \times 10^{-4}$$

$$SC_{CaCu} = \frac{100mL}{dk \times 0,1 gr} \times \frac{1L}{1000mL} \times \frac{32,06 g/mol}{24,5 L/mol} \times [88397,88] \times 10^{-4}$$

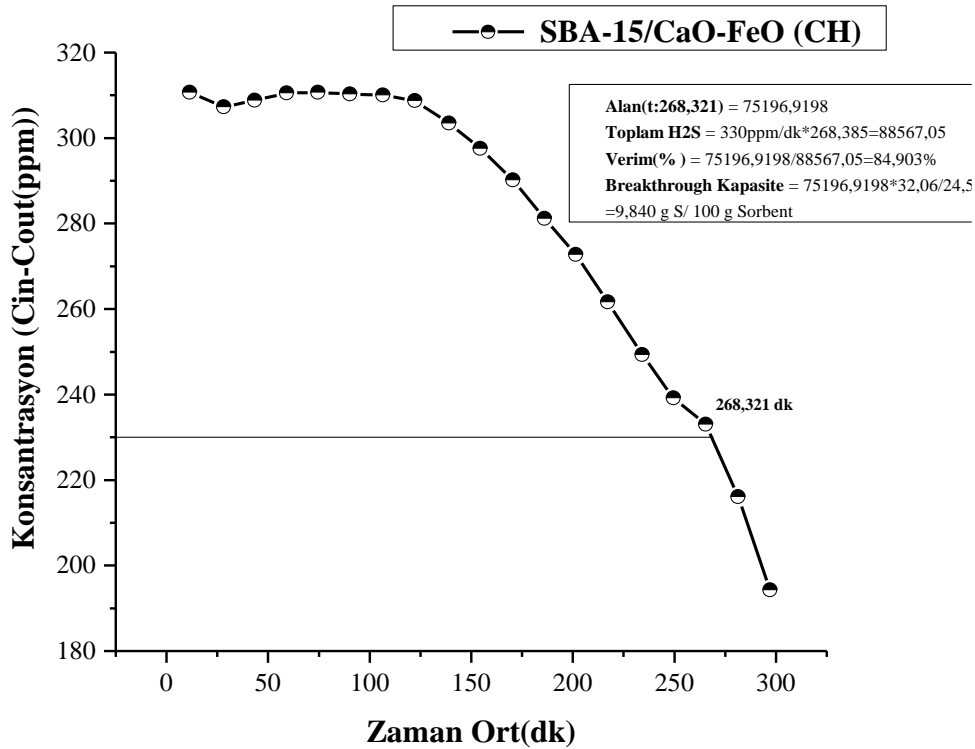
$$SC_{CaCu} = 11,567 \frac{gr \text{ Sulfur}}{100gr \text{ Sorbent}}$$

Eşik noktası zamanına varıncaya kadar sorbent üzerinden geçirilen toplam **H<sub>2</sub>S miktarı = 330ppm x 301,132 = 99438,97** olarak hesaplanmıştır. Buradan verim;

$$\%verim = \frac{\text{deneysel tutulan } H_2S \text{ miktarı}}{\text{toplam teorik } H_2S \text{ miktarı}} \times 100$$

$$\%verim = \frac{88397,88}{99438,9} \times 100 = \%88,89$$

#### SBA 15/CaO-FeO (CH):



Şekil 39. SBA 15/CaO-FeO (CH) için konsantrasyon-zaman grafiği

SBA 15/CaO-FeO (CH) için konsantrasyon 100 ppm'e ulaştığında zaman 268,321 dk olarak hesaplanmıştır. Kalibrasyon eğrisinden 268,321. dk karşılık gelen alan ise 75196,91 bulunmuştur. Böylece denklem 3.2'de yerine koyacak olursak;

$$BSC \left( \frac{g \text{ Sulfur}}{100 g \text{ Sorbent}} \right) = WHSV \times \frac{Ms}{Vm} \left[ \int_0^t (C_{in} - C_{out}) dt \right] \times 10^{-4}$$

$$SC_{CaFe} = \frac{100mL}{dk \times 0,1 gr} \times \frac{1L}{1000mL} \times \frac{32,06 g/mol}{24,5 L/mol} \times [75196,91] \times 10^{-4}$$

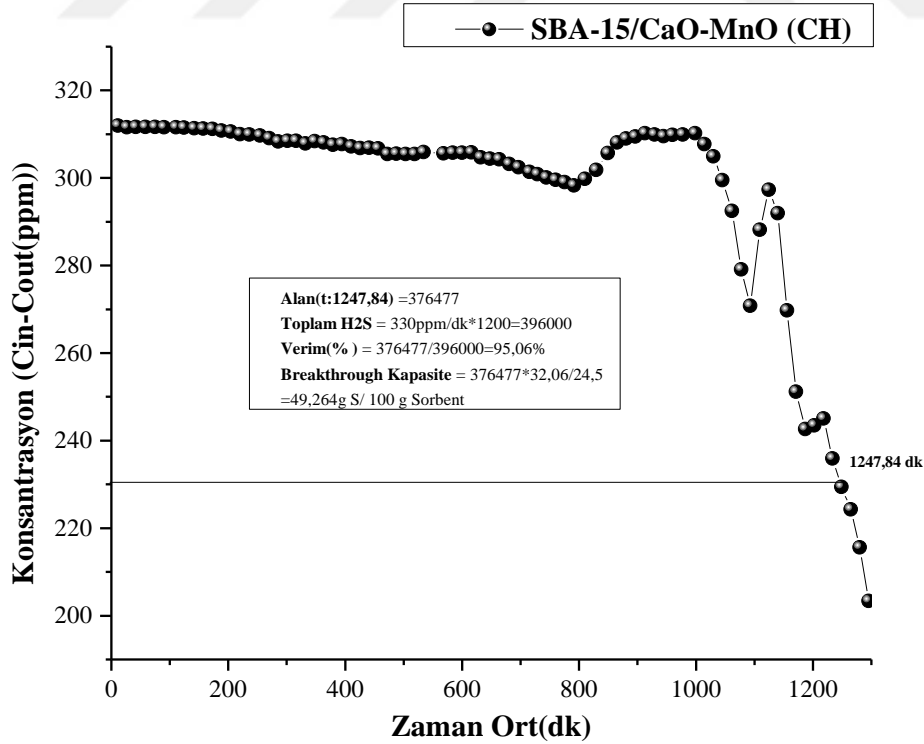
$$SC_{CaFe} = 9,840 \frac{gr \text{ Sulfur}}{100gr \text{ Sorbent}}$$

Eşik noktası zamanına varıncaya kadar sorbent üzerinden geçirilen toplam H<sub>2</sub>S miktarı = 330ppm x 268,3212 = 88567,05 olarak hesaplanmıştır. Buradan verim;

$$\%verim = \frac{\text{deneysel tutulan } H_2S \text{ miktarı}}{\text{toplam teorik } H_2S \text{ miktarı}} \times 100$$

$$\%verim = \frac{75196,91}{88567,05} \times 100 = \%84,90$$

#### SBA 15/CaO-MnO (CH):



Şekil 40. SBA 15/CaO-MnO (CH) için konsantrasyon-zaman grafiği

SBA 15/CaO-MnO (CH) için konsantrasyon 100 ppm'e ulaştığında zaman 1247,84 dk olarak hesaplanmıştır. Kalibrasyon eğrisinden 1247,84. dk karşılık gelen alan ise 376477 bulunmuştur. Böylece denklem 3.2'de yerine koyacak olursak;

$$BSC \left( \frac{g \text{ Sulfur}}{100 g \text{ Sorbent}} \right) = WHSV \times \frac{Ms}{Vm} \left[ \int_0^t (C_{in} - C_{out}) dt \right] \times 10^{-4}$$

$$SC_{CaMn} = \frac{100mL}{dk \times 0,1 gr} \times \frac{1L}{1000mL} \times \frac{32,06 g/mol}{24,5 L/mol} \times [376477] \times 10^{-4}$$

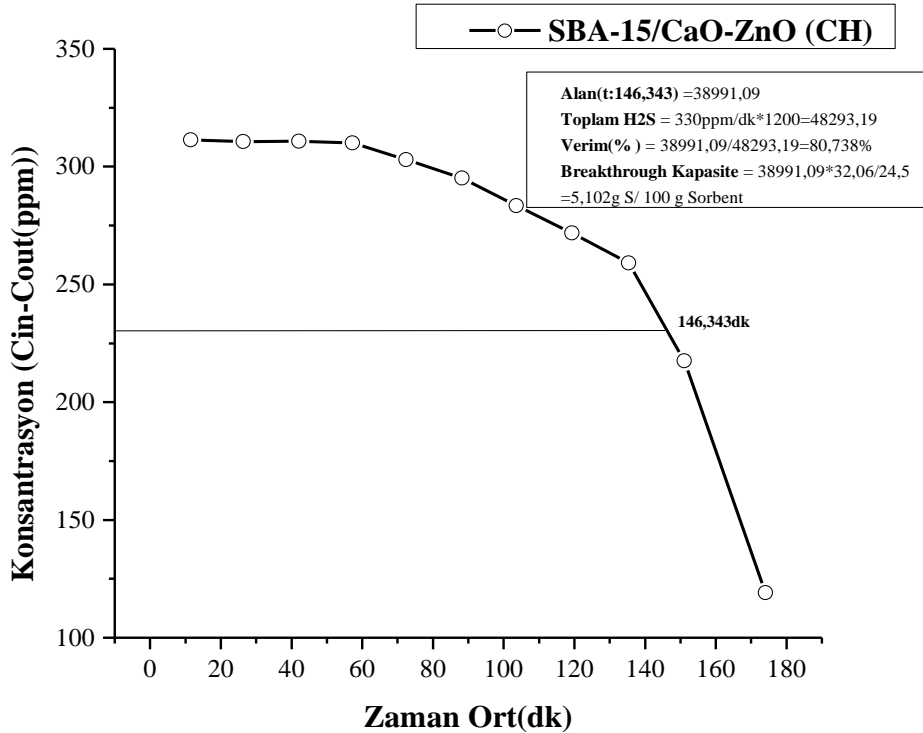
$$SC_{CaMn} = 49,246 \frac{gr \text{ Sulfur}}{100gr \text{ Sorbent}}$$

Eşik noktası zamanına varıncaya kadar sorbent üzerinden geçirilen toplam **H<sub>2</sub>S miktarı = 330ppm x 1247,84 = 396000** olarak hesaplanmıştır. Buradan verim;

$$\%verim = \frac{\text{deneysel tutulan } H_2S \text{ miktarı}}{\text{toplam teorik } H_2S \text{ miktarı}} \times 100$$

$$\%verim = \frac{376477}{396000} \times 100 = \%95,06$$

#### SBA 15/CaO-ZnO (CH):



Şekil 41. SBA 15/CaO-ZnO (CH) için konsantrasyon-zaman grafiği

SBA 15/CaO-ZnO (CH) için konsantrasyon 100 ppm'e ulaştığında zaman 146,343 dk olarak hesaplanmıştır. Kalibrasyon eğrisinden 146,343. dk karşılık gelen alan ise 38991,09 bulunmuştur. Böylece denklem 3.2'de yerine koyacak olursak;

$$BSC \left( \frac{g \text{ Sulfur}}{100 g \text{ Sorbent}} \right) = WHSV \times \frac{Ms}{Vm} \left[ \int_0^t (C_{in} - C_{out}) dt \right] \times 10^{-4}$$

$$SC_{cazn} = \frac{100mL}{dk \times 0,1 gr} \times \frac{1L}{1000mL} \times \frac{32,06 g/mol}{24,5 L/mol} \times [38991,09] \times 10^{-4}$$

$$SC_{cazn} = 5,102 \frac{gr \text{ Sulfur}}{100gr \text{ Sorbent}}$$

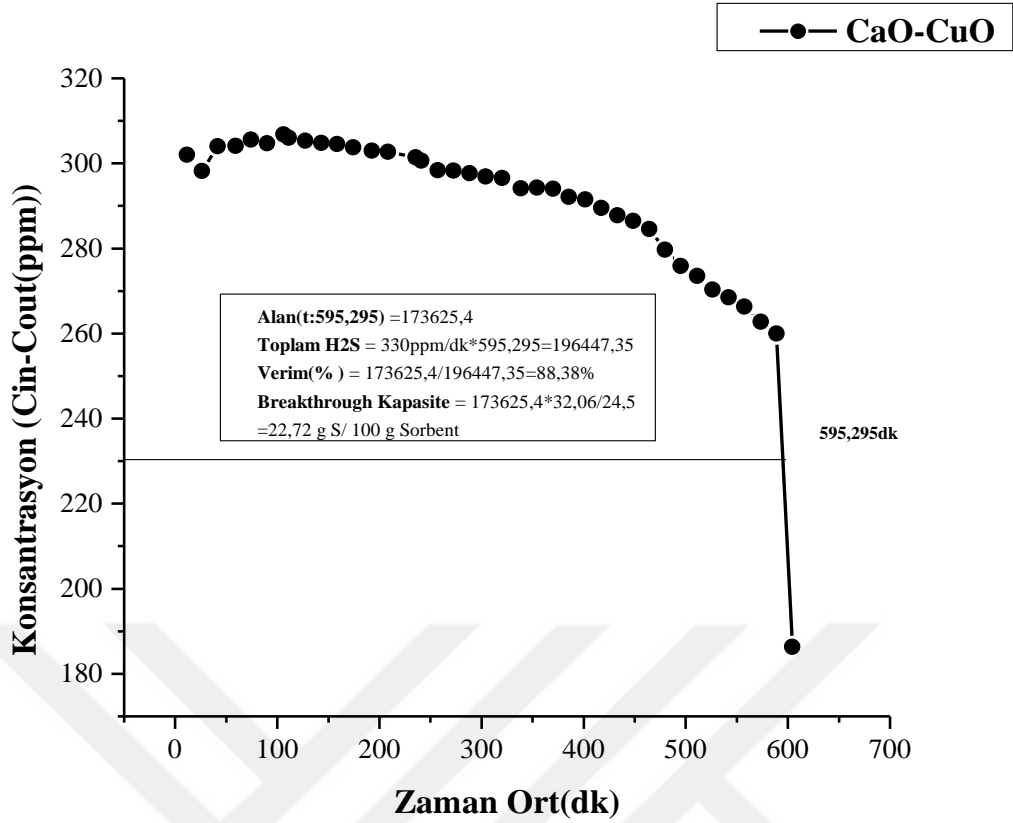
Eşik noktası zamanına varıncaya kadar sorbent üzerinden geçirilen toplam **H<sub>2</sub>S miktarı = 330ppm x 146,343 = 48293,13** olarak hesaplanmıştır. Buradan verim;

$$\%verim = \frac{\text{deneysel tutulan } H_2S \text{ miktarı}}{\text{toplam teorik } H_2S \text{ miktarı}} \times 100$$

$$\%verim = \frac{38991,09}{48293,13} \times 100 = \%80,738$$

Desteksiz sorbentler için sorbent miktarı 50 mg olarak kullanılmıştır. Bu yüzden teorik olarak tutması gereken H<sub>2</sub>S miktarları 100 mg sorbent için değil 50 mg sorbent için hesaplanmıştır.

