



**YÜKSEK SICAKLIKTA CO₂ GAZININ GİDERİLMESİ İÇİN La, Si, Fe ve Y
İÇEREN Ca ESASLI SORBENTLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Fatma Pelin YAĞANOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2019

Fatma Pelin YAĞANOĞLU tarafından hazırlanan ‘‘YÜKSEK SICAKLIKTA CO₂ GAZININ GİDERİLMESİ İÇİN La, Si, Fe ve Y İÇEREN Ca ESASLI SORBENTLERİN GELİŞTİRİLMESİ’’ adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

.....

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Başkan: Prof. Dr. Zekiye Serpil TAKAÇ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

.....

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Prof. Dr. Ayla ALTINTEN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

.....

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 12/06/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Fatma Pelin YAĞANOĞLU
29/05/2019

YÜKSEK SICAKLIKTAKİ CO₂ GAZININ GİDERİLMESİ İÇİN La, Si, Fe VE Y İÇEREN Ca ESASLI SORBENTLERİN GELİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Fatma Pelin YAĞANOĞLU

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2019

ÖZET

Atmosferde biriken CO₂ miktarı her geçen gün artmakta ve küresel ısınmaya neden olmaktadır. CO₂ emisyonunun azaltılmasına yönelik gerçekleştirilen bu çalışmada yüksek sıcaklıklarda yüksek CO₂ tutma kapasitesine sahip, rejenere edilebilir, yapısal olarak kararlı ve düşük maliyetli yeni Ca içerikli sorbentlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Çalışma kapsamında kompleksleştirme ve emdirme yöntemleriyle kütlece %75 CaO içeren sorbentler hazırlanmıştır. Hazırlanan sorbentlerin yapısal özellikleri XRD, TGA-DTA, ICP-MS, SEM, EDS ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon karakterizasyon yöntemleri ile belirlenmiştir. CO₂ tutma deneyleri farklı (550-700°C) sıcaklıklarda %8 CO₂+He gaz karışımı ile dolgulu kolon reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Sorbentlerin tutma performansları kolon çıkış akımında CO₂ konsantrasyonunun zamana karşı değişimini ifade eden “breakthrough” eğrileri ile yorumlanmıştır. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Ca esaslı tek (CaO-K) ve bimetal oksit (La-Ca, Si-Ca, Fe-Ca, Y-Ca) sorbentlerin tutma kapasiteleri karşılaştırıldığında CaO-K>10Y-Ca>La-Ca≈Y-Ca>Fe-Ca>Si-Ca olduğu görülmüştür. CO₂ tutma deneyi sonrası CaCO₃ fazının oluştuğu, diğer fazların (La₂O₃, Ca₂SiO₄, Ca₂Fe₂O₅, Y₂O₃) ise çalışılan sıcaklık aralığında değişmeden aynı kalarak inert olarak davrandığı belirlenmiştir. Çalışma kapsamında farklı silika destekler (SBA-15, KIT-6) kullanılarak da kalsiyum içerikli (Ca@SBA-15, Ca@KIT-6) sorbentler sentezlenmiştir. XRD analizleri ile yapılarının ağırlıklı olarak Ca₂SiO₄ ve CaO bileşiklerinden oluştuğu belirlenen Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentlerinin 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen tutma deneyleri sonrasında CO₂ tutma kapasiteleri sırasıyla 1,95 ve 3,05 mmol CO₂/gr sorbent olarak bulunmuştur. Destekli sorbentlerin CO₂ tutma kapasiteleri desteksiz olanlarla kıyaslandığında, silika destekli sorbentlerin kristal yapısını oluşturan Ca₂SiO₄ fazının sorbent tutma kapasitesinde azalmaya neden olduğu belirlenmiştir. Çalışmanın son bölümünde kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan sorbentlerin aktivitelerinin belirlenebilmesi amacıyla 20 ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngüleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Y-Ca sorbentinin 20 ardışık döngü sonrasında başlangıç aktivitesinin %84’ünü koruduğunu göstermiştir.

Bilim Kodu : 91211

Anahtar Kelimeler : La, Fe, Y, Si, CO₂ uzaklaştırılması, SBA-15, KIT-6

Sayfa Adedi : 141

Danışman : Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

DEVELOPMENT OF La, Si, Fe AND Y DOPED Ca BASED SORBENTS FOR THE
REMOVAL OF CO₂ AT HIGH TEMPERATURE

(M. Sc. Thesis)

Fatma Pelin YAĞANOĞLU

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2019

ABSTRACT

Global warming is most likely caused by the increasing concentration of CO₂ in the atmosphere. To eliminate this drawback new Ca-containing regenerable, structurally stable and low cost sorbents with high CO₂ capture capacity at high temperatures were developed in this study. The metal oxide sorbents, used in this work, were prepared by complexation and impregnation method and the CaO weight ratio in the sorbents were maintained as 75%. For investigation the structural and morphological properties of the sorbents different characterization (XRD, TGA-DTA, ICP-MS, SEM, EDS and N₂ adsorption-desorption) methods were performed. CO₂ capture experiments were carried out in packed bed reactor systems with using 8% CO₂ + He gas mixture at different temperatures (550-700°C). The capacity of the sorbents was obtained by integrating the breakthrough curve, which was plotted for the change of outlet CO₂ concentration from the reactor within time. The capture capacity of the Ca-based single (CaO-K) and bimetal oxide (La-Ca, Si-Ca, Fe-Ca, Y-Ca) sorbents, prepared by complexation method, can be ranked as follows: CaO-K>10Y-Ca>La-Ca≈Y-Ca>Fe-Ca>Si-Ca. After CO₂ sorption tests, it was determined that the sorbents consisted of CaCO₃ phase and the other phases (La₂O₃, Ca₂SiO₄, Ca₂Fe₂O₅, Y₂O₃) behaved as inert in the working temperature range. Different silica supported (SBA-15, KIT-6) calcium based (Ca@SBA-15, Ca@KIT-6) sorbents were also synthesized in this work. It was determined that the both sorbents mainly composed of Ca₂SiO₄ and CaO phases. The CO₂ capture capacity of Ca@SBA-15 and Ca@KIT-6 sorbents were identified as 1,95 and 3,05 mmol CO₂ / g sorbent, respectively. From the results it was obtained that the Ca₂SiO₄ phase causes to decrease in CO₂ capture capacity. In the last part of the study, 20 successive carbonation-calcination cycles were performed in order to determine the activities of the sorbents prepared by the complexing method. The results showed that the Y-Ca sorbent maintained its initial activity up on 84% in 20 successive cycles.

Science Code : 91211

Key Words : La, Fe, Y, Si, CO₂ removal, SBA-15, KIT-6

Page Number : 141

Supervisor : Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübesini esirgemeyen, çalışmalarına yön veren, bana çözüm üretmeyi öğreten değerli tez danışmanım Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ hocama en içten teşekkürlerimi sunarım.

Aldığım her kararda her zaman arkamda duran, beni cesaretlendiren ve sevgilerinden güç aldığım canım kardeşim Melis Nefin YAĞANOĞLU, annem Selma YAĞANOĞLU, babam Sami YAĞANOĞLU ve babaannem Nadire YAĞANOĞLU'na çok teşekkür ederim. Sevgisi ve desteğiyle her anımda yanımda olan Melih İNÖZÜ'ne ve manevi destekleri için İNÖZÜ ailesine teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca sorularımı içtenlikle yanıtlayan, bana destek ve yardımcı olan değerli hocalarım Araş. Gör. Dr. Mehmet TAŞDEMİR'e, Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ'a, Araş. Gör. Birce PEKMEZCİ KARAMAN'a, Araş. Gör. Dr. Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU ve Araş. Gör. Dr. Alpay ŞAHİN'e çok teşekkür ederim. CO₂ tutma sistemini bana öğreten, birlikte çalışmaktan çok keyif aldığım çalışma arkadaşım Kimya Yüksek Mühendisi Elif AKSOY'a teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarım boyunca bana verdikleri manevi desteklerinden dolayı yakın arkadaşlarım Merve ORUÇ, Nagehan ÇELİK ve Merve AKCA'ya çok teşekkür ederim. Bu süreçte Kinetik Laboratuvarında birlikte çalıştığım iyi kötü günleri birlikte geçirdiğimiz arkadaşlarım Melike KÜÇÜKER, Büşra ERYILDIRIM, Pınar ÇİTLİ ve Merve ÇELİK'e teşekkür ederim.

Çalışmamda kısmi mali desteklerinden dolayı Gazi Üniversitesi Bilimel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje no: 06/2017-17) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1. Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim (IGCC) Sistemleri ve CO ₂ Tutma Yöntemleri	5
2.2. Silisyum Esaslı Sorbentler ile Gerçekleştirilen Çalışmalar.....	8
2.3. Zirkonyum Esaslı Sorbentler ile Gerçekleştirilen Çalışmalar	12
2.4. CaO Esaslı Sorbentler ile Gerçekleştirilen Çalışmalar	13
3. DENEYSEL YÖNTEM.....	19
3.1. Sorbent Hazırlama Yöntemleri	19
3.1.1. Kompleksleştirme yöntemi ile desteksiz metal oksit sorbentlerin sentezi ...	19
3.1.2. Hidrotermal yöntemle SBA-15 ve KIT-6 gibi silika içerikli destek malzemelerinin hazırlanması	21
3.1.3. Farklı silika (SBA-15, KIT-6) destekli Ca içerikli sorbentlerin (Ca@SBA-15, Ca@KIT-6) hazırlanması.....	22
3.2. Sorbentlerin Karakterizasyonu	24
3.2.1. Termogravimetrik analiz-diferansiyel termal analiz (TGA-DTA).....	24
3.2.2. X-ışını kırınımı (XRD) analizi	25
3.2.3. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)	26

	Sayfa
3.2.4. Endüktif eşleşmiş kütle plazma spektroskopisi (ICP-MS)	26
3.2.5. Brunauer, emmett ve teller (BET) yüzey alanı ölçümü ve gözenek özelliklerinin belirlenmesi	26
3.2.6. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS)	27
3.3. Yüksek Sıcaklıkta CO ₂ Tutma Test Sistemi.....	28
3.4. Ca İçerikli Sorbentlerin ‘Breakthrough’ Eğrilerinin İncelenmesi.....	30
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ	33
4.1. CaO ile CO ₂ Gazının Reaksiyon Termodinamiği.....	33
4.2. CaO-K Sorbentiyle Gerçekleştirilen Çalışmalar	35
4.2.1. CaO-K sorbentinin karakterizasyonu	35
4.2.2. CaO-K sorbenti ile yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen tutma deneyleri	38
4.2.3. CaO-K sorbenti ile gerçekleştirilen ardışık tutma-rejenerasyon döngü çalışmaları.....	42
4.3. La-Ca Sorbentiyle Gerçekleştirilen Çalışmalar	45
4.3.1. La-Ca sorbentinin karakterizasyonu	45
4.3.2. La-Ca sorbenti ile yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen tutma deneyleri	48
4.3.3. La-Ca sorbenti ile gerçekleştirilen ardışık tutma-rejenerasyon döngü çalışmaları.....	51
4.4. Si-Ca Sorbentiyle Gerçekleştirilen Çalışmalar	53
4.4.1. Si-Ca sorbentinin karakterizasyonu.....	53
4.4.2. Si-Ca sorbenti ile yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen tutma deneyleri.....	55
4.4.3. Si-Ca sorbenti ile gerçekleştirilen ardışık tutma-rejenerasyon döngü çalışmaları.....	58
4.5. Fe-Ca Sorbentiyle Gerçekleştirilen Çalışmalar	59
4.5.1. Fe-Ca sorbentinin karakterizasyonu	59
4.5.2. Fe-Ca sorbenti ile yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen tutma deneyleri	61
4.5.3. Fe-Ca sorbenti ile gerçekleştirilen ardışık tutma-rejenerasyon döngü çalışmaları.....	63

	Sayfa
4.6. Y-Ca Sorbentiyle Gerçekleştirilen Çalışmalar	65
4.6.1. Y-Ca sorbentinin karakterizasyonu	65
4.6.2. Y-Ca sorbenti ile yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen tutma deneyleri	69
4.6.3. Y-Ca sorbenti ile gerçekleştirilen ardışık tutma-rejenerasyon döngü çalışmaları.....	77
4.6.4. Y_2O_3 miktarının sorbent kararlılığı üzerindeki etkisinin incelenmesi.....	80
4.7. La, Si, Fe ve Y Katkılı Sorbentlerin Karşılaştırılması	84
4.8. Silika Destekli Sorbentler ile Gerçekleştirilen Çalışmalar.....	86
4.8.1 Silisyum içerikli destek malzemelerinin (SBA-15, KIT-6) karakterizasyon çalışması sonuçları	86
4.8.2. Kalsiyum içerikli silika destekli sorbentler ile gerçekleştirilen çalışmalar ...	89
4.8.3. Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentleri ile yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen tutma deneyleri.....	92
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	95
KAYNAKLAR	99
EKLER	105
EK-1. Gaz kromatograf cihazının çalışma prensibi	106
EK-2. Termodinamik denge dönüşüm grafikleri	107
EK-3. Sorbentlerin XRD analizleri ile elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması [70].....	111
EK-4. CaO-K ve Y-Ca sorbentlerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	122
EK-5. “Breakthrough” eğrileri yardımıyla sorbentlerin CO_2 tutma kapasitelerinin belirlenmesi	123
EK-6. "Scherrer" yasası kullanılarak CaO-K sorbenti için örnek kristal boyutu hesaplaması	126
EK-7. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan sorbentlerin ardışık CO_2 tutma-rejenerasyon döngülerindeki “breakthrough” eğrileri	127
EK-8. TGA eğrilerinden yararlanarak rejenerasyon sonrası açığa çıkan kütlece % CO_2 miktarının belirlenmesi.....	133

Sayfa

EK-9. Hazırlanan sorbentlerin EDS ve ICP-MS analiz sonuçlarının değerlendirilmesi	135
EK-10. Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan sorbentlerin ardışık CO ₂ tutma-rejenerasyon döngülerindeki performanslarının karşılaştırılması	138
EK-11. Hidrotermal yöntemle hazırlanan SBA-15 ve KIT-6 destek malzemelerinin 650 °C sıcaklıktaki “breakthrough” eğrileri.....	139
ÖZGEÇMİŞ	141



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. CO ₂ tutma teknolojilerinin avantaj ve dezavantajları	3
Çizelge 2.1. Gazlaştırıcıdan çıkan sentez gazı bileşenleri ve miktarları	6
Çizelge 3.1. SBA-15 ve KIT-6 malzemelerinde kullanılan kimyasallar.....	21
Çizelge 3.2. Hazırlanan sorbent ve destek malzemelerinin sentez yöntemleri ve kütlece CaO yüzdeleri.....	24
Çizelge 3.3. Hazırlanan destek malzemeleri ve sorbentlerle yürütülen karakterizasyon çalışmaları.....	27
Çizelge 4.1. CaO katı fazının CO ₂ gazı ile reaksiyonunda farklı sıcaklıklarda hesaplanan dengedeki CO ₂ tutma kapasitesi değerleri.....	34
Çizelge 4.2. CaO-K sorbentinin XRD verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması.....	37
Çizelge 4.3. CaO-K sorbentinin farklı sıcaklıklardaki CO ₂ tutma kapasiteleri.....	40
Çizelge 4.4. CaO-K sorbentinin XRD analizi sonuçları	41
Çizelge 4.5. CaO-K sorbentinin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçları	44
Çizelge 4.6. La-Ca sorbentinin ICP-MS analizi sonuçları	48
Çizelge 4.7. La-Ca sorbentinin 650°C sıcaklıktaki CO ₂ tutma deneyleri sonuçları	49
Çizelge 4.8. La-Ca sorbentinin XRD analizi sonuçları.....	50
Çizelge 4.9. Si-Ca sorbentinin ICP-MS analizi sonuçları	55
Çizelge 4.10. Si-Ca sorbentinin 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen CO ₂ tutma deneyi sonuçları	57
Çizelge 4.11. Fe-Ca sorbentinin ICP-MS analizi sonuçları	61
Çizelge 4.12. Fe-Ca sorbentinin 650°C sıcaklıktaki CO ₂ tutma deneyleri sonuçları	62
Çizelge 4.13. Y-Ca sorbentinin EDS analizi sonuçları	68
Çizelge 4.14. Y-Ca sorbentinin 650°C sıcaklıktaki CO ₂ tutma deneyleri sonuçları	70
Çizelge 4.15. Y-Ca sorbentinin farklı (550-700°C) sıcaklıklarda gerçekleştirilen CO ₂ tutma deneyi sonuçları.....	71
Çizelge 4.16. Y-Ca sorbentinin 650°C’de gerçekleştirilen tekrar deneyi sonuçları	72

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.17. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen CO ₂ tutma deneyleri sonrasında Y-Ca sorbentindeki CaO'ın kristal boyutları	74
Çizelge 4.18. Y-Ca sorbentinin TGA-DTA analizi sonuçları	77
Çizelge 4.19. 10Y-Ca, Y-Ca ve CaO-K sorbentlerinin 650°C sıcaklıktaki CO ₂ tutma deneyi sonuçları	81
Çizelge 4.20. Hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan SBA-15 ve KIT-6 destek malzemelerinin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçları.....	88
Çizelge 4.21. Sorbentlerin karakterizasyon çalışması sonuçları.....	92
Çizelge 4.22. Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentlerinin farklı 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen CO ₂ tutma deneyi sonuçları.....	94

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Sektörlere göre CO ₂ emisyon verileri (2016).....	1
Şekil 2.1. Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim (IGCC) santralinin şematik gösterimi	6
Şekil 3.1. Kompleksleştirme metodunun şematik gösterimi	21
Şekil 3.2. SBA-15 destek malzemesinin sentez basamaklarının şematik gösterimi.....	22
Şekil 3.3. KIT-6 destek malzemesinin sentez basamaklarının şematik gösterimi	22
Şekil 3.4. Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentlerinin sentez basamaklarının şematik gösterimi	23
Şekil 3.5. Yüksek sıcaklıkta CO ₂ tutma sisteminin şematik gösterimi	29
Şekil 3.6. Klasik ‘‘S’’ şeklindeki ‘‘breakthrough’’ eğrileri	30
Şekil 4.1. CaO fazının CO ₂ gazı tutma reaksiyonu için denge dönüşüm grafiği	34
Şekil 4.2. CaO-K sorbentinin TGA-DTA analizi sonuçları	35
Şekil 4.3. 850°C’de gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi sonrasında elde edilen CaO-K sorbentinin XRD deseni	37
Şekil 4.4. CaO-K sorbentine ait farklı sıcaklıklardaki breakthrough eğrileri (%8 CO ₂ +He, 30 cm ³ /dakika).....	39
Şekil 4.5. CaO-K sorbentiyle 650°C’de gerçekleştirilen tutma deneyi sonrasında alınan XRD desenleri (%8 CO ₂ +He, 30 cm ³ /dakika)	41
Şekil 4.6. CaO-K sorbentinin döngülerdeki CO ₂ tutma kapasiteleri (Tutma; 650°C, %8 CO ₂ -He, 30 cm ³ /dakika, Rejenerasyon; 800°C, %100 He, 50 cm ³ /dk) ..	42
Şekil 4.7. CaO-K sorbentinin 650°C’de gerçekleştirilen a) birinci ve b) yirminci tutma döngüleri sonrası TGA-DTA analizi sonuçları	43
Şekil 4.8. CaO-K sorbentinin TGA-DTA analizi sonuçları	45
Şekil 4.9. La-Ca sorbentinin kalsinasyon sonrası XRD desenleri	47
Şekil 4.10. La-Ca ve CaO-K sorbentlerinin breakthrough eğrileri (%8 CO ₂ -He, 30cm ³ /dakika, 650°C).....	49
Şekil 4.11. La-Ca sorbentiyle 650°C’de gerçekleştirilen tutma deneyi sonrasında alınan XRD desenleri	50

Şekil	Sayfa
Şekil 4.12. La-Ca sorbentinin döngülerdeki CO ₂ tutma kapasiteleri (Tutma; 650°C, %8CO ₂ -He, 30 cm ³ /dakika, Rejenerasyon; 800°C, %100 He, 50 cm ³ /dk) .	51
Şekil 4.13. La-Ca sorbentinin 650°C’de gerçekleştirilen a) birinci ve b) yirminci tutma deneyi sonrasında ait TGA-DTA analizi sonuçları	52
Şekil 4.14. Si-Ca sorbentinin TGA-DTA analizi sonuçları.....	53
Şekil 4.15. Si-Ca sorbentinin kalsinasyon sonrası XRD desenleri	54
Şekil 4.16. Si-Ca sorbentine ait breakthrough eğrisi (%8 CO ₂ +He, 30cm ³ /dakika, 650°C).....	56
Şekil 4.17. Si-Ca sorbentiyle 650°C’de gerçekleştirilen tutma deneyi sonrasında alınan XRD desenleri	57
Şekil 4.18. Si-Ca sorbentinin döngülerdeki CO ₂ tutma kapasiteleri (Tutma; 650°C, %8CO ₂ -He, 30 cm ³ /dakika, Rejenerasyon; 800°C, %100 He, 50 cm ³ /dk) .	58
Şekil 4.19. Fe-Ca sorbentinin TGA-DTA analizi sonuçları	59
Şekil 4.20. Fe-Ca sorbentinin kalsinasyon sonrası XRD desenleri	60
Şekil 4.21. Fe-Ca sorbentine ait breakthrough eğrisi (%8 CO ₂ +He, 30cm ³ /dakika, 650°C).....	62
Şekil 4.22. Fe-Ca sorbentiyle 650°C’de gerçekleştirilen tutma deneyi sonrasında alınan XRD desenleri.....	63
Şekil 4.23. Fe-Ca sorbentinin döngülerdeki CO ₂ tutma kapasiteleri (Tutma; 650°C, %8CO ₂ -He, 30 cm ³ /dakika, Rejenerasyon; 800°C, %100 He, 50 cm ³ /dk) .	64
Şekil 4.24. Y-Ca sorbentinin TGA-DTA analizi sonuçları	65
Şekil 4.25. Y-Ca sorbentinin kalsinasyon sonrası XRD desenleri.....	67
Şekil 4.26. Y-Ca ve CaO-K sorbentlerinin ‘‘breakthrough’’ eğrileri (%8CO ₂ -He, 30cm ³ /dakika, 650°C).....	69
Şekil4.27. Y-Ca sorbentinin farklı sıcaklıklardaki ‘‘breakthrough’’ eğrileri (%8 CO ₂ +He, 30 cm ³ /dakika).....	70
Şekil4.28. Y-Ca sorbentinin 650 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen tekrar deneylerine ait ‘‘breakthrough’’ eğrileri (%8 CO ₂ +He, 30 cm ³ /dakika).....	72
Şekil 4.29. Y-Ca sorbentiyle farklı sıcaklıklarda (550-700°C) gerçekleştirilen tutma deneyleri sonrasında alınan XRD desenleri	73
Şekil 4.30. Y-Ca sorbentiyle 650°C sıcaklıkta ve farklı deney süreleri (1, 10, 65 ve 90 dakika) boyunca gerçekleştirilen tutma deneyleri sonrasında alınan XRD desenleri.....	75

Şekil	Sayfa
Şekil 4.31. Y-Ca sorbentinin 650°C’de gerçekleştirilen farklı deney süreleri a) 1.dk, b) 10.dk, c) 65. dk ve d) 90. dakika sonrasına ait TGA-DTA analizi sonuçları.....	76
Şekil 4.32. Y-Ca sorbentinin döngülerdeki CO ₂ tutma kapasiteleri (Tutma; 650°C, %8CO ₂ -He, 30 cm ³ /dakika, Rejenerasyon; 800°C, %100 He, 50 cm ³ /dk) .	78
Şekil 4.33. Y-Ca sorbentinin 650°C’de gerçekleştirilen a) birinci ve b) yirminci tutma deneyi sonrasına ait TGA-DTA analizi sonuçları	79
Şekil 4.34. La-Ca ve CaO-K sorbentlerinin ‘breakthrough’ eğrileri (%8CO ₂ -He, 30cm ³ /dakika, 650°C).....	81
Şekil 4.35. CaO-K, Y-Ca ve 10Y-Ca sorbentlerinin 5 ardışık CO ₂ tutma-rejenerasyon döngülerindeki CO ₂ tutma kapasiteleri.....	82
Şekil 4.36. 10Y-Ca sorbentinin 650°C’de gerçekleştirilen a) birinci b) yirminci tutma deneyi sonrasına ait TGA-DTA analizi sonuçları	83
Şekil 4.37. CaO-K, La-Ca, Si-Ca, Fe-Ca, Y-Ca sorbentlerinin 20 ardışık CO ₂ tutma rejenerasyon döngülerindeki CO ₂ tutma kapasitelerinin karşılaştırılması...	85
Şekil 4.38. a) SBA-15 ve b) KIT-6 destek malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri.....	87
Şekil 4.39. SBA-15 ve KIT-6 destek malzemelerinin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	87
Şekil 4.40. SBA-15 ve KIT-6 destek malzemelerinin gözenek-çap dağılımları	88
Şekil 4.41. Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentlerinin kalsinasyon sonrası XRD desenleri	90
Şekil 4.42. Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentlerinin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	91
Şekil 4.43. Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentlerinin breakthrough eğrileri (%8 CO ₂ +He, 30cm ³ /dakika, 650°C)	93

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. CaO-K sorbentinin SEM fotoğrafları	38
Resim 4.2. La-Ca sorbentinin SEM fotoğrafları.....	47
Resim 4.3. Si-Ca sorbentinin SEM fotoğrafları.....	55
Resim 4.4. Fe-Ca sorbentinin SEM fotoğrafları	61
Resim 4.5. Y-Ca sorbentinin SEM fotoğrafları	68
Resim 4.6. SBA-15 (a) ve KIT-6 (b) destek malzemelerine ait SEM görüntüleri	89
Resim 4.7. Ca@SBA-15 (a) ve Ca@KIT-6 (b) sorbentlerine ait SEM görüntüleri	91

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

°C	Derece, selsiyus
B	Yarı yükseklikteki pik genişliği (FWHM), radyan
C	Konsantrasyon, mol/cm ³
d	Kristalin düzlemleri arasındaki uzaklık, nm
g	Gram
P	Adsorpsiyon basıncı, kpa
P ₀	Adsorbatın yoğunlaşma basıncı, kpa
θ	Kırınım açısı, derece
λ	Dalga boyu, nm

Kısaltmalar

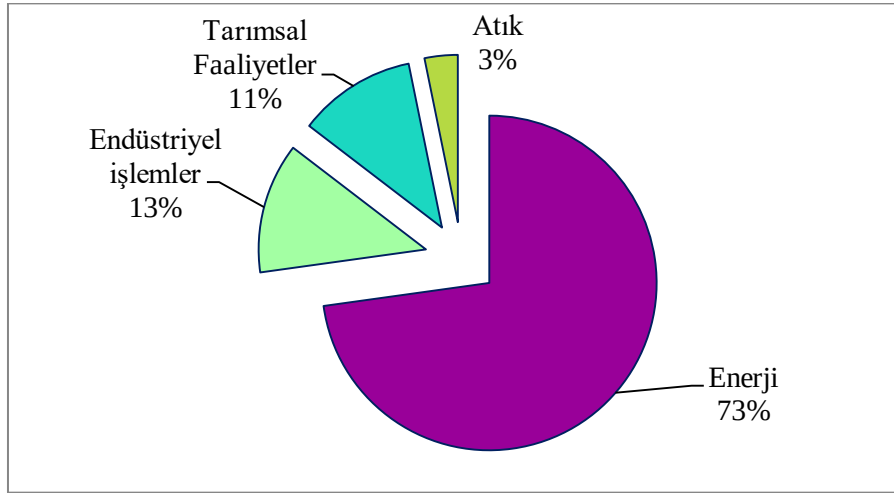
Açıklamalar

IGCC	“Integrated Gasification Combined Cycle”
BET	“Brunauner, Emmett ve Teller”
BJH	“Barrett, Joynes, Halenda”
GC	Gaz kromatograf
ICP-MS	Endüktif Eşleşmiş Kütle Plazma Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA-DTA	Termogravimetrik-diferansiyel termal
XRD	X-Işını Kırınımı
FWHM	“full width at half maximum”
CaO-K	Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan CaO sorbenti

1. GİRİŞ

Hızla artan dünya nüfusu ve buna bağlı olarak enerji ihtiyacının artması ve karşılanması amacıyla fosil yakıtların kullanılması, yeşil alanların tahribatı ve gelişen teknoloji ile birlikte ortaya çıkan hava kirliliği birçok sorunu da beraberinde getirmiştir. Son yıllarda yapılan araştırmalar çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere sahip gazların (karbondioksit (CO_2), su buharı (H_2O), metan (CH_4), diazotmonookit (N_2O), kloroflorokarbonlar (CFC's)) atmosferdeki konsantrasyonunun artışına dikkat çekmiştir. Bu gazlar aynı zamanda sera gazı olarak bilinmekte ve dünyanın çevresinde tabaka oluşturarak güneşten gelen ışınların bir kısmını absorbe etmektedir. Sera gazlarının ısı tutma özelliklerinden dolayı atmosferdeki miktarlarının artması küresel ısınma olarak ifade edilen önemli bir çevresel sorununun oluşmasına neden olmaktadır [1,2].

Karbondioksit gazı küresel ısınmaya sebep olan en temel sera gazıdır [1,3,4]. Atmosfere salınan CO_2 gazının büyük bir çoğunluğu kömür kullanılan enerji santrallerinde açığa çıkmaktadır. Diğer CO_2 emisyonları ise Şekil 1.1'de görüldüğü üzere ulaşım, yaşam alanları ve diğer kullanımlar sonucu gerçekleşmektedir [5,6].



Şekil 1.1. Sektörlere göre CO_2 emisyon verileri (2016) [5]

Son zamanlarda yapılan araştırmalar atmosferdeki CO_2 konsantrasyonunun her geçen yıl artarak Şubat 2019 itibariyle 410,60 ppm gibi oldukça yüksek değerlere ulaştığını göstermektedir [7]. Tüm bu gelişmelere rağmen fosil yakıtların bir süre daha kullanılması öngörülmekte ve emisyon kontrolünün çeşitli yollarla sağlanması son derece önem teşkil etmektedir [8].

CO₂ salınımını azaltmak için gerçekleştirilen çalışmalar neticesinde farklı emisyon kontrol yöntemleri geliştirilmiştir [9]. Bunlar;

- i) Enerji verimliliğini ve tasarrufunu arttırmak
- ii) Temiz kömür teknolojilerini benimsemek
- iii) Yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmek
- iv) Ormanların tahribatını önlemek
- v) Karbon yakalama ve depolama teknolojileri geliştirmek

olarak sıralanabilir.

Yukarıda bahsedilen emisyon kontrol yöntemleri karşılaştırıldığında CO₂ tutma ve depolama teknolojilerinin geliştirilmesi, son yıllarda yoğun olarak çalışılmaktadır. Bu emisyon kontrol yönteminin kullanılması ile CO₂ emisyonlarının %85-90 gibi oldukça yüksek oranlarda azaltılabileceği öngörülmektedir [8]. Bu amaçla geliştirilen CO₂ tutma teknolojileri; yanma sonrası, oksijen yakıt ve yanma öncesi tutma sistemleri olarak üç ana gruba ayrılmaktadır [9].

Yanma sonrası tutma, yakıtın yanmasından sonra açığa çıkan baca gazından CO₂'in uzaklaştırılması işlemidir. Bu süreçte CO₂ gazı yaygın olarak amin bazlı bir solvent kullanılarak absorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılmaktadır. Fakat kullanılan solventlerin rejenerasyonu için enerji gereksinimi yüksektir. Ayrıca bu süreçlerde yüksek verimde karbondioksit tutulabilmesi için büyük hacimlerde absorpsiyon kolonlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple mevcut dezavantajların ortadan kaldırılabilmesi için farklı yöntemlerle CO₂ gazının tutulması ile ilgili çalışmalar sürdürülmektedir [9, 10].

Fosil yakıtların yakılması sonucunda açığa çıkan CO₂ miktarı, yakıtın cinsine bağlı olarak proses gazının hacimce %3-15 arasında değişmektedir. Yanma sonrası açığa çıkan sera gazlarını ortamdaki uzaklaştırmak yüksek miktarlarda enerji gerektirdiğinden, alternatif olarak oksijen-yakıt sistemi geliştirilmiştir. Bu sistemlerde fosil yakıtlar hava yerine oksijenle zengin ortamlarda yakılmaktadır. Bu şekilde yoğunluğu CO₂ ve su buharı olan yanma ürünleri elde edilmekte ve kriyojenik distilasyon veya membranlar kullanılarak CO₂ gazı ortamdaki uzaklaştırılabilmektedir. Oksijen yakıt tutma sistemlerinde CO₂ tutma verimi, yanma öncesi ve yanma sonrası tutma sistemleriyle rekabet edebilir seviyededir ve bu yöntemle NO_x oluşumu azaltılmıştır. Fakat bu teknoloji CO₂ uzaklaştırılması için

kullanılan yöntemlerin ve yatırım maliyetinin yüksek olması ayrıca yakıt olarak kullanılan oksijenin korozyona neden olma özelliğinden dolayı yaygın olarak kullanılmamaktadır. Oksi-yakıt tutma sistemleri maliyeti düşürmek amacıyla iyileştirme çalışmalarının devam ettiği bir teknolojidir [9,11]

Yanma öncesi CO₂ tutma proseslerinde kömür gazlaştırılarak sentez gazı (CO, CO₂, H₂O, H₂) elde edilmektedir. Bir sonraki aşamada, sentez gazı karbon dioksit ve hidrojen üretmek için su gazı değişim ("water gas shift (WGS)") reaksiyonuna ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$) tabi tutulur. Sentez gazı içerisinde yer alan CO gazı katalitik olarak gerçekleşen su gazı değişim reaksiyonu sonucunda CO₂ ve H₂'ye dönüşür. Daha sonra bu gaz karışımından CO₂ ayrılarak ortamdan uzaklaştırılır. Saflaştırılan hidrojen zengin akım kimyasal bir proseste besleme akımı olarak kullanılır veya Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrimi" (IGCC) proseslerine gönderilerek türbinlerde elektrik üretilir. Bununla birlikte gelecekte hidrojenin yakıt olarak kullanılarak otomobillerimize güç vermesi ve evlerimizi sıfır emisyonla ısıtmak için kullanılması hedeflenmektedir [9-11].

Bu üç ana CO₂ tutma teknolojisinin başlıca avantaj ve dezavantajları Çizelge 1.1'de özetlenmiştir [9].

Çizelge 1.1. CO₂ tutma teknolojilerinin avantaj ve dezavantajları

CO ₂ tutma teknolojisi	Avantajları	Dezavantajları
Yanma öncesi	- Düşük enerji maliyeti - Yüksek miktarlarda CO₂ tutabilme imkanı - Tesislere kolaylıkla entegre edilebilme	Yüksek yatırım maliyeti
Yanma sonrası	Mevcut santrallere rahatlıkla uyarlanabilme	- Solvent rejenerasyonu için yüksek enerji gereksinimi - Yüksek işletme maliyeti
Oksi-yakıt	- Eser miktarda NO_x oluşumu - Yüksek konsantrasyonlarda CO₂ uzaklaştırabilme	- Yüksek yatırım maliyeti - Ekipman ve boru hatlarında korozyon oluşumu - Oksijen zengin yakıtın üretim maliyeti

Yukarıda bahsedilen proseslerde kullanılan birçok CO₂ tutma yöntemi bulunmaktadır. Bunlar; membranlar ve kriyojenik distilasyon ile ayırma, amin esaslı çözeltiler ve katı sorbentlerle sorpsiyon olarak sıralanabilir. Membranlar ve kriyojenik distilasyon ile tutma metodlarının düşük sıcaklıklarda çalışılabilme, rejenerasyon için gerekli enerji maliyetinin yüksek olması ve yalnızca yüksek konsantrasyonlardaki (>%90) CO₂ gazının tutulabilmesi gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bunların içerisinde en yaygın olan teknoloji yukarıda da bahsedildiği gibi monoetanolamin (MEA) çözeltileri ile CO₂ absorpsiyonudur. Fakat bu prosesler düşük sıcaklıklarda (40-150°C) çalışır. Ayrıca solvent rejenerasyonu için gerekli olan enerji ihtiyacı ve solvent maliyeti de yüksektir. Bu gibi sebeplerden dolayı yüksek sıcaklıklarda (450-700°C) ve düşük karbondioksit konsantrasyonlarında kullanılabilen rejenere edilebilir katı sorbentler ile adsorpsiyon işlemi diğer teknolojilere alternatif olarak görülmektedir [9,12].

Bu yüksek lisans çalışmasında kömürün gazlaştırılması ile enerji üretiminin gerçekleştiği Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim sistemlerinde (IGCC) yüksek sıcaklıklarda açığa çıkan CO₂'i tutabilecek, yüksek tutma kapasitesine sahip, rejenere edilebilir, yapısal olarak kararlı ve düşük maliyetli katı sorbentlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla yeni Ca esaslı sorbentler destekli (SBA-15, KIT-6) ve desteksiz (La, Si, Fe, Y katkılı) olarak hazırlanmışlardır. Desteksiz tekli (CaO-K) ve bimetal oksit (La-Ca, Si-Ca, Fe-Ca, Y-Ca) sorbentler kompleksleştirme yöntemiyle ve silika destekli (SBA-15, KIT-6) kalsiyum içerikli sorbentler ise emdirme yöntemiyle hazırlanmışlardır. Geliştirilen sorbentlerin reaksiyon öncesi ve sonrası fiziksel/kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları (XRD, TGA-DTA, ICP-MS, SEM, EDS ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon) yürütülmüştür. Sorbentlerin CO₂ tutma performansları farklı (550-700°C) sıcaklıklarda %8 CO₂ içeren gaz karışımı ile 30 cm³/dk akış hızında dolgu kolon reaktör sisteminde test edilmiştir. Sorbentlerin CO₂ tutma kapasiteleri elde edilen "breakthrough" eğrileri ile yorumlanmıştır. Ayrıca çalışmanın son aşamasında kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan inert katkılı sorbentlerin yapısal kararlılığının belirlenebilmesi amacıyla 20 ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngüleri gerçekleştirilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Fosil yakıtların kullanılması sonucunda açığa çıkan CO₂ gazı, küresel ısınmaya yol açan temel unsurlardan bir tanesidir [3]. Bu sebeple enerji üretim prosesleri ve/veya endüstriyel faaliyetlerden atmosfere salınan CO₂ miktarının kontrol altında tutulması gerekmektedir. Katı sorbentler ile CO₂ tutulması yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği ve sorbent rejenerasyonu ile yeniden kullanımına imkan sağladığı için son zamanlarda araştırmaların yoğunlaştığı bir konudur. Bunun için en etkili yollardan bir tanesi katı sorbentlerle CO₂ tutma işlemidir. Bu bölümde Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrimi (IGCC) prosesleri hakkında genel bir bilgi verilmiş ve devamında yüksek sıcaklıkta CO₂ tutabilen malzemelerle ilgili literatürde yapılmış olan çalışmalar özetlenmiştir.

2.1. Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim (IGCC) Sistemleri ve CO₂ Tutma Yöntemleri

Kömür bazlı fosil yakıtların yanması sonucunda açığa çıkan CO₂ gazının tutulması işlemlerinde üç farklı teknoloji kullanılabilir. Bunların içerisinde oksijen yakıt ve yanma sonrası CO₂ tutma teknolojileri konvansiyonel kömür yakma sistemlerinde kullanılmaktadır. Bununla beraber, Çizelge 1.1’de bahsedilen dezavantajlarından dolayı yanma öncesi CO₂ tutma sistemlerinin IGCC proseslerine entegrasyonu ile ilgili araştırma ve geliştirme çalışmaları sürdürülmektedir. Bu proseslere eklenen CO₂ tutma üniteleri ile hem emisyon kontrolünün hem de daha fazla enerji üretiminin gerçekleşmesi öngörülmektedir [13,14].

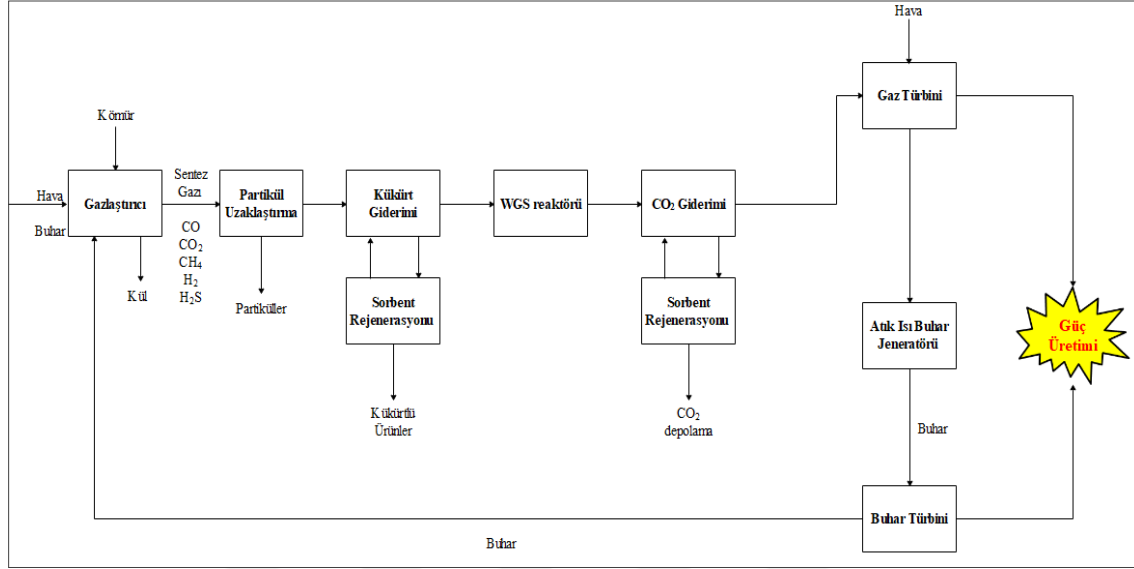
IGCC proseslerinin genel avantajları;

- Yüksek enerji üretim verimi (konvansiyonel kömür yakma sistemlerinde % 35 iken IGCC proseslerinde %43-44 civarındadır)
- Konvansiyonel sistemlere kıyasla daha az miktarda katı atık oluşumu ve daha az su kullanımı
- CO₂ ve H₂S gibi kirletici emisyonların daha az olması

olarak sıralanabilmektedir [13].

Entegre gazlaştırma kombine çevrim (IGCC) santralleri genel olarak 3 ana kısımdan oluşmaktadır. Bunlar; gazlaştırma ünitesi, asit gazların giderildiği üniteler ve güç üretim

üniteleri olarak sıralanabilmektedir. Şekil 2.1’de IGCC proseslerinin akış diagramı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim (IGCC) santralinin şematik gösterimi

IGCC proseslerinde kömürün, yüksek sıcaklıklarda (800-1000°C) su buharı ve hava ile gazlaştırılması ile sentez gazı elde edilmektedir [15]. Bu gaz karışımının bileşenleri kullanılan yakıta bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Çizelge 2.1’de IGCC proseslerinde kömürün gazlaştırılması ile açığa çıkan sentez gazının yaklaşık olarak hacimsel oranları verilmiştir.

Çizelge 2.1. Gazlaştırıcıdan çıkan sentez gazı bileşenleri ve miktarları [16]

Sentez Gazı Temel Bileşenleri		Sentez Gazı İçerisindeki Safsızlıklar	
H ₂	% 25-30	H ₂ S	% 0,2-1
CO	% 30-60	COS	% 0-0,1
CO ₂	% 5-15	N ₂ O	% 0,5-4
H ₂ O	% 2-30	NH ₃ +HCN	% 0-0,3
CH ₄	% 0-5	Ar	% 0,2-1

Elde edilen sentez gazı Şekil 2.1’de görüleceği üzere partikül uzaklaştırma ünitesine girerek safsızlıklar uzaklaştırılır. Proses ekipmanlarına zararlı olduğu düşünülen partiküllerinden arındırılan gaz karışımı sülfür giderme ünitesine girer. Burada gaz karışımı içerisinde H₂S ayrılır ve daha sonra yararlı ürünlere dönüştürülmek üzere prosesin ilgili alanlarına gönderilir [15].

Bir sonraki aşamada, sentez gazı karbon dioksit ve hidrojen üretmek için su gazı değişim (WGS) reaksiyonuna tabi tutulur. Sentez gazı içerisinde yer alan CO gazı katalitik olarak gerçekleşen WGS reaksiyonu soncunda (Eş.2.1) CO₂ ve H₂'ye dönüşür [15].



CO₂ ve H₂'den oluşan gaz karışımı CO₂ giderme ünitesine girer. Burada daha önce belirtildiği gibi farklı metodlarla yüksek sıcaklıkta CO₂ tutma işlemleri gerçekleştirilir. Saflaştırılan hidrojen zengin yakıt gaz türbinine gönderilerek enerji üretilir. Türbinden çıkan atık gazların ısısıyla elde edilen buhar ile de buhar türbininde enerji üretilmektedir. Böylelikle IGCC proseslerinde yüksek verimlerde (%43-44) enerji üretimi gerçekleştirilmektedir [13,15].

Günümüzde yanma öncesi CO₂ tutma işlemlerinde solventlerle absorpsiyon yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat operasyon sıcaklığının düşük (40-150°C), solvent rejenerasyonu için gerekli olan enerji ihtiyacı ve solvent maliyeti yüksektir. Bu gibi dezavantajlar göz önünde bulundurulduğunda yüksek sıcaklıklarda (550-700°C) ve düşük karbondioksit konsantrasyonlarında kullanılabilen rejenere edilebilir katı sorbentler ile CO₂ tutma işlemi absorpsiyon yöntemine alternatif olarak görülmektedir. Bu şekilde IGCC proseslerinden salınan CO₂ miktarının büyük ölçüde azaltılması, gerekli olan enerji maliyetinin de düşürülmesi hedeflenmektedir [12].

CO₂ gazının yüksek sıcaklıkta katı sorbentler ile tutulması katalitik olmayan gaz-katı reaksiyonuna dayanmaktadır [17].



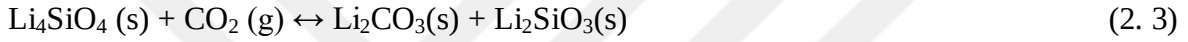
Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen CO₂ tutma işlemlerinde kullanılacak olan sorbenlerin sahip olması gereken özellikler aşağıda listelenmiştir [18].

- ✓ Yüksek CO₂ tutma kapasitesine sahip olmalıdır.
- ✓ CO₂ tutma hızı yüksek olmalıdır.
- ✓ Ardışık tutma-rejenerasyon döngüleri sırasında kararlı bir yapı sergilemelidir.
- ✓ İyi bir mekanik dayanıma sahip olmalıdır.
- ✓ Düşük maliyetli olmalıdır.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda alkali esaslı seramikler (Li_4SiO_4 , Li_2ZrO_3) ve kalsiyum oksit (CaO) esaslı sorbentler gibi yüksek sıcaklıkta CO_2 tutabilen birçok malzeme geliştirilmiş ve ilerleyen bölümlerde detaylı bir şekilde ele alınmıştır.

2.2. Silisyum Esaslı Sorbentler ile Gerçekleştirilen Çalışmalar

Lityum ortosilikat (Li_4SiO_4) sorbenti 500-700°C gibi bir sıcaklık aralığında CO_2 gazını tutabilmekte ($\sim 8.34 \text{ mmol-CO}_2/\text{g-sorbent}$), ardışık tutma-rejenerasyon döngülerinde kararlı bir yapı sergilemektedir ve bunun yanı sıra sentez maliyeti de düşüktür. Bu gibi özelliklerinden dolayı Li_4SiO_4 esaslı sorbentler ön plana çıkmakta ve Eş.2.3'e göre CO_2 'i kimyasal olarak adsorbe etmektedir [19].



Li_4SiO_4 sorbentinin tutma hızı yüksek olmasına rağmen CO_2 tutma kapasitesi düşüktür. (20). Tutma kapasitesini arttırmak için Li_4SiO_4 sorbenti, Al [21], Fe [21], Ca [20], Ti [22,23], Ce [24], Mg [24], Cr [24], K [12,24,25] ve Na [12,26] gibi heteroatomlar ile desteklenebilmektedir. CO_2 tutma kapasitesinin arttırmanın bir başka yolu ise Li_4SiO_4 'ı daha gözenekli bir yapıya dönüştürmektir. Bunun için ise emdirme [19], sol-jel [24,27,28] ve hidrasyon-kalsinasyon [26] gibi farklı sentez metodları üzerinde çalışılmaktadır.

Konu ile ilgili literatürde yapılmış olan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Hyeonbin Kim ve diğerleri (2015) üç farklı lityum kaynağı (LiOH , LiCO_3 , Li_2NO_3) kullanarak "katı hâl" yöntemi ile Li_4SiO_4 sorbentlerini sentezlemişler ve 550°C'de 10 ardışık tutma-rejenerasyon döngüsü gerçekleştirmişlerdir. LiOH kullanılarak sentezlenen sorbentin yüzey alanı diğerlerinden çok daha yüksek olup ($15 \text{ m}^2/\text{g}$) tutma kapasitesi $6,77 \text{ mmol CO}_2/\text{g}$ sorbent olarak bulunmuştur. Araştırmacılar sentezledikleri bu sorbentin 10 döngü boyunca performansını koruduğunu gözlemlemişlerdir [18]. Li_4SiO_4 sorbenti aynı yöntem ile Zeguang Yin ve diğerleri tarafından da sentezlenmiş (Li_4SiO_4) ardından "hidrasyon-kalsinasyon" tekniği ile tekrar kalsine ederek W- Li_4SiO_4 sorbentini elde etmişlerdir. BET sonuçlarına baktıklarında W- Li_4SiO_4 sorbentinin yüzey alanının ($1,6 \text{ m}^2/\text{g}$) diğer sorbentin yüzey alanından yaklaşık 4 kat daha büyük olduğunu görmüşlerdir. 710°C'de gerçekleştirdikleri tutma deneyleri sonrasında Li_4SiO_4 ve W- Li_4SiO_4 'ın CO_2

tutma kapasiteleri sırasıyla 3,50 ve 6,25 mmol CO₂/g sorbent olarak bulmuşlardır. 15 ardışık döngü sonrasında W-Li₄SiO₄ sorbentinin kapasitesinde herhangi bir azalma meydana gelmemiştir. Elde edilen sonuçlar “hidrasyon-kalsinasyon” tekniğinin sorbentin CO₂ tutma kapasitesini ve kararlılığını arttırdığını göstermiştir [29]. Farklı sentez yöntemlerinin tutma kapasitesi üzerindeki etkisini araştırmak isteyen Subha ve diğerleri sol-jel (SG) ve “katı hâl” (SS) yöntemi ile Li₄SiO₄ sorbentlerini sentezlemişlerdir. Sırasıyla 700 ve 750°C’de gerçekleştirdikleri tutma-rejenerasyon deneyleri sonrasında ulaşılan maksimum kapasiteyi SG-Li₄SiO₄ için 7,95, SS-Li₄SiO₄ için ise 4,55 mmol CO₂/g sorbent olarak belirlemişlerdir. Ayrıca sol-jel ile sentezlenen Li₄SiO₄ sorbentinin (SG-Li₄SiO₄) 5 döngü boyunca kapasitesini koruduğunu gözlemlemişlerdir [27]. Shan ve diğerleri ise 2013 yılında yaptıkları çalışmalarında emdirme yöntemi ile Li₄SiO₄ sorbentini sentezlemişlerdir. Yüzey alanı 8,50 m²/g olan sorbentin tutma performansını farklı sıcaklıklarda test etmişlerdir. Sorbent, en yüksek tutma kapasitesine (7,70 mmol CO₂/g sorbent) 700°C’de ulaşmış ve 15 tutma-rejenerasyon döngüsünün ardından kapasitesinde çok az bir azalma meydana geldiğini belirlemişlerdir [19]. Kullanılan silika kaynağının CO₂ tutma kapasitesi üzerindeki etkisini araştıran Yirong Pan ve diğerleri (2017) ilk kez SBA-15 kullanarak Li₄SiO₄ sentezleyen çalışma grubu olmuştur. Li/Si molar oranı 4 (Li-SBA15-4) ve 10 (Li-SBA15-10) olacak şekilde sentezledikleri sorbentlerin 650°C’de gerçekleştirilen tutma deneyleri sonrasında sırasıyla 8,20 ve 13,60 mmol CO₂/g sorbent tutma kapasitesine sahip olduklarını belirlemişlerdir. Li-SBA15-10 sorbenti daha önce literatürde çalışılmış olan malzemelerden çok daha yüksek bir kapasite sergilemesine rağmen rejenerasyon kapasitesi oldukça zayıftır. Buna karşı Li-SBA15-4 sorbenti 15 ardışık tutma-rejenerasyon döngüsü sonunda performansında meydana gelen %3’lük bir kayıpla oldukça iyi bir kararlılık sergilemiştir. Sonuçları yüksek sıcaklıkta CO₂ tutma işlemleri için Li/Si molar oranı 4 olan sorbentin hem kapasite hem de kararlılık bakımından oldukça uygun bir malzeme olduğunu göstermiştir [30]. Ke Wang ve diğerleri Li₄SiO₄ sentezindeki parametreleri değiştirerek birçok çalışma gerçekleştirmiştir. Yaptıkları ilk çalışmada (2014) Li₄SiO₄ sorbentini sol-jel yöntemiyle sentezlemişlerdir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirdikleri deneylerin ardından artan sıcaklık ile birlikte tutma kapasitesinin arttığını ve 680°C’de en yüksek seviyeye (6,60 mmol CO₂/g sorbent) ulaştığını görmüşlerdir. Sorbent, 15 ardışık tutma (680°C, %100CO₂) -rejenerasyon (800°C, %100N₂) döngüsü sonrasında performansını korumuş, performansında sadece %1,68’lik bir azalma meydana gelmiştir [28]. Aynı araştırmacı grup, yaptıkları bir başka çalışmada (2017) yine aynı yöntem ile K, Mg, Cr ve Ce emdirilmiş Li₄SiO₄ sorbentlerini

sentezlemişlerdir. Tutma deneylerini 690°C’de (%100CO₂, 1L/dk), rejenerasyon işlemini ise 800°C’de (%100N₂, 1L/dk) gerçekleştirmişlerdir. Deney sonuçlarına baktıklarında Ce-Li₄SiO₄’ın tutma kapasitesinin (7,85 mmol CO₂/g sorbent) ve hızının sentezlenen diğer sorbentlere kıyasla daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Yapmış oldukları çalışmanın devamında Ce-Li₄SiO₄’ın kararlılığını belirleyebilmek için 10 ardışık tutma-rejenerasyon döngüsü gerçekleştirmişler ve sorbentin başlangıç kapasitesinin %91’ini koruyabildiğini belirlemişlerdir [24]. Ke Wang ve diğerleri 2017 yılında yaptıkları bir diğer çalışmada Na metalinin Li₄SiO₄ sorbentinin kapasitesi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Bu amaç doğrultusuyla iki farklı yöntem (hidrasyon-kalsinasyon (HC) ve ‘katı hâl’ (SS)) ile sentezledikleri Li₄SiO₄ sorbentine Na yüklemişlerdir. CO₂ tutma işlemi 575°C’de (hacimce %4 CO₂, 50 ml/dk) rejenerasyon ise 700°C’de (%100 N₂, 50 ml/dk) gerçekleştirilmiştir. Yapmış oldukları çalışmanın ilk kısmında sentez yönteminin tutma kapasitesine etkisini araştırmış olan Ke Wang ve diğerleri HC sorbentinin tutma kapasitesinin SS’den daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Çalışmalarının devamında Li₄SiO₄ sorbentlerine farklı yöntem ile Na yüklemişler ve sonucunda en uygun sentez yöntemini HC, kritik Na miktarını ise kütlece % 3 olarak belirlemişlerdir. Yürütmüş oldukları çalışmanın son kısmında ise sorbentlerin kararlılığını belirleyebilmek için ardışık tutma-rejenerasyon döngüleri yapılmış ve sorbentin 10 döngü boyunca performansını koruduğu belirlenmiştir [26].

Monica Puccini ve diğerleri (2013) ‘katı hâl’ yöntemi ile potasyum yüklenmiş Li₄SiO₄ (LK) ve farklı miktarlarda (%wt 20, 30, 40) selüloz fiber içeren K-Li₄SiO₄ sorbentlerini (LK-C2, LK-C3, LK-C4) sentezlemişlerdir. Hacimce %4 CO₂/N₂ gaz karışımı ile 580°C’de (100ml/dk) gerçekleştirdikleri tutma deneyleri sonucunda LK-C sorbentlerinin (~ 4,55 mmol CO₂/gr sorbent) LK sorbentinden (2,39 mmol CO₂/gr sorbent) daha yüksek tutma kapasitesine sahip olduğunu görmüşlerdir. Çalışmanın devamında 15 ardışık tutma-rejenerasyon (700°C) döngüsü boyunca LK-C sorbentlerinin aktivitesini test etmişlerdir. Gerçekleştirilen deneylerin sonucunda LK-C3 ve LK-C4 sorbentlerinin birinci döngü sonunda mekanik dayanım gösteremediği ve bu sebeple çoklu döngüler için uygun olmadığına karar verilmiştir. LK-C2 sorbenti ise 5 döngü boyunca gözenekli yapısını korumuş fakat daha sonra meydana gelen sinterleşmeden dolayı kapasitesinde düşüş meydana gelmeye başlamıştır. Bu da sorbentin uzun ömürlü ve endüstriyel uygulamalar için uygun olmadığını göstermiştir [31]. Aynı araştırmacı grup (2013) Na/Li/K gibi alkali promotör ilavesinin Li₄SiO₄ sorbentinin performansına etkisini araştırmışlardır. Bu

kapsamda promotörler ‘‘katı hâl’’ yöntemiyle tekli, ikili ve üçlü şekilde Li_4SiO_4 sorbentine yüklemişlerdir. 580°C ’de gerçekleştirdikleri tutma deneylerinde sorbentlerin tutma kapasitelerini sırasıyla $\text{K-Li}_4\text{SiO}_4=\text{Na-Li}_4\text{SiO}_4>\text{Li-Na-K-Li}_4\text{SiO}_4>\text{Li-Na-Li}_4\text{SiO}_4=\text{Li-K-Li}_4\text{SiO}_4$ olarak belirlemişlerdir. En yüksek tutma kapasitesine sahip olan $\text{K-Li}_4\text{SiO}_4$ (5,30 mmol CO_2/gr sorbent) ve $\text{Na-Li}_4\text{SiO}_4$ (5,20 mmol CO_2/gr sorbent) sorbentlerini 25 ardışık tutma-rejenerasyon döngüsü boyunca test etmişlerdir. Sonuçlar $\text{K-Li}_4\text{SiO}_4$ sorbentinin 25 döngü boyunca performansını koruduğunu, $\text{Na-Li}_4\text{SiO}_4$ ’ın ise yapısında meydana gelen sinterleşmeden dolayı tutma kapasitesinde azalma meydana geldiğini göstermiştir. [12]. Kalsinasyon işlemlerinde ısıtma hızının tutma kapasitesi üzerine etkisini araştıran Monica Puccini ve diğerleri, 2017 yılında gerçekleştirdikleri bir başka çalışmada ‘‘non-hydrolitic’’ sol-jel yöntemi ile Li_4SiO_4 sorbetini sentezlemişlerdir. Sentezin son kısmı olan kalsinasyon basamağında ısıtma hızını $3^\circ\text{C}/\text{dk}$ (S1) ve $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ (S2) olarak ayarlayarak iki farklı sorbent sentezlemişlerdir. 700°C ’de gerçekleştirdikleri tutma deneylerinden sonra her iki sorbentin de maksimum kapasiteye ulaşma sürelerinin aynı fakat tutma kapasitelerinin (S1: 5,7 mmol CO_2/gr sorbent, S2: 6,9 mmol CO_2/gr sorbent) farklı olduğunu tespit etmişlerdir. Bu farklılığın temel sebebi kalsinasyon basamağındaki ısıtma hızlarının malzemelerin gözenekliliğine etkisi olarak açıklamışlardır [32]. Farklı bir çalışma da Sai Zhang ve diğerleri (2016) asetik asit ile muamele ettikleri Li_4SiO_4 sorbentine ($\text{HAc-Li}_4\text{SiO}_4$) potasyum emdirmişlerdir ($\text{K/HAc-Li}_4\text{SiO}_4$). Her iki sorbentin yüzey alanı ticari Li_4SiO_4 ile karşılaştırıldıklarında $\text{K/HAc-Li}_4\text{SiO}_4>\text{HAc-Li}_4\text{SiO}_4>\text{Li}_4\text{SiO}_4$ olduğunu görmüşlerdir. 550°C ’de gerçekleştirdikleri tutma deneyleri sonucunda $\text{K/HAc-Li}_4\text{SiO}_4$, $\text{HAc-Li}_4\text{SiO}_4$ ve Li_4SiO_4 sorbentlerinin tutma kapasitelerini sırasıyla 4,45, 2,20, 0,90 mmol CO_2/g sorbent olarak belirlemişlerdir. Çalışmanın son kısmında ise sorbentlerin 10 ardışık tutma-rejenerasyon döngüsü boyunca kararlılıkları test edilmiş ve kapasitesinde sadece %4’lük bir kayıp meydana gelen $\text{K/HAc-Li}_4\text{SiO}_4$, diğerleri içinde performansı en iyi olan sorbent seçilmiştir [25]. Xiaoxiang Chen ve diğerleri (2016) yapmış oldukları çalışmalarında Ca miktarını (0, 0,02, 0,06, 0,14, 0,32 mol) değiştirerek beş (5) farklı molar orana sahip $\text{Ca/Li}_4\text{SiO}_4$ sorbentlerini ‘‘katı hâl’’ yöntemi ile sentezlemişlerdir. Tutma deneylerini öncelikle 700°C sıcaklıkta 5 farklı sorbent ile gerçekleştirmişlerdir. Molce 0,06 Ca eklenerek hazırlanan $\text{Ca-Li}_4\text{SiO}_4$ sorbentinin (LiCa_6) diğerlerine göre daha yüksek kapasiteye sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Maksimum tutma sıcaklığını belirleyebilmek adına LiCa_6 sorbenti ile farklı sıcaklıklarda (550, 600, 650 ve 700°C) tutma deneylerini tekrarlamışlardır. Bunun sonucunda artan sıcaklık ile beraber LiCa_6 sorbentinin tutma kapasitesinin arttığı gözlemlenmiş ve 700°C ’deki kapasitesi 7,40 mmol- CO_2/gr -sorbent

olarak bulunmuştur. Çalışmanın sonunda LiCa6 sorbentinin kararlılığını tespit etmek amacıyla 15 ardışık tutma-rejenerasyon döngüsü gerçekleştirilmiş ve sorbentin başlangıç aktivitesinin %87'sini koruyabildiğini görmüşlerdir [20]. Li₄SiO₄ sorbentinin performansını arttırmak isteyen Joo Sung Lee ve Cafer T. Yavuz (2017) "katı hâl" yöntemi ile hazırladıkları Li₄SiO₄ ve Ti-Li₄SiO₄ sorbentlerinin tutma kapasiteleri sırasıyla 6,80 ve 7,85 mmol CO₂/gr sorbent olarak bulmuşlardır. Araştırmacılar çalışmalarının devamında Ti-Li₄SiO₄ sorbentini ardışık tutma-rejenerasyon (700°C, %100N₂) döngülerindeki performansını test etmişler ve 10 döngü sonrasında kapasitesinde sadece %1,45'lik bir kayıp olduğunu belirlemişlerdir. Elde edilen bulgular Li₄SiO₄'e Ti yüklenmesinin kapasiteyi ve ardışık döngülerdeki kararlılığı arttırdığını göstermiştir [22]. Benzer bir çalışma Maoqiao ve diğerleri (2015) tarafından da yapılmış ve Ti yüklenmiş Li₄SiO₄ sorbentini sol-jel yöntemiyle hazırlamışlardır. Optimum Ti yükleme miktarı 0,04 mol olarak tespit edilen sorbentin 650°C'deki tutma kapasitesi 6,90 mmol CO₂/g sorbent olarak bulunmuş ve bu değer yine aynı yöntemle sentelenen Li₄SiO₄ sorbentiden ~%65 daha fazla olduğu belirlenmiştir. Ti-Li₄SiO₄ sorbentinin ardışık döngülerdeki performansı da yürütülen çalışma kapsamında incelenmiştir. 650°C'de gerçekleştirilen 10 ardışık tutma-rejenerasyon döngüsü sonunda gelişen gözenek kanallarıyla birlikte sorbent kapasitesinin arttığı (7,40 mmol CO₂/g sorbent) tespit edilmiştir [23].