**CaO-CuO (CH):**



Şekil 42. Desteksiz CaO-CuO için konsantrasyon-zaman grafiği

CaO-CuO (CH) için konsantrasyon 100 ppm'e ulaştığında zaman 595,295 dk olarak hesaplanmıştır. Kalibrasyon eğrisinden 595,295. dk karşılık gelen alan ise 173625,4 bulunmuştur. Böylece denklem 3.2'de yerine koyacak olursak;

$$BSC \left( \frac{g \text{ Sulfur}}{100 g \text{ Sorbent}} \right) = WHSV \times \frac{Ms}{Vm} \left[ \int_0^t (C_{in} - C_{out}) dt \right] \times 10^{-4}$$

$$SC_{CaCu} = \frac{100mL}{dk \times 0,1 gr} \times \frac{1L}{1000mL} \times \frac{32,06 g/mol}{24,5 L/mol} \times [173625,4] \times 10^{-4}$$

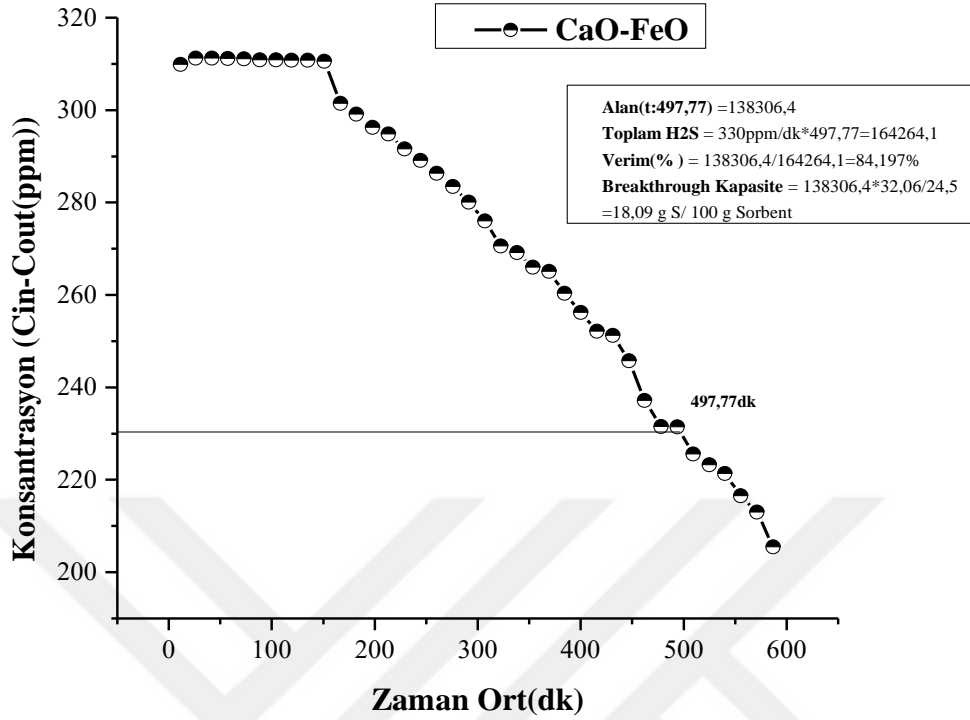
$$SC_{CaCu} = 22,72 \frac{gr \text{ Sulfur}}{100gr \text{ Sorbent}}$$

Eşik noktası zamanına varıncaya kadar sorbent üzerinden geçirilen toplam H<sub>2</sub>S miktarı = 330ppm x 595,295 = 196447 olarak hesaplanmıştır. Buradan verim;

$$\%verim = \frac{\text{deneysel tutulan H}_2\text{S miktarı}}{\text{toplam teorik H}_2\text{S miktarı}} \times 100$$

$$\%verim = \frac{173625,4}{196447} \times 100 = \%88,38$$

### CaO-FeO (CH):



Şekil 43. Desteksiz CaO-FeO için konsantrasyon-zaman grafiği

CaO-FeO (CH) için konsantrasyon 100 ppm'e ulaştığında zaman 497,77 dk olarak hesaplanmıştır. Kalibrasyon eğrisinden 497,77. dk karşılık gelen alan ise 138306,4 bulunmuştur. Böylece denklem 3.2'de yerine koyacak olursak;

$$BSC \left( \frac{g \text{ Sulfur}}{100 g \text{ Sorbent}} \right) = WHSV \times \frac{Ms}{Vm} \left[ \int_0^t (C_{in} - C_{out}) dt \right] \times 10^{-4}$$

$$SC_{CaFe} = \frac{100mL}{dk \times 0,1 gr} \times \frac{1L}{1000mL} \times \frac{32,06 g/mol}{24,5 L/mol} \times [138306,4] \times 10^{-4}$$

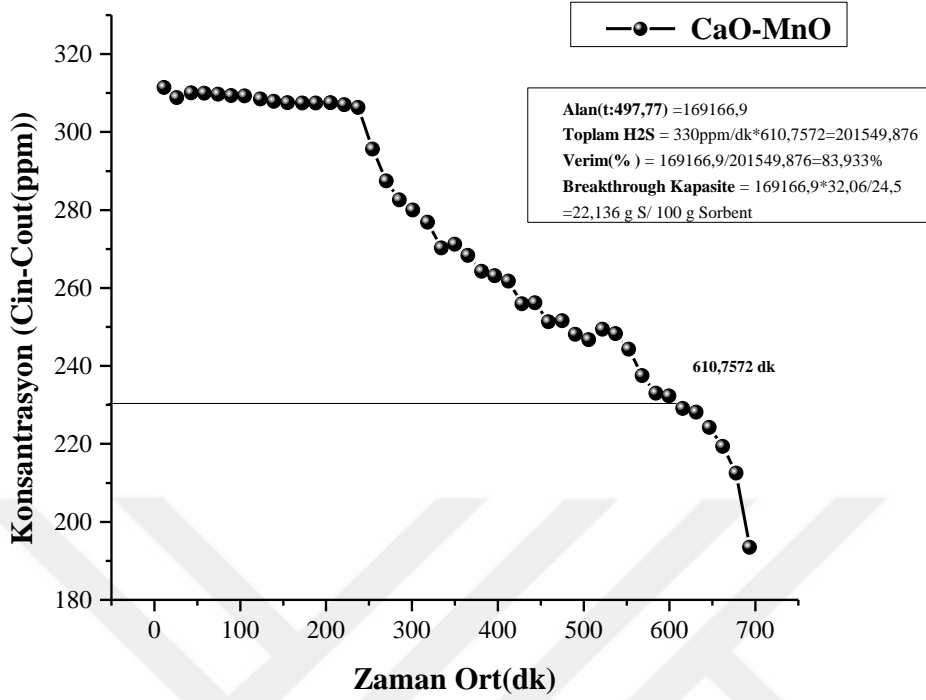
$$SC_{CaFe} = 18,09 \frac{gr \text{ Sulfur}}{100gr \text{ Sorbent}}$$

Eşik noktası zamanına varıncaya kadar sorbent üzerinden geçirilen toplam H<sub>2</sub>S miktarı = 330ppm x 497,77 = 164264,1 olarak hesaplanmıştır. Buradan verim;

$$\%verim = \frac{\text{deneysel tutulan } H_2S \text{ miktarı}}{\text{toplam teorik } H_2S \text{ miktarı}} \times 100$$

$$\%verim = \frac{138306,4}{164264,1} \times 100 = \%84,19$$

### CaO-MnO (CH):



Şekil 44. Desteksiz CaO-MnO için konsantrasyon-zaman grafiği

CaO-MnO (CH) için konsantrasyon 100 ppm'e ulaştığında zaman 610,7572 dk olarak hesaplanmıştır. Kalibrasyon eğrisinden 610,7572. dk karşılık gelen alan ise 169166,9 bulunmuştur. Böylece denklem 3.2'de yerine koyacak olursak;

$$BSC \left( \frac{g \text{ Sulfur}}{100 g \text{ Sorbent}} \right) = WHSV \times \frac{Ms}{Vm} \left[ \int_0^t (C_{in} - C_{out}) dt \right] \times 10^{-4}$$

$$SC_{CaMn} = \frac{100mL}{dk \times 0,1 gr} \times \frac{1L}{1000mL} \times \frac{32,06 g/mol}{24,5 L/mol} \times [169166,9] \times 10^{-4}$$

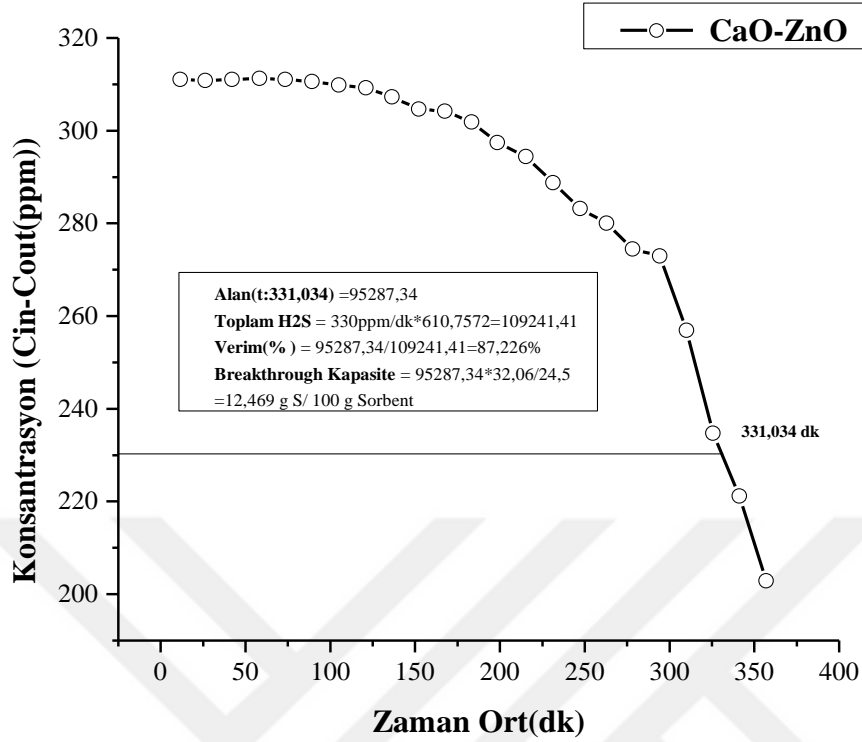
$$SC_{CaMn} = 22,136 \frac{gr \text{ Sulfur}}{100gr \text{ Sorbent}}$$

Eşik noktası zamanına varıncaya kadar sorbent üzerinden geçirilen toplam H<sub>2</sub>S miktarı = 330ppm x 610,7572 = 201549,8 olarak hesaplanmıştır. Buradan verim;

$$\%verim = \frac{\text{deneysel tutulan H}_2\text{S miktarı}}{\text{toplam teorik H}_2\text{S miktarı}} \times 100$$

$$\%verim = \frac{169166,9}{201549,8} \times 100 = \%83,93$$

### CaO-ZnO (CH):



Şekil 45. Desteksiz CaO-ZnO için konsantrasyon-zaman grafiği

CaO-ZnO (CH) için konsantrasyon 100 ppm'e ulaştığında zaman 331,034 dk olarak hesaplanmıştır. Kalibrasyon eğrisinden 331,034. dk karşılık gelen alan ise 95287,34 bulunmuştur. Böylece denklem 3.2'de yerine koyacak olursak;

$$BSC \left( \frac{g \text{ Sulfur}}{100 g \text{ Sorbent}} \right) = WHSV \times \frac{Ms}{Vm} \left[ \int_0^t (C_{in} - C_{out}) dt \right] \times 10^{-4}$$

$$SC_{CaZn} = \frac{100mL}{dk \times 0,1 gr} \times \frac{1L}{1000mL} \times \frac{32,06 g/mol}{24,5 L/mol} \times [95287,34] \times 10^{-4}$$

$$SC_{CaZn} = 12,469 \frac{gr \text{ of Sulfur}}{100gr \text{ Sorbent}}$$

Eşik noktası zamanına varıncaya kadar sorbent üzerinden geçirilen toplam H<sub>2</sub>S miktarı = 330ppm x 331,034 = 109241,41 olarak hesaplanmıştır. Buradan verim;

$$\%verim = \frac{\text{deneysel tutulan } H_2S \text{ miktarı}}{\text{toplam teorik } H_2S \text{ miktarı}} \times 100$$

$$\%verim = \frac{95287,34}{109241,41} \times 100 = \%87,22$$

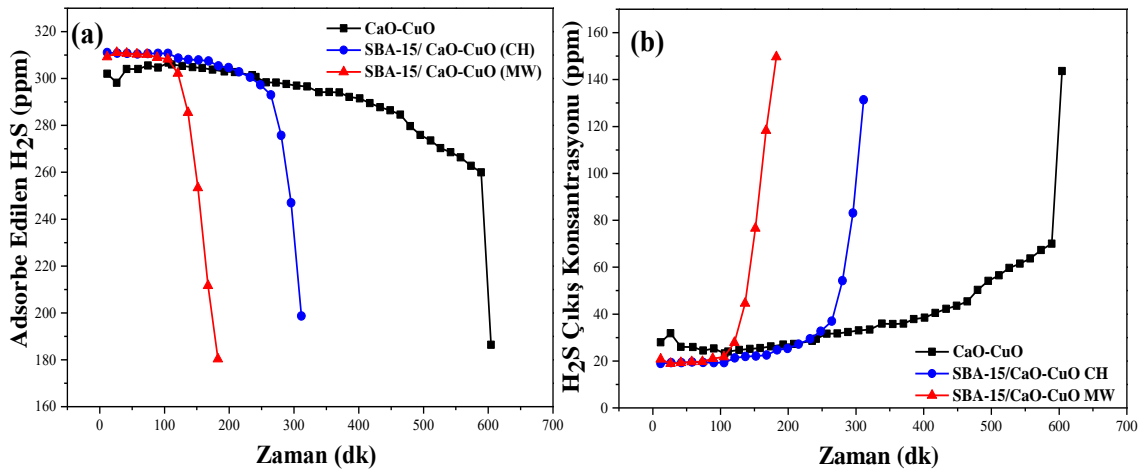
Kükürt tutma miktarları detaylandırılan desteksiz metal oksitler ve iki farklı kalsinasyonla hazırlanan destekli sorbentlerin, adsorbe ettiği kükürt miktarı ve zamana karşı çıkış konsantrasyonları grafik edilerek bu kısımda 4 metal oksitin sülfidasyon davranışları ayrı ayrı ele alınmıştır.

### *CaO-CuO ikili karışık oksitler*

Desteksiz CaO-CuO, geleneksel ve mikrodalga fırın kullanılarak kalsine edilen SBA 15 destekli CaO-CuO karışık metal oksit sorbentlerin kükürt giderme davranışları Şekil 46'de gösterilmektedir. CaO-CuO temelli 3 sorbentin varlığında izlenen adsorbe olan H<sub>2</sub>S miktarının zamana bağlı değişimi Şekil 46 (a)'da gösterilirken H<sub>2</sub>S çıkış konsantrasyonu Şekil 46 (b)'de sunulmaktadır.

Şekil 46'de görüldüğü üzere desteksiz CaO-CuO, SBA 15/ CaO-CuO (CH) ve SBA 15/CaO-CuO (MW) sorbentleri sırasıyla 595,30 dk, 301,14 dk ve 160,34 dk eşik noktası süresi sergilemişlerdir. 3 sorbent arasında en uzun sürede en iyi kükürt tutma kabiliyetini 595,30 dk eşik noktası süresi ile desteksiz CaO-CuO sorbenti göstermiş ve 301,14 dk eşik noktası süresi ile SBA destekli CaO-CuO (CH) sorbenti onu takip etmiştir. Desteksiz CaO-CuO sorbentinde iyi sonuç alınması deneylerde 100 mg aktif CaO-CuO'nun kullanılmış olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

SBA 15/CaO-CuO (MW) sorbenti 5,82 g S/100 g sorbent breakthrough kükürt kapasitesi ile %23,89 kapasite kullanım oranı, SBA 15/ CaO-CuO (CH) sorbenti 11,57 g S/100 g sorbent breakthrough kükürt kapasitesi ile %47,49 kapasite kullanım oranı verirken, desteksiz CaO-CuO sorbenti ise 22,72 g S/100 g sorbent breakthrough kükürt kapasitesi ile %93,26 kapasite kullanım oranı ile desteksiz tüm sorbentlere göre en iyi kükürt giderim performansı göstermiştir.



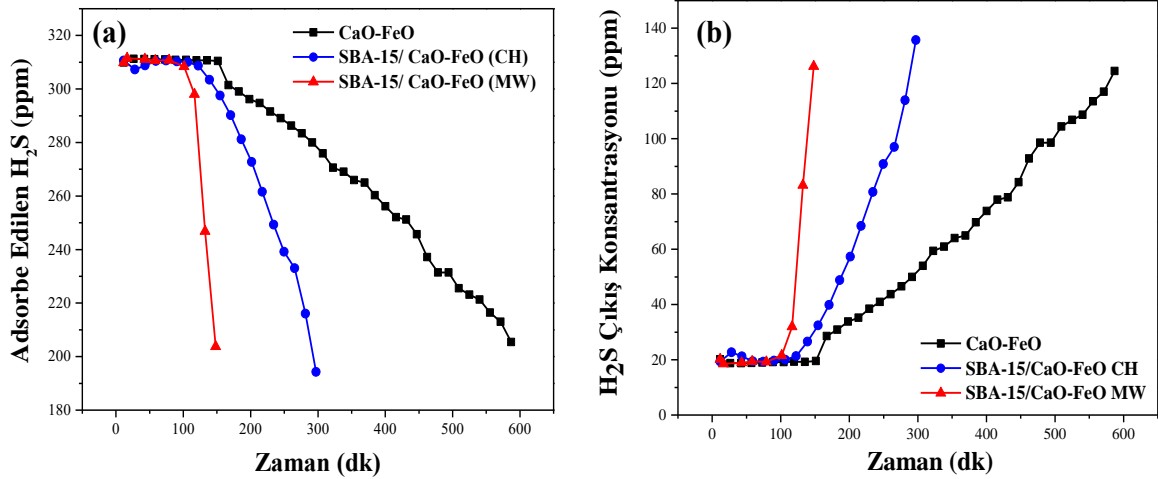
**Şekil 46.** Desteksiz, SBA 15 destekli CaO-CuO sorbentlerinin sülfidasyon testi (a) zamana karşı adsorbe edilen kükürt miktarı ve (b) zamana karşı H<sub>2</sub>S çıkış konsantrasyonu.

### *CaO-FeO ikili karışık oksitler*

Desteksiz CaO-FeO, geleneksel ve mikrodalga fırın kullanılarak kalsine edilen SBA 15 destekli CaO-FeO karışık metal oksit sorbentlerin kükürt giderme davranışları Şekil 4.7’de gösterilmektedir. CaO-FeO temelli 3 sorbentin varlığında izlenen adsorbe olan H<sub>2</sub>S miktarının zamana bağlı değişimi Şekil 47 (a)’da gösterilirken H<sub>2</sub>S çıkış konsantrasyonu Şekil 47 (b)’de sunulmaktadır.

Şekil 47’de görüldüğü üzere desteksiz CaO-FeO, SBA 15/ CaO-FeO (CH) ve SBA 15/CaO-FeO (MW) sorbentleri sırasıyla 497,77 dk, 268,32 dk ve 138,52 dk eşik noktası süresi sergilemişlerdir. 3 sorbent arasında en uzun sürede en iyi kükürt tutma kabiliyetini 497,77 dk eşik noktası süresi ile desteksiz CaO-FeO sorbenti göstermiş ve 268,32 dk eşik noktası süresi ile SBA destekli CaO-FeO (CH) sorbenti onu takip etmiştir. Desteksiz CaO-FeO sorbentinde iyi sonuç alınması deneylerde 100 mg aktif CaO-FeO’nun kullanılmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

SBA 15/CaO-FeO (MW) sorbenti 5,05 g S/100 g sorbent breakthrough kükürt kapasitesi ile %19,94 kapasite kullanım oranı, SBA 15/ CaO-FeO (CH) sorbenti 9,84 g S/100 g sorbent breakthrough kükürt kapasitesi ile %38,86 kapasite kullanım oranı verirken, desteksiz CaO-FeO sorbenti ise 18,09 g S/100 g sorbent breakthrough kükürt kapasitesi ile %71,10 kapasite kullanım oranı vermiştir.



**Şekil 47.** Desteksiz, SBA 15 destekli CaO-FeO sorbentlerinin sülfidasyon testi (a) zamana karşı adsorbe edilen kükürt miktarı ve (b) zamana karşı H<sub>2</sub>S çıkış konsantrasyonu.

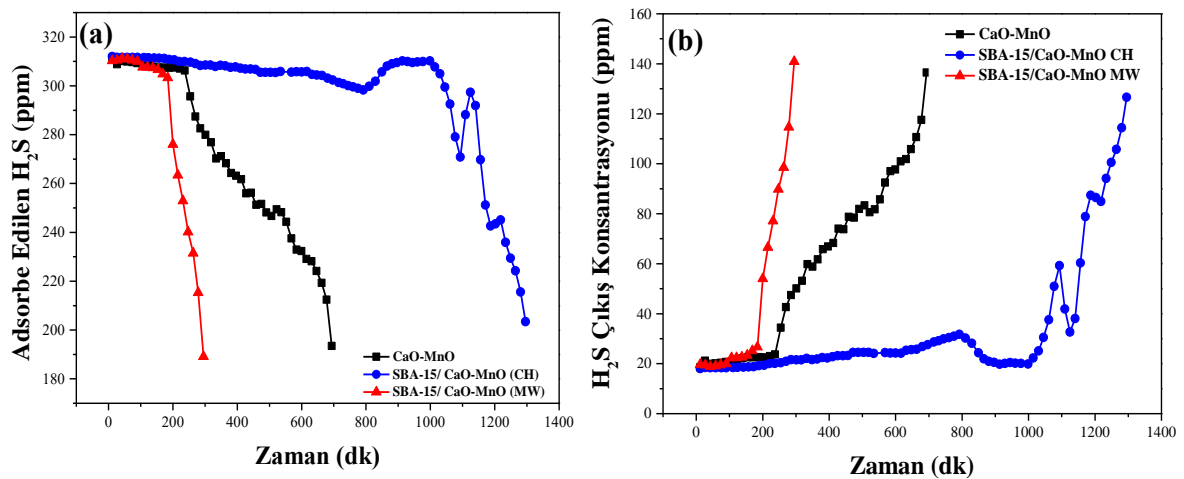
### *CaO-MnO ikili karışık oksitler*

Desteksiz CaO-MnO, geleneksel ve mikrodalga fırın kullanılarak kalsine edilen SBA 15 destekli CaO-MnO karışık metal oksit sorbentlerin kükürt giderme davranışları Şekil 4.35’de gösterilmektedir. CaO-MnO temelli 3 sorbentin varlığında izlenen adsorbe olan H<sub>2</sub>S

miktarının zamana bağlı değişimi Şekil 48 (a)'da gösterilirken  $H_2S$  çıkış konsantrasyonu Şekil 48 (b)'de sunulmaktadır.

Şekil 48'de görüldüğü üzere desteksiz CaO-MnO, SBA 15/ CaO-MnO (CH) ve SBA 15/CaO-MnO (MW) sorbentleri sırasıyla 610,76 dk, 1247,84 dk ve 246,56 dk eşik noktası süresi sergilemişlerdir. 3 sorbent arasında en uzun sürede en iyi kükürt tutma kabiliyetini 1247,84 dk eşik noktası süresi ile SBA 15 destekli CaO-MnO (CH) sorbenti göstermiş ve 610,76 dk eşik noktası süresi ile desteksiz CaO-FeO sorbenti onu takip etmiştir. SBA 15 destekli CaO-MnO (CH) sorbenti aynı zamanda bütün destekli sorbentler arasındaki en iyi kükürt giderme performansını sergilemiştir. Desteksiz CaO-MnO sorbentinde iyi sonuç alınması deneylerde 100 mg aktif CaO-MnO'nun kullanılmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunlara ek olarak mikrodalga fırın kullanılarak sentezlenen bütün sorbentler arasında SBA 15/CaO-MnO (MW) sorbenti de diğer sorbentlere göre en iyi kükürt giderme performansına sahiptir. CaO-MnO ikili kombinasyonunun kükürt giderme verimini ve mekanik mukavemeti arttıran etkin bir kükürt giderici sorbent olduğu ve endüstriyel uygulamalar için umut vaat eden çözümler sunabileceği literatür ışığında düşünülmektedir (Xia and Liu 2017).

SBA 15/CaO-MnO (MW) sorbenti 9,81 g S/100 g sorbent breakthrough kükürt kapasitesi ile %38,50 kapasite kullanım oranı, SBA 15/ CaO-MnO (CH) sorbenti 49,26 g S/100 g sorbent breakthrough kükürt kapasitesi ile %193,33 kapasite kullanım oranı verirken, desteksiz CaO-MnO sorbenti ise 22,14 g S/100 g sorbent breakthrough kükürt kapasitesi ile %86,89 kapasite kullanım oranı vermiştir.



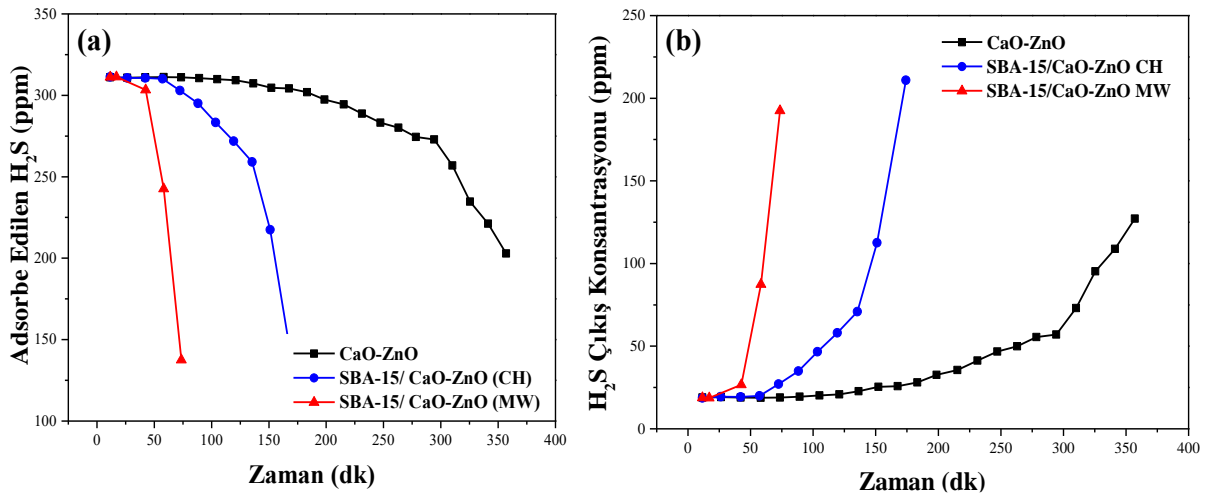
**Şekil 48.** Desteksiz, SBA 15 destekli CaO-MnO sorbentlerinin sülfidasyon testi (a) zamana karşı adsorbe edilen kükürt miktarı ve (b) zamana karşı  $H_2S$  çıkış konsantrasyonu.

### CaO-ZnO ikili karışık oksitler

Desteksiz CaO-ZnO, geleneksel ve mikrodalga fırın kullanılarak kalsine edilen SBA 15 destekli CaO-ZnO karışık metal oksit sorbentlerin kükürt giderme davranışları Şekil 49'de gösterilmektedir. CaO-ZnO temelli 3 sorbentin varlığında izlenen adsorbe olan H<sub>2</sub>S miktarının zamana bağlı değişimi Şekil 49 (a)'da gösterilirken H<sub>2</sub>S çıkış konsantrasyonu Şekil 49 (b)'de sunulmaktadır.

Şekil 49'de görüldüğü üzere desteksiz CaO-ZnO, SBA 15/ CaO-ZnO (CH) ve SBA 15/CaO-ZnO (MW) sorbentleri sırasıyla 331,03 dk, 146,34 dk ve 60,09 dk eşik noktası süresi sergilemişlerdir. 3 sorbent arasında en uzun sürede en iyi kükürt tutma kabiliyetini 331,03 dk eşik noktası süresi ile desteksiz CaO-ZnO sorbenti göstermiş ve 146,34 dk eşik noktası süresi ile SBA 15 destekli CaO-ZnO (CH) sorbenti onu takip etmiştir. Desteksiz CaO-ZnO sorbentinde iyi sonuç alınması deneylerde 100 mg aktif CaO-ZnO'nun kullanılmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

SBA 15/CaO-ZnO (MW) sorbenti 1,80 g S/100 g sorbent breakthrough kükürt kapasitesi ile %7,49 kapasite kullanım oranı, SBA 15/ CaO-ZnO (CH) sorbenti 5,10 g S/100 g sorbent breakthrough kükürt kapasitesi ile %21,21 kapasite kullanım oranı verirken, desteksiz CaO-ZnO sorbenti ise 12,47 g S/100 g sorbent breakthrough kükürt kapasitesi ile %51,87 kapasite kullanım oranı vermiştir.



Şekil 49. Desteksiz, SBA 15 destekli CaO-ZnO sorbentlerinin sülfidasyon testi (a) zamana karşı adsorbe edilen kükürt miktarı ve (b) zamana karşı H<sub>2</sub>S çıkış konsantrasyonu.

### Sorbentlerin kükürt giderme performanslarının karşılaştırılması

Ca bazlı karışık metal oksit ikililerinin sülfidasyon testleri sonucunda elde edilen datalar sorbentlerin breakthrough zamanı, teorik kapasiteleri, breakthrough kapasiteleri ve kapasite kullanım oranları Tablo 8'de verilmektedir. Tabloya göre en iyi kükürt tutma

performansını ~1248 dakika breakthrough zamanı, ~ 49,26 g S/100 g Sorbent breakthrough kükürt kapasitesi ve %193,33 kapasite kullanım oranı ile geleneksel yöntemle kalsine edilen SBA 15 destekli CaO-MnO sorbenti göstermiştir.

Tabloya bakıldığında desteksiz sorbentler genel olarak yüksek kükürt tutma performansı göstermiştir. Bunun sebebi 100 mg aktif CaO-MeO sorbentlerinin test edilmiş olmasıdır. Destekli sorbentler içinde 100 mg CaO-MeO sorbentleri test edilmiştir fakat sorbentin içeriğinde 1/1 kütle oranında SBA 15 ve CaO-MeO olduğu için aslında 50 mg aktif CaO-MeO sorbentinin kükürt giderme performansı sergilediği varsayılmaktadır.

Mikrodalga ile sentezlenen sorbentler arasında en iyi kükürt tutma performansını ise 246,56 dk breakthrough zamanı, 9,81g S/100 g Sorbent breakthrough kükürt kapasitesi ve %38,50 verim sergileyerek SBA 15 destekli CaO-MnO sorbenti sergilemiştir. CaO-MnO ikili kombinasyonu kükürt giderimi için iyi bir sorbent olmuştur. Literatürde 600-800°C sülfidasyon performansı incelenen CaO-MnO ikili sorbenti 18,69 g S/100 g Sorbent eşik noktası kükürt kapasitesi ile iyi kükürt tutma performansı sergilemiştir. Güçlü termal stabilitesi ve mükemmel nem (H<sub>2</sub>O) dayanımı göstererek sülfidasyon reaksiyonunu dengelemiş çoklu sülfidasyon-rejenerasyon döngülerine rağmen başlangıçtaki sülfür kapasitesini %81 koruyarak kükürt gideriminde umut verici sorbent olarak gösterilmiştir (Xia and Liu 2017). Tablo 8’de görüldüğü gibi eşik noktası kükürt kapasitesi, eşik noktasına ulaşma süresi ve kapasite kullanım oranlarına bakıldığında CaO-MnO ikili sorbentlerin en iyi performans gösterdiği görülmektedir. Kükürt tutmada sergilediği iyi performanstan dolayı sülfidasyon-rejenerasyon döngü testleri geleneksel ve mikrodalga fırın kullanılarak kalsine edilen SBA 15 destekli CaO-MnO sorbenti varlığında gerçekleştirilmiştir.

**Tablo 8.** Sorbentlerin Kükürt Giderme Performansları

<b>Sorbent</b>	<b>Breakthrough Zamanı (dk)</b>	<b>Teorik kapasite (g S/ 100 g Sorbent)</b>	<b>Breakthrough Kükürt Kapasitesi (g S/ 100 g Sorbent)</b>	<b>Kapasite Kullanım Oranı (%)</b>
<b>CaO-CuO</b>	595,30	48,71	22,72	46,65
<b>CaO-FeO</b>	497,77	50,87	18,09	35,56
<b>CaO-MnO</b>	610,76	51,87	22,14	42,68
<b>CaO-ZnO</b>	331,03	48,35	12,47	25,79
<b>SBA 15/ CaO-CuO (CH)</b>	301,14	24,36	11,57	47,49

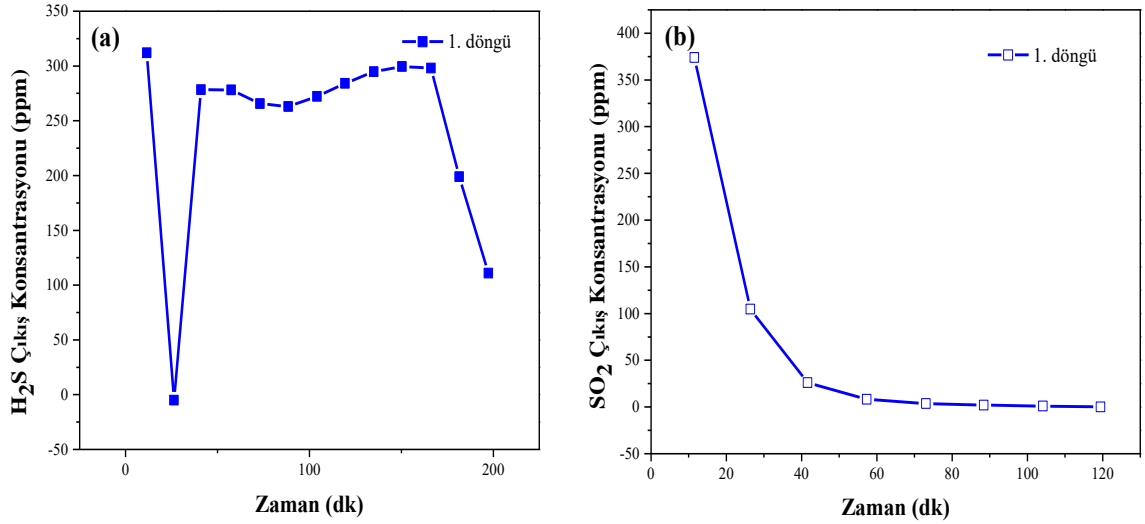
**Tablo 8.** (devamı)

<b>SBA 15/ CaO-CuO (MW)</b>	<b>160,34</b>	<b>24,36</b>	<b>5,82</b>	<b>23,89</b>
<b>SBA 15/ CaO-FeO (CH)</b>	268,32	25,32	9,84	38,86
<b>SBA 15/ CaO-FeO (MW)</b>	138,52	25,32	5,05	19,94
<b>SBA 15/ CaO-MnO (CH)</b>	1247,84	25,48	49,26	193,33
<b>SBA 15/ CaO-MnO (MW)</b>	246,56	25,48	9,81	38,50
<b>SBA 15/ CaO-ZnO (CH)</b>	146,34	24,04	5,10	21,21
<b>SBA 15/ CaO-ZnO (MW)</b>	60,09	24,04	1,80	7,49

### **SBA 15 Destekli CaO-MnO Sorbentlerinin Sülfidasyon-Rejenerasyon Testleri**

Sülfidasyon-rejenerasyon deneyi, sülfidasyonda en iyi performansı gösteren SBA 15/CaO-MnO sorbenti üzerinde gerçekleştirilmiştir. SBA 15 destekli CaO-MnO sorbentinin sülfidasyon ve rejenerasyon döngü deneylerinde H<sub>2</sub>S çıkış konsantrasyonu ve SO<sub>2</sub> çıkış konsantrasyonu zamana karşı grafik edilmiştir. Rejenerasyon deney verilerinin değerlendirilmesi için GC cihazı önce SO<sub>2</sub> gazı için kalibre edilmiştir ve kalibrasyon ile ilgili detaylar Ek-2’de verilmiştir.