2.3. Zirkonyum Esaslı Sorbentler ile Gerçekleştirilen Çalışmalar

Zirkonyum esaslı malzemeler 450-600°C sıcaklık aralığında CO₂ gazını tutabilmektedirler. Bu malzemelerin 650°C gibi düşük sıcaklıklarda rejenere olabilmeleri dikkat çekmekte ve bu nedenle yüksek sıcaklıklarda CO₂ tutma işlemleri için tercih edilebilir malzemeler arasında yer almaktadır. [33]. Fakat bu sorbentlerin hem sentez maliyetinin yüksek hem de tutma kapasitesinin düşük olduğu gerçekleştirilen literatür çalışmaları sonucunda tespit edilmiştir. [12]. Zirkonyum esaslı sorbentler aşağıdaki reaksiyona göre (Eş.2.4) CO₂'i tutabilmektedir. Literatürde Li₂ZrO₃ sorbentinin 450-600°C sıcaklık aralığında teorik tutma kapasitesinin 0,28 g CO₂/g sorbent olduğu belirtilmiştir [34].



CO₂ tutma hızını ve tutma kapasitesini artırmak için literatürde farklı alkali metal zirkonatlar sentezlenmiş ve konuyla ilgili yapılmış çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Zirkonyum esaslı sorbentlerin dezavantajlarını ortadan kaldırabilmek için Mrinal Khokani ve diğerleri (2012) sol-jel yöntemi ile Li₂ZrO₃ (LZ) ve Na- Li₂ZrO₃ (Na-LZ) sorbentlerini sentezlemişler ve bu sorbentlerin tutma kapasitelerini farklı sıcaklıklar (500, 550, 600, 625 ve 650°C) altında test etmişlerdir. Sorbentler maksimum CO₂ tutma kapasitesine 650°C’de (LZ=1,15 mmol-CO₂/gr-sorbent, Na-LZ=4,55 mmol-CO₂/gr-sorbent) ulaşmıştır. Sentezlenen sorbentlerin ardışık tutma-rejenerasyon döngüleri boyunca performansları test edilmiştir. 5 ardışık döngü sonunda her iki sorbentin kapasitelerinde herhangi bir azalma meydana gelmediği gözlenmiştir [34]. Guozhao Ji ve diğerleri (2017) Na₂ZrO₃ sorbentini farklı iki sodyum kaynağı (sodyum sitrat, sodyum oksalat) ve farklı iki kurutma yöntemi (ısıtarak kurutma, vakum altında kurutma) uygulayarak 4 farklı şekilde (NaCA-HD, NACA-FD, NaOX-HD, NaOX-FD) sentezlemişlerdir. 800°C’de gerçekleştirdikleri tutma deneyleri sonucunda NaOX-HD sorbenti 5,20 mmol-CO₂/g sorbent’lik tutma kapasitesi değeri ile diğer sorbentler arasında en iyi performans sergileyen sorbent olmuştur. Bu sorbent 5 döngü sonunda kararlılığını korumaya devam etmiştir [33]. Chao Wang ve diğerleri (2014) ise potasyum metalinin tutma kapasitesi üzerine etkisini belirleyebilmek için ‘katı hâl’ yöntemi ile üç farklı molar orana (Li/K= 1:0,2, 1,1:0,2, 1,2:0,2) sahip K/Li₂ZrO₃ sorbentlerini sentezlemişlerdir. 525°C’de gerçekleştirilen tutma deneylerinin sonunda en iyi performansı 1,90 mmol CO₂/gr sorbent tutma kapasitesi ile Li:K oranı 1,1:0,2 olan sorbent sergilemiştir. Yaptıkları döngü (T_{tutma}= 525°C & T_{rejenerasyon}=850°C) çalışmaları sonucunda sentezledikleri sorbentin başlangıçtaki kapasitesini 12 döngü boyunca koruyabildiğini belirlemişlerdir [35].

2.4. CaO Esaslı Sorbentler ile Gerçekleştirilen Çalışmalar

CaO esaslı malzemeler doğal yollarla bulunabilmekte (kireçtaşı, dolomit) veya sentetik olarak elde edilebilmektedir. Ayrıca 400-700°C gibi geniş bir sıcaklık aralığında CO₂ tutma kapasiteleri (~15,95 mmol CO₂/g CaO), ve hızları yüksektir. Bu gibi özelliklerinden dolayı CaO esaslı sorbentler ön plana çıkmakta ve Eş.2.5’te verilen katalitik olmayan katı-gaz reaksiyonuna göre CO₂ gazını tutabilmektedir [36].



Yüksek sıcaklıklarda (>800°C) gerçekleşen rejenerasyon işlemlerinde CaO esaslı sorbentler sinterleşmekte dolayısıyla ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngülerinde performanslarında azalmalar meydana gelmektedir. Bu sebeple CaO esaslı sorbentlerin geliştirilebilmesi amacıyla literatürde çalışmalar yürütülmektedir. Farklı sentez yöntemleri (emdirme, sol-jel, birlikte çöktürme, alev sprey pirolizi, hidrasyon vb.) kullanarak veya inert malzemelerle (Zr-, Ce-, Al-, Mg-, Cr-, Si-, Ti-, Co-, Y-, Hf-, Fe-, W-, Mn-, Nd-, Pr-, Yb- ve La-) sorbent yapıları desteklenerek sinterleşme sorunun önüne geçilebildiği yapılan araştırmalar soncunda tespit edilmiştir [36-40].

Konu ile ilgili literatürde yapılmış olan çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Hamid Radfarnia ve Abdülhamid Sayari (2015) yaptıkları çalışmada sol-jel yöntemiyle CaO sorbenti (CaO-SG) sentezlemişlerdir. Yüzey alanı 19,7 m²/g olan bu sorbent ile kireç taşından elde ettikleri CaO-P sorbentini 31 ardışık tutma (650°C)- rejenerasyon (800°C) döngüsünde test etmişlerdir. Sonuçlar göstermiştir ki CaO-SG sorbenti 31 döngü boyunca oldukça iyi bir performans (12,50 mmol-CO₂/gr-sorbent) sergilerken CaO-P sorbentinin kapasitesinde ~ %50 oranında azalma meydana gelmiştir. Yapılan karşılaştırma sonucu en iyi sorbent seçilen CaO-SG'nin farklı sıcaklıklardaki tutma kapasitelerini test ederek optimum tutma sıcaklığını 650°C olarak belirlemişlerdir [41]. İnert destek malzemelerinin CaO esaslı sorbentlerinin kararlılığı üzerindeki etkisini araştırmak isteyen Yingchao Hu ve diğerleri 2016 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada 12 farklı inert (Ca, Yb, Pr, Mg, Y, Ti, Mn, Si, La, Zr, Ce, Nd, Al) destek malzemesi kullanarak ıslak emdirme metodu ile CaO esaslı sorbentler sentezlemişlerdir. Sırasıyla 650°C ve 800°C'de gerçekleştirdikleri 15 tutma-rejenerasyon döngüleri sonucunda inert malzemelerin aktifliklerini Y>Al>Mn=Mg=La=Yb=Nd>Ti=Ce=Zr=Si=Pr olarak belirlenmişlerdir. Aynı çalışma grubu (2017) yaptığı bir başka çalışmada yeni bir yöntem ile CaO ve mikro kristal selüloz/CaO (CaO-MC) sorbentlerini sentezleyerek 25 ardışık tutma (650°C)- rejenerasyon (850°C) döngüsünde test etmişlerdir. CaO ve CaO-MC sorbentlerinin tutma kapasiteleri üçüncü döngüye kadar artıp daha sonra azalmaya başlamış ve 25. döngü sonrasında tutma kapasiteleri sırasıyla 7,10 ve 10,90 mmol CO₂/gr sorbent'e ulaşmıştır. Fakat sentez maliyetinin yüksek olması dezavantaj olduğundan dolayı oldukça iyi bir performans ve kararlılık sergileyen bu sorbentin endüstride kullanılmasının uygun olmadığını rapor

etmişlerdir [42]. Benzer bir çalışma Andy Antzara ve diğerleri tarafından 2015 yılında gerçekleştirilmiştir. Farklı metallerin tutma kapasitesi üzerindeki etkisinin incelendiği bu çalışmada Al, Zr, La ve Mg ile stabilize edilmiş CaO sorbentleri sol-jel yöntemiyle sentezlemişlerdir. Çalışmanın ilk bölümünde CaO içeriği %66 olacak şekilde hazırlanan inert destekli sorbentleri CaO sorbentiyle de karşılaştırmışlardır. Sorbentlerin 650°C’de gerçekleştirilen tutma deneyleri sonrası elde edilen kapasiteleri karşılaştırıldığında Ca-Al-66>Ca-Mg-66>Ca-Zr-66>Ca-La-66 olduğunu belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçları değerlendirdiklerinde Ca-La-66 sorbentinin CaO sorbentine kıyasla çok daha iyi bir performans sergilediğini fakat diğer sorbentlerle kıyaslanabilir olmadığını görmüşlerdir. Ca-Mg-66 sorbentinin tutma kapasitesi ise 70 döngü sonunda hızla azalmaya başlamıştır. Ca-Al-66 ve Ca-Zr-66 sorbentleri de 100 döngü boyunca oldukça kararlı yapı sergilemeye devam etmişlerdir. Çalışmanın ikinci bölümünde inert destek malzemelerinin tutma kapasitesi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Ca-Al-66 ve Ca-Al-80 sorbentleri ile tekrarlanan döngü çalışmalarında Ca-Al-80 sorbentinin ilk 6 döngü boyunca tutma kapasitesi artmış daha sonra düşüşe geçerek 45. döngü itibarıyla Ca-Al-66 sorbenti ile aynı tutma kapasitesi değerine ulaşmıştır. Andy Antzara ve diğerlerinin elde ettikleri tüm bu sonuçlar yapıda oluşan $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ve CaZrO_3 karışık oksit yapılarının döngüsel kararlılığı arttırdığını, inert malzeme miktarının ise ne kadar önemli olduğunu göstermiştir[8]. Hongxia ve diğerleri ise (2017) sol jel yöntemi ile Zr-Ce esaslı CaO sorbentini sentezlemişlerdir. 600°C’de tutma ve 700°C sıcaklıkta ise rejenerasyon çalışmalarını gerçekleştirilerek sorbentlerin döngüsel kararlılıklarını test etmişlerdir. Sorbentin ilk 18 döngü boyunca kararlı kaldığı (15,50 mmol CO_2 /gr sorbent) daha sonra çok az bir azalma meydana gelerek 35 döngü boyunca (14,77 mmol CO_2 /gr sorbent) iyi bir performans sergilediğini görmüşlerdir [43]. Zirkonyum metaliyle bir başka çalışma da Andy ve diğerleri (2018) tarafından gerçekleştirilmiştir. Sol-jel yöntemiyle hazırladıkları sorbentlerin (Ca-Zr ve CaO) 650°C’de gerçekleştirilen tutma deneyleri sonrasında yaklaşık olarak aynı tutma kapasitesi değerine (~11 mmol CO_2 /gr sorbent) sahip olduklarını görmüşlerdir. Ca-Zr sorbenti kütleye %66 CaO içerimine rağmen yüksek tutma kapasitesi sergilemesi dikkat çekmiştir. Andy ve diğerleri bu durumu sorbentin daha geniş yüzey alanı ve daha büyük gözenek hacmine sahip olmaları ile açıklamışlardır. Ayrıca gerçekleştirdikleri 20 ardışık tutma-rejenerasyon döngüsü sonunda CaO sorbentinin tutma kapasitesinde hızlı bir düşüş meydana geldiğini Ca-Zr sorbentinin ise başlangıçtaki aktivitesinin %84’ünü koruyarak oldukça iyi bir performans sergilediğini belirlemişlerdir [44].

Farklı sentez yöntemlerinin Ca-Zr sorbentleri üzerindeki etkisini araştıran Hyung Jin Yoon ve Ki Bong Lee 2019 yılında yaptıkları çalışmada “katı hâl” (SS) ve sol-jel (SG) yöntemiyle sentezledikleri ZrO_2/CaO ve CaO sorbentlerinin tutma davranışlarını incelemişlerdir. $650^\circ C$ ’de gerçekleştirdikleri tutma deneyleri sonrasında CaO -SG sorbentinin CaO -SS sorbentinden %20 daha fazla CO_2 tutabildiğini görmüşlerdir. Çalışmanın devamında ise Ca-Zr (SS) ve Ca-Zr (SG) sorbentlerinin ardışık tutma-rejenerasyon performanslarını 10 döngü boyunca test etmişlerdir. Sonuçlar Ca-Zr (SS) sorbentinin tutma kapasitesinin döngüler esnasında düştüğünü, Ca-Zr (SG) sorbentinin ise tutma kapasitesini koruyarak kararlı bir yapı sergilediğini göstermiştir. Çalışma grubu Raman analizi gerçekleştirerek “katı hâl” yönteminde CaO ile ZrO_2 ’nin fiziksel olarak bağlandığını, sol-jel yönteminde ise kimyasal olarak bağlanarak $CaZrO_3$ yapısını oluşturduğunu belirlemişlerdir. Böylelikle kimyasal olarak bağlanmış olan zirkonyumun sorbent yüzeyini iyileştirerek sinterleşmeye karşı daha dirençli bir yapı oluşturduğunu tespit etmişlerdir [1]. ShaoYun Shan ve diğerleri (2016) yumurta kabuklarının kalsinasyonu ile Ca içerikli malzeme elde etmiş ve farklı oranlarda (0-20 %wt) boksit ile fiziksel olarak karıştırarak CaO esaslı sorbentler hazırlamışlardır. $650^\circ C$ sıcaklıkta gerçekleştirdikleri tutma deneyleri sonrasında sorbent yapısı içerisinde yer alan $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, SiO_2 , Fe_2O_3 ve TiO_2 yapılarının inert olarak kaldığını belirlemişlerdir. 40 ardışık tutma-rejenerasyon döngüsü sonunda %10 boksit içeren sorbentin aktivitesini %55 oranında koruyabildiğini görmüşlerdir. Döngü çalışmalarında elde edilen bu kararlı yapının $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ fazından kaynaklandığını düşünmüşlerdir. ShaoYun Shan ve diğerleri böylelikle hem atık bertarafı hem de sera gazı etkisini ortadan kaldırmaya yönelik başarılı bir çalışma gerçekleştirmişlerdir [3]. İnert destek malzemelerinin CaO sorbentleri üzerindeki etkilerini araştıran bir diğer araştırmacı grup Hamid Radfarnia ve Maria Iliuta’dır (2013). Islak emdirme yöntemiyle $Al-CaO$, $Y-CaO$, $Zr-CaO$ ve $Mg-CaO$ sorbentlerini hazırlamışlardır. $650^\circ C$ ’de tutma, $950^\circ C$ ’de ise rejenerasyon çalışmaları gerçekleştirerek sentezledikleri sorbentlerin kararlılığı belirlemek istemişlerdir. En yüksek tutma kapasitesine sahip sorbentleri $Zr-CaO$ (0,29 gr CO_2 /gr sorbent) ve $Al-CaO$ (0,33 gr CO_2 /gr sorbent) olarak belirlemişlerdir. Ayrıca bu sorbentlerin 26 döngü boyunca karalılıklarını koruduğu elde ettikleri bir başka sonuç olmuştur [45]. Huichao Chen ve diğerleri (2016) farklı metal içerikli (Mg, Mn, Ti) içerikli ve CaO destekli sorbentleri sol-jel yöntemiyle hazırlamışlardır. Tutma deneyleri $650^\circ C$ ’de, rejenerasyon işlemi ise $950^\circ C$ sıcaklıkta gerçekleştirmişlerdir. MgO/CaO ve Mn/CaO sorbentlerinin 50 döngü sonunda başlangıç aktivitelerinin sırasıyla %79 ve %76’sını koruyabildiğini gören Huichao Chen ve

diğerleri metal oksit yapıların gözenek yapısı geliştirdiğini ve sinterleşmeye karşı dirençli bir yapı oluşturduğunu belirlemişlerdir [46]. Farklı Ca kaynaklarının tutma kapasitesi üzerine etkilerini etkisini inceleyen Chao Chen ve diğerleri (2012) ticari CaO, CaCO₃, kalsiyum asetat, aktif karbon ve mezogözenekli kalsiyum ile muamele edilmiş farklı yüzey alanlarına sahip Ca içerikli sorbentler sentezlemişlerdir. 700°C’de gerçekleştirdikleri tutma deneyleri sonrasında CO₂ tutma kapasitelerinin sırasıyla CaO_(kalsiyum asetat) > CaO_(CaCO₃) > CaO_(aktif karbon) > CaO_(CMK) > CaO_(ticari) olduğunu görmüşlerdir. Böylelikle yüzey alanının CO₂ tutma kapasitesi üzerinde kritik rol oynamadığını görmüşlerdir [47]. Na metalinin CaO sorbetinin tutma kapasitesi üzerindeki etkisini araştıran Chan Hyun Lee ve diğerleri (2018) yürüttükleri çalışmada Na₂CO₃-CaO sorbentini birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlamışlardır. Karşılaştırma yapmak amacıyla kalsitin kalsinasyonu ile elde edilen CaO sorbenti ile kullanılmıştır. Tutma kapasiteleri sırasıyla kütlece %23,8 ve 18,9 olarak belirlenen CaO ve Na₂CO₃-CaO sorbentlerinin döngü çalışmaları 700°C (tutma) ve 800°C’de (rejenerasyon) gerçekleştirilmiştir. Ardışık tutma-rejenerasyon çalışmalarının sonucunda Na₂CO₃-CaO sorbentinin başlangıç aktivitesinin % 50’sini korurken CaO sorbentinin ancak % 33’ünü koruyabildiğini tespit etmişlerdir. Böylelikle Na₂CO₃ fazının CaO’in stabilitesini arttırabildiği belirlenmiştir [6]. Ardışık tutma ve rejenerasyon döngülerinde aktivite kaybına uğrayan CaO sorbentini geliştirmek amacıyla Yingchao Hu ve diğerleri 2016 yılında farklı bir çalışmaya gerçekleştirmişlerdir. Buna göre kireçtaşının kalsinasyonu ile elde edilen CaO sorbentinin 8 farklı organik asitle (formik asit (F), asetik asit (A), propionik asit (P), sitrik asit (S), oksalik asit (O), laktik asit (L), malik asit (M), tartarik asit (T)) muamelesi sonucunda yapısal olarak geliştirilmesi hedeflenmiştir. Hazırlanan sorbentler kullanılan asitin ilk harfi ile adlandırılmış ve 26 ardışık tutma-rejenerasyon döngüsü sonunda tutma kapasitelerinin S-T> S-P> S-M> S-A> S-C> S-L> S-O> S-kireçtaşı> S-F olduğunu belirlemişlerdir. Çalışmanın devamında Yingchao Hu ve diğerleri en iyi performans sergileyen S-T sorbenti ile farklı sıcaklıklarda (550-700°C) CO₂ tutma çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Yürütülen çalışma sonrasında optimum tutma sıcaklığını 700°C olarak belirlemişler ve CaO sorbenlerinin organik asitler ile muamelesi sonucunda CO₂ tutma performanslarının geliştirilebileceğini ispatlamışlardır [48]. Babak Azimi ve diğerleri (2019) farklı kalsiyum (kalsiyum nitrat (KN), kalsiyum asetat (KA)) ve farklı alüminyum (alüminyum nitrat (AN), alümina (AL)) kaynakları kullanarak Al₂O₃/CaO (KN-AL (S₁), KN-AN (S₂) ve KA-AN (S₃)) sorbentlerini sol-jel yöntemiyle hazırlamışlar ve doğal kireçtaşı ile karşılaştırmışlardır. Sırasıyla 650 ve 900°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen ardışık tutma-rejenerasyon döngüleri sonrasında en kararlı

sorbentin S_2 olduğunu belirlemişlerdir. Bu sorbentin 21 döngü boyunca kararlılık sergilemesinin sorbent yapısında $Ca_9Al_6O_{18}$ fazının varlığı ile açıklamışlardır. Babak Azimi ve diğerleri Ca ve Al kaynaklarının değişmesiyle tutma kapasitesi ve döngüsel kararlılığın etkilendiğini tespit etmişlerdir [49].

Gerçekleştirilen literatür araştırması sonrasında CaO esaslı sorbentlerin yüksek sıcaklıkta CO_2 tutma işlemleri için oldukça uygun malzemeler olduğu belirlenmiştir. Bu sorbentler kolay bulunabilir, düşük maliyetli ve yüksek tutma kapasitesine sahip olmalarına rağmen yüksek sıcaklıklarda ($>750^\circ C$) gerçekleşen ardışık tutma-rejenerasyon döngülerinde meydana gelen sinterleşmeden dolayı kararlı bir yapı sergileyememektedirler. CaO esaslı sorbentlerin endüstriyel uygulamalarda kullanılabilmesi için bu problemin önüne geçilmesi gerekmektedir. Bunların içerisinde en etkili yöntemin çeşitli metodlarla yapıya inert metaloksitlerin eklenmesi olduğu belirtilmektedir [36-39]. Bu amaç ile yürütülen yüksek lisans tez çalışması kapsamında Ca esaslı tek (CaO-K) ve bimetal oksit (La-Ca, Fe-Ca, Si-Ca, Y-Ca) yeni sorbentler literatürden farklı olarak kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanarak sinterleşmeye karşı daha dirençli sorbentlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca çalışmanın devamında farklı silika destek malzemelerinin (SBA-15, KIT-6) Ca içerikli sorbentlerin kapasiteleri üzerindeki etkileri de araştırılmıştır.

3. DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışmada, yüksek sıcaklıkta CO₂ gazını tutmak amacıyla CO₂ tutma kapasitesi yüksek, rejenere edilebilir ve ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngülerinde kararlı sorbentlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda Ca esaslı ve inert katkılı (La₂O₃, CaSiO₄, Ca₂Fe₂O₅, Y₂O₃) sorbentler kompleksleştirme yöntemi hazırlanmıştır. Çalışmanın devamında hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı silika destekler (Santa Barbara Amorphous (SBA-15), Korea Advanced Institute Of Science And Tecnology Number 6 (KIT-6)) üzerine Ca emdirilerek Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentleri elde edilmiştir. Sentezlenen destek malzemeleri ve sorbentleri XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, ICP-MS, TGA-DTA, EDS ve SEM analizleri gerçekleştirilerek karakterize edilmiştir. CO₂ tutma deneyleri %8CO₂+He gaz karışımıyla toplam 30 cm³/dk akış hızında farklı sıcaklıklarda (550-700°C) dolgulu kolon reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Sorbentlerin tutma performansları kolon çıkışında CO₂ konsantrasyonunun zamana karşı değişimini ifade eden “breakthrough” eğrileri ile değerlendirilmiş ve bu eğrilerden yararlanarak CO₂ tutma kapasiteleri hesaplanmıştır. Çalışmanın devamında kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan inert katkılı (La₂O₃, CaSiO₄, Ca₂Fe₂O₅, Y₂O₃) sorbentlerle ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve sorbentlerin döngülerdeki kararlılıkları değerlendirilmiştir. Deneysel yöntem sorbent sentezi, sorbent karakterizasyonu, yüksek sıcaklıkta CO₂ tutma çalışmaları ve “Breakthrough” eğrilerinin analizi olmak üzere dört ana başlık olarak sunulmuştur.

3.1. Sorbent Hazırlama Yöntemleri

Bu bölümde kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan desteksiz tek (CaO-K) ve bimetal oksit (La-Ca, Si-Ca, Fe-Ca, Y-Ca) sorbentler ile emdirme yöntemi ile hazırlanan farklı silika destekli (SBA-15, KIT-6) Ca içerikli sorbentlerin (Ca@SBA-15, Ca@KIT-6) sentez basamakları verilmiştir.

3.1.1. Kompleksleştirme yöntemi ile desteksiz metal oksit sorbentlerin sentezi

Yürütülen yüksek lisans çalışması kapsamında kütlece %75 CaO içeren La-Ca, Si-Ca, Fe-Ca ve Y-Ca sorbentleri kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanmış ve içeriği tamamen CaO

fazından oluşan CaO-K sorbenti ile karşılaştırılmıştır. Sentezde kullanılan kimyasal malzemeler ve sentez basamakları aşağıda verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar:

1. Sitrik asit monohidrat ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), (%99,5), Merck
2. Kalsiyum nitrat tedrahidrat ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$), (%99), Merck
3. İtiryum nitrat hegzahidrat ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), (%99,9), Acros Organik
4. Demir nitrat nanohidrat ($Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$), (%99), Merck
5. Lantan nitrat hegzahidrat ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), (%99,9), Merck
6. Kolloidal silisyum dioksit çözeltisi (SiO_2), (%30), Ludox
7. Deionize Su

Kompleksleştirme Metodu

Organik asit çözeltilerinin metal tuzu çözeltileri ile muamelesi sonucunda tekli veya bimetal oksit sorbentlerin elde edildiği sentez yöntemi kompleksleştirme metodu olarak bilinmektedir [50]. Bu çalışmada organik asit olarak kullanılan sitrik asitin ısı muamelesi ile sorbent yapısından uzaklaşması ile mezogözenekli ve homojen metal dağılımına sahip sorbentlerin hazırlanması amaçlanmıştır. Kompleksleştirme yöntemiyle sorbent sentez basamakları aşağıda listelenmiştir [51].

i) Viskoz çözelti oluşum basamağı

Eş molar oranda sitrik asit ve metal tuzu çözeltileri hazırlanır. Çözeltiler homojen hale gelince sitrik asit çözeltisi metal tuzu çözeltisi üzerine damla damla ilave edilir ve çözelti viskoz jel olana kadar 70°C’de sürekli olarak karıştırılır. Bu basamakta sitrik asitin metal komplekslerinin oluşması beklenmektedir.

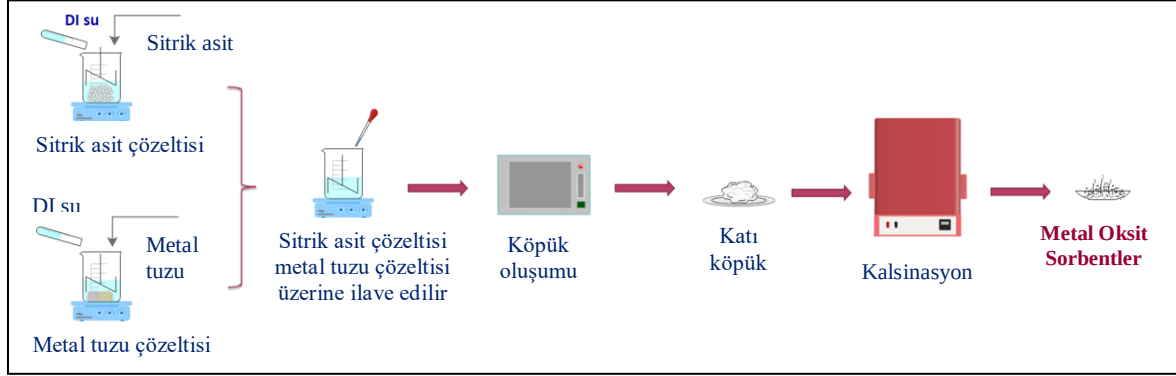
ii) Katı köpük oluşum basamağı

Oluşan homojen viskoz çözelti ince bir tabaka halinde saat camlarına aktarılır. Önceden 70°C’ye ayarlanan etüve yerleştirilen numunelerin katı köpük oluşması sağlanır. Bu basamakta ortamdan su buharı ve CO_2 çıkışı meydana gelerek metal karbonatların oluşmaktadır.

iii) Kalsinasyon basamağı

Elde edilen katı köpük formundaki katı numune toz haline getirilerek 850°C’de 3 saat kalsine edilir. Bu basamakta metal karbonatların ısı ile bozunarak gözenekli metal oksit yapılarına dönüşmektedir.

Şekil 3.1’de kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan sorbentlerin sentez basamakları şematik olarak gösterilmiştir.