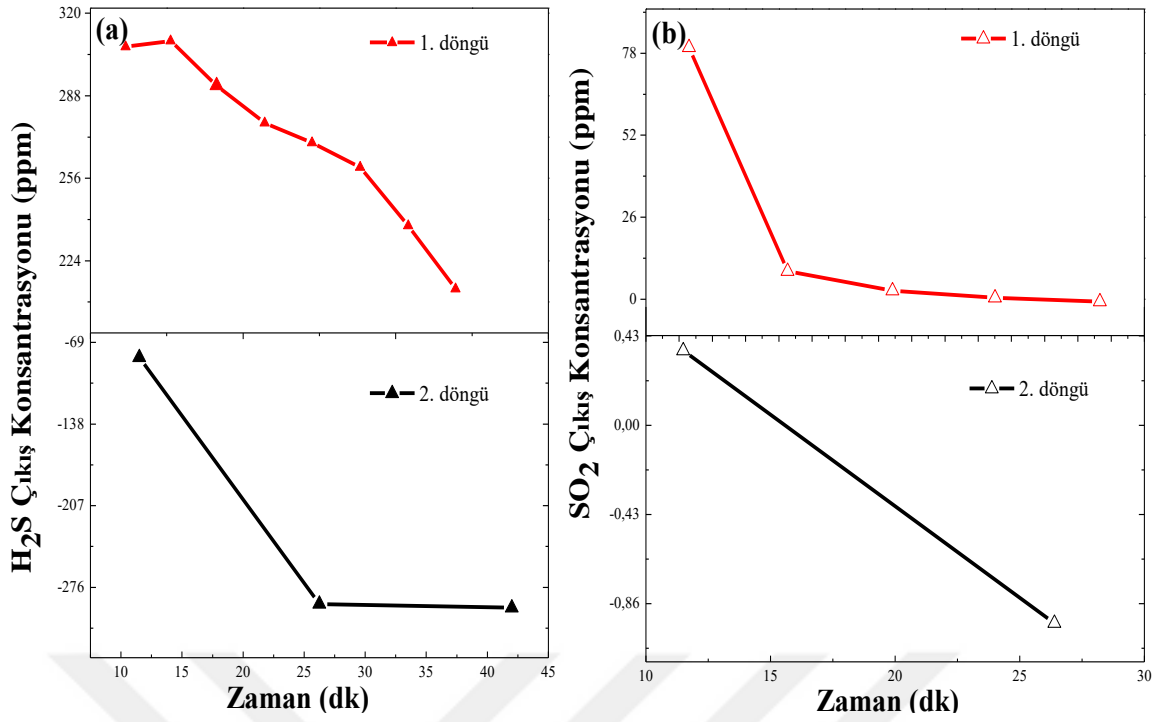
Şekil 50, SBA 15 destekli CaO-MnO (CH) sorbentinin sülfidasyon (a) ve rejenerasyon (b) davranışlarını göstermektedir. SBA 15/CaO-MnO (CH) sorbenti sülfidasyon-rejenerasyon deneyinin ilk adımında sülfidasyon deneylerinde göstermiş olduğu performansı göstermemiştir. Sorbent 1. Sülfidasyon döngüsünde 176,41 dk eşik noktasına ulaşma zamanı ve 5,36 g S/100 g Sorbent eşik noktası kükürt kapasitesi sergilemiştir. Bu sonuç ilk yapılan sülfidasyon deneylerinden oldukça düşüktür. Sorbent tek rejenerasyon döngüsünde kullanımını tamamlayarak kötü bir rejenerasyon performansı sergilemiştir. Rejenerasyon esnasında CaS’nin, CaSO<sub>4</sub>’e dönüştüğü ve oluşan kararlı sülfat tabakası sülfidasyon aktivitesini azalttığı düşünülmektedir (Abbasian et al. 1990a; Kanca ve Uner 2018; Meng et al. 2010).



**Şekil 50.** Geleneksel kalsinasyonla hazırlanan SBA 15 destekli CaO-MnO sorbentin (a) sülfidasyon, (b) oksidasyon döngüleri.

Şekil 51’de ise, SBA 15 destekli CaO-MnO (MW) sorbentinin sülfidasyon (a) ve rejenerasyon (b) davranışlarını gösterilmiştir. Sorbent 2 sülfidasyon-rejenerasyon döngüsü göstermiştir. Sorbent 1. Sülfidasyon döngüsünde 108,97 dk eşik noktasına ulaşma zamanı ve 3,57 g S/100 g Sorbent eşik noktası kükürt kapasitesi sergilemiştir. Sorbent 2. Döngüden sonra kullanımını tamamlamıştır.

Literatüre bakıldığında, CaO-MnO sorbenti 7 sülfidasyon-rejenerasyon döngüsü boyunca bozulmadan kalabilmiş ve iyi kükürt giderme performansı sergilemiştir (Xia and Liu 2017). Yapılan bu çalışmada SBA 15 destekli CaO-MnO sorbenti için iyi sülfidasyon-rejenerasyon performansı gözlemlenememiştir. Rejenerasyon performansının kötü olması CaS’nin, CaSO<sub>4</sub>’e veya MNSO<sub>4</sub>’e dönüşmesi ve oluşan kararlı sülfat tabakasının sülfidasyon aktivitesini azaltmasına bağlanmıştır (Abbasian et al. 1990a; Kanca ve Uner 2018; Meng et al. 2010).



**Şekil 51.** Mikrodalga kalsinasyonla hazırlanan SBA 15 destekli CaO-MnO sorbentin (a) sülfidasyon, (b) oksidasyon döngüleri.

### Sorbentlerin Sülfidasyon Sonrası Karakterizasyon Sonuçları

Sülfidasyon sonrasında sorbentlerin XRD ve SEM-EDX analizleri yapılmıştır.

#### XRD

MeS oluşumunu gösteren karakteristik kırınım açısı değerleri Tablo 9’da verilmekte olup metal sülfid oluşumları bu tabloya göre açıklanmaktadır.

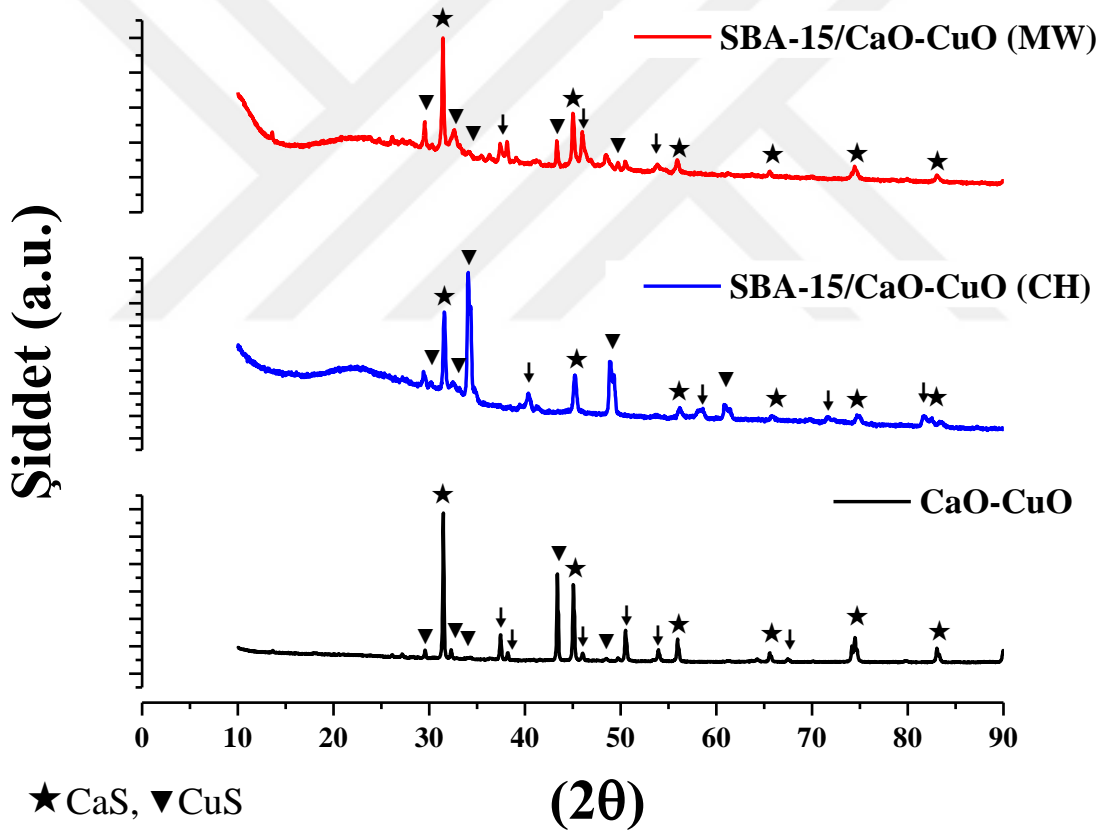
**Tablo 9.** Metal Sülfidlerin Karakteristik Kırınım Açısı Değerleri

Sorbent	(2 $\theta$ )	JCPDS	Referans
CaS	31°, 45°, 56,0°, 66°, 75°, 82°	75-0261	(Wang et al. 2019; Xia and Liu 2017)
CuS	29.3°, 31.9°, 32.9°, 44.3°, 48.1°, 52.8°, 59.5°, 63.6°, 69.4°, 74.1°	06-0464	(Chaki et al. 2014; Riyaz et al. 2016)
FeS	29.9°, 33.8°, 43.7°, 53.1°	29-0726	(Wu et al. 2019)
MnS	29.6°, 34.3°, 49.3°, 58.6°, 61.4°, 72.3°	06-0518	(Mi et al. 2014; Xia and Liu 2017)
ZnS	28.5°, 33.1°, 47.4°, 56.3°, 69.4°, 76.7°	65-1691	(Soltani et al. 2012; Tuna et al. 2019)

### *CaO-CuO sorbentleri*

Şekil 52’de desteksiz ve SBA 15 destekli CaO-CuO sorbentlerinin sülfidasyon testleri sonrası XRD desenleri verilmiştir. Şekilde sülfidasyon sonrası metal oksitlerin kırınım piklerinin kaybolduğu ve bu aktif fazların sülfidasyon sırasında H<sub>2</sub>S ile reaksiyona girerek metal sülfitlerin oluştuğu açıkça görülmektedir (Xia and Liu 2017).

Şekil 52’ye bakılarak metal oksitlerin sülfidasyon sonrası metal sülfitlere dönüştüğü görülmektedir. Sülfidasyon sonrası CaO sorbenti bütün sentezlerde,  $2\theta=31^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $56.0^\circ$ ,  $66^\circ$ ,  $75^\circ$  ve  $82^\circ$  açı değerlerinde CaS (JCPDS 75-0261) kırınım pikleri göstermiştir (Wang et al. 2019; Xia and Liu 2017). CuS (JCPDS 06-0464) oluşumuna ait  $2\theta$  pikleri ise desteksiz sorbentte  $29.3^\circ$ ,  $31.97^\circ$ ,  $32.9^\circ$ ,  $44.3^\circ$  ve  $48.1^\circ$ ’de, geleneksel yöntemle sentezlenen sorbentte  $29.3^\circ$ ,  $31.9^\circ$ ,  $32.9^\circ$ ,  $48.1^\circ$  ve  $63.6^\circ$ ’de ve mikrodalga sentezli sorbentte  $29.3^\circ$ ,  $31.9^\circ$ ,  $32.9^\circ$ ,  $44.3^\circ$  ve  $48.1^\circ$ ’de görülmektedir (Chaki et al. 2014; Riyaz et al. 2016).

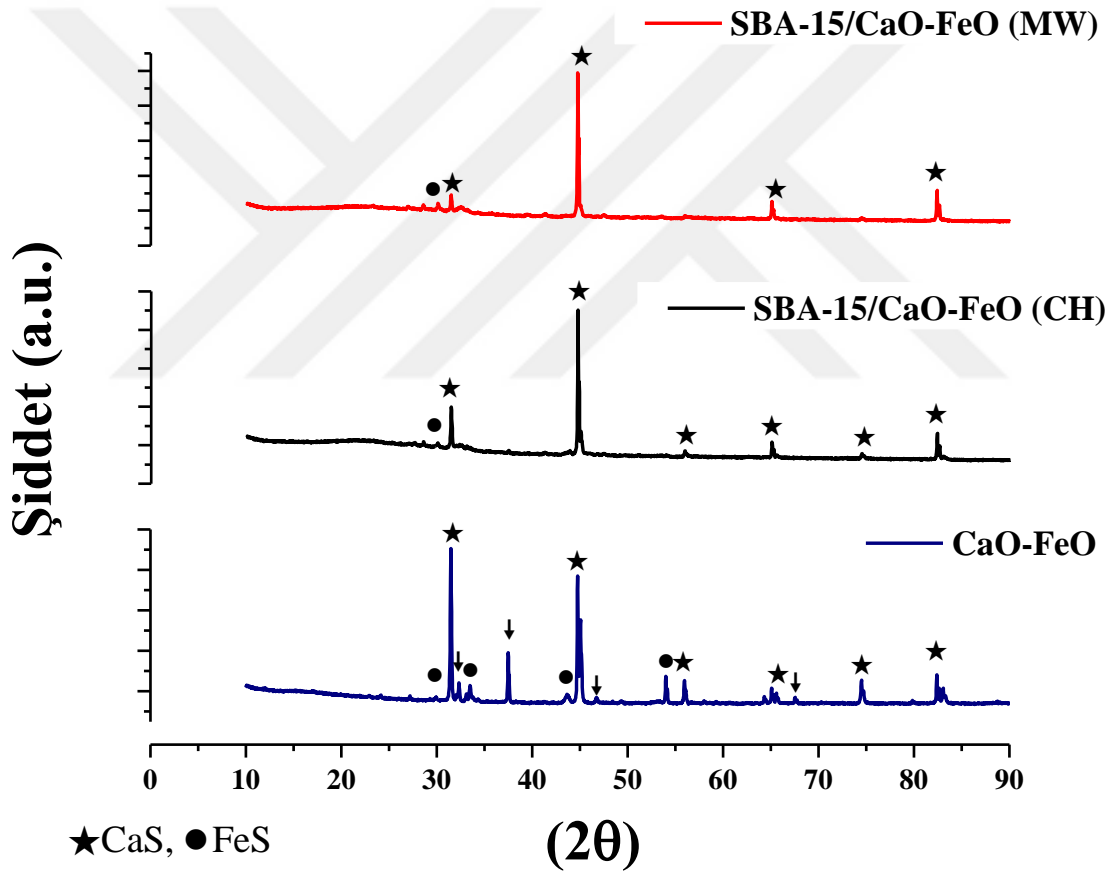


Şekil 52. Desteksiz ve SBA 15 destekli CaO-CuO sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD desenleri.

### *CaO-FeO sorbentleri*

Şekil 53’de desteksiz ve SBA 15 destekli CaO-FeO sorbentlerinin sülfidasyon testleri sonrası XRD desenleri verilmiştir. Şekilde sülfidasyon sonrası metal oksitlerin kırınım piklerinin kaybolduğu ve bu aktif fazların H<sub>2</sub>S ile reaksiyona girerek metal sülfitlerin oluştuğu açıkça görülmektedir (Xia and Liu 2017).

Şekil 53'e bakılarak metal oksitlerin sülfidasyon sonrası metal sülfütlere dönüştüğü görülmektedir. Sülfidasyon sonrası CaO sorbenti desteksiz ve SBA 15 destekli geleneksel yöntemle sentezlenen sorbentlerde  $2\theta=31^\circ, 45^\circ, 56^\circ, 66^\circ, 75^\circ$  ve  $82^\circ$  açı değerlerinde CaS (JCPDS 75-0261) kırınım pikleri görülürken, SBA 15 destekli mikrodalga sentezli sorbentte sadece  $31^\circ, 45^\circ, 66^\circ$  ve  $82^\circ$  kırınım piklerinin oluştuğu kırmızı renkte gösterilen sülfidasyon sonrası XRD deseninde görülmektedir (Wang et al. 2019; Xia and Liu 2017). FeS (JCPDS 29-0726) pikleri ise desteksiz sorbentte  $29.9^\circ, 33.8^\circ, 43.7^\circ$  ve  $53.1^\circ$ 'de görülürken, SBA 15 destekli geleneksel ve mikrodalga yöntemle sentezlenen sorbentte sadece  $29.3^\circ$ 'de zayıf kırınım piki görülmektedir (Wu et al. 2019). Sorbentlerde genel olarak zayıf FeS piklerinin gözlemlenmesi yüksek sülfidasyon sıcaklığında FeO'nun demir karpite dönüşmesi olarak yorumlanmıştır (Gupta et al. 1992; Kanca 2018).

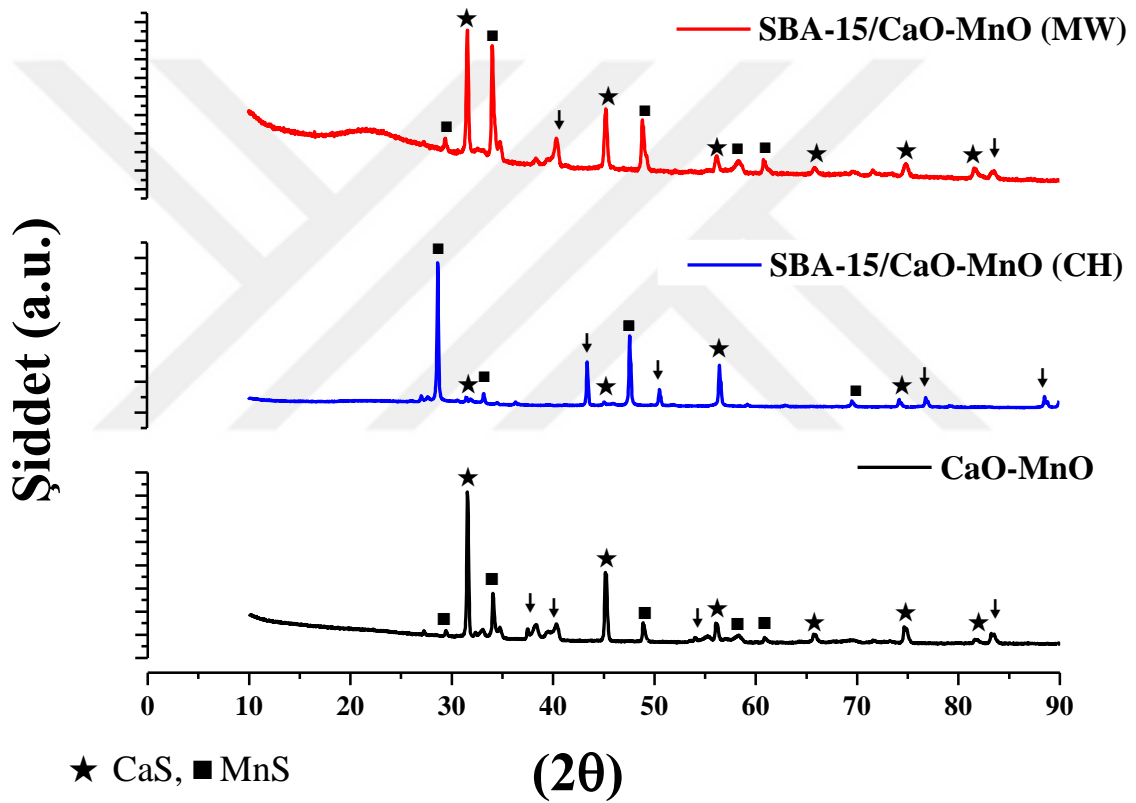


**Şekil 53.** Desteksiz ve SBA 15 destekli CaO-FeO sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD desenleri.

#### *CaO-MnO sorbentleri*

Şekil 54'de desteksiz ve SBA 15 destekli CaO-MnO sorbentlerinin sülfidasyon testleri sonrası XRD desenleri verilmiştir. Şekilde sülfidasyon sonrası metal oksitlerin kırınım piklerinin kaybolduğu ve bu aktif fazların  $H_2S$  ile reaksiyona girerek metal sülfitlerin oluştuğu açıkça görülmektedir (Xia and Liu 2017).

Şekil 54'e bakılarak metal oksitlerin sülfidasyon sonrası metal sülfütlere dönüştüğü görülmektedir. Sülfidasyon sonrası CaO sorbenti desteksiz ve SBA 15 destekli mikrodalga yöntemle sentezlenen sorbentlerde  $2\theta=31^\circ, 45^\circ, 56^\circ, 66^\circ, 75^\circ$  ve  $82^\circ$  açı değerlerinde CaS (JCPDS 75-0261) kırınım pikleri gösterirken, SBA 15 destekli geleneksel sentezli sorbentte sadece  $31^\circ, 45^\circ, 75^\circ$  ve  $82^\circ$  kırınım pikleri göstermiştir (Wang et al. 2019; Xia and Liu 2017). MnS (JCPDS 06-0518) pikleri ise desteksiz ve SBA 15 destekli mikrodalga ile sentezlenen sorbentte  $29.6^\circ, 34.3^\circ, 49.3^\circ, 58.6^\circ, 61.4^\circ$  ve  $72.3^\circ$ 'de görülürken, SBA 15 destekli geleneksel yöntemle sentezlenen sorbentte  $29.6^\circ, 34.3^\circ, 49.3^\circ$  ve  $72.3^\circ$ 'de görülmektedir (Mi et al. 2014; Xia and Liu 2017).



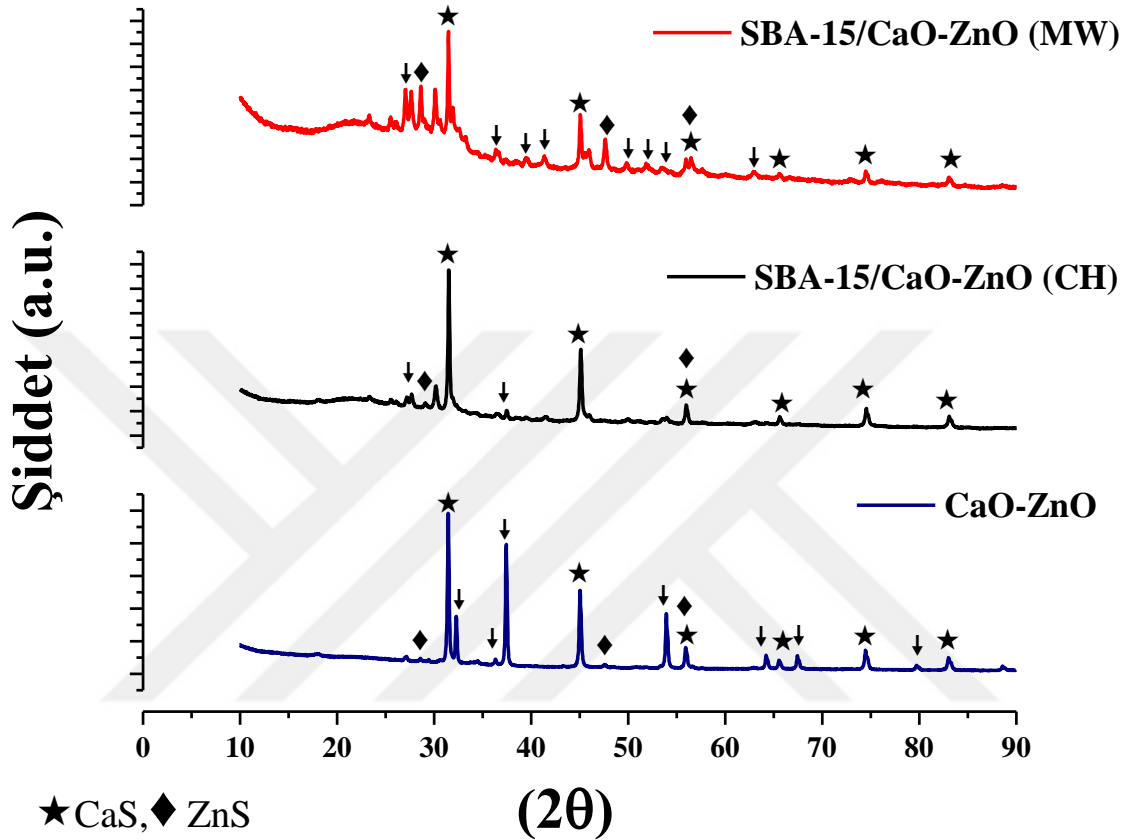
Şekil 54. Desteksiz ve SBA 15 destekli CaO-MnO sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD desenleri.

#### CaO-ZnO sorbentleri

Şekil 55'da desteksiz ve SBA 15 destekli CaO-ZnO sorbentlerinin sülfidasyon testleri sonrası XRD desenleri verilmiştir. Şekilde sülfidasyon sonrası metal oksitlerin kırınım piklerinin kaybolduğu ve bu aktif fazların  $H_2S$  ile reaksiyona girerek metal sülfitlerin oluştuğu açıkça görülmektedir (Xia and Liu 2017).

Şekil 55'a bakılarak metal oksitlerin sülfidasyon sonrası metal sülfütlere dönüştüğü görülmektedir. Sülfidasyon sonrası CaO sorbenti tüm sorbentlerde  $2\theta=31^\circ, 45^\circ, 56^\circ, 66^\circ, 75^\circ$

ve 82° açı değerlerinde CaS (JCPDS 75-0261) kırınım pikleri göstermiştir (Wang et al. 2019; Xia and Liu 2017). ZnS (JCPDS 65-1691) pikleri ise desteksiz ve SBA 15 destekli mikrodalga ile sentezlenen sorbentte 28.5°, 47.4° ve 56.3°'de görülürken, SBA 15 destekli geleneksel yöntemle sentezlenen sorbentte 28.5° ve 47.4°'de zayıf pikler görülmektedir (Soltani et al. 2012; Tuna et al. 2019).

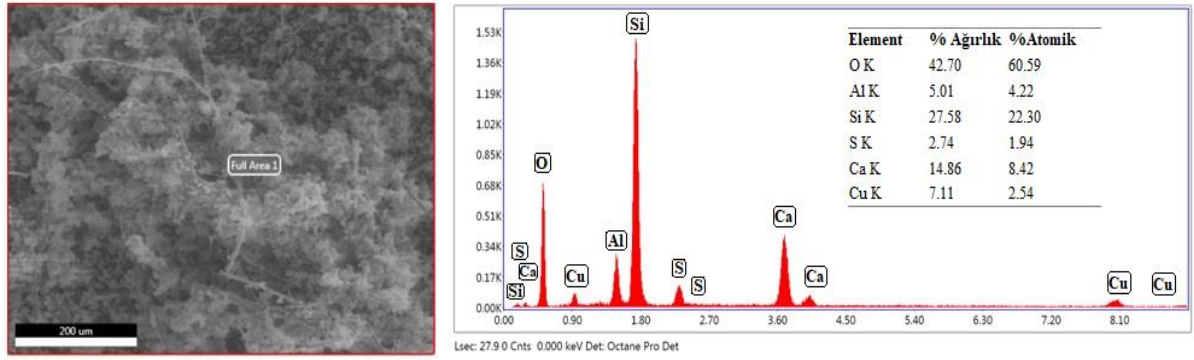


**Şekil 55.** Desteksiz ve SBA 15 destekli CaO-ZnO sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD desenleri.

### SEM

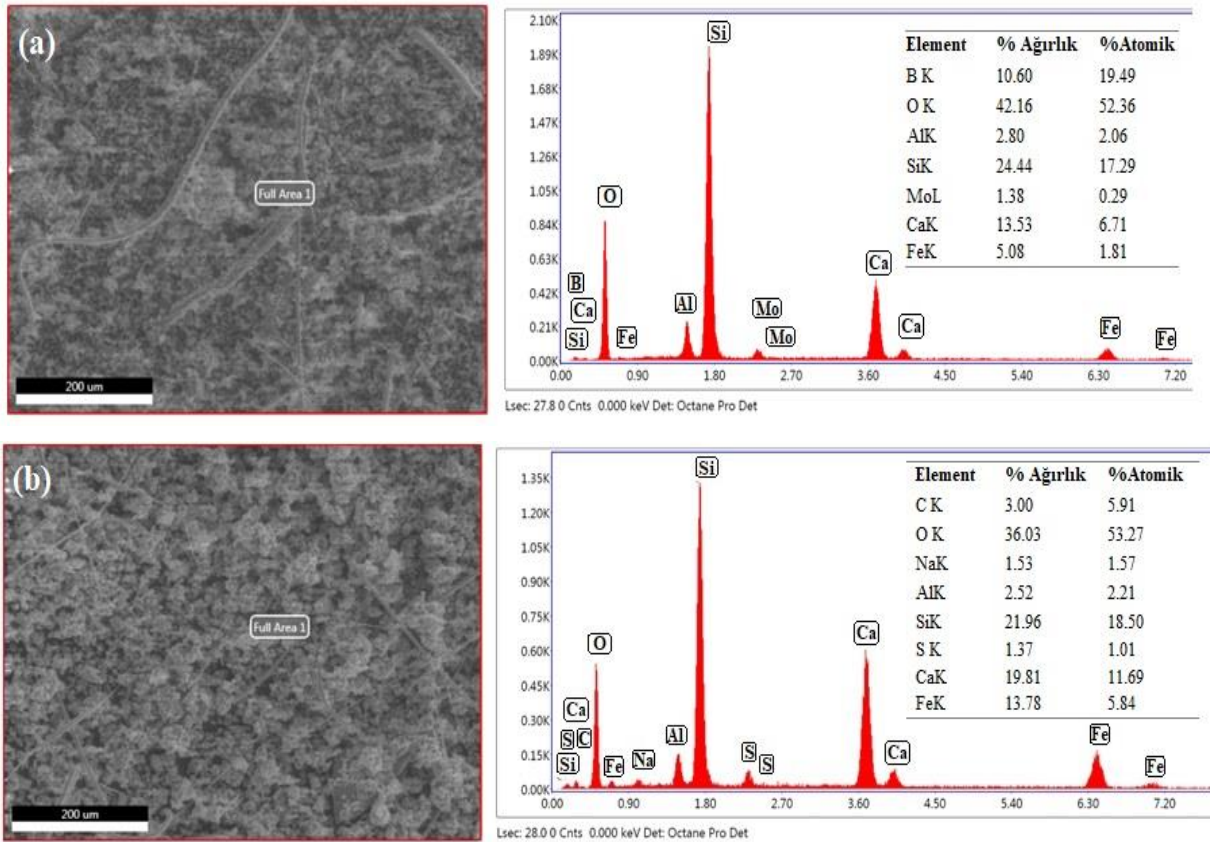
Mikrodalga fırında kalsine edilerek sentezlenen SBA 15 destekli CaO-CuO sorbentinin sülfidasyon sonrası SEM-EDS sonuçları Şekil 56'da gösterilmiştir. Yaşanan bir aksilik sebebiyle geleneksel fırında kalsine edilerek sentezlenen SBA 15 destekli CaO-CuO sorbentinin sülfidasyon sonrası SEM görüntüsü çekilememiştir.