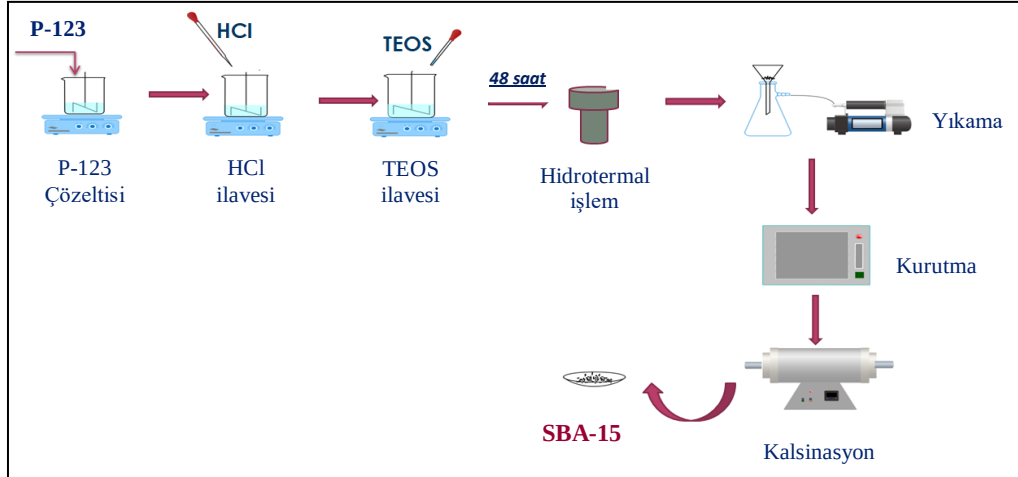
Şekil 3.1. Kompleksleştirme metodunun şematik gösterimi

3.1.2. Hidrotermal yöntemle SBA-15 ve KIT-6 gibi silika içerikli destek malzemelerinin hazırlanması

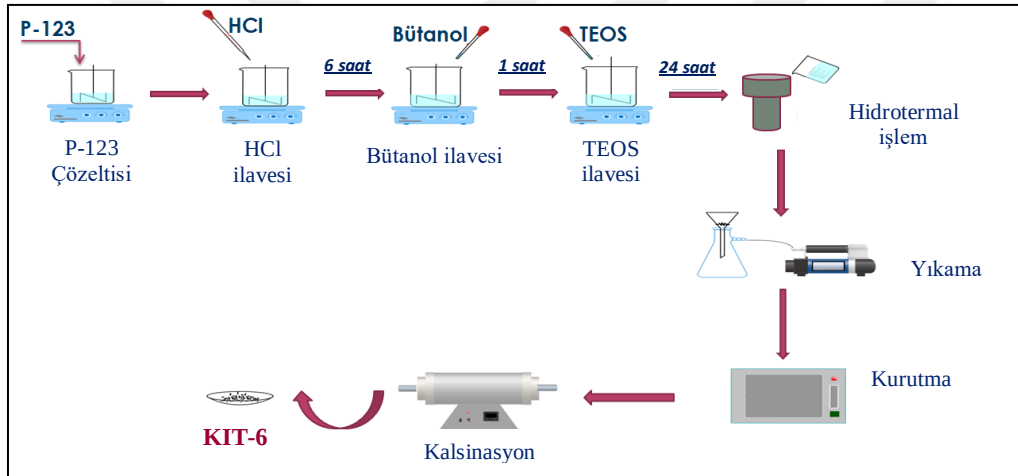
Çalışmada Aktas Panta Ö. tarafından gerçekleştirilen doktora çalışması esas alınarak SBA-15 destek malzemesinin sentezi için reçete oluşturulmuştur [52]. SBA-15 sentezinde ilk olarak yüzey aktif malzeme Pluronic P123, deiyonize su içerisinde çözülerek homojen bir çözelti elde edilir. Elde edilen homojen çözelti üzerine hidroklorik asit damla damla ilave edilir. Daha sonra çözelti içerisine silisyum kaynağı olarak kullanılan tetraetilortosilikat (TEOS) eklenir ve manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Elde edilen numune otoklava aktarılarak hidrotermal işlem uygulanır. Otoklavdan alınan çözelti deiyonize su ile yıkanarak pH ayarı yapılır. Numune etüvde kurutulduktan sonra kuru hava ortamında kalsine edilerek SBA-15 elde edilir. KIT-6 sentezinde SBA-15 sentezinden farklı olarak TEOS ilavesinden önce çözeltiye 1-bütanol ilave edilir [53]. Sentezde kullanılan kimyasalların listesi Çizelge 3.1’de verilmiştir. Şekil 3.2’de SBA-15’in Şekil 3.3’te ise KIT-6 destek malzemesinin sentez basamakları gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. SBA-15 ve KIT-6 malzemelerinde kullanılan kimyasallar

Kullanılan Kimyasallar	SBA-15	KIT-6
TEOS	✓	✓
P-123	✓	✓
HCl	✓	✓
DI su	✓	✓
Bütanol	-	✓



Şekil 3.2. SBA-15 destek malzemesinin sentez basamaklarının şematik gösterimi



Şekil 3.3. KIT-6 destek malzemesinin sentez basamaklarının şematik gösterimi

3.1.3. Farklı silika (SBA-15, KIT-6) destekli Ca içrikli sorbentlerin (Ca@SBA-15, Ca@KIT-6) hazırlanması

Çalışma kapsamında emdirme yöntemi ile kütlece % 75 CaO içeren farklı silika (SBA-15, KIT-6) destekli Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentleri sentezlenmiştir. Kullanılan kimyasallar ve sentez basamakları aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

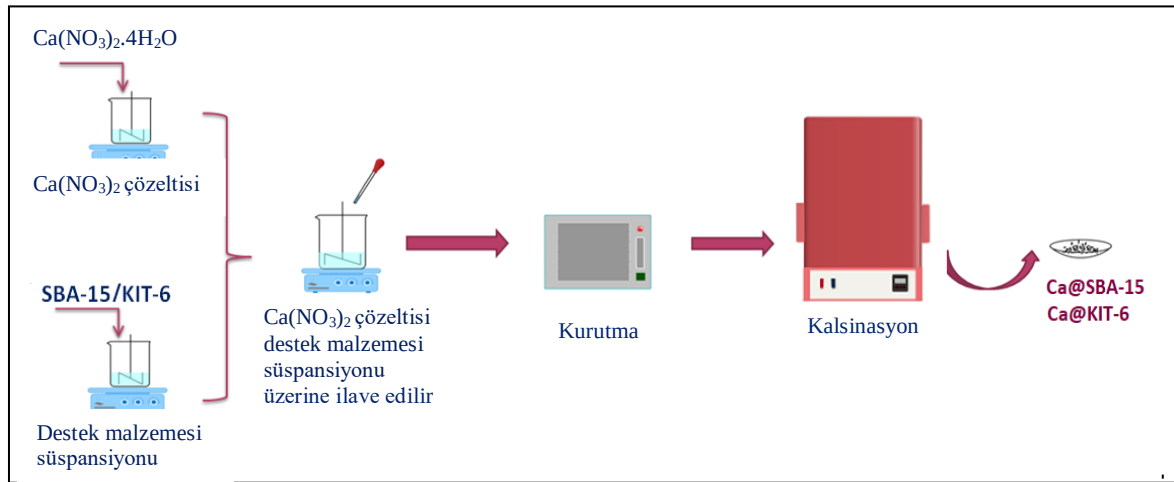
Kullanılan Kimyasallar:

- SBA-15
- KIT-6
- Kalsiyum nitrat tetra hidrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), (%99), Merck
- Deionize Su

Emdirme yöntemi sentez basamakları:

- 1) Kalsiyum kaynağı olarak kullanılan kalsiyum nitrat tetrahidrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) belirlenen miktarda tartılır ve üzerine deiyonize su ilave edilerek metal tuzu çözeltisi hazırlanır. Bu işlem 30°C 'de metal tuzu tamamen çözünene kadar devam eder.
- 2) Bir başka behere ise hidrotermal yöntemle sentezlenen destek malzemesi (SBA-15/KIT-6) alınarak üzerine deiyonize su eklenir. Oluşan destek süspansiyonu 30°C 'de karıştırılır.
- 3) Metal tuzu çözeltisi homojen hale geldiğinde, destek süspansiyonu üzerine damla damla ilave edilir ve içerisindeki su tamamen buharlaşana kadar 70°C 'de sürekli olarak karıştırılır.
- 4) Buharlaşma işleminin ardından elde edilen numune 24 saat süreyle 70°C 'de etüvde kurutulur.
- 5) Kurutulan numune 850°C 'de 3 saat kül fırında kalsine edilir.

Kalsinasyon sonrası elde edilen sorbentler, kullanılan destek malzemesine göre Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 olarak adlandırılmıştır. Sentez basamakları şematik olarak Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4. Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentlerinin sentez basamaklarının şematik gösterimi

Çizelge 3.2'de hazırlanan destek malzemeleri ve sorbentlerin sentez yöntemleri ile sorbent içerisindeki kütlece yüzde CaO içerikleri belirtilmiştir.

Çizelge 3.2. Hazırlanan sorbent ve destek malzemelerinin sentez yöntemleri ve kütlece CaO yüzdeleri

Sorbent	Sentez Yöntemi	Kütlece %CaO
CaO-K	Kompleksleştirme	100
La-Ca	Kompleksleştirme	75
Si-Ca	Kompleksleştirme	
Fe-Ca	Kompleksleştirme	
Y-Ca	Kompleksleştirme	
10Y-Ca	Kompleksleştirme	90
SBA-15	Hidrotermal	-
KIT-6	Hidrotermal	-
Ca@SBA-15	Emdirme	75
Ca@KIT-6	Emdirme	

3.2. Sorbentlerin Karakterizasyonu

Yürütülen çalışma kapsamında sentezlenen destek malzemeleri ve sorbentlerin reaksiyon öncesi ve sonrası yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen malzemeler X-ışını kırınım desenleri (XRD), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri, Termogravimetrik-Diferansiyel Termal analiz (TGA-DTA), Endüktif Eşleşmiş Kütle Plazma Spektroskopisi (ICP-MS), Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri ile karakterize edilmiştir.

3.2.1. Termogravimetrik analiz-diferansiyel termal analiz (TGA-DTA)

TGA-DTA analizi malzeme yapısında bulunan nem, organik-inorganik madde miktarının belirlenebilmesi ve bozunma sıcaklığının tespit edilmesi amacıyla eşzamanlı olarak gerçekleştirilebilen bir tekniktir. Artan sıcaklığa bağlı olarak malzeme yapısında meydana gelen kütle değişimi (TGA) ve referans malzeme ile numune arasındaki sıcaklık farkı

(DTA) bu analizde birlikte ölçülmektedir. Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen analizler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvar'da bulunan "Setaram Labsys Termogravimetri Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi" ile yaptırılmıştır.

Analizler hava ortamda 25-1000°C sıcaklık aralığında 10°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde sentezlenen destek malzemeleri ve sorbentlerin termal kararlılıkları belirlenerek kalsinasyon sıcaklıkları belirlenmiştir.

3.2.2. X-ışını kırınımı (XRD) analizi

XRD analizi malzemelerin kristal yapıları ile katı fazlarının belirlenebilmesi amacıyla kullanılan bir karakterizasyon yöntemidir. Çalışma kapsamında hazırlanan destek malzemeleri ve sorbentlerin XRD analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvar'da bulunan Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı (Cu, K α radyasyonuna sahip, dalga boyu 1,5406 Å olan Rigaku marka D/MAX 2200 modeli) ile gerçekleştirilmiştir. Kırınım açıları saf SBA-15 ve KIT-6 için 1-10° aralığında 0,5°/dk tarama hızı ile diğer sorbentler için 10-90° aralığında 2°/dk hız ile taranarak tespit edilmiştir.

Malzemelerin düzlemler arası uzaklık (d) değerleri Bragg yasası [54] olarak bilinen aşağıdaki eşitlik (Eş.3.1) yardımıyla belirlenmektedir.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Burada "n" analizde kullanılan cihaz ve numuneye bağlı olan bir sabit (bu çalışmada 1 olarak kabul edilmiştir), "λ" dalga boyu, "d" interplaner boşluğu, "θ" ise kırınım açısını ifade etmektedir.

Ayrıca malzemelerin kristal boyutunu belirlemek için Scherrer yasası (Eş.3.2) [54] kullanılmaktadır.

$$D = \frac{n\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (3.2)$$

Burada;

D: kristal boyutu

λ : dalga boyu ($\text{CuK}\alpha=0,15406$)

n: analizde kullanılan cihazlara ve çalışılan numuneye bağlı olan birimsiz sabit (0,89 olarak alınmıştır)

β : XRD deseninde en yüksek pikin yarı genişliği (full width at half maximum, FWHM), radyan

θ : Bragg (Kırınım) açısı, derece

Sentezlenen destek malzemesi ve sorbentlerin XRD analizi sonuçları Bragg ve Scherrer yasalarından yararlanarak yorumlanmıştır.

3.2.3. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizi, sentezlenen sorbentlerin morfolojik yapılarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. SEM analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez laboratuvarında QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. SEM analizi numune tutucu üzerine karbon bantla tutturulan numunenin çok küçük bir yüzeyine odaklanarak yüksek enerjili elektronla taranması esasına dayanmaktadır.

3.2.4. Endüktif eşleşmiş kütle plazma spektroskopisi (ICP-MS)

Hazırlanan sorbentlerin metal konsantrasyonlarını belirleyerek %CaO miktarını tespit etmek amacıyla ICP-MS analizi gerçekleştirilmiştir. Analizler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan +/- %0,5 hassasiyete sahip Perkin Elmer DRC II model ICP-MS cihazı ile yapılmıştır.

3.2.5. Brunauer, emmett ve teller (BET) yüzey alanı ölçümü ve gözenek özelliklerinin belirlenmesi

Hazırlanan malzemelerin yüzey alanı ve gözenek yapısı hakkında bilgi edinmek amacıyla azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan QuantoChrome-Autosorb-1C cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizler başlatılmadan önce numuneler degaz işlemine tabii tutulurlar. Burada amaç numunelerin

gözeneklerinin tamamen boşalmasını sağlamaktır. Degaz bölümüne yerleştirilen numune kabının etrafına ısıtıcı ceket yerleştirilir. Bilgisayar programı yardımıyla degaz işlemi başlatılır ve cihaz hazır hale gelince ısıtıcı açılır. Degaz işlemi sona erdiğinde numune degaz istasyonundan çıkarılarak tartımı alınır ve boş kabın ağırlığından çıkarılarak analizi yapılacak nemi uzaklaşmış malzemenin ağırlığı belirlenir. Numune kabı cihazın analiz istasyonuna alınır, sıvı azot devarı doldurulur ve bilgisayar programı ile analiz başlatılır.

3.2.6. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS)

Sorbent içerisindeki metallerin atomik konsantrasyonlarını belirlenebilmesi amacıyla kullanılan bir diğer yöntem ise EDS analizidir. Bu analiz Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan +/- %2 hassasiyete sahip QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan destek malzemeleri ve sorbentlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla yürütülen karakterizasyon çalışmaları Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Hazırlanan destek malzemeleri ve sorbentlerle yürütülen karakterizasyon çalışmaları

	Gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları							
	<i>Reaksiyon Öncesi</i>						<i>Reaksiyon Sonrası</i>	
	TGA-DTA	XRD	SEM	ICP-MS	N ₂ ads.-des.	EDS	XRD	TGA-DTA
Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan sorbentler								
CaO-K	✓	✓	✓	-	✓	-	✓	✓
La-Ca	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓
Si-Ca	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	-
Fe-Ca	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	-
Y-Ca	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
10Y-Ca	-	-	-	-	-	-	-	✓
Silika içerikli destek malzemeler								
SBA-15	-	✓	✓	-	✓	-	-	-
KIT-6	-	✓	✓	-	✓	-	-	-
Emdirme yöntemi ile hazırlanan sorbentler								
Ca@SBA-15	-	✓	✓	-	✓	✓	-	-
Ca@KIT-6	-	✓	✓	-	✓	✓	-	-

3.3. Yüksek Sıcaklıkta CO₂ Tutma Test Sistemi

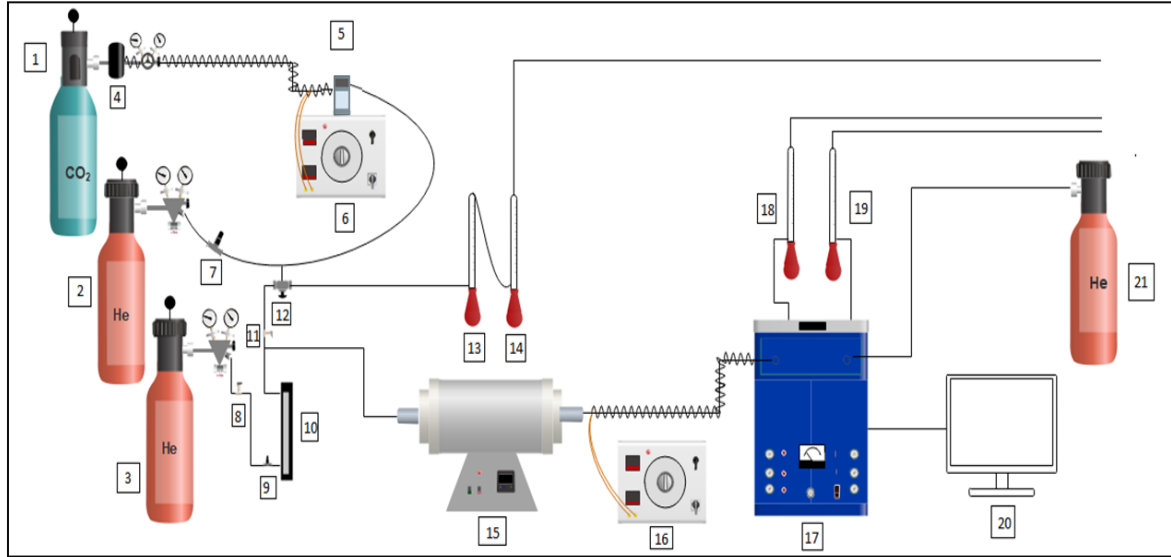
Yürütülen yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan sorbentlerin yüksek sıcaklık ve %8 konsantrasyondaki CO₂ tutma performansları test edilmiştir. Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kinetik Laboratuvarında yer alan yüksek sıcaklıkta CO₂ tutma test sistemi Şekil 3.5’de gösterilmektedir. Bu sistem besleme gaz karışımı hazırlama bölümü, CO₂ tutma reaksiyonunun gerçekleştiği bölüm ve reaktör çıkışındaki gazların analizinin yapıldığı bölüm olmak üzere 3 bölümden oluşmaktadır.

Besleme gaz karışımının hazırlandığı bölüm CO₂ ve iki adet He gaz tüpü, ısıtıcılar ve kütle akış ölçerden oluşmaktadır. He gaz tüplerinden bir tanesi tutma deneylerinde istenilen CO₂-He gaz karışımını elde etmek için diğer He gazı ise deney öncesi numunelerin gözeneklerindeki kirliliğin (CO₂, nem vb.) sorbentten uzaklaştırılması için kullanılmaktadır. Reaktöre beslenen gaz karışım hattı çeşitli ısıtıcı ve varyaklarla CO₂ gazının karışmasını önlemek amacıyla ısıtılmaktadır. Sistemde yer alan vana ve kütle akış ölçer yardımıyla istenilen konsantrasyon ve akış hızındaki besleme gaz karışımı hazırlanarak reaktöre beslenir.

CO₂ tutma reaksiyonunun gerçekleştiği bölüm tüp fırın, varyak ve quartz cam reaktörünü içermektedir. Pellet haline getirilen (0,70-1 mm) sorbent iç çapı 6 mm, kolon boyu ise 15 cm olan kuartz cam reaktöre (kolon boyu 15 cm) yerleştirildikten sonra deney sıcaklığına ısıtılmak üzere tüp fırına yerleştirilir. Reaktör çıkışındaki hat bir varyak yardımıyla yaklaşık 110°C’ye ısıtılmaktadır. Bu şekilde gaz karışımı içerisinde yer alabilecek su buharının sıvı faza geçmesi önlenerek gaz kromatograf cihazına (GC) zarar vermesi engellenmiş olunur.

Test sisteminin üçüncü ve son bölümü ise reaktörden çıkan gaz karışımının analizinin gerçekleştiği kısımdır. Bu bölüm gaz kromatograf cihazından (GC), bu cihazın taşıyıcı ve referans gazı olan He tüpünden ve GC cihazından alınan verilerin aktarıldığı bilgisayardan oluşmaktadır. Bu sistemde kullanılan GC cihazı, TCD dedektör (Termal İletkenlik Dedektörü) içermektedir. EK1’de gaz kromatograf cihazının çalışma prensibi detaylı bir şekilde açıklanmıştır. GC cihazından elde edilen kromatogramlar bilgisayar programı yardımıyla alınarak CO₂ konsantrasyonunun zamana karşı değişimini ifade eden

“breakthrough” eğrileri elde edilir. Oluşturulan bu eğrilerle sorbentlerin tutma kapasiteleri belirlenmektedir.



Şekil 3.5. Yüksek sıcaklıkta CO₂ tutma sisteminin şematik gösterimi (1 : CO₂ gazı 2,3,21:He gazı 4: CO₂ ısıtıcısı 5:kütle akış ölçer 6,16:varyak 7,9:iğne vana 8,11:vana 12:3 yollu vana 13,14,18,19:sabun akış ölçer 15:tüp fırın 17:GC 20: PC)

Yüksek sıcaklıkta CO₂ tutma deneylerinde izlenen basamaklar aşağıda listelenmiştir.

- Gaz kromatograf cihazının referans ve taşıyıcı gazı olan He gazı açılır.
- He gazının akış hızı (60 cm³/dakika) ayarlandıktan sonra GC cihazı açılır ve fırın 130°C sıcaklığa ayarlanır.
- Gaz karışım hazırlama bölümünde yer alan CO₂ gazı açılarak kütle akış ölçer yardımıyla istenilen değere ayarlanır. Ardından He gazı açılır ve CO₂-He gaz karışımı “by-pass” hattında toplam akış hızı 30 cm³/dk olacak şekilde hazırlanır.
- Sorbent ile tutma deneyine başlamadan önce inert malzeme (quartz cam taneleri) ile hazırlanmış kolon kullanılarak sorbentin aktivite kaybettiğinde ulaşacağı değerler GC cihazından alınan kromatogramlar ile belirlenir.
- Ortalama 0,7-1 mm partikül boyutlarında hazırlanan 0,5 gram sorbentin akış karşısında dağılıp sürüklenmesini önlemek amacıyla cam yünü kullanılarak reaktör ortasına denk gelecek şekilde yatak oluşturulur.
- Hazırlanan dolgu kolon reaktör tüp fırına yerleştirilir ve deneye başlamadan önce 700°C sıcaklıkta 30 dakika süreyle üzerinden He gazı geçirilerek içerisindeki safsızlıklar (CO₂, nem vb.) süpürülür. Daha sonra tüp fırın istenen deney sıcaklığına He

gaz akışı altında getirildikten sonra purge He vanası kapatılarak CO₂- He gaz karışımı sisteme beslenir.

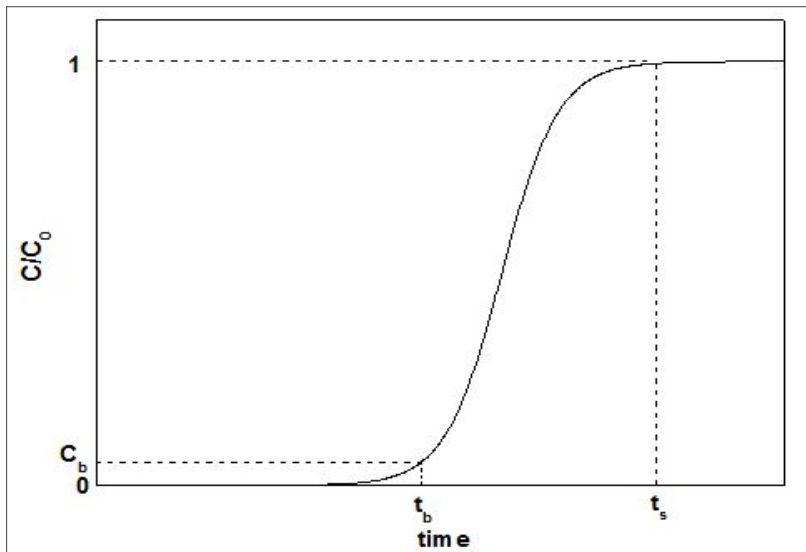
- Belirli aralıklarla GC cihazından zamana karşı kromotogramlar alınarak reaktör çıkışındaki CO₂ konsantrasyonu belirlenmektedir. Alınan veriler boş kolon değerlerine ulaştıktan sonra deney sonlandırılır.

Sorbentlerin CO₂ tutma-rejenerasyon döngü deneylerinin uygulama basamakları aşağıda listelenmiştir;

- CO₂ tutma işlemi yukarıda belirtilen şekilde gerçekleştirilir.
- CO₂ tutma işleminden sonra CO₂-He gaz karışımı by-pass hattına alınır.
- Fırın rejenerasyon sıcaklığına (800°C) çıkarılırken sorbent üzerinden inert He gazı geçirilerek tutulan CO₂'in desorbe olması sağlanır.
- Rejenerasyon işleminin ardından sıcaklık tekrar deney sıcaklığına getirilir ve purge He vanası kapatılarak sorbent üzerinden ayarlanan %8 CO₂-He besleme gaz karışımının geçmesi sağlanır. Böylelikle CO₂ tutma çalışması tekrar başlatılır.

3.4. Ca İçerikli Sorbentlerin ‘Breakthrough’ Eğrilerinin İncelenmesi

Zamana karşı CO₂ konsantrasyon değişimini gösteren ‘S’ şeklindeki eğrilere ‘breakthrough’ eğrisi denilmektedir. ‘Breakthrough’ eğrileri dolgu kolondaki konsantrasyon dağılımlarını gözlemleme imkânı vermektedir. Şekil 3.6’da örnek bir ‘breakthrough’ eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Klasik ‘S’ şeklindeki ‘breakthrough’ eğrileri

Şekil 3.6’da t_b ile gösterilen zaman birimi, ‘‘breakthrough’’ süresi olarak adlandırılmakta ve kolondan çıkan CO_2 konsantrasyonunun birden artmaya başladığı noktayı temsil etmektedir. Yine aynı şekilde ‘‘ t_s ’’ ise tutma işleminin tamamlandığını yani CO_2 gazının besleme akımındaki konsantrasyonu (C_0) ile kolon çıkış konsantrasyonunun (C) eşit olduğu anı ifade etmektedir. Bu noktada C_0 / C oranı ‘‘1’’e eşittir ve sorbent doyma noktasına gelip tutulacak aktif siteler kalmamıştır. Ayrıca ‘‘breakthrough’’ eğrilerinde eğimin daha dik olması reaksiyonun daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir.

Sorbentlerin tutma kapasiteleri ‘‘breakthrough’’ eğrileri yardımıyla hesaplanabilmektedir. Tüm alan ile ‘‘breakthrough’’ eğrisi altında kalan alanın farkı sorbentin tutma kapasitesini vermektedir. ‘‘Breakthrough’’ eğrileri için genel madde denkliği aşağıda gösterilmiştir.

$$\int_0^t C_0 * Q * dt = \int_0^t C_{out} * Q * dt + C_{adsorplanan} \quad (3. 3)$$

Yürütülen tez çalışması kapsamında hazırlanan sorbentlerin CO_2 tutma kapasiteleri Eş.3.3’ten yararlanarak hesaplanmış ve EK5’te ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.



4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

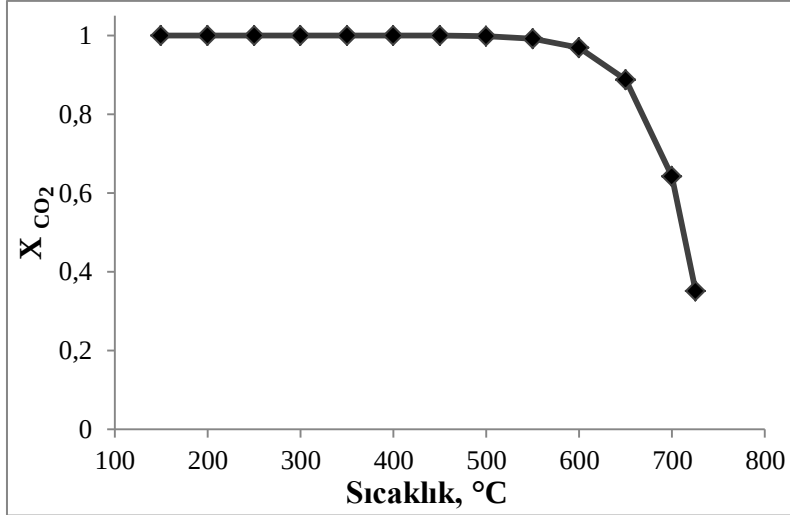
Yüksek lisans tez çalışması kapsamında yüksek sıcaklıkta CO₂ tutma işlemlerinde kullanılmak üzere tutma kapasitesi yüksek, rejenere edilebilir ve ardışık tutma rejenerasyon döngülerinde kararlı sorbentlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç kapsamında Ca esaslı ve inert katkılı (La₂O₃, Ca₂SiO₄, Ca₂Fe₂O₅, Y₂O₃) metal oksit sorbentler kompleksleştirme yöntemi ile, farklı silika destekli (SBA-15, KIT-6) Ca içerikli sorbentler (Ca@SBA-15, Ca@KIT-6) ise emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Elde edilen deneysel bulgular tez içerisinde iki ana başlık halinde sunulmuştur. Birinci bölümde desteksiz olarak hazırlanan Ca esaslı tekli ve bimetal metaloksit sorbentlerin reaksiyon öncesi ve sonrası karakterizasyon çalışmaları yürütülmüş ve yüksek sıcaklıktaki (550-700°C) CO₂ tutma performansları değerlendirilmiştir. Çalışmanın devamında kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan sorbentlerin (CaO-K, La-Ca, Si-Ca, Fe-Ca, Y-Ca) kararlılıklarının belirlenebilmesi amacıyla 20 ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngüsü gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde ise destek malzemelerinin tutma kapasitesi üzerine etkisini incelemek amacıyla sentezlenen silika içerikli destek malzemeleri (SBA-15, KIT-6) ve kalsiyum içerikli sorbentlerin (Ca@SBA-15, Ca@KIT-6) karakterizasyon çalışmalarına ve 650°C sıcaklıktaki CO₂ tutma performanslarına yer verilmiştir.

4.1. CaO ile CO₂ Gazının Reaksiyon Termodinamiği

Literatür çalışmalarında Ca içerikli sorbentlerin yüksek sıcaklıkta CO₂ tutma işlemleri için oldukça uygun malzemeler olduğu belirtilmiştir [36-40]. Doğal (Kireçtaşı, dolomit) veya çeşitli yöntemlerle sentetik olarak hazırlanabilen maliyeti düşük CaO sorbentleri ile CO₂ gazı arasında gerçekleşen katalitik olmayan egzotermik katı-gaz reaksiyonu Eş.4.1'de verilmektedir.



Yukarıda verilen reaksiyon dikkate alınarak termodinamik denge eğrisi oluşturulmuş ve farklı sıcaklıklardaki teorik tutma kapasiteleri belirlenmiştir (Çizelge 4.1). Termodinamik denge eğrisinin oluşturulması ile ilgili detaylı hesaplamalar EK2'de verilmiştir. Şekil 4.1'de görüleceği üzere 550°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda denge dönüşümü azalmaktadır.



Şekil 4.1. CaO fazının CO₂ gazı tutma reaksiyonu için denge dönüşüm grafiği

Çizelge 4.1. CaO katı fazının CO₂ gazı ile reaksiyonunda farklı sıcaklıklarda hesaplanan dengedeki CO₂ tutma kapasitesi değerleri

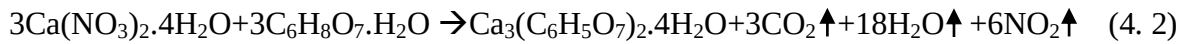
Sıcaklık (°C)	Dengedeki CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ /g CaO
550	17,8
600	17,4
650	15,9
700	11,8

Yüksek sıcaklıkta CO₂ tutma işlemlerinde kullanılacak olan malzemelerin seçiminde yüksek tutma kapasitesine sahip olmasının yanı sıra ardışık tutma-rejenerasyon döngülerinde de kararlı bir yapı sergilemesi istenilmektedir. Kireçtaşı ve dolomit gibi CaO içerikli malzemeler oldukça yüksek aktivite sergilemelerine rağmen rejenerasyon sıcaklığının yüksek olması (>750°C) nedeniyle ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngülerinde çabuk deaktive olmaktadır. Sorbentlerin endüstriyel uygulamalarda kullanılabilmesi için bu problemin önüne geçilmesi gerekmektedir. Literatürde bu konuyla ilgili birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bunların içerisinde en etkili yöntemin yapıya inert destek metal oksitlerin eklenmesi olduğu belirtilmektedir [38-40]. Bu amaç doğrultusunda yürütülen yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan La, Si, Fe ve Y içerikli Ca esaslı sorbentler kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenmiştir. CaO içeriği kütlece %75 olacak şekilde sentezlenen sorbentlerin reaksiyon öncesi ve sonrası karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilerek CO₂ tutma ve rejenerasyon performansları test edilmiştir. Bu bölümde tekli (CaO-K) ve bimetallik oksit (La-Ca, Si-Ca, Fe-Ca, Y-Ca) olarak hazırlanan sorbentler ile gerçekleştirilen çalışmalar alt başlıklar halinde detaylı bir şekilde verilmiştir.