Şekil 56'ya bakıldığında SBA 15/CaO-CuO'nun sülfidasyondan sonra morfolojisinin taze sorbentten farklılaştığı açıkça görülmektedir (Şekil 30). SBA 15/CaO-CuO sorbenti için, partiküllerin bölgesel topaklandığı ve yığın bir yapı oluşturduğu gözlenmiştir. EDS analizlerinde ise S'nin varlığı sorbentlerde metal sülfür veya elementel kükürt oluşumunu doğrulamıştır. EDS analizlerinde gözlemlenen Al'nin cihazdaki kirlilikten kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



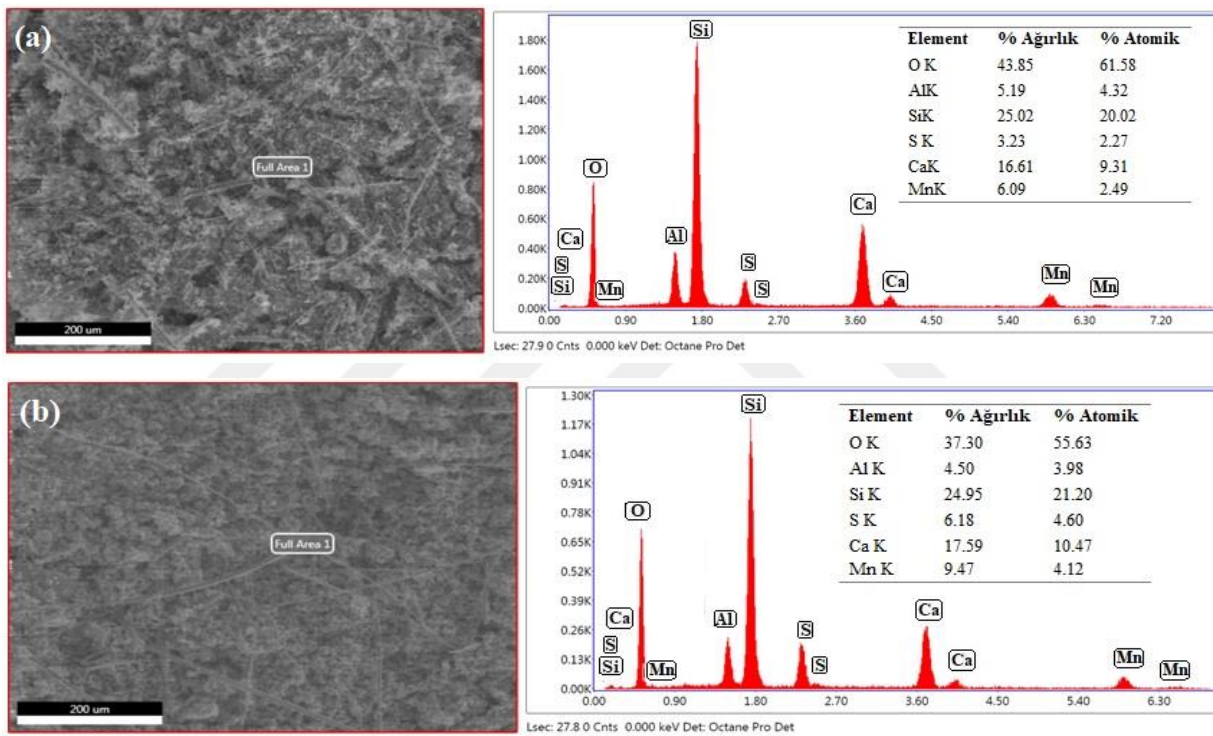
**Şekil 56.** Mikrodalga fırın kullanılarak hazırlanan SBA 15 destekli CaO-CuO sorbentin sülfidasyon sonrası SEM-EDS sonuçları.

SBA 15 destekli geleneksel (a) ve mikrodalga (b) sentezli CaO-FeO sorbentini sülfidasyon sonrası SEM-EDS sonuçları Şekil 57’de verilmiştir. Sülfidasyon sonrası sorbentlerin morfolojisinin taze sorbentten farklı olduğu görülmektedir (Şekil 31). Her iki sorbent içinde partiküllerin topaklanma olmadan dağıldığı görülmektedir. Sülfidasyon sonrası sorbentlerin morfolojileri partikül boyutlarının daha küçük olduğu ve gözenekli yapının kaybolduğunu göstermektedir (Chen et al. 2016a). EDS analizlerinde ise S’nin varlığı sorbentlerde metal sülfür veya elementel kükürt oluşumunu doğrulamıştır. EDS analizlerinde gözlemlenen Al, B ve Mo’nun cihazdaki kirlilikten kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



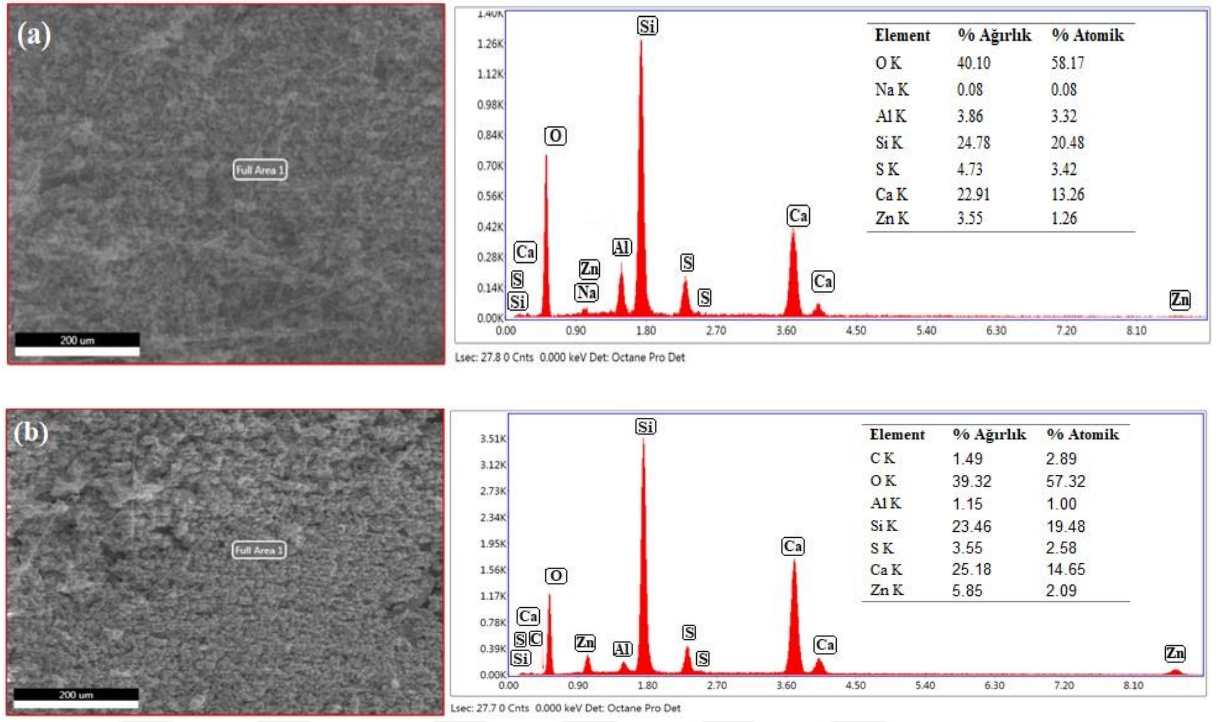
**Şekil 57.** Geleneksel fırın (a) ve Mikrodalga fırın (b) kullanılarak hazırlanan SBA 15 destekli CaO-FeO sorbentin sülfidasyon sonrası SEM-EDS sonuçları.

SBA 15 destekli geleneksel (a) ve mikrodalga (b) sentezli CaO-MnO sorbentini sülfidasyon sonrası SEM-EDS sonuçları Şekil 58’de verilmiştir. Sülfidasyon sonrası sorbentlerin morfolojisinin taze sorbentten farklı olduğu görülmektedir (Şekil 32). Her iki sorbent içinde partiküllerin topaklanma olmadan dağıldığı görülmektedir. Şekil 58 (a)’da sorbent yüzeyinde daha yoğun metal sülfür veya elementel sülfüre atanan aglomerasyon oluşumu görülmektedir. Bu durum sülfidasyon testi sonucunda geleneksel yöntemle sentezlenen sorbentin daha iyi kükürt giderim performansı göstermesi ile desteklenmiştir (Liu et al. 2016). EDS analizlerinde ise S’nin varlığı sorbentlerde metal sülfür veya elementel kükürt oluşumunu doğrulamıştır. EDS analizlerinde gözlemlenen Al’nin cihazdaki kirlilikten kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



**Şekil 58.** Geleneksel fırın (a) ve Mikrodalga fırın (b) kullanılarak hazırlanan SBA 15 destekli CaO-MnO sorbentin sülfidasyon sonrası SEM-EDS sonuçları.

SBA 15 destekli geleneksel (a) ve mikrodalga (b) sentezli CaO-ZnO sorbentini sülfidasyon sonrası SEM-EDS sonuçları Şekil 59’de verilmiştir. Sülfidasyon sonrası sorbentlerin morfolojisinin taze sorbentten farklı olduğu görülmektedir (Şekil 33). Her iki sorbent içinde partiküllerin topaklanma olmadan homojen dağıldığı açıkça görülmektedir. Sülfidasyon sonrası sorbentlerin morfolojileri partikül boyutlarının daha küçük olduğu ve gözenekli yapının kaybolduğunu göstermektedir (Chen et al. 2016a). EDS analizlerinde ise S’nin varlığı sorbentlerde metal sülfür veya elementel kükürt oluşumunu doğrulamıştır. EDS analizlerinde gözlemlenen Na ve Al’nin cihazdaki kirlilikten kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



**Şekil 59.** Geleneksel fırın (a) ve Mikrodalgı fırın (b) kullanılarak hazırlanan SBA 15 destekli CaO-ZnO sorbentin sülfidasyon sonrası SEM-EDS sonuçları.

## SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, farklı iki kalsinasyon yöntemiyle sentezlenen mezo-gözenekli SBA 15 malzemesinin üzerine Ca-bazlı ikili metal oksitler (CaO-CuO, CaO-FeO, CaO-MnO, CaO-ZnO) yüklenerek sıcak baca gazlarından H<sub>2</sub>S gidermek için yenilenebilir bir sorbent geliştirilmiştir. Metal oksit çiftleri ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanmış olup devamında SBA 15' e yüklenmesi işleminde de ıslak emdirme metodu kullanılmıştır. Kalsinasyon aşamasında ise sorbentler hem geleneksel (6 saat 600°C) hem de mikrodalga (1 saat 600°C) kalsinasyonuyla kalsine edilmiştir. Hazırlanan sorbentlerin karakterizasyonları yapılarak 800°C'de kükürt tutma performansları incelenmiştir. Mikrodalga ve geleneksel ısıtma ile kalsine edilen sorbentlerde kükürt tutma performansı en iyi olan sorbentin yeniden kullanılabilirliği test edilmiştir.

Sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon öncesi XRD sonuçlarında metal oksit yapılarının oluştuğu görülmektedir. En belirgin ve güçlü metal oksit kristalleri ZnO içeren sorbentte net bir şekilde gözlenmiştir. Tanımlanan pikler XRD data banklarından alınan açı değerleriyle belirlenmiştir ve literatürle desteklenmiştir. MeO oluşumlarının yanı sıra CaO-CuO sorbentinde Cu<sub>2</sub>O, CaO-ZnO sorbentinde ise CaO<sub>2</sub> ve CaO-MnO sorbentinde CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ikili oksit kristaline ait pik oluşumu gözlenmiştir. SBA 15 destekli sorbentlerin tümünde amorf silikanın varlığını gösteren ve yaklaşık 22.64° gözlemlenen geniş karakteristik pik oluşumu açıkça gözlenmiştir. Tanımlanmayan diğer piklerin varlığı ise ikili Ca bazlı metal oksit oluşumunu gösterdiği düşünülmüştür.

BET yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımı ve N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçlarında geleneksel fırında kalsine edilerek hazırlanan sorbentler, mikrodalga fırın ile kalsine edilerek hazırlanan sorbentlere kıyasla daha küçük gözenek boyutu ve daha geniş bir yüzey alanı sergilemiştir. Desteksiz sorbentler desteklenmiş sorbentlere oranla çok düşük yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Gözenek boyutu dağılımları, SBA 15 destek malzemesinin 2-7 nm arasında çaplara sahip mezogözenekli yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, desteksiz sorbentlerin gözeneksiz bir yapıya ve destek malzemesi kullanıldığında sorbentlerin 4-7 nm boyutlarında gözenekli bir yapıya sahip olduğu gösterilmiştir. SBA 15'e nazaran SBA 15 destekli sorbentlerde genişleyen gözenek boyutu dağılımı, metal oksitlerin SBA 15'in duvarlarına bağlanması nedeniyle sorbentin daha geniş gözenek boyutu dağılımına (daha küçük gözenek boyutuna) sahip olduğunu göstermiştir. N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi SBA 15 ve SBA 15 destekli sorbentlerin düzenli mezogözenekli malzemelerde görülen karakteristik şekillere, desteksiz sorbentlerin ise

gözeneksiz veya makro gözenekli malzemelerde görülen karakteristik şekle sahip olduğu görülmüştür. Sorbentin N<sub>2</sub> adsorplama kapasitesi düşmüş ve yüksek bağıl basınçlardaki desorpsiyon eğrisindeki paralelliğin kaybolduğu gözlemlenmiştir.

SEM sonuçları ise her sorbent için farklı yüzey alanlara sahip metal oksit dağılımı sergilediğini göstermiştir. Ek olarak, SBA 15 destekli Ca bazlı metal oksitlerin EDS analizi metal oksitlerin ve karışık metal oksitlerin varlığını doğrulamaktadır.

Desteksiz, geleneksel ve mikrodalga fırın kullanılarak kalsine edilen SBA 15 destekli Ca bazlı metal oksit sorbentlerin kükürt giderme performansları sonuçlarında, desteksiz sorbentlerde CaO-CuO sorbenti, 595,30 dk breakthrough zamanı, 22,72 S/100 g sorbent breakthrough kükürt kapasitesi ve %93,26 kapasite kullanım oranı ile en iyi kükürt tutma performansı göstermiştir. Geleneksel fırında kalsine edilen sorbentler arasındaki en iyi performansı, SBA 15 destekli CaO-MnO (CH) sorbenti 1247,84 dk breakthrough zamanı, 49,26 S/100 g sorbent breakthrough kükürt kapasitesi ve %193,33 kapasite kullanım oranı ile göstermiştir. Mikrodalga ile kalsine edilen sorbentler arasında ise en iyi performansı SBA 15 destekli CaO-MnO (MW) sorbenti 246,56 dk breakthrough zamanı, 9,81 S/100 g sorbent breakthrough kükürt kapasitesi ve %38,50 kapasite kullanım oranı sergilemiştir. Ca destekli Fe, Mn ve Zn karışık metal oksit formları arasında kükürt tutma performansı ile en iyi sorbent SBA 15 destekli CaO-MnO sorbenti olarak belirlenmiştir.

Sülfidasyon-rejenerasyon testi, sülfidasyonda en iyi performansı gösteren SBA 15 destekli CaO-MnO sorbenti üzerinde gerçekleştirilmiştir. Geleneksel fırında sentezlenerek hazırlanan SBA 15/CaO-MnO sorbenti, sülfidasyon testlerinde gösterdiği yüksek kükürt tutma performansından dolayı seçilmiş fakat rejenerasyon döngüsünün ilk adımında aynı performansı sergilememiştir. Tek döngüde sorbent kullanımını tamamlayarak 176,41 dk breakthrough zamanı ve 5,36 g S/100 g Sorbent breakthrough kükürt kapasitesi göstermiştir. SBA 15/CaO-MnO (MW) sorbentinin kükürt tutma kapasitesi ise 2 sülfidasyon-rejenerasyon döngüsünde tamamlanmıştır. Sorbent rejenerasyon ilk döngü sonunda 108,97 dk breakthrough zamanı ve 3,57 g S/100 g Sorbent breakthrough kükürt kapasitesi sergilemiştir. Sorbentin rejenerasyonda göstermiş olduğu kötü performans, CaS'in kararlı ve sülfidasyon performansını olumsuz etkileyen CaSO<sub>4</sub>'e veya MnSO<sub>4</sub>'e dönüşmüş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sorbentler, sülfidasyon sonrasında XRD ve SEM-EDS ile karakterize edilmiştir. XRD sonuçlarında, metal oksitlerin sülfidasyon sonrası metal sülfürlere dönüştüğü görülmektedir. SEM-EDS sonuçlarında ise, Metal sülfür oluşumları gözlenmiş olup, sorbentlerin sülfidasyon sonrasında gözeneklerinin kükürt ile dolduğu düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Abbasian, J., Rehmat, A., Leppin, D., and Banerjee, D. D., 1990a. Desulfurization of fuels with calcium-based sorbents. *Fuel Processing Technology*, 25 (1), 1-15.
- Abbasian, J., Rehmat, A., Leppin, D., and Banerjee, D. D. J. F. p. t., 1990b. Desulfurization of fuels with calcium-based sorbents. 25 (1), 1-15.
- Agnew, J., Hampartsoumian, E., Jones, J. M., and Nimmo, W., 2005. The effect of sintering on sulphur capture by limestone and dolomite. *Journal of the Energy Institute*, 78 (2), 81-89.
- Aktaş, Z., and Bal, S., 2007. Isıl işlem görmüş kömürlere MTBE'nin adsorpsiyonu. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Akyurtlu, A. 1998. Mixed metal oxide sorbents. In *Desulfurization of Hot Coal Gas*, Springer, 297-313.
- Aliyeva, N., Canak, T. C., and Serhatli, I. E., 2021. Synthesis and characterization of boron-acrylate/Santa Barbara Amorphous-15 polymer composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 50445.
- 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 (1), 31-44.
- Ania, C. O., Parra, J. B., Menendez, J. A., and Pis, J. J., 2005. Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, 85 (1-2), 7-15.
- Anonymous. 2020. World Coal Association. <https://www.worldcoal.org/coal/where-coal-found>.
- Atakül, H., Wakker, J. P., Gerritsen, A. W., and van den Berg, P. J. J. F., 1996. Regeneration of MnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> used for high-temperature desulfurization of fuel gases. 75 (3), 373-378.
- Atımtay, A. T., 2001. Cleaner energy production with integrated gasification combined cycle systems and use of metal oxide sorbents for H<sub>2</sub>S cleanup from coal gas. *Clean products and processes*, 2 (4), 197-208.
- Atımtay, A. T., Gaspergalvin, L. D., and Poston, J. A., 1993. Novel Supported Sorbent for Hot Gas Desulfurization. *Environmental Science & Technology*, 27 (7), 1295-1303.
- Baghbanzadeh, M., Carbone, L., Cozzoli, P. D., and Kappe, C. O., 2011. Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals. *Angew Chem Int Ed Engl*, 50 (48), 11312-11359.
- Baghurst, D. R., and Mingos, D. M. P., 1992. Superheating Effects Associated with Microwave Dielectric Heating. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* (9), 674-677.
- Bagnell, L., Cablewski, T., Strauss, C. R., and Trainor, R. W., 1996. Reactions of Allyl Phenyl Ether in High-Temperature Water with Conventional and Microwave Heating. *J Org Chem*, 61 (21), 7355-7359.