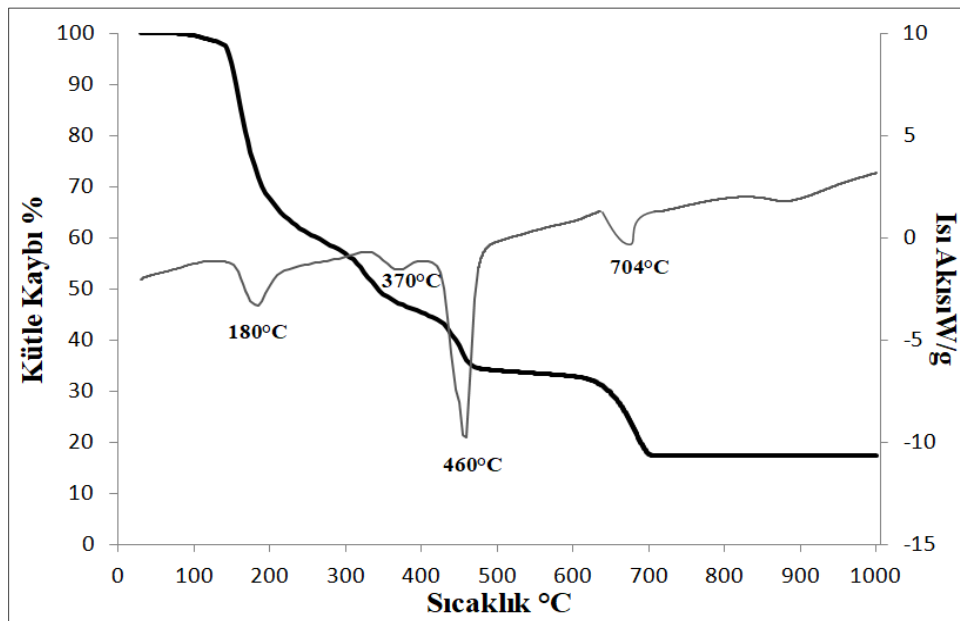
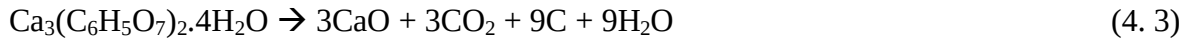
4.2. CaO-K Sorbentiyle Gerçekleştirilen Çalışmalar

4.2.1. CaO-K sorbentinin karakterizasyonu

Sorbent sentezinde kompleksleştirme ajanı olarak kullanılan sitrik asit monohidrat ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) ile metal kaynağı kalsiyum nitrat tetrahidrat ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) arasındaki reaksiyonun $50^\circ C$ ve üzerindeki sıcaklıklarda aşağıdaki şekilde (Eş.4.2) gerçekleşmesi beklenmektedir [48,55].

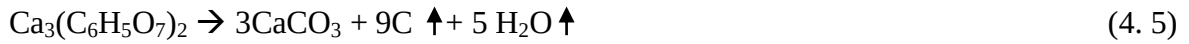
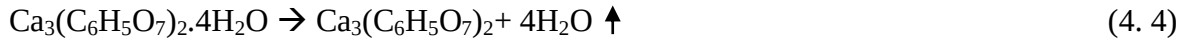


Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan CaO-K sorbentinin termal davranışını gözlemlemek ve kalsinasyon sıcaklığına karar verebilmek amacıyla TGA-DTA analizi gerçekleştirilmiştir. Analizler hava ortamında $25-1000^\circ C$ sıcaklık aralığında ve $10^\circ C/dakika$ ısıtma hızında yapılmıştır. Şekil 4.2’de görüleceği üzere TGA analizinde toplamı %83 olmak üzere 4 basamakta kütle kaybı meydana gelmiştir. Eş. 4.2 ve $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$ ’ın termal bozunma reaksiyonu (Eş.4.3) birlikte değerlendirildiğinde CaO-K sorbentinin teorik kütle kaybı %87 olarak hesaplanmış ve deneysel olarak elde edilen değer ile uygunluk gösterdiği belirlenmiştir.

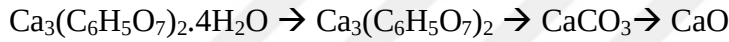


Şekil 4.2. CaO-K sorbentinin TGA-DTA analizi sonuçları (— % kütle kaybı, — ısı akısı)

Literatür çalışmalarında $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'ın (kalsiyum sitrat tetrahidrat) termal bozunması ile meydana gelen kütle kayıplarının; $\sim 200^\circ\text{C}$ sıcaklıkta kristal suyunun uzaklaşmasından (Eş.4.4), $300\text{-}500^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ yapısından uçucu partiküllerin uzaklaşmasından (Eş.4.5), 700°C ve üstündeki sıcaklıklarda ise CaCO_3 'ın CaO 'e dönüşmesinden (Eş.4.6) kaynaklandığı belirtilmiştir [56-59].

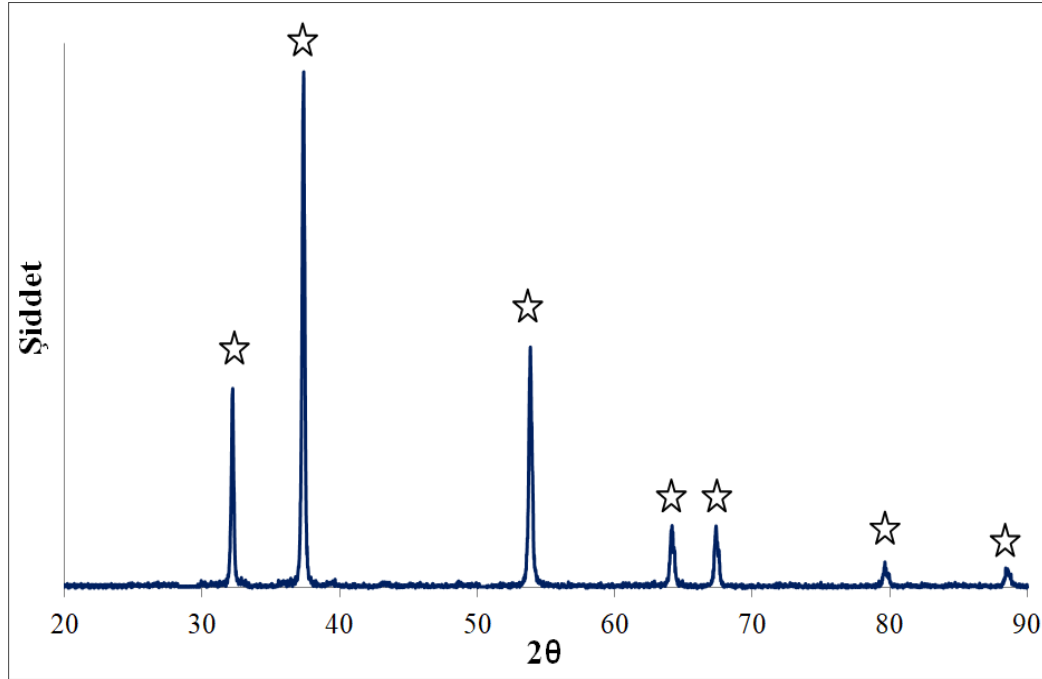


CaO-K sorbentinin DTA eğrisinde 180 , 370 , 460 ve 704°C sıcaklıklarda gözlenen endotermik değişime ait pikler literatür ışığında değerlendirilmiştir. Elde edilen bilgiler $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ yapısının aşağıdaki şekilde dönüşüme uğradığını göstermektedir.



Gerçekleştirilen TGA-DTA analizi sonucunda CaO-K sorbentinde 700°C sıcaklıktan sonra kütle kaybı meydana gelmediği görülmektedir. Sorbentin rejenerasyon sıcaklığı (800°C) göz önünde bulundurularak kalsinasyon sıcaklığı 850°C olarak belirlenmiştir. Deneysel gözlemler kalsiyum içerikli sorbentlerin yüksek sıcaklıklarda ($>550^\circ\text{C}$) cam reaktöre zarar verdiğini göstermiş ve bu nedenle kalsinasyon işlemleri kül fırında gerçekleştirilmiştir.

Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan CaO-K sorbentinin 850°C 'de gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi sonrasına ait X-Işını Kırınım Desenleri Şekil 4.3'de görülmektedir. XRD analizi ile elde edilen verilerin literatür değerleriyle [70] karşılaştırılması sonucunda (Çizelge 4.2) CaO-K sorbentinin sadece CaO fazından meydana geldiği belirlenmiştir.



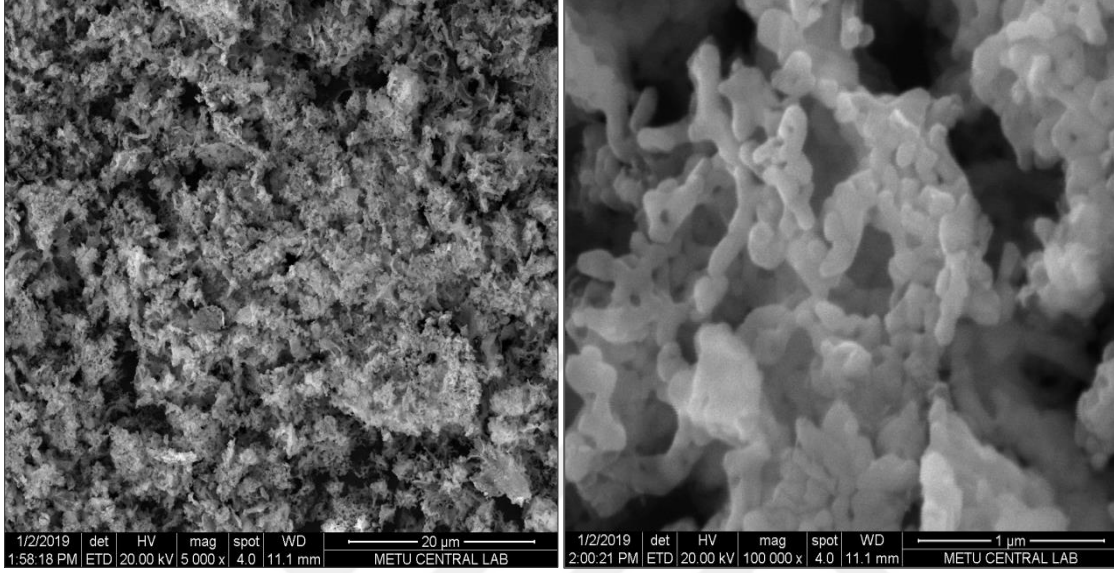
Şekil 4.3. 850°C’de gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi sonrasında elde edilen CaO-K sorbentinin XRD deseni (☆CaO)

Çizelge 4.2. CaO-K sorbentinin XRD verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür		
CaO-K			CaO File No: 4-777		
2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀
32,2	2,78	35	32,2	2,79	34
37,4	2,41	100	37,4	2,41	100
53,9	1,70	58	53,9	1,70	45
64,2	1,45	17	64,2	1,45	10
67,4	1,39	16	67,3	1,39	5
79,7	1,20	6	79,6	1,20	4
88,5	1,10	6	88,5	1,10	4

Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan CaO-K sorbentinin yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacmi gibi özelliklerinin belirlenmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi gerçekleştirilmiştir. CaO-K sorbentinin yüzey alanı 13 m²/gram, BJH adsorpsiyon gözenek hacmi ve gözenek çapı ise sırasıyla 0,10 cm³/gram, ve 2,20 nm olarak belirlenmiştir. CaO-K sorbentinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi EK4’te verilmiştir.

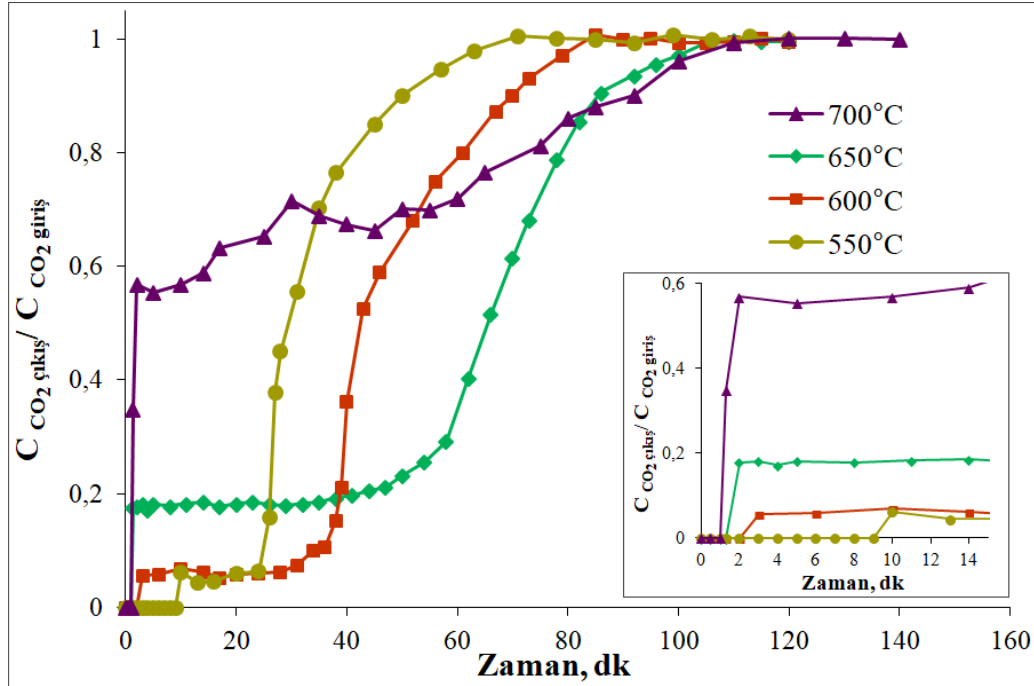
Resim 4.1’de kalsine edilmiş CaO-K sorbentine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Farklı büyütme oranlarındaki (x5000, x100000) SEM fotoğraflarında sorbentin yaklaşık 0,10 μm boyutlarında bir araya gelmiş partiküllerden meydana geldiği görülmektedir.



Resim 4.1. CaO-K sorbentinin SEM fotoğrafları

4.2.2. CaO-K sorbenti ile yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen tutma deneyleri

Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan ve 850°C’da kalsine edilen CaO-K sorbentinin yüksek sıcaklıkta CO₂ tutma davranışları yürütülen çalışma kapsamında incelenmiştir. Deneysel çalışmalar %8CO₂+He gaz karışımıyla toplam 30 cm³/dk akış hızında farklı sıcaklıklarda (550-700°C) dolgulu kolon reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Sorbentlerin tutma performansları yatak çıkışında zamana karşı CO₂ konsantrasyonunun değişimini ifade eden “breakthrough” eğrileri ile değerlendirilmiş (Şekil 4.4) ve bu eğrilerden yararlanarak CO₂ tutma kapasiteleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.4. CaO-K sorbentine ait farklı sıcaklıklardaki breakthrough eğrileri (%8 CO₂+He, 30 cm³/dakika)

CaO-K sorbenti ile elde edilen “breakthrough” eğrileri artan deney sıcaklığıyla birlikte CO₂ gazının ilk çıkışının yani “breakthrough” zamanının kısaldığını (550, 600, 650 ve 700°C için sırasıyla 9 dk, 2 dk, 1,5 dk ve 1 dk) göstermektedir. Ayrıca sorbentin “breakthrough” eğrileri incelendiğinde CaO-K sorbentinin iki kademeli bir tutma davranışı sergilediği ve CO₂ gazının 550°C’de diğer sıcaklıklara göre daha düşük konsantrasyonlarda açığa çıkmaya başladığı görülmektedir.

Bouquet ve diğerleri [60] CaO sorbenti ile CO₂ gazı arasında gerçekleşen reaksiyon için model geliştirmişlerdir. Bu modele göre sorbentlerde CO₂ tutma işlemi iki basamaklı olarak gerçekleşmektedir. Öncelikle CaO sorbentinin serbest yüzeyine CO₂ molekülleri hızlı bir şekilde adsorplanarak (yaklaşık 1-3 dakika) CaCO₃ tabakasını oluşturmaktadır. Oluşan bu ince tabaka kritik kalınlığa (30-50 nm) ulaşıncaya yüzey reaksiyon basamağı sonlanarak çok daha yavaş gerçekleşen difüzyon kontrollü tutma işlemi başlamaktadır. Ayrıca deney sıcaklığının CaCO₃’ın tamman (sinterleşme) sıcaklığını (553°C) aşmadığı durumlarda CaCO₃ molekülleri daha geç sinterleşmekte ve sorbent yüzeyine (birinci basamak) daha fazla CO₂ tutulmasını sağlamaktadır [38,60,61]. CaO-K sorbenti ile elde edilen “breakthrough” eğrileri sorbentin literatürle uyumlu olarak iki kademeli benzer bir davranış sergilediğini göstermektedir.

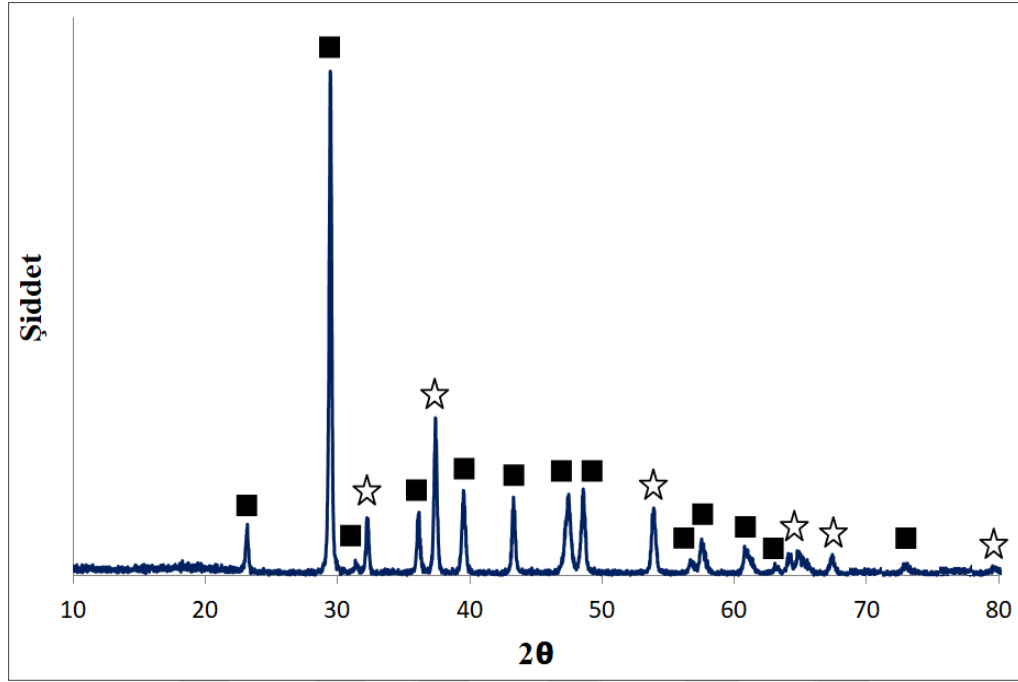
Çizelge 4.3’de CaO-K sorbenti ile elde edilen “breakthrough” eğrilerinden yararlanarak farklı sıcaklıklar için hesaplanan CO₂ tutma kapasitesi değerleri ile dengedeki CO₂ tutma kapasiteleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Hazırlanan sorbentler için örnek tutma kapasitesi hesabı EK5’de detaylı bir şekilde verilmiştir. Elde edilen CO₂ tutma kapasiteleri incelendiğinde sorbentin 650°C’de maksimum kapasiteye ulaşmış, 700°C’de tekrar düşüşe geçtiği görülmektedir. Meydana gelen bu azalma CaO ile CO₂ arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda oluşan CaCO₃’ün sinterleşerek CO₂ difüzyonunu engellemesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca Şekil 4.1’de gösterildiği üzere 650°C sıcaklıktan sonra Eş 4.1 için termodinamik limitasyon başlamaktadır.

Çizelge 4.3. CaO-K sorbentinin farklı sıcaklıklardaki CO₂ tutma kapasiteleri

Sorbent	Sıcaklık °C	DeneySEL CO ₂ tutma kapasitesi mmol CO ₂ / g sorbent	Termodinamik CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ /g CaO
CaO-K	550	6,2	17,8
	600	8,9	17,4
	650	10,5	15,9
	700	5,0	11,8

Elde edilen bulgular ışığında Ca içerikli sorbentlerin CO₂ tutma performansları 650°C’de test edilmiştir.

CaO-K sorbentinin 650°C sıcaklıkta yürütülen CO₂ tutma deneyi sonrası yapısında meydana gelen değişimleri belirlemek amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir (XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür değerleriyle karşılaştırılması EK3’de verilmiştir). Şekil 4.5’de verilen XRD desenleri değerlendirildiğinde sorbent yapısının Eş. 4.1’de belirtildiği gibi temel olarak CaCO₃ fazından oluştuğu bunun yanında CaO fazına ait düşük şiddette pikler de içerdiği görülmüştür. Yapıdaki düşük şiddetli CaO piklerinin varlığı CaO-K sorbentinin 650°C’de 15,9 mmol CO₂/g CaO olan termodinamik tutma kapasitesi değerine ulaşamamasından (10,5 mmol CO₂/g CaO) dolayı beklenen bir durumdur.



Şekil 4.5. CaO-K sorbentiyle 650°C’de gerçekleştirilen tutma deneyi sonrasında alınan XRD desenleri (%8 CO₂+He, 30 cm³/dakika) (☆CaO ■CaCO₃)

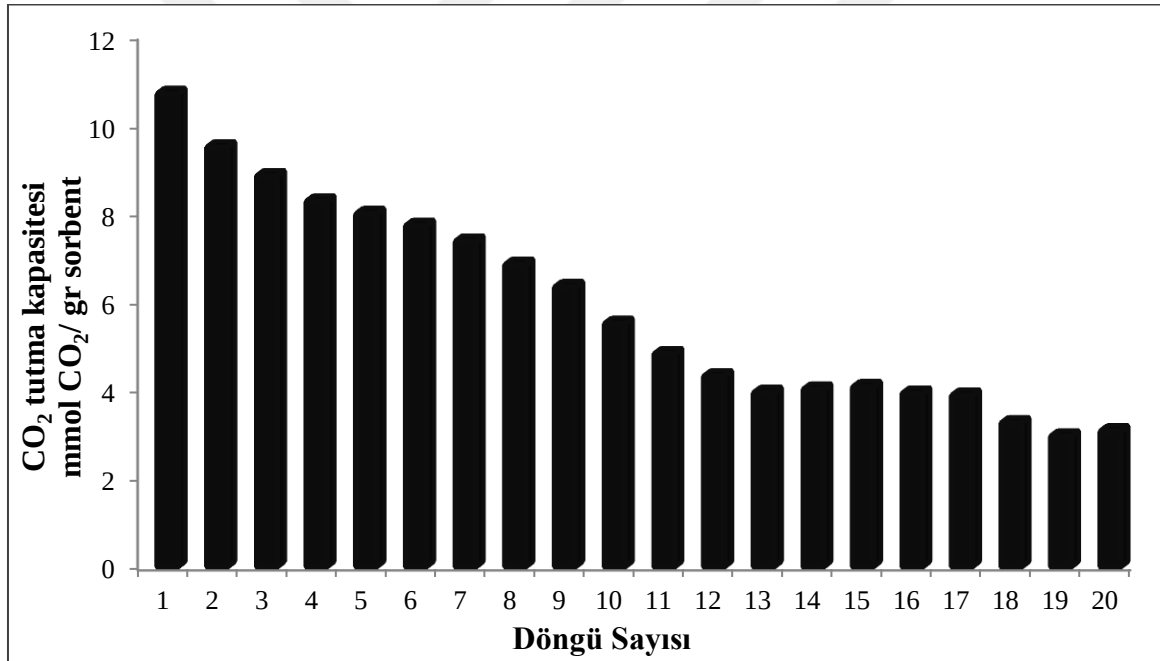
SEM fotoğraflarında küçük partiküllerden oluştuğu gözlenen CaO-K sorbentinin kristal boyutu Scherrer eşitliğinden yararlanarak 43 nm olarak hesaplanmıştır. Örnek hesaplama detaylı bir şekilde EK6’de gösterilmiştir. Çizelge 4.4’te verilen XRD analiz sonuçları incelendiğinde sorbent içerisinde aktif faz olarak rol alan CaO’in kristal boyutunun karbonasyon deneyi sonrasında azaldığı belirlenmiştir. Bu durum reaksiyon sonrası oluşan CaCO₃ yapısının CaO moleküllerin yüzeyinde tabaka oluşturması ile açıklanabilmektedir. Böylelikle hazırlanan CaO-K sorbentinin Bouquet ve diğerlerinin [60] CaO sorbenti ile CO₂ gazı arasında gerçekleşen reaksiyon için geliştirdikleri modele uyum sağladığı XRD analiz sonuçlarıyla da desteklenmiştir.

Çizelge 4.4. CaO-K sorbentinin XRD analizi sonuçları

Sorbent	Katı faz	Kristal boyutu nm	2θ
CaO-K	CaO	43	29,9 ₁₀₀
CaO-K-1.R	CaO	32	29,9 ₁₀₀
	CaCO ₃	39	37,4 ₁₀₀

4.2.3. CaO-K sorbenti ile gerçekleştirilen ardışık tutma-rejenerasyon döngü çalışmaları

CO₂ tutma işlemlerinde kullanılan sorbentlerin yüksek tutma kapasitesi sergilemesinin yanı sıra ardışık tutma-rejenerasyon döngülerinde de kararlı bir yapı sergilemesi beklenmektedir. Bu şekilde katı atık problemlerinin önüne geçilerek doğanın korunması ve sorbent maliyetinin düşürülmesi hedeflenmektedir [18]. Bu amaç doğrultusunda CaO-K sorbenti 20 ardışık tutma-rejenerasyon döngüsü boyunca test edilmiştir. Karbonasyon deneyi 650°C sıcaklıkta %8CO₂+He gaz karışımı ile 30cm³/dk akış hızında, rejenerasyon işlemi ise %100 He ile 50 cm³/dk gaz akış hızında 800°C’de gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6’da kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan CaO-K sorbentinin döngüler boyunca sergilediği tutma kapasiteleri grafiksel olarak verilmiştir.

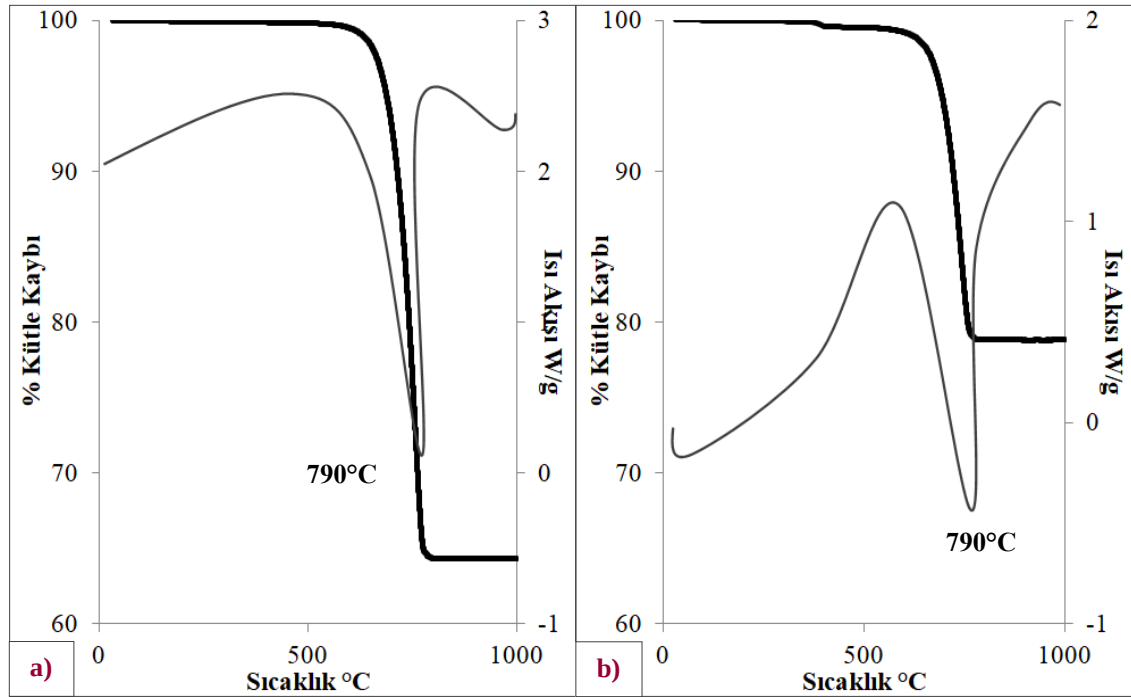


Şekil 4.6. CaO-K sorbentinin döngülerdeki CO₂ tutma kapasiteleri (Tutma; 650°C, %8 CO₂+He, 30 cm³/dakika, Rejenerasyon; 800°C, %100 He, 50 cm³/dk)

Şekil 4.6’da görüldüğü üzere sorbentin kapasitesi her bir döngüde hızlı bir şekilde azalmaktadır. Meydana gelen bu aktivite kaybının nedeni olarak yüksek sıcaklıkta (>800°C) CaCO₃ yapısının sinterleşmesi gösterilmektedir [38]. CaO-K sorbentinin ardışık tutuma-rejenerasyon döngülerinde elde edilen ‘breakthrough’ eğrileri EK7’de verilmiştir. CaO-K sorbentinin 1. döngü sonunda 10,5 mmol CO₂/g sorbent olan tutma kapasitesi değerinin 20. döngü sonunda 3,1 mmol CO₂/g sorbent’e düşerek başlangıçtaki aktivitesinin yalnızca %29’unu koruduğu belirlenmiştir.

CaO-K sorbentiyle 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen 1. ve 20. CO₂ tutma deneyleri sonrası sorbent yapısında meydana gelen değişimleri tespit etmek amacıyla TGA-DTA analizi gerçekleştirilmiştir (25-1000°C sıcaklık aralığında, 10°C/dk ısıtma hızında hava ortamında) (Şekil4.7).

1. ve 20. CO₂ tutma deneyleri sonrasına ait DTA eğrilerinde sorbentin ~790°C’de endotermik değişime ait pik verdiği görülmüştür. Bu endotermik pik literatürde CaCO₃ yapısının bozunmasını ifade etmektedir [59]. Böylelikle sorbent yapısının CO₂ tutma deneyi sonrasında CaCO₃’a dönüştüğü DTA analizi ile de desteklenmiştir.



Şekil 4.7. CaO-K sorbentinin 650°C’de gerçekleştirilen a) birinci ve b) yirminci tutma döngüleri sonrası TGA-DTA analizi sonuçları (— % kütle kaybı, — ısı akısı)

CaO-K sorbenti için Eş.4.1 dikkate alınarak teorik CO₂ tutma/rejenerasyon değeri belirlenmiştir (EK8). Bu doğrultuda yapısının tamamen CaO fazından oluştuğu bilinen CaO-K sorbenti için rejenerasyon sonrası açığa çıkması gereken CO₂ miktarı kütlece %44 olarak belirlenmiştir. CaO-K sorbentine ait TGA eğrilerinde, 1. ve 20. tutma deneyleri sonrasında yapıdan CO₂ uzaklaşması ile sırasıyla %36 ve %20 kütle kaybı meydana geldiği görülmektedir. Bu iki değer teorik tutma/rejenerasyon kapasitesi (kütlece %44) ile karşılaştırıldığında 1.rejenerasyon performansının yüksek, 20. rejenerasyon performansının oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar CaO-K sorbentinin

sinterleşme eğilimi göstererek 20. tutma deneyi sonunda tutabildiği/rejenere edebildiği CO₂ miktarının azaldığını göstermiştir.

Literatürdeki çalışmalarda, rejenerason işlemlerinden sonra gözenek hacmini ve yüzey alanını koruyabilen sorbentlerin ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngülerinde daha kararlı bir yapı sergilediği belirtilmiştir [3,46,48]. Bu çalışma kapsamında hazırlanan CaO-K sorbentinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonuçları değerlendirildiğinde 20. döngü sonunda (CaO-K-20-Rej) gözenek hacminin (CaO-K ve CaO-K-20-Rej için sırasıyla 0,10 ve 0,04 cm³/g) ve yüzey alanının (Çizelge 4.5) yapısında meydana gelen sinterleşmeden dolayı azaldığı ve bu yüzden sorbentin ardışık tutma-rejenerasyon döngülerinde aktivite kaybına uğradığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.5. CaO-K sorbentinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçları

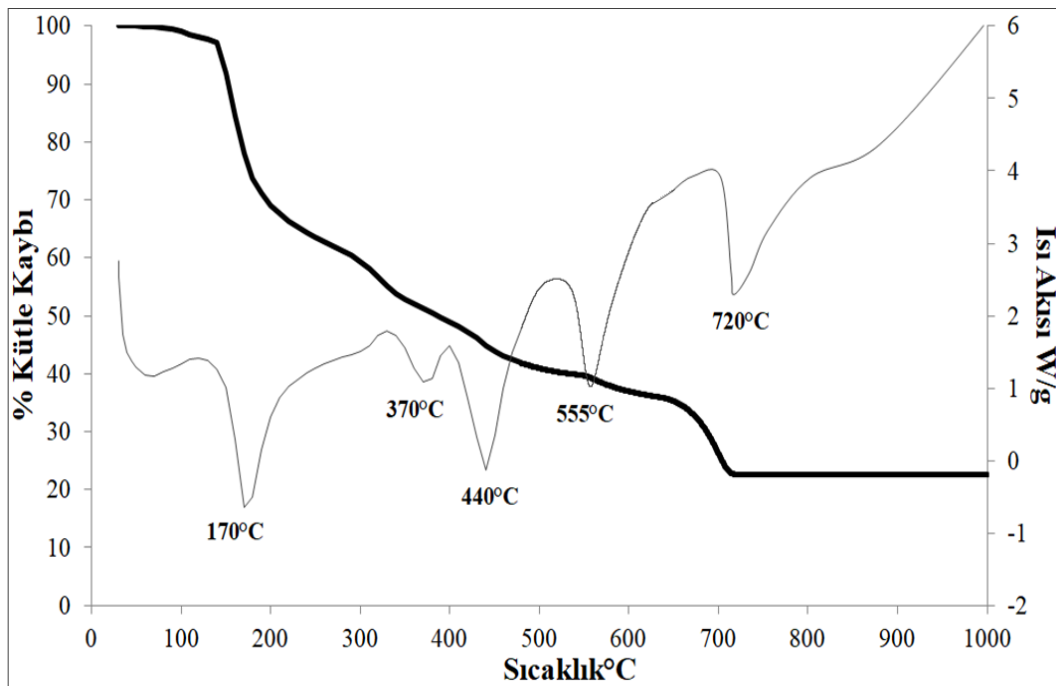
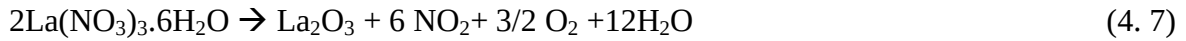
Sorbent	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
CaO-K	13
CaO-K-20-Rej	9

4.3. La-Ca Sorbentiyle Gerçekleştirilen Çalışmalar

4.3.1. La-Ca sorbentinin karakterizasyonu

Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan La-Ca sorbentinin termal davranışını belirleyebilmek amacıyla kalsinasyonu gerçekleştirilmemiş numune ile TGA-DTA analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz hava ortamında 10°C/dakika ısıtma hızında ve 25-1000°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8’de görüleceği üzere TGA analizinde 5 aşamada toplam %77 kütle kaybı meydana gelmiştir.

Tercih edilen bu sentez yönteminde yapıda kalsiyum sitratın oluştuğu CaO-K sorbenti ile gerçekleştirilen çalışmalar sonrası belirlenmişti. La-Ca sorbentinde aynı şekilde kalsiyum sitrat oluşmakta ve Eş.4.3’te belirtildiği gibi termal olarak bozunmaktadır. Yapıyı güçlendirmek için kullanılan lantan nitat heksahidrat ise $(La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$ Eş.4.7’ye göre termal olarak bozunarak La_2O_3 oluşmaktadır. Her iki eşitlik birlikte değerlendirildiğinde La-Ca sorbentinin teorik kütle kaybı %78 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar önerilen reaksiyonlar ve deneysel bulguların uygunluk gösterdiğini ortaya koymaktadır.



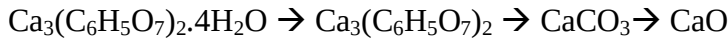
Şekil 4.8. CaO-K sorbentinin TGA-DTA analizi sonuçları (— % kütle kaybı, — ısı akısı)

La-Ca sorbentinin sentezinde ara basamakta oluşan $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'ın bozunma basamakları Bölüm 4.2.1'de detaylı bir şekilde anlatılmıştı. Kawai ve diğerleri (2016) gerçekleştirdikleri çalışmada $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın termal bozunma basamaklarını aşağıdaki şekilde açıklamışlardır [62].

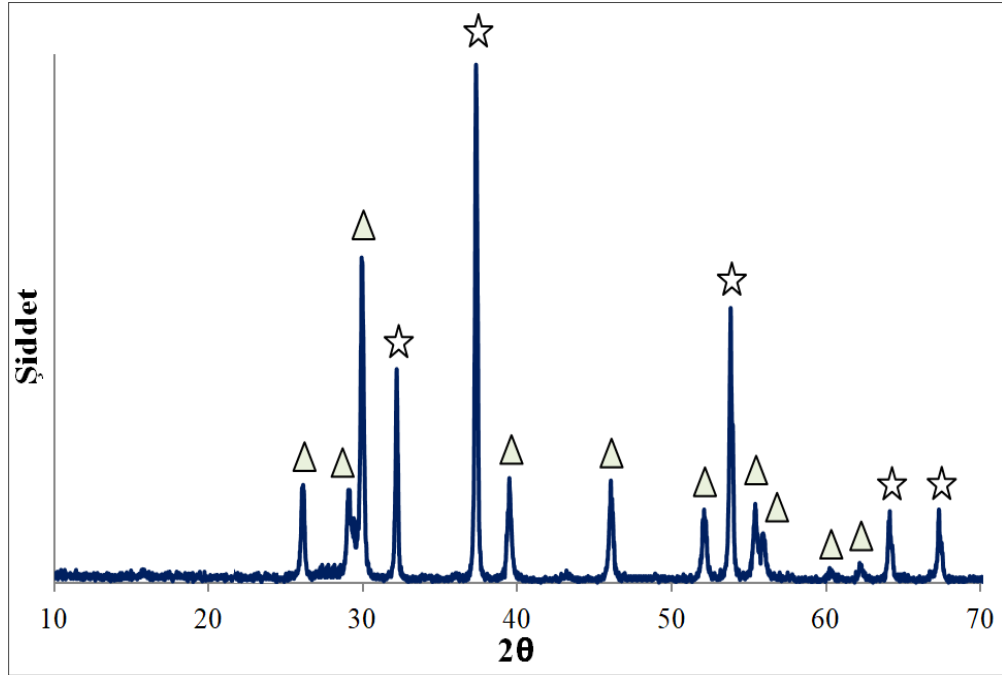
- i) 170°C sıcaklıkta yapıdan kristal suyu uzaklaşmaktadır. (Eş.4.8)
- ii) 400-450°C sıcaklık aralığında $\text{LaO}(\text{NO}_3)$ yapısından uçucu partiküller uzaklaşmaktadır. (Eş.4.9)
- iii) 450-600°C sıcaklıkta ise $\text{La}_3\text{O}_4\text{NO}_3$ yapısı bozunarak La_2O_3 yapısını oluşturmaktadır. (Eş.4.10)



Şekil 4.8'de verilen DTA eğrisinde 170, 370, 440, 555 ve 720°C sıcaklıklarda gözlenen endotermik pikler literatürden elde edilen bilgiler ışığında değerlendirilmiştir [57-59,62] Sonuçlar La-Ca sorbentinin aşağıdaki şekilde dönüşüme uğradığını göstermektedir.

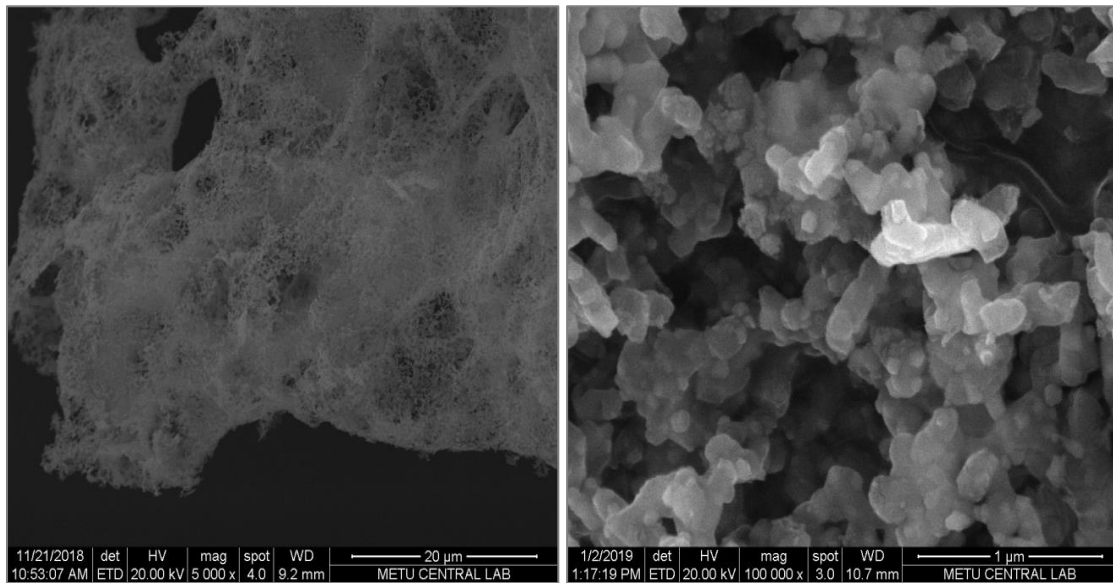


Yürütülen çalışmalarda tüm sorbentlerin kalsinasyon sıcaklığı (850°C) sabit tutulmuştur. 850°C'de ısıtılma işlemi gören La-Ca sorbentinin katı fazlarını belirlemek amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.9). Sorbentin CO_2 tutma işlemlerinde aktif rol oynayan CaO ve inert olarak davranması beklenen La_2O_3 fazlarından oluştuğu EK3'de verilen literatür verileri ile kıyaslanarak belirlenmiştir.



Şekil 4.9. La-Ca sorbentinin kalsinasyon sonrası XRD desenleri (☆ CaO Δ La₂O₃)

Resim 4.2’de kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan La-Ca sorbentinin SEM görüntüleri verilmiştir. Farklı büyütme oranlarındaki (x5000, x100000) SEM fotoğraflarında kalsinasyon işlemi sonrasında sorbent yapısının yaklaşık 0,13 µm boyutlarında gözenekli ve silindirik formda partiküllerden oluşması dikkat çekmektedir. Ayrıca La-Ca ve CaO-K sorbentlerinin SEM görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde her iki sorbentin de benzer bir morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir.



Resim 4.2. La-Ca sorbentinin SEM fotoğrafları

Hazırlanan La-Ca sorbentinin kütlece Ca/La oranının belirlenebilmesi amacıyla ICP-MS analizi gerçekleştirilmiştir. ICP-MS analiz verileri ve sorbent yapısını oluşturan CaO/La₂O₃ fazları göz önünde bulundurularak sorbent yapısında bulunan CaO miktarı 74,50 olarak hesaplanmıştır (EK9). Çizelge 4.6’da verilen sonuçlar incelendiğinde sentezin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği tespit edilmiştir.

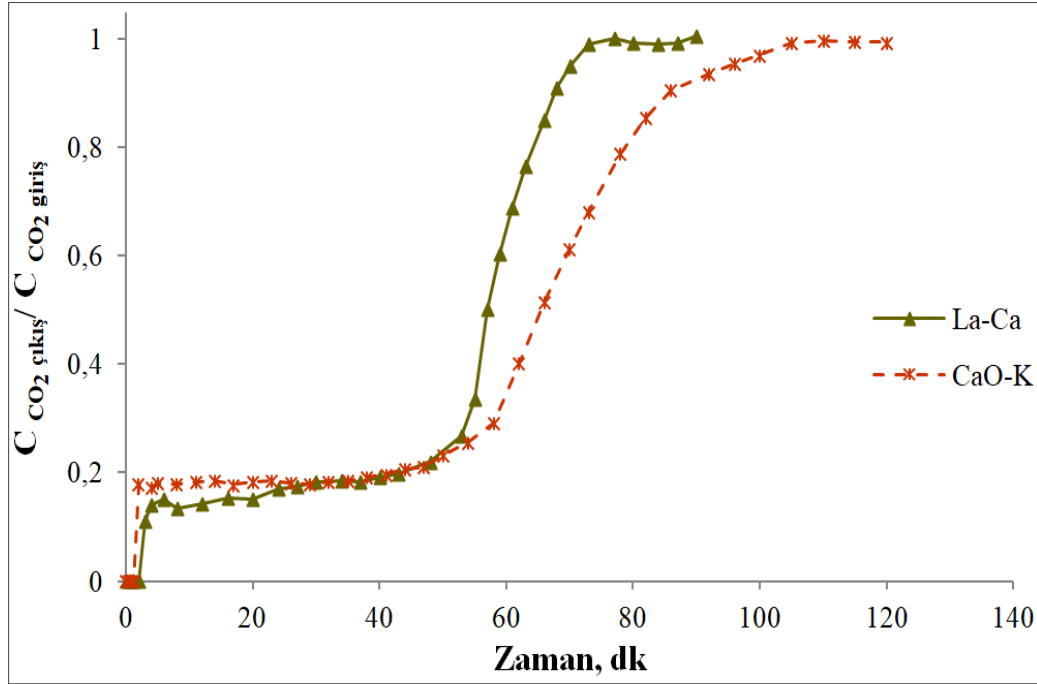
Çizelge 4.6. La-Ca sorbentinin ICP-MS analizi sonuçları

Sorbent	Kütlece Ca/La oranı (sentez çözeltisi)	Kütlece Ca/La oranı (ICP-MS)	Kütlece % CaO içeriği (sentez çözeltisi)	Kütlece % CaO içeriği (ICP-MS)
La-Ca	2,51	2,45	75	74,50

4.3.2. La-Ca sorbenti ile yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen tutma deneyleri

Kütlece %75 CaO içerdiği belirlenen inert destekli La-Ca sorbentinin yüksek sıcaklıkta tutma performansı test edilmiştir. Tutma deneyleri CaO-K sorbentiyle gerçekleştirilen çalışmalarda maksimum kapasite elde edilen sıcaklık olarak belirlenen 650°C’de gerçekleştirilmiştir. Dolgulu kolon reaktörde %8 CO₂-He gaz karışımı ile gerçekleştirilen tutma deneyi sonrası elde edilen “breakthrough” eğrisi CaO-K sorbenti ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.10’da gösterilmektedir.

La-Ca sorbenti ile elde edilen “breakthrough” eğrisi incelendiğinde Ca esaslı malzemelerin sergilediği iki basamaklı tutma davranışına benzer olduğu görülmektedir. La-Ca sorbentinin “breakthrough” eğrisinin CaO-K sorbentine kıyasla daha dik olması reaksiyon hızının yüksek olduğunu ifade etmektedir. Bu bilgi ışığında değerlendirilen “breakthrough” eğrilerinde her iki sorbent de CO₂ gazını yaklaşık olarak aynı süre boyunca (50 dk) tutabilmesine rağmen La-Ca sorbentinin doygunluğa ulaşma süresinin beklenildiği gibi daha kısa olduğu (La-Ca ve CaO-K için sırasıyla 70 dk ve 100 dk) tespit edilmiştir.



Şekil 4.10. La-Ca ve CaO-K sorbentlerinin breakthrough eğrileri (%8 CO₂-He, 30 cm³/dakika, 650°C)

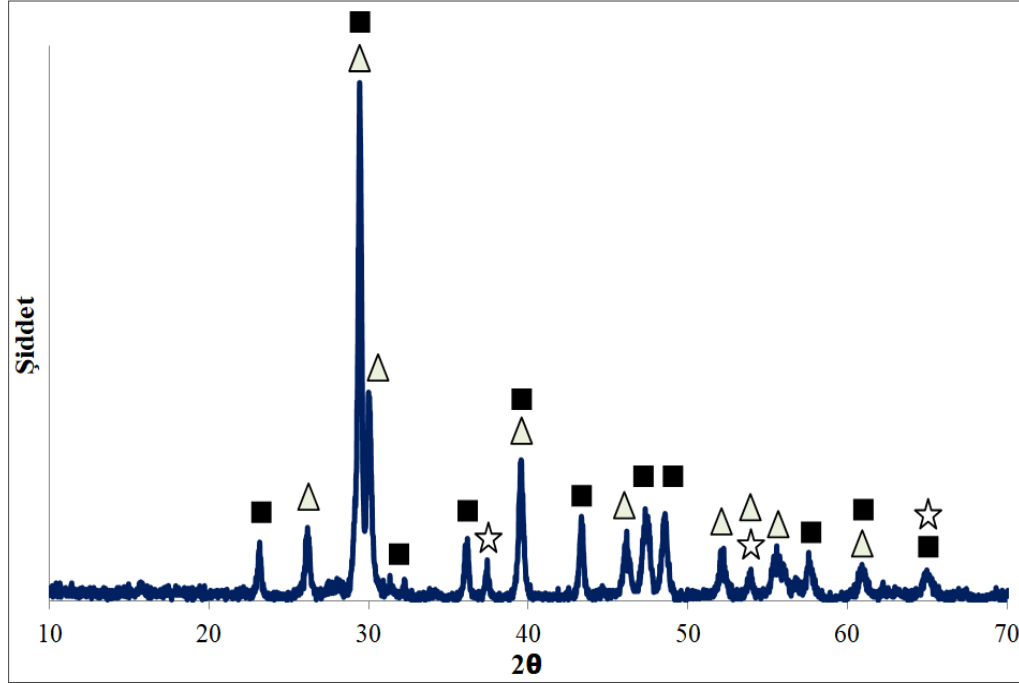
Çizelge 4.7’de La-Ca sorbentinin “breakthrough” eğrilerinden yararlanarak belirlenen tutma kapasitesi değeri CaO-K sorbentiyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. ICP-MS analizi sonucunda içerisinde yaklaşık kütlece %75 CaO içerdiği belirlenen La-Ca sorbentinin tutma kapasitesi %100 CaO içeren CaO-K sorbentinin tutma kapasitesine oldukça yakın olması dikkat çekmiştir.

Çizelge 4.7. La-Ca sorbentinin 650°C sıcaklıktaki CO₂ tutma deneyleri sonuçları

Sorbent	Sıcaklık °C	Kütlece % CaO içeriği	Deneysel CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ / g sorbent
La-Ca	650	75	9,1
CaO-K		100	10,5

La-Ca sorbentinin 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen tutma deneyi sonrasına ait XRD desenleri Şekil 4.11’de görülmektedir. Sonuçlar değerlendirildiğinde La₂O₃ fazının sorbent yapısında inert olarak kaldığı, CaO fazının ise CO₂ tutma deneyi sonrasında CaCO₃’a

dönüştüğü belirlenmiştir. XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür değerleriyle karşılaştırılması EK3’de ayrıntılı şekilde verilmiştir.



Şekil 4.11. La-Ca sorbentiyle 650°C’de gerçekleştirilen tutma deneyi sonrasında alınan XRD desenleri (Δ La_2O_3 ☆ CaO ■ CaCO_3)

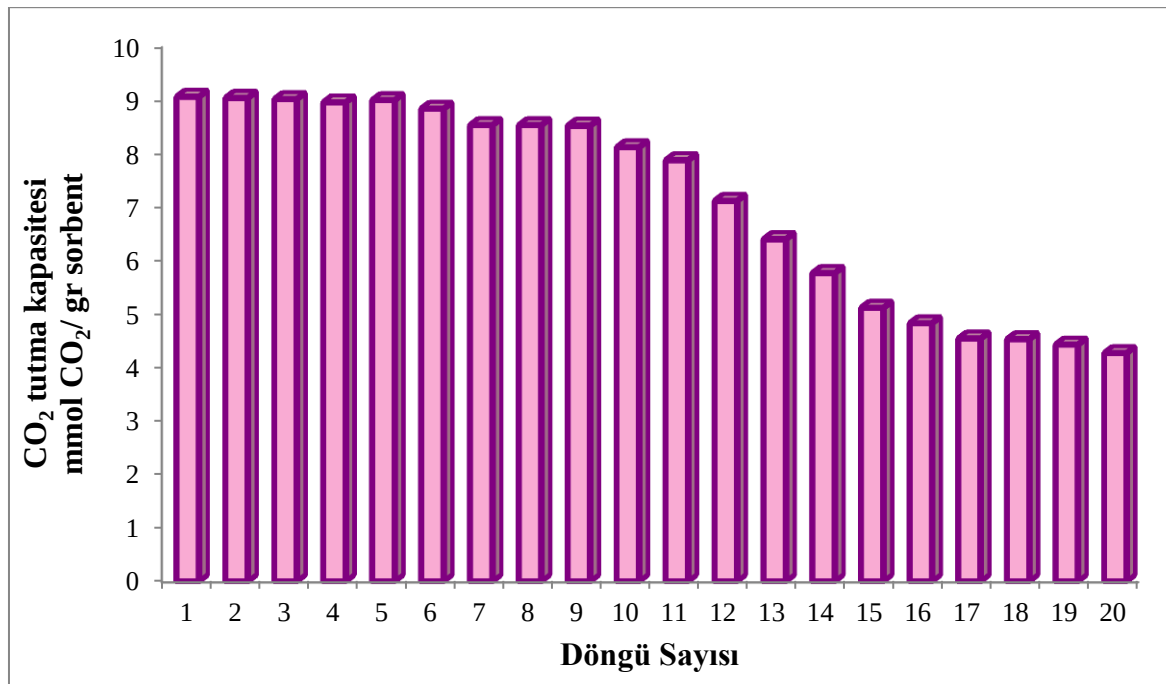
Sorbent içerisindeki fazların (La_2O_3 , CaO , CaCO_3) kristal boyutları Scherrer eşitliğinden yararlanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.8’de gösterilmiştir. CaCO_3 ’ın karakteristik ana piki ($2\theta:29,4^\circ$) La_2O_3 ’in piki ile çakıştığı için CaCO_3 kristal boyutu hesabında $2\theta:43,2^\circ$ de ($I/I_0=18$) elde edilen pikler dikkate alınmıştır. Burada La_2O_3 inert fazının reaksiyon öncesi ve sonrası kristal boyutunu koruduğu, CaO ’in kristal boyutunda ise azalma meydana geldiği gözlenmektedir.

Çizelge 4.8. La-Ca sorbentinin XRD analizi sonuçları

Sorbent	Katı faz	Kristal boyutu nm	2θ
La-Ca	La_2O_3	33	$29,9_{100}$
	CaO	52	$37,4_{100}$
La-Ca-1.R	La_2O_3	30	$29,9_{100}$
	CaO	39	$37,4_{100}$
	CaCO_3	33	$29,4_{100}$

4.3.3. La-Ca sorbenti ile gerçekleştirilen ardışık tutma-rejenerasyon döngü çalışmaları

La₂O₃ inert fazının CaO esaslı sorbentin kararlılığı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 20 ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngüsü gerçekleştirilmiştir. Karbonasyon deneyi 650°C sıcaklıkta %8CO₂+He gaz karışımı ile 30cm³/dk akış hızında, rejenerasyon işlemi ise %100 He ile 50 cm³/dk gaz akış hızında 800°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. La-Ca sorbentinin döngüler boyunca sergilediği tutma kapasiteleri grafiksel olarak Şekil 4. 12’de, ‘breakthrough’ eğrileri ise EK7’de verilmiştir.

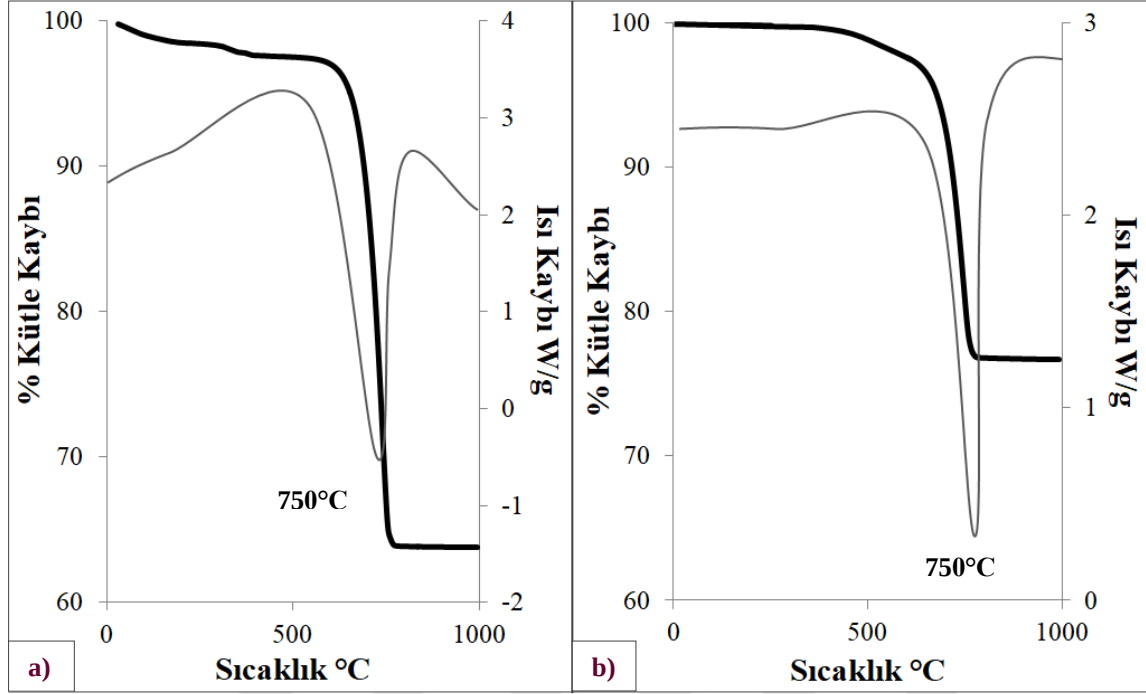


Şekil 4.12. La-Ca sorbentinin döngülerdeki CO₂ tutma kapasiteleri (Tutma; 650°C, %8CO₂+He, 30 cm³/dakika, Rejenerasyon; 800°C, %100 He, 50 cm³/dk)

Şekil 4.12 incelendiğinde La-Ca sorbentinin ilk 9 döngüde aktivitesinin yaklaşık olarak %93’ünü koruduğu daha sonra da hızlı bir şekilde düşüşe geçtiği görülmektedir. Elde edilen deneysel bulgular 20 döngü sonunda (4,3 mmol CO₂/g sorbent) sorbentin başlangıç aktivitesinin (9,1 mmol CO₂/g sorbent) yalnızca %47’sini koruyabildiğini göstermektedir.

650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen 1. ve 20. CO₂ tutma deneyleri sonrası La-Ca sorbentinin yapısında meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla TGA-DTA analizi gerçekleştirilmiştir. Analizler 25-1000°C sıcaklık aralığında, 10°C/dk ısıtma hızında hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.13’de verilen DTA eğrisi incelendiğinde sorbentin 1.

ve 20. tutma deneyleri sonrasında $\sim 750^\circ\text{C}$ 'de CaCO_3 yapısının bozunmasını ifade eden endotermik pik verdiği görülmüştür [59].



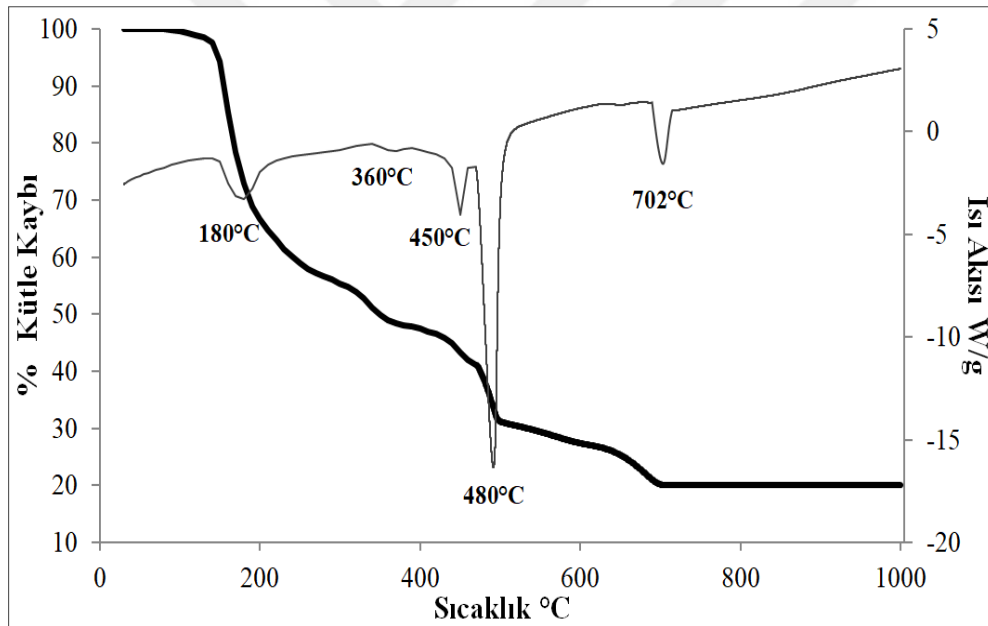
Şekil 4.13. La-Ca sorbentinin 650°C 'de gerçekleştirilen a) birinci ve b) yirminci tutma deneyi sonrasında ait TGA-DTA analizi sonuçları (—% kütle kaybı, —ısı akısı)

Yapısında %75 CaO bulunan La-Ca sorbenti için teorik CO_2 tutma/rejenerasyon değeri belirlenmiştir (EK8). Yapılan hesaplamalarda sorbentin %100 dönüşüme uğradığı ve tamamen rejenere olduğu varsayılmıştır. Bu doğrultuda La-Ca sorbenti için rejenerasyon sonucunda açığa çıkması gereken teorik kütlece CO_2 miktarı %37 olarak belirlenmiştir. La-Ca sorbentinin tek basamaklı TGA grafiklerinde (Şekil 4.13) 1. tutma deneyi sonrası kütlede %36, 20. tutma deneyi sonunda ise yapısında kütlece %23 azalma meydana geldiği görülmüştür. Bu iki değer teorik tutma/rejenerasyon kapasitesi (kütlece %37) ile karşılaştırıldığında 1.rejenerasyon performansının oldukça yüksek olduğu, 20. rejenerasyon performansında ise Şekil4.12'de de görüleceği üzere düşüş meydana geldiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar La-Ca sorbentinin sinterleşme eğilimi göstererek 20. tutma deneyi sonunda tutabildiği/rejenere edebildiği CO_2 miktarının azaldığını göstermiştir.

4.4. Si-Ca Sorbentiyile Gerçekleştirilen Çalışmalar

4.4.1. Si-Ca sorbentinin karakterizasyonu

SiO₂, kömür kullanılan enerji santrallerinde açığa çıkan uçucu kül içerisinde oldukça fazla miktarlarda bulunmaktadır [36]. Atık bertarafı, kolay bulunabilirlik, yüksek Tamman sıcaklığı (SiO₂ partiküllerinin sinterleşmeye başladığı en düşük sıcaklık, 725°C) ve maliyet gibi parametreler göz önünde bulundurularak SiO₂, CaO sorbentini destekleyici inert malzeme olarak kullanımı araştırılmıştır. Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Si-Ca sorbentinin termal davranışını belirlemek amacıyla kalsine edilmemiş sorbente TGA-DTA analizi uygulanmıştır. 25-1000°C sıcaklık aralığında 10°C/dk ısıtma hızında ve hava ortamında gerçekleştirilen TGA-DTA analizi sonuçları Şekil 4.14'te verilmiştir.