- 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. *Journal of the American Chemical Society*, 114 (27), 10834-10843.
- Ben-Slimane, R., and Hepworth, M., 1994a. Desulfurization of hot coal-derived fuel gases with manganese-based regenerable sorbents. 1. Loading (sulfidation) tests. *Energy & Fuels*, 8 (6), 1175-1183.
- Ben-Slimane, R., and Hepworth, M., 1994b. Desulfurization of hot coal-derived fuel gases with manganese-based regenerable sorbents. 2. Regeneration and multicycle tests. *Energy & Fuels*, 8 (6), 1184-1191.
- Benson, G. A., and Spillane, W. J., 1980. Sulfamic Acid and Its N-Substituted Derivatives. *Chemical Reviews*, 80 (2), 151-186.
- Berry, F. J., Smart, L. E., Prasad, P. S. S., Lingaiah, N., and Rao, P. K., 2000. Microwave heating during catalyst preparation: influence on the hydrodechlorination activity of alumina-supported palladium-iron bimetallic catalysts. *Applied Catalysis a-General*, 204 (2), 191-201.
- Bhuyan, D., Saikia, M., and Saikia, L., 2018. ZnO nanoparticles embedded in SBA-15 as an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of dihydropyrimidinones via Biginelli condensation reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 256, 39-48.
- Bolhàr-Nordenkampf, M., Friedl, A., Koss, U., and Tork, T., 2004. Modelling selective H<sub>2</sub>S absorption and desorption in an aqueous MDEA-solution using a rate-based non-equilibrium approach. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43 (6), 701-715.
- Brittany, L., and Hayes, D., 2002. Microwave synthesis: Chemistry at the speed of light. *Cem. Publ. USA*.
- Brodie-Linder, N., Dosseh, G., Alba-Simonesco, C., Audonnet, F., and Impéror-Clerc, M., 2008. SBA-15 synthesis: Are there lasting effects of temperature change within the first 10 min of TEOS polymerization? *Materials Chemistry and Physics*, 108 (1), 73-81.
- Chaki, S., Tailor, J., and Deshpande, M., 2014. Covellite CuS–Single crystal growth by chemical vapour transport (CVT) technique and characterization. *Materials science in semiconductor processing*, 27, 577-585.
- Cheah, S., Carpenter, D. L., and Magrini-Bair, K. A., 2009. Review of Mid- to High-Temperature Sulfur Sorbents for Desulfurization of Biomass- and Coal-derived Syngas. *Energy & Fuels*, 23 (11), 5291-5307.
- Chen, J., Wu, M., Wu, Z., Fan, H., and Mi, J., 2016a. Effects of microwave irradiation on H<sub>2</sub>S removal activity from hot coal gas by modified semicoke-supported ZnO sorbents. *Journal of materials science*, 51 (6), 2850-2858.
- Chen, J. J., Wu, M. M., Wu, Z. Z., Fan, H. L., and Mi, J., 2016b. Effects of microwave irradiation on H<sub>2</sub>S removal activity from hot coal gas by modified semicoke-supported ZnO sorbents. *Journal of materials science*, 51 (6), 2850-2858.
- Clark, D. E., and Sutton, W. H., 1996. Microwave processing of materials. *Annual Review of Materials Science*, 26 (1), 299-331.
- Collins, M. J., 2001. Drug discovery at the speed of light. *R&D Magazine*, 43 (12), 57-59.

- Dai, Q. G., Wang, X. Y., Chen, G. P., Zheng, Y., and Lu, G. Z., 2007. Direct synthesis of Cerium(III)-incorporated SBA-15 mesoporous molecular sieves by two-step synthesis method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 100 (1-3), 268-275.
- De, B., Wasewar, K., Dhongde, V., Madan, S., and Gomase, A., 2018. Recovery of acrylic acid using calcium peroxide nanoparticles: Synthesis, characterisation, batch study, equilibrium, and kinetics. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 32 (1), 29-39.
- de la Hoz, A., Díaz-Ortiz, A., Moreno, A., and Langa, F., 2000. Cycloadditions under microwave irradiation conditions: Methods and applications. *European Journal of Organic Chemistry*, 2000 (22), 3659-3673.
- Deng, S. G., and Lin, Y. S., 1997. Microwave heating synthesis of supported sorbents. *Chemical Engineering Science*, 52 (10), 1563-1575.
- Du, J., Pan, Y., Zhang, T., Han, X., Cheng, F., and Chen, J., 2012. Facile solvothermal synthesis of  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  nanorods for electrochemical oxygen reduction. *Journal of Materials Chemistry*, 22 (31), 15812-15818.
- Feng, Y., Li, Y., Wang, J. C., Wu, M. M., Fan, H. L., and Mi, J., 2017. Insights to the microwave effect in the preparation of sorbent for  $\text{H}_2\text{S}$  removal: Desulfurization kinetics and characterization. *Fuel*, 203, 233-243.
- Fenouil, L. A., and Lynn, S., 1995. Study of calcium-based sorbents for high-temperature  $\text{H}_2\text{S}$  removal. 3. Comparison of calcium-based sorbents for coal gas desulfurization. *Industrial & engineering chemistry research*, 34 (7), 2343-2348.
- Ferguson, D., 2000. The basics of microwave heating for organic synthesis. *R&D Magazine*, 42 (10), 69-69.
- Flodström, K., and Alfredsson, V., 2003. Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, 59 (2-3), 167-176.
- Focht, G. D., Ranade, P. V., and Harrison, D. P., 1988. High-Temperature Desulfurization Using Zinc Ferrite - Reduction and Sulfidation Kinetics. *Chemical Engineering Science*, 43 (11), 3005-3013.
- Galema, S. A., 1997. Microwave chemistry. *Chemical Society Reviews*, 26 (3), 233-238.
- Gangwal, S. K., Gupta, R., and McMichael, W. J., 1995. Hot-Gas Cleanup - Sulfur Recovery Technical, Environmental, and Economic-Issues. *Heat Recovery Systems & Chp*, 15 (2), 205-214.
- Ganji, S., Bukya, P., Vakati, V., Rao, K. S. R., and Burri, D. R., 2013. Highly efficient and expeditious PdO/SBA-15 catalysts for allylic oxidation of cyclohexene to cyclohexenone. *Catalysis Science & Technology*, 3 (2), 409-414.
- Garces, H. F., Espinal, A. E., and Suib, S. L., 2012. Tunable Shape Microwave Synthesis of Zinc Oxide Nanospheres and Their Desulfurization Performance Compared with Nanorods and Platelet-Like Morphologies for the Removal of Hydrogen Sulfide. *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (15), 8465-8474.
- Garces, H. F., Galindo, H. M., Garces, L. J., Hunt, J., Morey, A., and Suib, S. L., 2010. Low temperature  $\text{H}_2\text{S}$  dry-desulfurization with zinc oxide. *Microporous and Mesoporous Materials*, 127 (3), 190-197.

- Garcia, E., Palacios, J., Alonso, L., Moliner, R. J. E., and fuels. 2000. Performance of Mn and Cu mixed oxides as regenerable sorbents for hot coal gas desulfurization. 14 (6), 1296-1303.
- Gasper-Galvin, L. D., Atimtay, A. T., and Gupta, R. P., 1998. Zeolite-supported metal oxide sorbents for hot-gas desulfurization. *Industrial & engineering chemistry research*, 37 (10), 4157-4166.
- Gedeon, A., Lassoued, A., Bonardet, J. L., and Fraissard, J., 2001. Surface acidity diagnosis and catalytic activity of AISBA materials obtained by direct synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 44, 801-806.
- Gedye, R. N., Smith, F. E., and Westaway, K. C., 1988. The Rapid Synthesis of Organic-Compounds in Microwave-Ovens. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 66 (1), 17-26.
- Gedye, R. N., and Wei, J. B., 1998. Rate enhancement of organic reactions by microwaves at atmospheric pressure. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 76 (5), 525-532.
- González, O., Pérez, H., Navarro, P., Almeida, L., Pacheco, J., and Montes, M., 2009. Use of different mesostructured materials based on silica as cobalt supports for the Fischer–Tropsch synthesis. *Catalysis today*, 148 (1-2), 140-147.
- Gupta, R., Gangwal, S. K., and Jain, S. C., 1992. Development of Zinc Ferrite Sorbents for Desulfurization of Hot Coal-Gas in a Fluid-Bed Reactor. *Energy & Fuels*, 6 (1), 21-27.
- Gümüşderelioğlu, M., and Kaynak, G., 2012. Mikrodalgalar ve uygulamaları. *Bilim ve Teknik Dergisi*.
- Heesink, A. B., and Van Swaaij, W. P. M., 1995. The sulphidation of calcined limestone with hydrogen sulphide and carbonyl sulphide. *Chemical engineering science*, 50 (18), 2983-2996.
- Horikoshi, S., and Serpone, N., 2014. Role of microwaves in heterogeneous catalytic systems. *Catalysis Science & Technology*, 4 (5), 1197-1210.
- Hotchkiss, R., 2003. Coal gasification technologies. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part a-Journal of Power and Energy*, 217 (A1), 27-33.
- Hu, H., Cheng, H. Y., Liu, Z. F., and Yu, Y., 2015. Facile Synthesis of Carbon Spheres with Uniformly Dispersed MnO Nanoparticles for Lithium Ion Battery Anode. *Electrochimica Acta*, 152, 44-52.
- Huang, Z.-D., Bensch, W., Kienle, L., Fuentes, S., Alonso, G., and Ornelas, C., 2008. SBA-15 as support for MoS<sub>2</sub> and Co-MoS<sub>2</sub> catalysts derived from thiomolybdate complexes in the reaction of HDS of DBT. *Catalysis letters*, 122 (1-2), 57-67.
- Huang, Z. B., Liu, B. S., Wang, F., and Amin, R., 2015. Performance of Zn-Fe-Mn/MCM-48 sorbents for high temperature H<sub>2</sub>S removal and analysis of regeneration process. *Applied Surface Science*, 353, 1-10.
- IEA. 2019. *World Energy Outlook 2019*.
- Jacob, J., Chia, L., and Boey, F., 1995. Thermal and non-thermal interaction of microwave radiation with materials. *Journal of materials science*, 30 (21), 5321-5327.

- Ji, Z. H., Chen, J., Guo, Y., Guo, L. N., and Li, W., 2016. Magnetite and anthracite assisted microwave heating flue gas desulfurization gypsum. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 105, 73-78.
- Jiang, D. H., Su, L. H., Ma, L., Yao, N., Xu, X. L., Tang, H. D., and Li, X. N., 2010. Cu-Zn-Al mixed metal oxides derived from hydroxycarbonate precursors for H<sub>2</sub>S removal at low temperature. *Applied Surface Science*, 256 (10), 3216-3223.
- Jin, Q. H., Shi, Y. H., Yu, A. M., Yang, W. J., and Peng, Z. H., 1999. An improved argon microwave-induced plasma ionization detector for gas chromatography. *Microchemical journal*, 62 (2), 282-290.
- Kanca, A., 2018. Farklı Metal (Bakır, Çinko, Kurşun, Kalsiyum ve Mangan) Oksitlerin Sıcak Baca Gazı Kükürt Tutma Aktiviteleri. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8 (3), 167-175.
- Kanca, A., and Uner, D., 2018. In situ and downstream sulfidation reactivity of PbO and ZnO during pyrolysis and hydrogenation of a high-sulfur lignite. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Kaneko, K., 1994. Determination of Pore-Size and Pore-Size Distribution .1. Adsorbents and Catalysts. *Journal of membrane science*, 96 (1-2), 59-89.
- Kang, T., Park, Y., Choi, K., Lee, J. S., and Yi, J., 2004. Ordered mesoporous silica (SBA-15) derivatized with imidazole-containing functionalities as a selective adsorbent of precious metal ions. *Journal of Materials Chemistry*, 14 (6), 1043-1049.
- Kappe, C. O., Stadler, A., and Dallinger, D., 2012. *Microwaves in organic and medicinal chemistry* (Vol. 52), John Wiley & Sons.
- Karvan, O., and Atakül, H., 2008. Investigation of CuO/mesoporous SBA-15 sorbents for hot gas desulfurization. *Fuel Processing Technology*, 89 (9), 908-915.
- Kesić, Ž., Lukić, I., Brkić, D., Rogan, J., Zdujić, M., Liu, H., and Skala, D., 2012. Mechanochemical preparation and characterization of CaO·ZnO used as catalyst for biodiesel synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 427, 58-65.
- Kingston, H. M., and Haswell, S. J., 1997. *Microwave-enhanced chemistry*, American Chemical Society.
- Ko, T. H., Chu, H., and Liou, Y. J., 2007. A study of Zn-Mn based sorbent for the high-temperature removal of H<sub>2</sub>S from coal-derived gas. *J Hazard Mater*, 147 (1-2), 334-341.
- Ko, T. H., Chu, H., and Tseng, J. J., 2006. Feasibility study on high-temperature sorption of hydrogen sulfide by natural soils. *Chemosphere*, 64 (6), 881-891.
- 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 (6397), 710-712.
- Kroschwitz, J. (1994). *Glass*, ; Kroschwitz, JI, Howe-Grant, M., Eds. In: John Wiley & Sons: New York.
- Larhed, M., and Hallberg, A., 2001. Microwave-assisted high-speed chemistry: a new technique in drug discovery. *Drug Discov Today*, 6 (8), 406-416.
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., and Venturelli, B., 1998. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis today*, 41 (1-3), 207-219.

- Lewandowska, A., Monteverdi, S., Bettahar, M., and Ziolk, 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 (1-2), 85-95.
- Li, Z. J., and Flytzani-Stephanopoulos, M., 1997. Cu-Cr-O and Cu-Ce-O regenerable oxide sorbents for hot gas desulfurization. *Industrial & engineering chemistry research*, 36 (1), 187-196.
- Lidström, P., Tierney, J., Watheyb, B., and Westmana, J., 2001. Microwave assisted organic synthesis-a review. *Tetrahedron*, 57, 9225-9283.
- Liu, C. (2002). *Microwave assisted organic synthesis*. Paper presented at the Literature Seminar, Lloyd Hall.
- Liu, D. J., Wang, Q., Wu, J., and Liu, Y. X., 2019. A review of sorbents for high-temperature hydrogen sulfide removal from hot coal gas. *Environmental Chemistry Letters*, 17 (1), 259-276.
- Liu, D. J., Zhou, W. G., and Wu, J., 2016. CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>/ZSM-5 sorbents for H<sub>2</sub>S removal at high temperature. *Chemical Engineering Journal*, 284, 862-871.
- Luo, Z. Y., Yin, C. G., Li, X. T., Fang, M. X., Gao, X., Zhou, J. S., Ni, M. J., and Cen, K. F., 1997. The fractal dimension of calcined limestone and its sulfur-removal reactivity. *Energy*, 22 (11), 1051-1058.
- Mazhdi, M., and Tafreshi, M. J., 2018. The effects of gadolinium doping on the structural, morphological, optical, and photoluminescence properties of zinc oxide nanoparticles prepared by co-precipitation method. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 124 (12), 863.
- Meng, X. M., de Jong, W., Pal, R., and Verkooijen, A. H. M., 2010. In bed and downstream hot gas desulphurization during solid fuel gasification: A review. *Fuel Processing Technology*, 91 (8), 964-981.
- Meshram, S., Limaye, R., Ghodke, S., Nigam, S., Sonawane, S., and Chikate, R., 2011. Continuous flow photocatalytic reactor using ZnO-bentonite nanocomposite for degradation of phenol. *Chemical Engineering Journal*, 172 (2-3), 1008-1015.
- Meynen, V., Cool, P., and Vansant, E. F., 2009. Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 125 (3), 170-223.
- Mi, L., Chen, Y., Zheng, Z., Hou, H., Chen, W., and Cui, S., 2014. Beneficial metal ion insertion into dandelion-like MnS with enhanced catalytic performance and genetic morphology. *RSC advances*, 4 (37), 19257-19265.
- Mingos, D. M. P., and Baghurst, D. R., 1991. Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry. *Chemical Society Reviews*, 20 (1), 1-47.
- Mirzaei, A., and Neri, G., 2016. Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 237, 749-775.
- Mishra, R. R., and Sharma, A. K., 2016. Microwave-material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 81, 78-97.
- Mojtahedi, W., and Abbasian, J., 1995. H<sub>2</sub>s Removal from Coal-Gas at Elevated-Temperature and Pressure in Fluidized-Bed with Zinc Titanate Sorbents .2. Sorbent Durability. *Energy & Fuels*, 9 (5), 782-787.