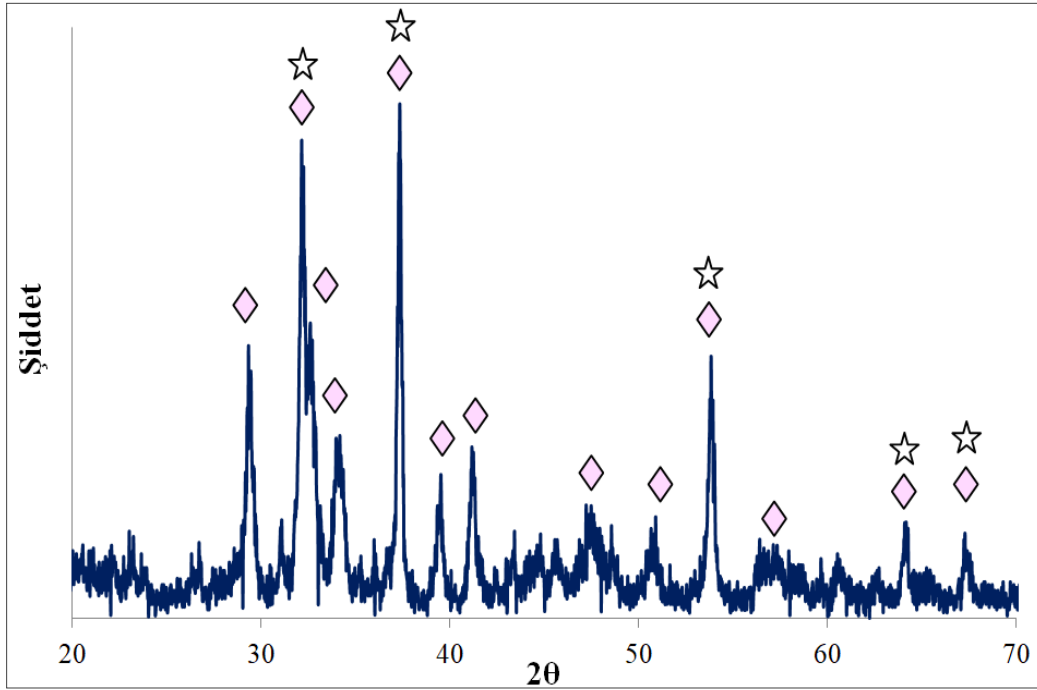
Şekil 4.14. Si-Ca sorbentinin TGA-DTA analizi sonuçları (— % kütle kaybı, — ısı akısı)

Si-Ca sorbentinin DTA eğrisi incelendiğinde oluşan endotermik piklerin CaO-K sorbenti ile (Şekil 4.2) neredeyse aynı olduğu görülmektedir. Bu durum sentezde kullanılan SiO₂ ile kalsiyum sitratın bozunması ile ara basamakta oluşan CaCO₃'ün (Eş.4.11) 500°C ve üzerindeki sıcaklıklarda Eş.4.12'e göre reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Si-Ca sorbenti için Eş.4.11 ve Eş.4.12 dikkate alınarak teorik kütle değişimi %82 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonucun TGA eğrisi ile uyum sağladığı görülmektedir.

Şekil 4.15'te kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Si-Ca sorbentinin XRD desenleri gösterilmektedir. Sorbentin 2θ açılarında gözlenen pikler literatür değerleri ile karşılaştırıldığında (EK3) sorbentin TGA-DTA analizinde de belirlendiği gibi Ca_2SiO_4 (larnit) ve CaO yapılarından oluştuğu görülmektedir. Si-Ca sorbentinde La-Ca sorbentinden farklı olarak karışık metal oksit yapısının (Ca_2SiO_4) oluşması dikkat çekmiştir.



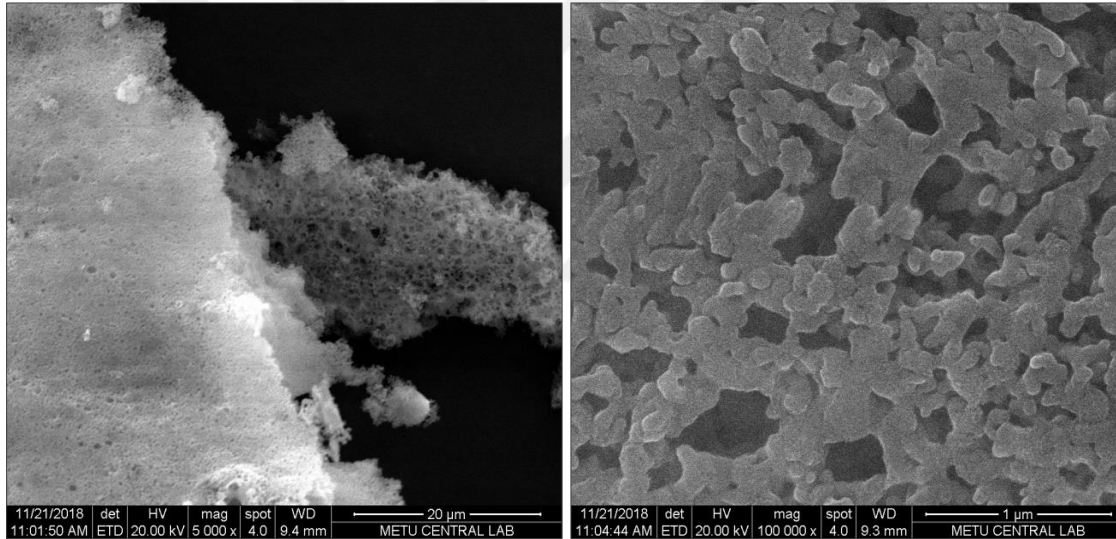
Şekil 4.15. Si-Ca sorbentinin kalsinasyon sonrası XRD desenleri (☆ CaO ◇ Ca_2SiO_4)

Hazırlanan Si-Ca sorbentinin kütlece Ca/Si oranının belirlenebilmesi amacıyla ICP-MS analizi gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.9). ICP-MS analiz verileri ve sorbent yapısını oluşturan Ca_2SiO_4 /CaO fazları göz önünde bulundurularak sorbent yapısında bulunan CaO miktarı %48 olarak hesaplanmıştır (EK9). Yürütülen analizler sonucunda hesaplanan %CaO içeriği ile başlangıç sentez çözeltisindeki %CaO miktarının (%75) farklı olduğu görülmektedir. Bu durum yapıdaki Ca'un bir kısmının Ca_2SiO_4 -larnit yapısına dönüşmesinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.9. Si-Ca sorbentinin ICP-MS analizi sonuçları

Sorbent	Kütlece Ca/Si oranı (sentez çözeltisi)	Kütlece Ca/Si oranı (ICP-MS)
Si-Ca	6,83	6,95

Si-Ca sorbentinin SEM görüntüleri Resim 4.3'te verilmiştir. Farklı büyütme oranlarındaki (x5000, x100000) fotoğraflar incelendiğinde sorbentin pürüzsüz bir yüzeye sahip birbirine bağlı ve ortalama 0,13 μm boyutlarında partiküllerden oluştuğu görülmektedir. Böylelikle yapıya SiO_2 ilave edilmesi ile hazırlanan malzemenin CaO-K sorbentinden (Resim 4.1) daha farklı bir görünüme sahip olduğu belirlenmiştir.



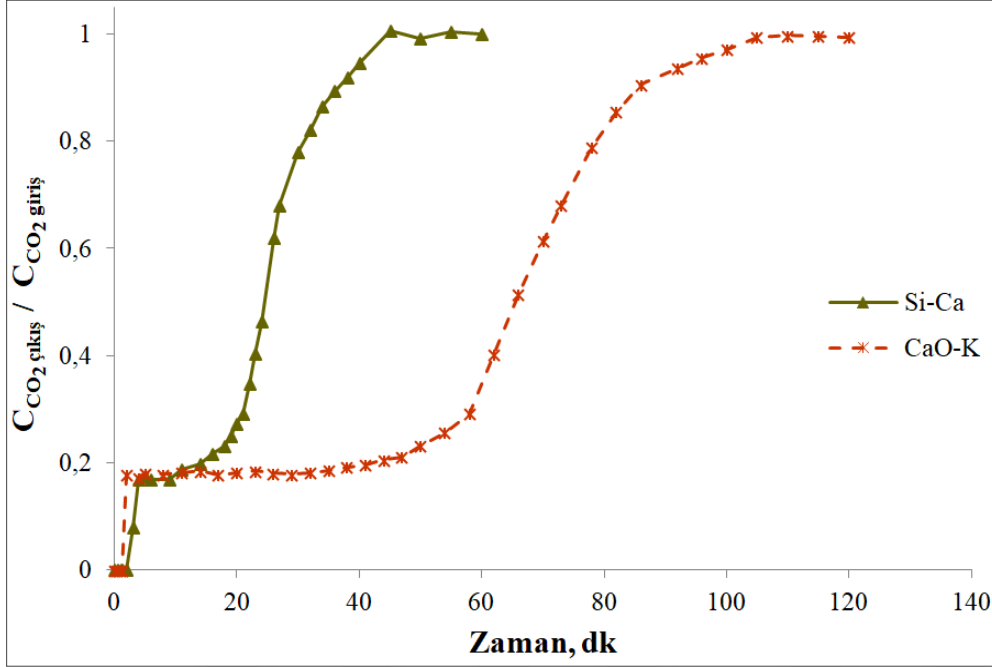
Resim 4.3. Si-Ca sorbentinin SEM fotoğrafları

4.4.2. Si-Ca sorbenti ile yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen tutma deneyleri

Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Si-Ca sorbentinin 650°C sıcaklıktaki CO_2 tutma performansı %8 CO_2 +He gaz karışımı ile toplam 30 cm^3/dk akış hızı altında dolgulu kolon reaktör sisteminde test edilmiştir.

Si-Ca sorbentinin Şekil 4.16'da verilen "breakthrough" eğrisi incelendiğinde Ca esaslı malzemelerin sergilediği iki basamaklı tutma prosesine benzer bir davranış sergilediği görülmektedir. Çalışma kapsamında hazırlanan Si-Ca ve CaO-K sorbentlerinin "breakthrough" eğrileri birlikte değerlendirildiğinde Si-Ca sorbentinin CO_2 gazını tutma

ve doygunluğa ulaşma süresinin daha kısa olduğu görülmektedir. Bu durum kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Si-Ca sorbentinin tutma kapasitesinin daha düşük olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.16. Si-Ca sorbentine ait breakthrough eğrisi (%8 CO₂+He, 30 cm³/dakika, 650°C)

Si-Ca sorbentinin “breakthrough” eğrisinden yararlanarak belirlenen tutma kapasitesi değeri Çizelge 4.10’da CaO-K sorbentiyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Sorbentin tutma kapasitesi değeri incelendiğinde CO₂ tutma performansının düşük olduğu görülmektedir. Bu durum yapıdaki Ca’un bir kısmının Ca₂SiO₄ yapısını oluşturarak aktif faz olan CaO’in azalması ile açıklanabilmektedir.

Ca₂SiO₄-larnit yapısıyla CO₂ gazı arasında gerçekleşen katalitik olmayan katı-gaz reaksiyonu aşağıda verilmiştir.

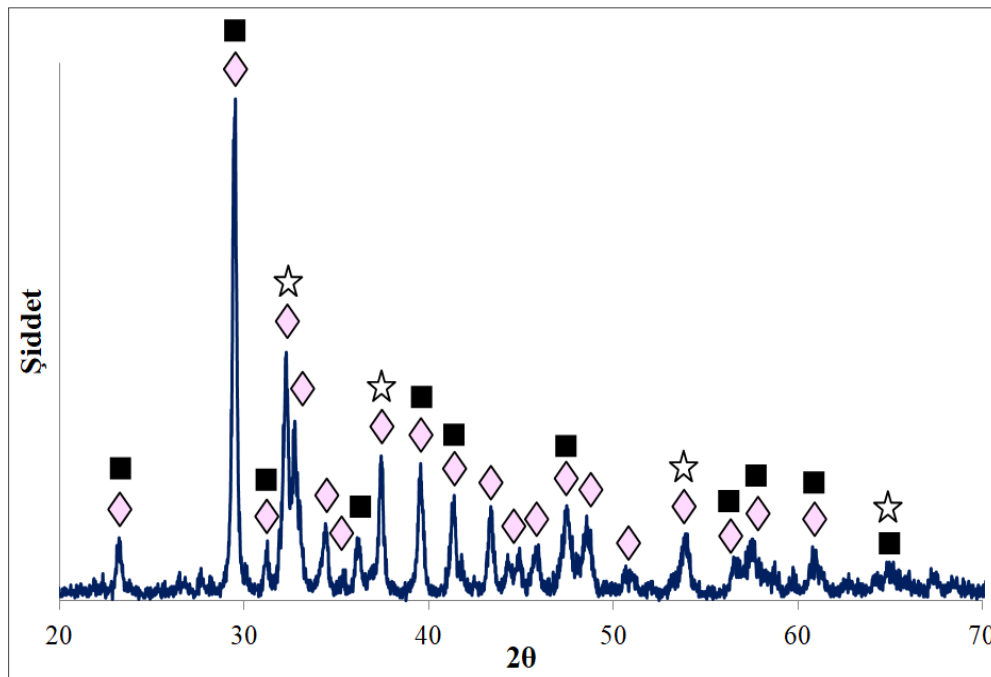


Yukarıda belirtilen eşitlik dikkate alınarak oluşturulan termodinamik denge eğrisi (EK2) Ca₂SiO₄ fazının CO₂’i düşük sıcaklıklarda (<350°C) tutabildiğini ancak deney sıcaklığında (650°C) tutamadığını göstermektedir. Bu sebeple 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyde Ca₂SiO₄ yapısının inert olarak davrandığı düşünülmektedir. Ca₂SiO₄ oluşumu Si-Ca sorbentinin tutma kapasitesini düşürmüştür.

Çizelge 4.10. Si-Ca sorbentinin 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen CO₂ tutma deneyi sonuçları

Sorbent	Sıcaklık °C	Kütlece % CaO içeriği	DeneySEL CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ / g sorbent
Si-Ca	650	75	4,1
CaO-K		100	10,5

Si-Ca sorbentinin Şekil 4.17’de gösterilen reaksiyon sonrasına ait XRD desenleri Ca₂SiO₄ yapısının beklenildiği gibi reaksiyona girmeden inert olarak kaldığı göstermektedir. Sorbent yapısındaki CaO fazının reaksiyon sonrası Eş.4.1’e göre CaCO₃ yapısına dönüştüğü bilinmektedir. Ancak Şekil 4.17’de görüleceği üzere CaO (37,4₁₀₀) ve CaCO₃’ın (29,4₁₀₀) karakteristik pikleri Ca₂SiO₄ fazıyla çakışmaktadır. EK3 Çizelge 2.5 incelendiğinde 2θ=37,4°’de I/I₀ değeri 37 olarak bulunmuştur. Eğer buradaki pik sadece Ca₂SiO₄’a ait olsaydı I/I₀ değeri 16’ya eşit olacaktı. I/I₀ değerinin 37,4°’de yüksek olması CaO yapısının varlığının bir göstergesidir. Yine aynı şekilde 2θ=29,4°’de I/I₀ değeri 100’dür. Burada oluşan pik yalnızca Ca₂SiO₄ yapısına ait olsaydı I/I₀ değeri 14 olacaktı. Böylelikle 29,4°’de I/I₀ değerinin büyük olması yapıdaki CaCO₃ oluşumunu açıklamaktadır.

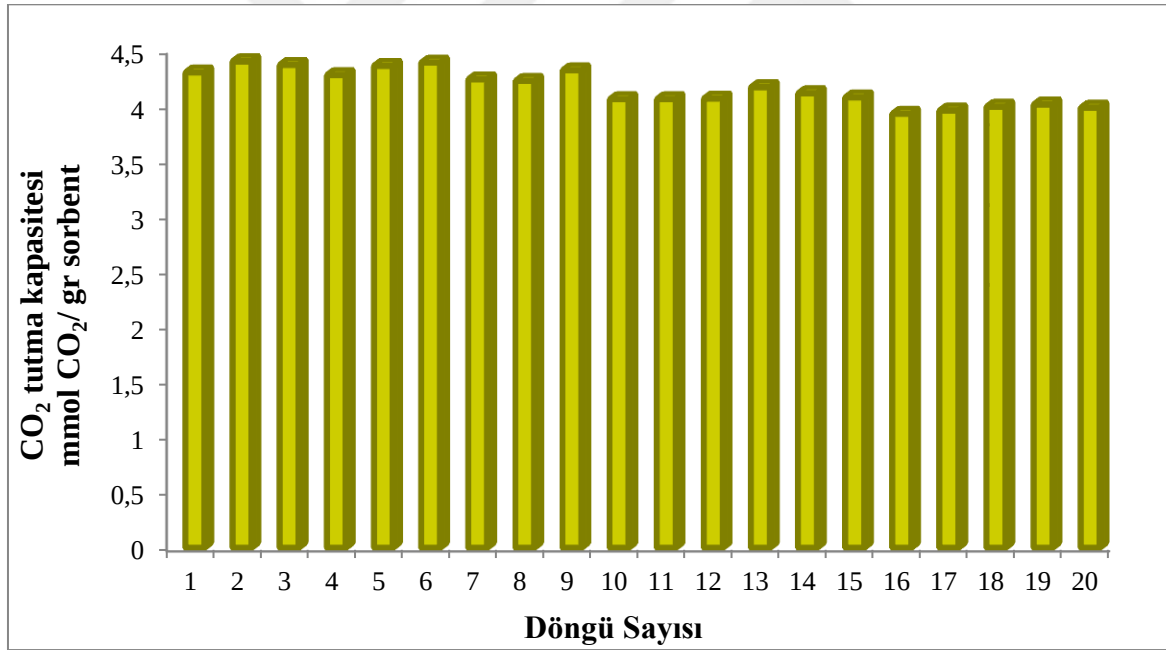


Şekil 4.17. Si-Ca sorbentiyle 650°C’de gerçekleştirilen tutma deneyi sonrasında alınan XRD desenleri (◇ Ca₂SiO₄ ☆CaO ■CaCO₃)

Sorbent içerisindeki CaCO_3 ve CaO yapılarına ait piklerin tümü Ca_2SiO_4 –larnit fazıyla çakıştığı için kristal boyutları belirlenememiştir. Ca_2SiO_4 yapısının kristal boyutu ise $2\theta=32,5^\circ$ ’te elde edilen piklerden yararlanarak ~ 20 nm olarak hesaplanmıştır.

4.4.3. Si-Ca sorbenti ile gerçekleştirilen ardışık tutma-rejenerasyon döngü çalışmaları

Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Si-Ca sorbentinin karalılığını belirlemek amacıyla ardışık CO_2 tutma-rejenerasyon döngülerinde test edilmiştir. Tutma deneyleri %8 CO_2 +He gaz karışımı ile 650°C sıcaklıkta ve $30 \text{ cm}^3/\text{dk}$ toplam gaz akış hızında gerçekleştirilmiştir. Sorbentin rejenerasyon çalışmaları ise 800°C ’de %100 He akışı altında $50 \text{ cm}^3/\text{dk}$ gaz akış hızında yürütülmüştür. Si-Ca sorbentinin 20 ardışık tutma-rejenerasyon döngüleri boyunca sergilediği tutma kapasiteleri grafiksel olarak Şekil 4.18’de, Breakthrough eğrileri ise EK7’de verilmiştir.



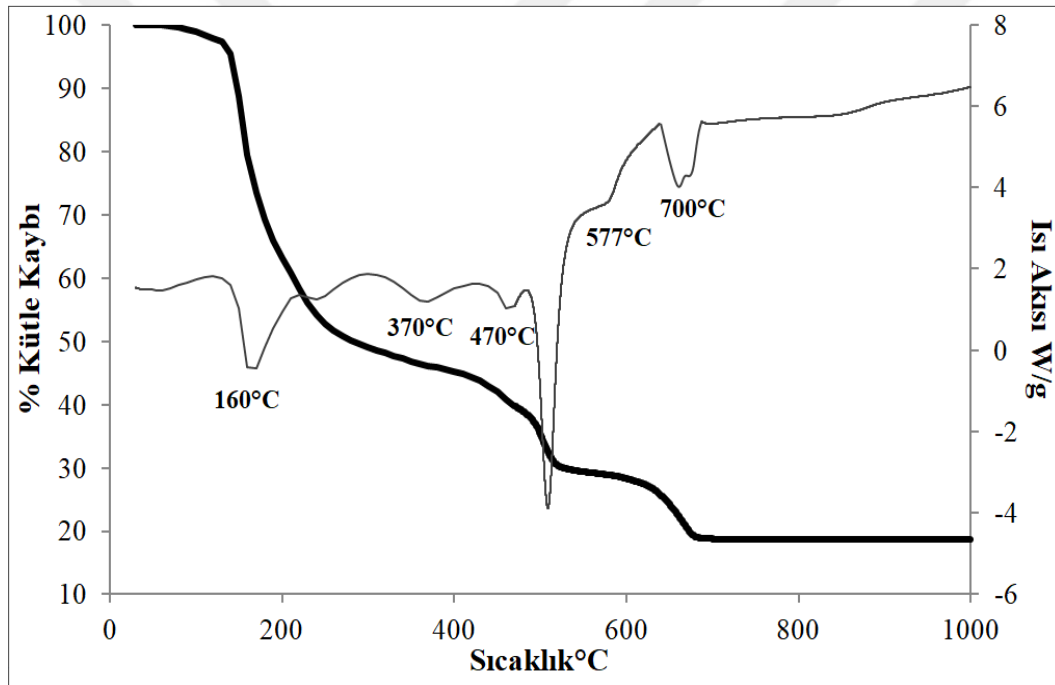
Şekil 4.18. Si-Ca sorbentinin döngülerdeki CO_2 tutma kapasiteleri (Tutma; 650°C , %8 CO_2 +He, $30 \text{ cm}^3/\text{dakika}$, Rejenerasyon; 800°C , %100 He, $50 \text{ cm}^3/\text{dk}$)

Elde edilen deneysel bulgular Si-Ca sorbentinin 20 döngü sonunda başlangıç aktivitesinin yaklaşık olarak %93’ünü koruduğunu göstermektedir. Böylelikle yapıda inert olarak kaldığı bilinen Ca_2SiO_4 -larnit yapısı sorbentin mekanik dayanımını arttırarak sinterleşmeye karşı oldukça dirençli olmasını sağlamıştır. Bunun yanı sıra Si-Ca sorbentinin yapısında Ca_2SiO_4 oluşumu CO_2 ’i tutabilecek Ca miktarında düşüş meydana getirmekte ve tutma kapasitesini azalmaktadır.

4.5. Fe-Ca Sorbentiyle Gerçekleştirilen Çalışmalar

4.5.1. Fe-Ca sorbentinin karakterizasyonu

Kolay bulunabilirlik ve maliyet gibi parametreler göz önünde bulundurularak bu çalışmada CaO sorbentini destekleyici bir başka malzeme olarak demir metali seçilmiştir. Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Fe-Ca sorbentinin termal davranışını belirlemek amacıyla kalsine edilmemiş numuneyle TGA-DTA analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.19’da verilen TGA-DTA eğrileri 25-1000°C sıcaklık aralığında hava ortamında 10°C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir.



Şekil 4.19. Fe-Ca sorbentinin TGA-DTA analizi sonuçları (— % kütle kaybı, — ısı akısı)

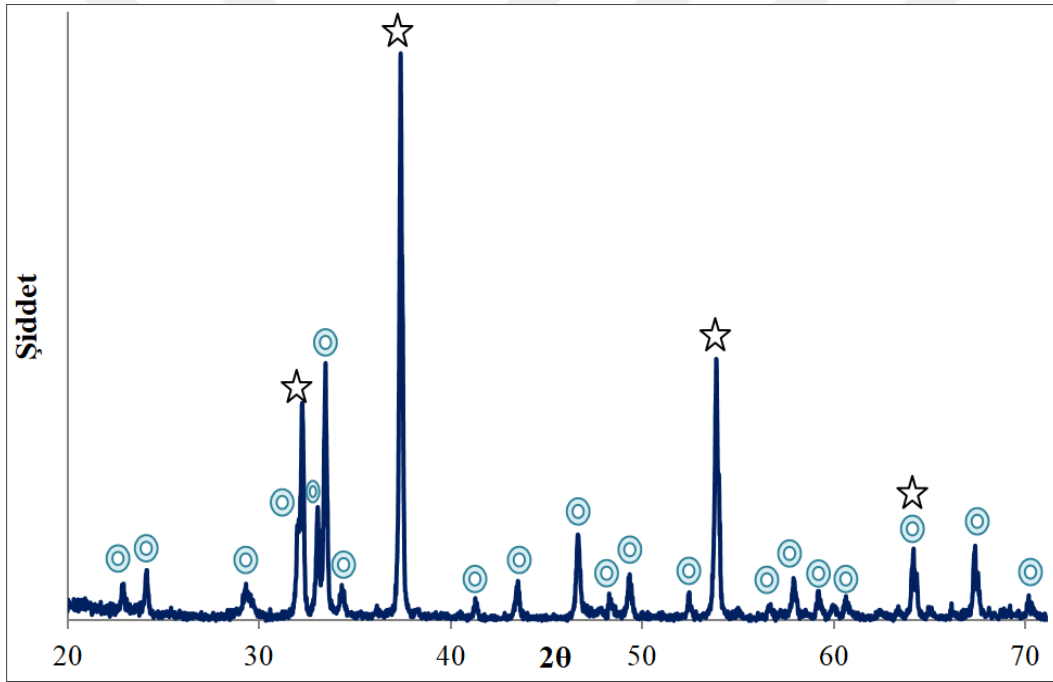
Kalsiyum sitratın bozunmasıyla ara basamakta oluşan CaCO_3 (Eş.4.11) ile demir nitratın bozunmasıyla ($2\text{Fe}(\text{NO}_3) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{N}_2\text{O}_3$) oluşan Fe_2O_3 arasında 550°C ve üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki şekilde açıklanabilmektedir.



Fe-Ca sorbenti için Eş. 4.11 ve Eş. 4.14 dikkate alınarak teorik kütle kaybı %82 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonucun TGA eğrisi ile uyum sağladığı görülmektedir. Ayrıca

sorbentin DTA eğrisi incelendiğinde 160, 370, 470, 577 ve 700°C sıcaklıklarda gözlenen endotermik değişime ait pikler kalsiyum sitrat ve demir nitratın bozunmalarını ifade etmektedir [57-59,62].

Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Fe-Ca sorbentinin 850°C’de gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi sonrası alınan X-Işını Kırınım Desenleri Şekil 4.20’de görülmektedir. Yapılan değerlendirmeler sonucunda yapının CaO ve karışık oksit $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ fazlarından meydana geldiği belirlenmiştir. Sorbent içerisindeki $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ yapısı TGA-DTA analizi ile belirlenen reaksiyonun gerçekleştiğini destekler niteliktedir. Fe-Ca sorbentinin literatür ve deneysel verilerinin karşılaştırıldığı XRD tablosu EK3’de verilmiştir.



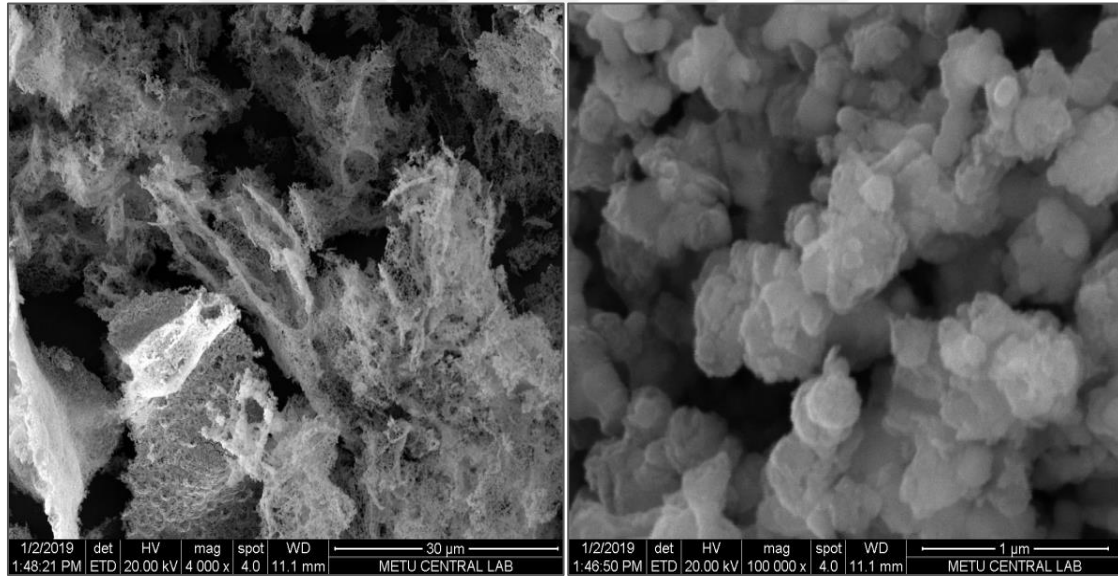
Şekil 4.20. Fe-Ca sorbentinin kalsinasyon sonrası XRD desenleri(☆ CaO ⊙ $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$)

Hazırlanan Fe-Ca sorbentinin kütlece Ca/Fe oranının belirlenebilmesi amacıyla ICP-MS analizi gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.11). ICP-MS analiz verileri ve sorbent yapısını oluşturan $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ /CaO fazları göz önünde bulundurularak sorbent yapısında bulunan CaO miktarı %56 olarak hesaplanmıştır (EK9). Yürütülen analizler sonucunda hesaplanan %CaO içeriği ile başlangıç sentez çözeltisindeki %CaO miktarının (%75) farklı olduğu görülmektedir. Bu durum yapıdaki Ca’un bir kısmının $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ yapısını oluşturarak aktif faz olan CaO’in azalması ile açıklanabilmektedir.

Çizelge 4.11. Fe-Ca sorbentinin ICP-MS analizi sonuçları

Sorbent	Kütlece Ca/Fe oranı (sentez çözeltisi)	Kütlece Ca/Fe oranı (ICP-MS)
Fe-Ca	3,07	2,96

Fe-Ca sorbentine ait farklı büyütme oranlarındaki (x4000, x100000) SEM fotoğrafları incelendiğinde (Resim 4.4) sorbentin yaklaşık 0,23 μm boyutlarında lifli ve küresel pariküllerden oluştuğu görülmektedir. Ayrıca Resim 4.4 ve Resim 4.1 birlikte incelendiğinde Fe-Ca sorbentinin CaO-K (Resim 4.1) sorbentinden farklı olarak bulut görünümüne sahip olduğu belirlenmiştir.