- Monson, P. A., 2012. Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory. *Microporous and Mesoporous Materials*, 160, 47-66.
- Mureddu, M., Ferino, I., Musinu, A., Ardu, A., Rombi, E., Cutrufello, M. G., Deiana, P., Fantauzzi, M., and Cannas, C., 2014. MeOx/SBA-15 (Me= Zn, Fe): highly efficient nanosorbents for mid-temperature H<sub>2</sub>S removal. *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (45), 19396-19406.
- Newalkar, B. L., Olanrewaju, J., and Komarneni, S., 2001. Direct synthesis of titanium-substituted mesoporous SBA-15 molecular sieve under microwave-hydrothermal conditions. *Chemistry of Materials*, 13 (2), 552-557.
- Park, N. K., Lee, D. H., Jun, J. H., Lee, J. D., Ryu, S. O., Lee, T. J., Kim, J. C., and Chang, C. H., 2006. Two-stage desulfurization process for hot gas ultra cleanup in IGCC. *Fuel*, 85 (2), 227-234.
- Perreux, L., and Loupy, A., 2001. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. *Tetrahedron*, 57 (45), 9199-9223.
- Riyaz, S., Parveen, A., and Azam, A., 2016. Microstructural and optical properties of CuS nanoparticles prepared by sol-gel route. *Perspectives in Science*, 8, 632-635.
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., and Sing, K. S. W., 2013. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Elsevier Science.
- Sharma, S., Vargas, J., Pirota, K., Kumar, S., Lee, C., and Knobel, M., 2011. Synthesis and ageing effect in FeO nanoparticles: Transformation to core-shell FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and their magnetic characterization. *Journal of alloys and compounds*, 509 (22), 6414-6417.
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., and Siemieniewska, T., 1985. Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57 (4), 603-619.
- Slimane, R. B., and Abbasian, J., 2000. Copper-based sorbents for coal gas desulfurization at moderate temperatures. *Industrial & engineering chemistry research*, 39 (5), 1338-1344.
- Solano Umaña, V., and Vega Baudrit, J., 2015. Micro, meso and macro porous materials on medicine.
- Soltani, N., Saion, E., Hussein, M. Z., Erfani, M., Abedini, A., Bahmanrokh, G., Navasery, M., and Vaziri, P., 2012. Visible light-induced degradation of methylene blue in the presence of photocatalytic ZnS and CdS nanoparticles. *Int J Mol Sci*, 13 (10), 12242-12258.
- Stadler, A., and Kappe, C. O., 2000. Microwave-mediated Biginelli reactions revisited. On the nature of rate and yield enhancements. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* (7), 1363-1368.
- Strauss, C. R., and Trainor, R. W., 1995. Developments in Microwave-Assisted Organic-Chemistry. *Australian Journal of Chemistry*, 48 (10), 1665-1692.
- Swisher, J. H., and Schwerdtfeger, K., 1992. 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.

- Tamhankar, S. S., Bagajewicz, M., Gavalas, G. R., Sharma, P. K., and Flytzani-Stephanopoulos, M., 1986. Mixed-Oxide Sorbents for High-Temperature Removal of Hydrogen-Sulfide. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 25 (2), 429-437.
- Taylor, M., Atri, B. S., Minhas, S., and Bisht, P., 2005. *Developments in microwave chemistry*. Evaluesserve, England.
- Thielemann, J. P., Girgsdies, F., Schlogl, R., and Hess, C., 2011. Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up. *Beilstein J Nanotechnol*, 2 (1), 110-118.
- Thommes, M., and Cychosz, K. A., 2014. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 20 (2-3), 233-250.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., and Sing, K. S. W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87 (9-10), 1051-1069.
- Tian, H., Wu, J., Zhang, W. B., Yang, S. Y., Li, F. Q., Qi, Y. F., Zhou, R. X., Qi, X. M., Zhao, L. L., and Wang, X. J., 2017. High performance of Fe nanoparticles/carbon aerogel sorbents for H<sub>2</sub>S Removal. *Chemical Engineering Journal*, 313, 1051-1060.
- Trewyn, B. G., Slowing, II, Giri, S., Chen, H. T., and Lin, V. S., 2007. Synthesis and functionalization of a mesoporous silica nanoparticle based on the sol-gel process and applications in controlled release. *Acc Chem Res*, 40 (9), 846-853.
- Tseng, T. K., Chang, H. C., Chu, H., and Chen, H. T., 2008. Hydrogen sulfide removal from coal gas by the metal-ferrite sorbents made from the heavy metal wastewater sludge. *J Hazard Mater*, 160 (2-3), 482-488.
- Tuna, Ö., Simsek, E. B., Sariođlan, A., and DurakCetin, Y., 2019. Influence of the process conditions on the kinetic behaviour of zinc orthotitanate for syngas clean-up. *Biomass and Bioenergy*, 128, 105326.
- Udayakumar, V., and Pandurangan, A., 2015. A novel route for the synthesis of alkanes from glycerol in a two step process using a Pd/SBA-15 catalyst. *RSC advances*, 5 (96), 78719-78727.
- Vinu, A., Mori, T., and Ariga, K., 2006. New families of mesoporous materials. *Science and Technology of Advanced Materials*, 7 (8), 753-771.
- Wahab, R., Ansari, S. G., Kim, Y. S., Seo, H. K., Kim, G. S., Khang, G., and Shin, H. S., 2007. Low temperature solution synthesis and characterization of ZnO nano-flowers. *Materials Research Bulletin*, 42 (9), 1640-1648.
- Wang, D. H., Yu, J. L., Chang, L. P., and Wang, D. M., 2011. Effects of addition of Mo on the sulfidation properties of Fe-based sorbents supported on fly ash during hot coal gas desulfurization. *Chemical Engineering Journal*, 166 (1), 362-367.
- Wang, H., Yu, C. B., and Wei, C. (2014). *Study on Surface Modification of Mesoporous Silica SBA-15*. Paper presented at the Applied Mechanics and Materials.
- Wang, J., Guo, J., Parnas, R., and Liang, B., 2015. Calcium-based regenerable sorbents for high temperature H<sub>2</sub>S removal. *Fuel*, 154, 17-23.

- Wang, W. Z., Wang, G., Wang, X. S., Zhan, Y., Liu, Y., and Zheng, C. L., 2002. Synthesis and characterization of Cu<sub>2</sub>O nanowires by a novel reduction route. *Advanced Materials*, 14 (1), 67-69.
- Wang, X. H., Jia, J. P., Zhao, L., and Sun, T. H., 2008. Mesoporous SBA-15 supported iron oxide: A potent catalyst for hydrogen sulfide removal. *Water Air and Soil Pollution*, 193 (1-4), 247-257.
- Wang, Y., Wan, T., Zhong, Y., Ma, X., Chen, Z., and Wang, X., 2019. Environmental sustainability of renewable phosphogypsum by CaS. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1-15.
- Wathey, B., Tierney, J., Lidstrom, P., and Westman, J., 2002. The impact of microwave-assisted organic chemistry on drug discovery. *Drug Discov Today*, 7 (6), 373-380.
- Wei, L., Hu, N., and Zhang, Y., 2010. Synthesis of Polymer-Mesoporous Silica Nanocomposites. *Materials (Basel)*, 3 (7), 4066-4079.
- Westmoreland, P. R., Gibson, J. B., and Harrison, D. P., 1977. Comparative kinetics of high-temperature reaction between hydrogen sulfide and selected metal oxides. *Environmental Science & Technology*, 11 (5), 488-491.
- 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., Harrison, D. P. J. E. S., and Technology. 1976. Evaluation of candidate solids for high-temperature desulfurization of low-Btu gases. 10 (7), 659-661.
- Wu, J., Yang, S., Liu, Q., He, P., Tian, H., Ren, J., Guan, Z., Hu, T., Ni, B., and Zhang, C., 2016a. Cu Nanoparticles Inlaid Mesoporous Carbon Aerogels as a High Performance Desulfurizer. *Environ Sci Technol*, 50 (10), 5370-5378.
- Wu, J., Yang, S. Y., Liu, Q. Z., He, P., Tian, H., Ren, J. X., Guan, Z. Z., Hu, T., Ni, B., and Zhang, C., 2016b. Cu Nanoparticles Inlaid Mesoporous Carbon Aerogels as a High Performance Desulfurizer. *Environmental Science & Technology*, 50 (10), 5370-5378.
- Wu, J. L., Shen, X. P., Jiang, L., Wang, K., and Chen, K. M., 2010. Solvothermal synthesis and characterization of sandwich-like graphene/ZnO nanocomposites. *Applied Surface Science*, 256 (9), 2826-2830.
- Wu, M., Guo, E., Li, Q., Fan, H., and Mi, J., 2019. Fe-Based Sorbent for Hot Coal Gas under Microwave Irradiation: Desulfurization Performance and Microwave Effects. *Energy & Fuels*, 33 (9), 9004-9013.
- Wu, M., Guo, E., Li, Q., Mi, J., and Fan, H., 2020a. Mesoporous Zn-Fe-based binary metal oxide sorbent with sheet-shaped morphology: Synthesis and application for highly efficient desulfurization of hot coal gas. *Chemical Engineering Journal*, 389, 123750.
- Wu, M. M., Guo, E. H., Li, Q. C., Mi, J., and Fan, H. L., 2020b. Mesoporous Zn-Fe-based binary metal oxide sorbent with sheet-shaped morphology: Synthesis and application for highly efficient desulfurization of hot coal gas. *Chemical Engineering Journal*, 389, 123750.
- Wu, M. M., Hu, C. C., Feng, Y., Fan, H. L., and Mi, J., 2015. Microwave effects on the structure of CeO<sub>2</sub>-doped zinc oxide sorbents for H<sub>2</sub>S removal. *Fuel*, 146, 56-59.
- Wu, M. M., Li, T., Li, H. Y., Fan, H. L., and Mi, J., 2017. Desulfurization of Hot Coal Gas over Regenerable Low-Cost Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Prepared by the Sol Gel Method. *Energy & Fuels*, 31 (12), 13921-13932.

- Wu, S., Han, Y., Zou, Y. C., Song, J. W., Zhao, L., Di, Y., Liu, S. Z., and Xiao, F. S., 2004. Synthesis of heteroatom substituted SBA-15 by the "pH-adjusting" method. *Chemistry of Materials*, 16 (3), 486-492.
- Xia, H., and Liu, B., 2017. High H<sub>2</sub>O-resistance CaO-MnO<sub>x</sub>/MSU-H sorbents for hot coal gas desulfurization. *J Hazard Mater*, 324 (Pt B), 281-290.
- Yang, C. M., Liu, P. H., Ho, Y. F., Chiu, C. Y., and Chao, K. J., 2003. Highly dispersed metal nanoparticles in functionalized SBA-15. *Chemistry of Materials*, 15 (1), 275-280.
- Yang, Y., Wang, C., Liu, F., Sun, X., Qin, G., Liu, Y., and Gao, J., 2019. Mesoporous electronegative nanocomposites of SBA-15 with CaO-CeO<sub>2</sub> for polycarbonate depolymerization. *Journal of materials science*, 54 (13), 9442-9455.
- Yang, Z., Zhao, M., Florin, N. H., and Harris, A. T., 2009. Synthesis and Characterization of CaO Nanopods for High Temperature CO<sub>2</sub> Capture. *Industrial & engineering chemistry research*, 48 (24), 10765-10770.
- Yasyerli, S., 2008. Cerium-manganese mixed oxides for high temperature H<sub>2</sub>S removal and activity comparisons with V-Mn, Zn-Mn, Fe-Mn sorbents. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 47 (4), 577-584.
- Ye, J. D., Li, X. B., Hong, J. G., Chen, J. Q., and Fan, Q. H., 2015. Photocatalytic degradation of phenol over ZnO nanosheets immobilized on montmorillonite. *Materials science in semiconductor processing*, 39, 17-22.
- Ye, Q., Chen, X., Yang, J., Wu, D., Ma, J., and Kong, Y., 2019. Fabrication of CuO nanoparticles-decorated 3D N-doped porous carbon as electrochemical sensing platform for the detection of Sudan I. *Food chemistry*, 287, 375-381.
- Yrjas, K. P., Zevenhoven, C. A. P., and Hupa, M. M., 1996. Hydrogen sulfide capture by limestone and dolomite at elevated pressure .1. Sorbent performance. *Industrial & engineering chemistry research*, 35 (1), 176-183.
- Yue, Y. H., Gedeon, A., Bonardet, J. L., Melosh, N., D'Espinose, J. B., and Fraissard, J., 1999. Direct synthesis of AISBA mesoporous molecular sieves: characterization and catalytic activities. *Chemical Communications* (19), 1967-1968.
- Zeng, B., Yue, H. R., Liu, C. J., Huang, T., Li, J., Zhao, B., Zhang, M., and Liang, B., 2015. Desulfurization Behavior of Fe-Mn-Based Regenerable Sorbents for High-Temperature H<sub>2</sub>S Removal. *Energy & Fuels*, 29 (3), 1860-1867.
- Zeng, Z. P., Zhao, H. L., Lv, P. P., Zhang, Z. J., Wang, J., and Xia, Q., 2015. Electrochemical properties of iron oxides/carbon nanotubes as anode material for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 274, 1091-1099.
- Zhang, J., Ma, J. L., Zhang, S. B., Wang, W. C., and Chen, Z. D., 2015. A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on CuO nanoparticles decorated carbon spheres. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 211, 385-391.
- Zhang, Q., Dai, Q., Li, M., Wang, X., and Li, A., 2016. Incorporation of MnO nanoparticles inside porous carbon nanotubes originated from conjugated microporous polymers for lithium storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (48), 19132-19139.
- Zhang, W. H., Lu, J. Q., Han, B., Li, M. J., Xiu, J. H., Ying, P. L., and Li, C., 2002. Direct synthesis and characterization of titanium-substituted mesoporous molecular sieve SBA-15. *Chemistry of Materials*, 14 (8), 3413-3421.
- Zhang, W. H., Zhang, L., Xiu, J. H., Shen, Z. Q., Li, Y., Ying, P. L., and Li, C., 2006. Pore size design of ordered mesoporous silicas by controlling micellar properties of triblock

- copolymer EO20PO70EO20. *Microporous and Mesoporous Materials*, 89 (1-3), 179-185.
- Zhang, Z. F., Liu, B. S., Wang, F., and Zheng, S., 2015. High-temperature desulfurization of hot coal gas on Mo modified Mn/KIT-1 sorbents. *Chemical Engineering Journal*, 272, 69-78.
- 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 (5350), 548-552.
- Zhao, D. Y., Huo, Q. S., Feng, J. L., Chmelka, B. F., and Stucky, G. D., 1998. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*, 120 (24), 6024-6036.
- Zhu, J., Wang, T., Xu, X., Xiao, P., and Li, J., 2013. Pt nanoparticles supported on SBA-15: Synthesis, characterization and applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 130, 197-217.



## ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
<b>Adı Soyadı</b>	: Zeynep KÖSEOĞLU EBEM
<b>Doğum tarihi</b>	:
<b>Doğum Yeri</b>	:
<b>Uyruğu</b>	:
<b>Adres</b>	:
<b>Tel</b>	:
<b>E-mail</b>	:
Eğitim	
<b>Lise</b>	: Nuri Vatan Anadolu Lisesi ARTVİN (2009-2012)
<b>Lisans</b>	: Atatürk Üniversitesi / Kimya Mühendisliği - ERZURUM (2012-2017)
<b>Yüksek lisans</b>	: Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı/ Kimyasal İşlemler Bilim Dalı
<b>Doktora</b>	:
Yabancı Dil Bilgisi	
<b>İngilizce</b>	: İyi (YÖKDİL=60)
Tezden Üretilmiş Yayınlar	