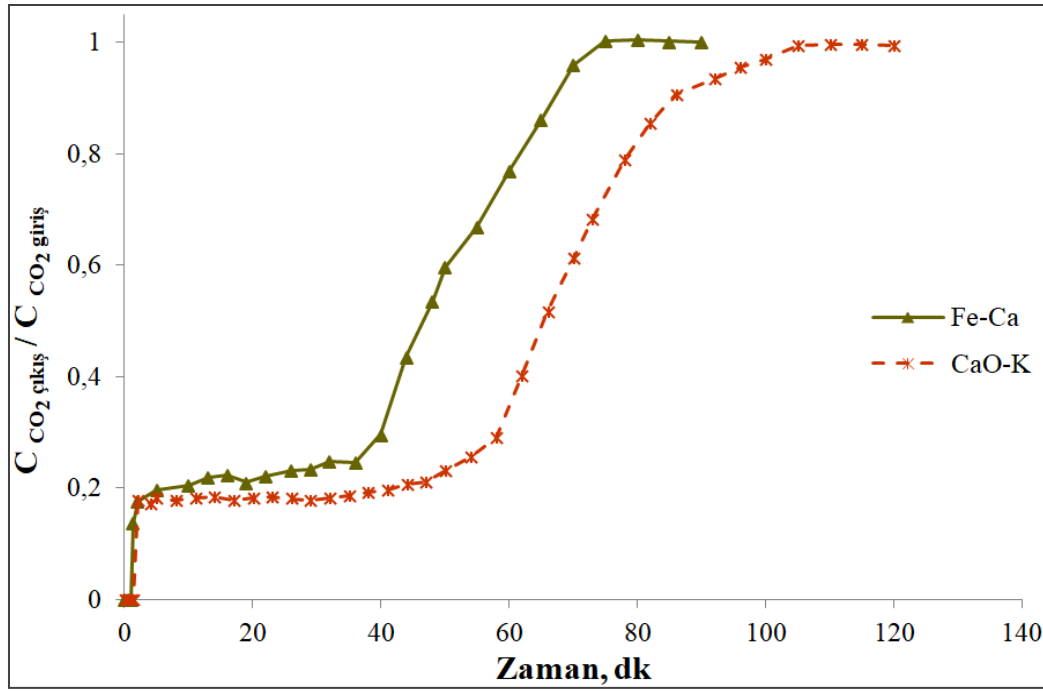


Resim 4.4. Fe-Ca sorbentinin SEM fotoğrafları

4.5.2. Fe-Ca sorbenti ile yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen tutma deneyleri

Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Fe-Ca sorbentinin CO_2 tutma performansı 650°C sıcaklıkta %8 CO_2 +He gaz karışımı ile toplam 30 cm^3/dk akış hızında test edilmiştir. Şekil 4.21’de sorbentin “breakthrough” eğrisi, Çizelge 4.12’de ise bu eğrilerden yararlanılarak hesaplanan CO_2 tutma kapasitesi değerleri verilmiştir. Diğer sorbentlerde olduğu gibi Fe-Ca sorbentinin de “breakthrough” eğrisi Ca esaslı malzemelerin sergilediği iki basamaklı tutma prosesine benzer bir davranış göstermektedir.

Fe-Ca ve CaO-K sorbentlerinin ‘‘breakthrough’’ eğrileri birlikte değerlendirildiğinde her iki sorbentin de ilk çıkış konsantrasyonunun aynı olduğu fakat Fe-Ca sorbentinin CO₂ gazını tutma ve doygunluğa ulaşma süresinin daha kısa olduğu görülmektedir. Bu durum kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Fe-Ca sorbentinin yapısındaki Ca₂Fe₂O₅ oluşumunun tutma kapasitesini düşürdüğünü göstermektedir.



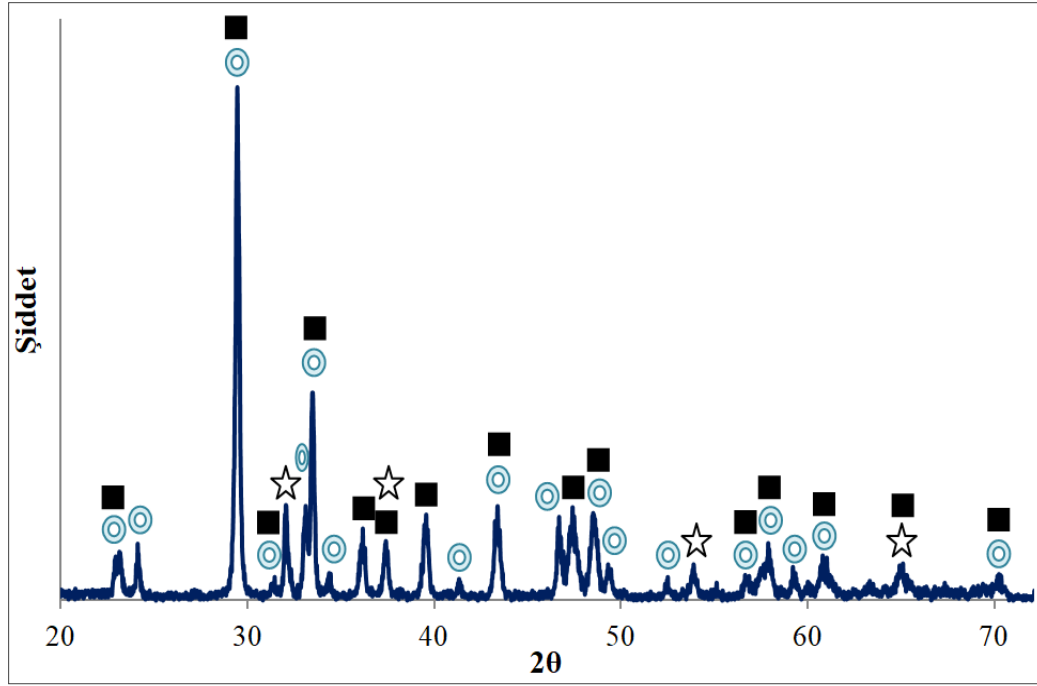
Şekil 4.21. Fe-Ca sorbentine ait breakthrough eğrisi (%8 CO₂+He, 30 cm³/dakika, 650°C)

Fe-Ca sorbenti ile elde edilen ‘‘breakthrough’’ eğrisinden yararlanarak belirlenen tutma kapasitesi değeri Çizelge 4.12’de CaO-K sorbentiyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.12. Fe-Ca sorbentinin 650°C sıcaklıktaki CO₂ tutma deneyleri sonuçları

Sorbent	Sıcaklık °C	Kütlece % CaO içeriği (deneysel)	Deneysel CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ / g sorbent
Fe-Ca	650	75	6,9
CaO-K		100	10,5

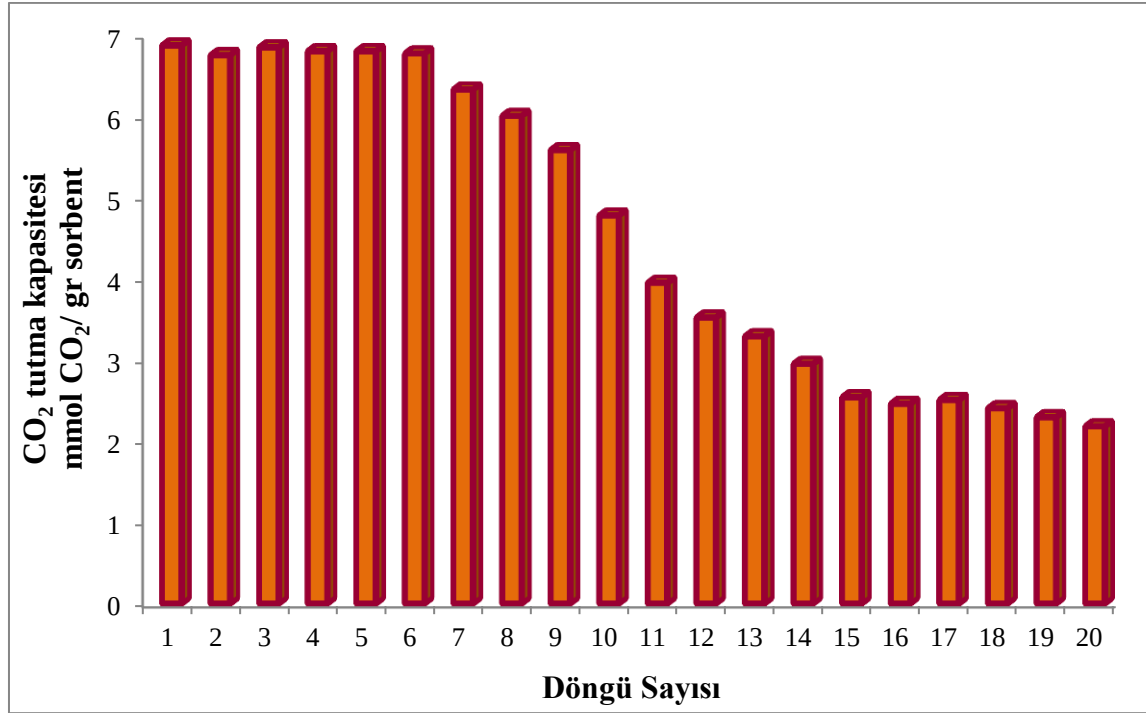
Fe-Ca sorbentinin Şekil 4.22’de gösterilen 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen tutma deneyi sonrasına ait XRD desenlerinde CaO fazının Eş.4.1’e göre CaCO_3 yapısına dönüştüğü, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ yapısının ise beklenildiği gibi reaksiyona girmeden inert olarak kaldığı görülmektedir. XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür değerleriyle karşılaştırılması EK3’de verilmiştir.



Şekil 4.22. Fe-Ca sorbentiyle 650°C’de gerçekleştirilen tutma deneyi sonrasında alınan XRD desenleri (● $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ☆ CaO ■ CaCO_3)

4.5.3. Fe-Ca sorbenti ile gerçekleştirilen ardışık tutma-rejenerasyon döngü çalışmaları

Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Fe-Ca sorbentinin ardışık CO_2 tutma-rejenerasyon döngülerindeki karalılığını belirlemek amacıyla 20 döngülük test yapılmıştır. Tutma deneyleri 650°C sıcaklıkta %8 CO_2 +He gaz karışımıyla, rejenerasyon işlemi ise 800°C’de inert He gazı ile gerçekleştirilmiştir. Fe-Ca sorbentinin döngüler boyunca sergilediği tutma kapasiteleri grafiksel olarak Şekil 4.23’te, “Breakthrough” eğrileri ise EK7’de verilmiştir.



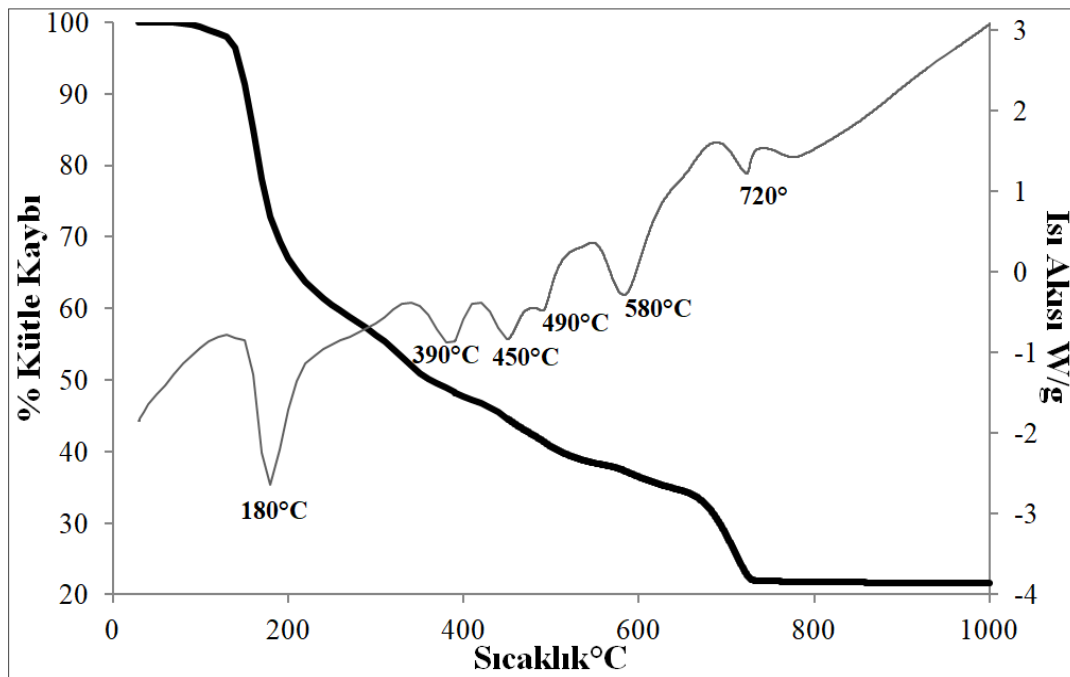
Şekil 4.23. Fe-Ca sorbentinin döngülerdeki CO₂ tutma kapasiteleri (Tutma; 650°C, %8CO₂+He, 30 cm³/dakika, Rejenerasyon; 800°C, %100 He, 50 cm³/dk)

Şekil 4.23'te görüldüğü gibi Fe-Ca sorbenti ilk 6 döngüde oldukça kararlı bir yapı sergilemiş ve daha sonra CO₂ tutma kapasitesinin hızlı bir şekilde azalmıştır. Elde edilen sonuçlar sorbentin 20 döngü sonunda (2,2 mmol CO₂/g sorbent) başlangıç aktivitesinin (6,9 mmol CO₂/g sorbent) yalnızca % 32'sini koruyabildiğini göstermektedir.

4.6. Y-Ca Sorbentiyle Gerçekleştirilen Çalışmalar

4.6.1. Y-Ca sorbentinin karakterizasyonu

Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Y-Ca sorbentinin termal davranışının belirlenebilmesi amacıyla kalsine edilmemiş malzeme ile TGA-DTA analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz 25-1000°C sıcaklık aralığında hava ortamında 10°C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.24. Y-Ca sorbentinin TGA-DTA analizi sonuçları (— % kütle kaybı, — ısı akısı)

Şekil 4.24’de görüleceği üzere TGA analizinde toplam %78 deneysel kütle kaybı meydana gelmiştir. Sorbent sentezinde kompleksleştirme ajanı olarak kullanılan sitrik asitin kalsiyum sitrat oluşturduğu CaO-K sorbenti ile gerçekleştirilen çalışmalar sonrası belirlenmişti. Y-Ca sorbentinde de aynı şekilde kalsiyum sitrat oluşmakta ve Eş.4.3’te belirtildiği gibi termal olarak bozunmaktadır. Yapıyı güçlendirmek için kullanılan itriyum nitrat heksahidrat ise $(Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$ Eş.4.15’e göre termal olarak bozunarak Y_2O_3 ’i oluşturmaktadır. Her iki eşitlik birlikte değerlendirildiğinde Y-Ca sorbentinin teorik kütle kaybı %78 olarak belirlenmiştir. Bu değerin TGA analizi sonucunda elde edilen kütle kaybı miktarı ile oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.

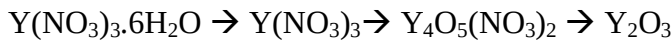
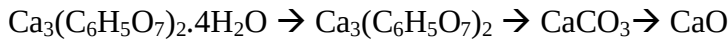


Y-Ca sorbentinin sentezinde ara basamakta oluşan $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'ın bozunma basamakları Bölüm 4.1.1'de detaylı bir şekilde anlatılmıştı. Gerçekleştirilen literatür araştırması sonucunda $4\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın termal bozunmasının aşağıdaki şekilde gerçekleştiği görülmüştür [63].

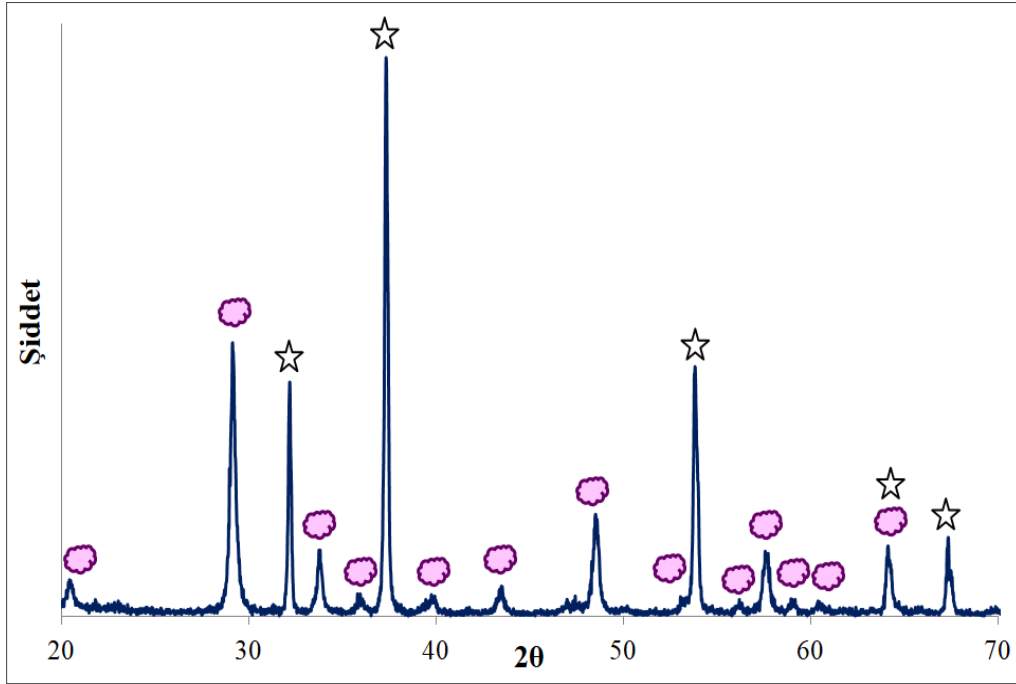
- i) $\sim 200^\circ\text{C}$ sıcaklıkta yapıdan kristal suyu uzaklaşmaktadır. (Eş.4.16)
- ii) $\sim 400\text{-}500^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında $\text{Y}_4(\text{NO}_3)_{10}$ yapısından uçucu partiküller uzaklaşmaktadır. (Eş.4.17)
- iii) $\sim 600^\circ\text{C}$ sıcaklıkta $\text{Y}_4\text{O}_5(\text{NO}_3)_2$ yapısı bozunarak Y_2O_3 yapısını oluşturmaktadır. (Eş.4.18)



Şekil 4.24'de verilen DTA eğrisinde 180 , 390 , 450 , 490 , 580 ve 720°C sıcaklıklarda gözlenen endotermik pikler literatürden elde edilen bilgiler ışığında değerlendirilmiştir [57-59,65]. Sonuçlar Y-Ca sorbentinin aşağıdaki şekilde dönüşüme uğradığını göstermektedir.



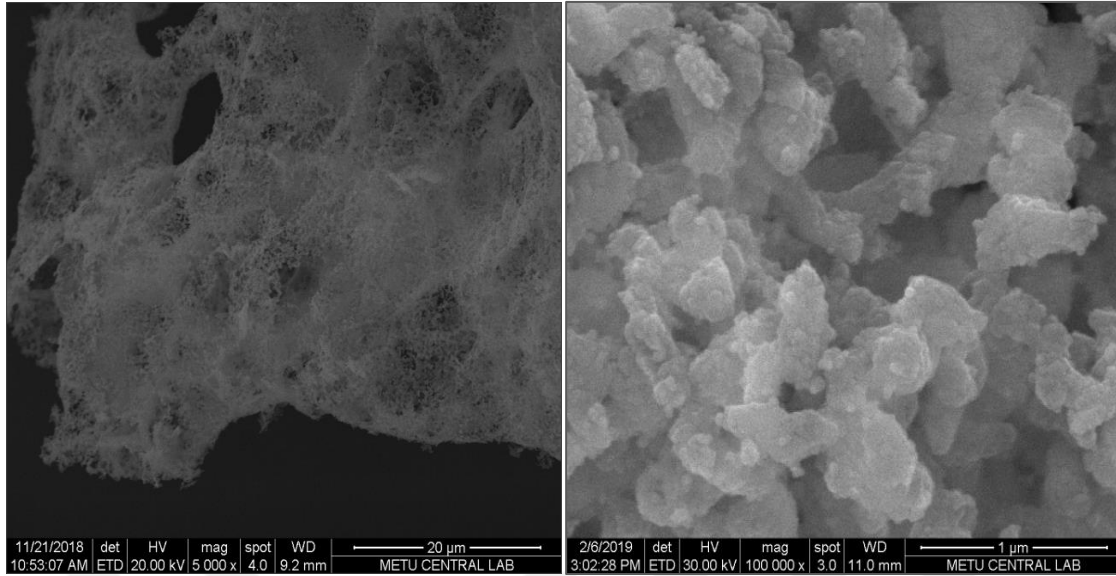
Şekil 4.25'te kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen Y-Ca sorbentinin kalsinasyon işlemi sonrasına ait XRD desenleri verilmiştir. Analiz sonuçları değerlendirildiğinde sorbentin CO_2 tutma işlemlerinde aktif rol oynayan CaO ve inert olarak davranan Y_2O_3 ve CaCO_3 fazlarından oluştuğu (EK3) görülmüştür. Burada dikkat çeken detay Y_2O_3 için bragg açılarının CaCO_3 yapısına ait piklerle çakışıyor olmasıdır. Kalsine edilmemiş sorbentin TGA eğrisinde 720°C sıcaklıkta yapıda bulunan CaCO_3 'ın tamamen bozunduğu belirlenmişti. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda 850°C gerçekleştirilen ısıtıl işlemin ardından yapıda CaCO_3 'ın bulunmadığı ve sorbentin Y_2O_3 -CaO fazlarından meydana geldiği öngörülmüştür.



Şekil 4.25. Y-Ca sorbentinin kalsinasyon sonrası XRD desenleri (☆ CaO ● Y_2O_3)

Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Y-Ca sorbentinin yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacmi gibi özelliklerinin belirlenmesi amacıyla N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi gerçekleştirilmiştir. Y-Ca sorbentinin yüzey alanı $17 \text{ m}^2/\text{g}$, BJH adsorpsiyon gözenek hacmi ve gözenek çapı ise sırasıyla $0,08 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve $2,20 \text{ nm}$ olarak belirlenmiştir. Y-Ca sorbentinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi EK4’te verilmiştir.

Çalışma kapsamında hazırlanan Y-Ca sorbentinin SEM görüntüleri Resim 4.5’te verilmiştir. Farklı büyütme oranlarındaki ($\times 5000$, $\times 100000$) SEM fotoğraflarında kalsinasyon işlemi sonrasında sorbent yapısının yaklaşık $0,24 \text{ }\mu\text{m}$ boyutlarında birbirine bağlı partiküllerden oluştuğu dikkat çekmektedir. Ayrıca Y-Ca ve CaO-K (Resim 4.1) sorbentlerinin SEM görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde her iki sorbentin de benzer bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir.



Resim 4.5. Y-Ca sorbentinin SEM fotoğrafları

Hazırlanan Y-Ca sorbentinin kütlece Ca/Y oranının belirlenebilmesi amacıyla ICP-MS analizi gerçekleştirilmiştir. Bölüm 3.2’te anlatıldığı üzere bu yöntem nitrik asit (HNO_3) çözeltisi içerisindeki analiz prensibine dayanmaktadır. Analiz esnasında HNO_3 çözeltisi ile sorbent içerisinde yer alan Y_2O_3 fazı arasında reaksiyon ($\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Y}_2(\text{NO}_3)_3$) gerçekleşmiş ve oluşan itriyum nitrat çökeleği analizin doğru sonuç vermesini etkilemiştir. Bu sebeple sentez çözeltisi içerisindeki metal oranlarını tespit etmek amacıyla kullanılan bir diğer yöntem olan EDS analizi gerçekleştirilmiştir. EK9’da hazırlanan sorbentlerin EDS ve ICP-MS analiz sonuçları birlikte değerlendirilerek %CaO miktarları karşılaştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde EDS ve ICP-MS analizleri ile belirlenen oranların sentez çözeltisindeki değer ile uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. Bu nedenle kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Y-Ca sorbentinin metal oranları EDS analizinden yararlanarak belirlenmiş ve Çizelge 4.13’te gösterilmiştir.

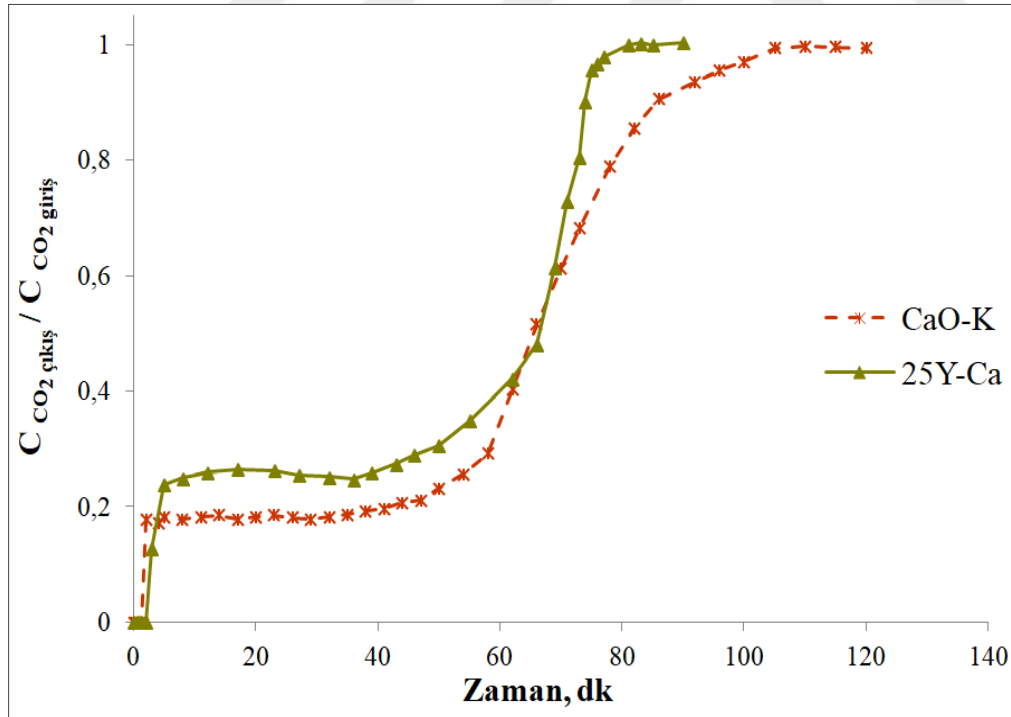
Çizelge 4.13. Y-Ca sorbentinin EDS analizi sonuçları

Sorbent	Kütlece Ca/Y oranı (sentez çözeltisi)	Kütlece Ca/Y miktarı (EDS)	Kütlece %CaO içeriği (sentez çözeltisi)	Kütlece %CaO içeriği (EDS)
Y-Ca	2,73	2,56	75	74

4.6.2. Y-Ca sorbenti ile yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen tutma deneyleri

Kütlece %74 CaO içerdiği belirlenen inert destekli Y-Ca sorbentinin tutma performansı CaO-K sorbentiyle gerçekleştirilen çalışmalarda maksimum kapasite elde edilen sıcaklık olarak belirlenen 650°C’de test edilmiştir. Dolgulu kolon reaktörde %8 CO₂-He gaz karışımı ile gerçekleştirilen tutma deneyi sonrası elde edilen ‘‘breakthrough’’ eğrisi CaO-K sorbenti ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.26’da gösterilmektedir.

Y-Ca sorbenti ile elde edilen ‘‘breakthrough’’ eğrisi incelendiğinde Ca esaslı malzemelerin sergilediği iki basamaklı tutma davranışına benzer olduğu görülmektedir. Y-Ca sorbentinin ‘‘breakthrough’’ eğrisinin CaO-K sorbentine kıyasla daha dik olması reaksiyon hızının yüksek olduğunu ifade etmektedir. Bu bilgi ışığında değerlendirilen ‘‘breakthrough’’ eğrilerinde her iki sorbent de CO₂ gazını yaklaşık olarak aynı süre boyunca (50 dk) tutabilmesine rağmen Y-Ca sorbentinin doygunluğa ulaşma süresinin beklenildiği gibi daha kısa olduğu (Y-Ca ve CaO-K için sırasıyla 75 dk ve 100 dk) tespit edilmiştir.



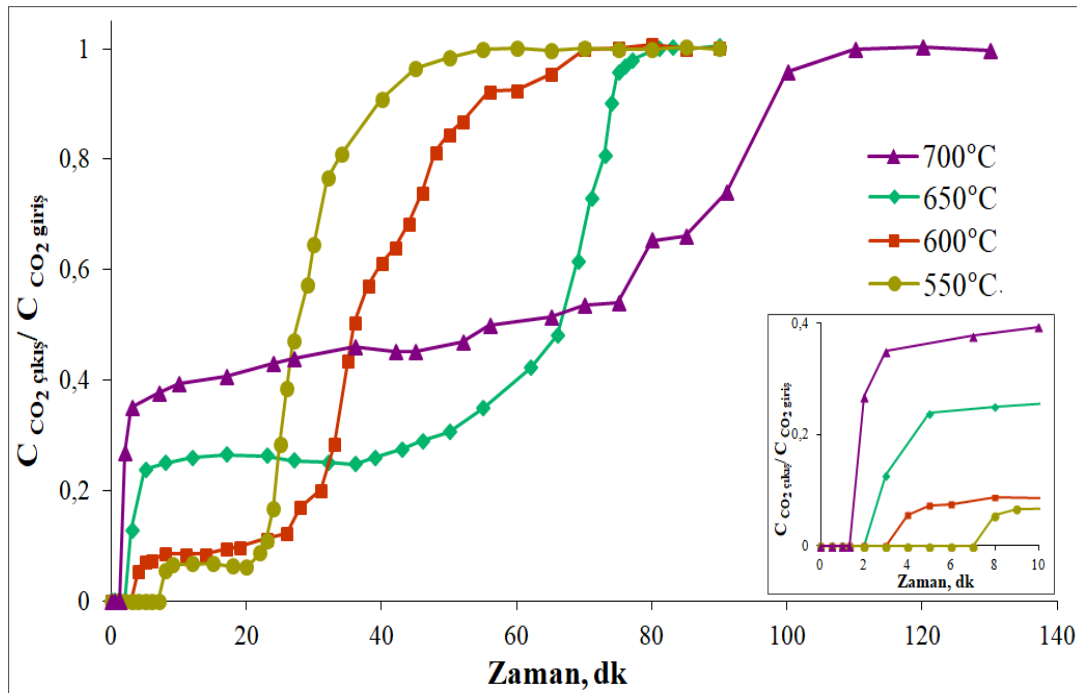
Şekil 4.26. Y-Ca ve CaO-K sorbentlerinin ‘‘breakthrough’’ eğrileri (%8CO₂-He, 30 cm³/dakika, 650°C)

Çizelge 4.14'te Y-Ca sorbentinin "breakthrough" eğrilerinden yararlanarak belirlenen tutma kapasitesi değeri CaO-K sorbentiyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. EDS analizi sonucunda içerisinde yaklaşık kütlece %74 CaO içerdiği belirlenen Y-Ca sorbentinin tutma kapasitesi %100 CaO içeren CaO-K sorbentinin tutma kapasitesine oldukça yakın olması dikkat çekmiştir.

Çizelge 4.14. Y-Ca sorbentinin 650°C sıcaklıktaki CO₂ tutma deneyleri sonuçları

Sorbent	Sıcaklık °C	Kütlece % CaO içeriği	Deneysel CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ / g sorbent
Y-Ca	650	75	9,0
CaO-K		100	10,50

Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Y₂O₃ destekli CaO sorbentinin (Y-Ca) farklı sıcaklıklardaki (550-700°C) CO₂ tutma performansı da çalışma kapsamında incelenmiştir. Dolgulu kolon reaktör sisteminde gerçekleştirilen çalışmaların sonucunda sorbentin tutma performansları "breakthrough" eğrileri (Şekil 4.27) ile değerlendirilmiştir.



Şekil 4.27. Y-Ca sorbentinin farklı sıcaklıklardaki "breakthrough" eğrileri (%8 CO₂+He, 30 cm³/dakika)

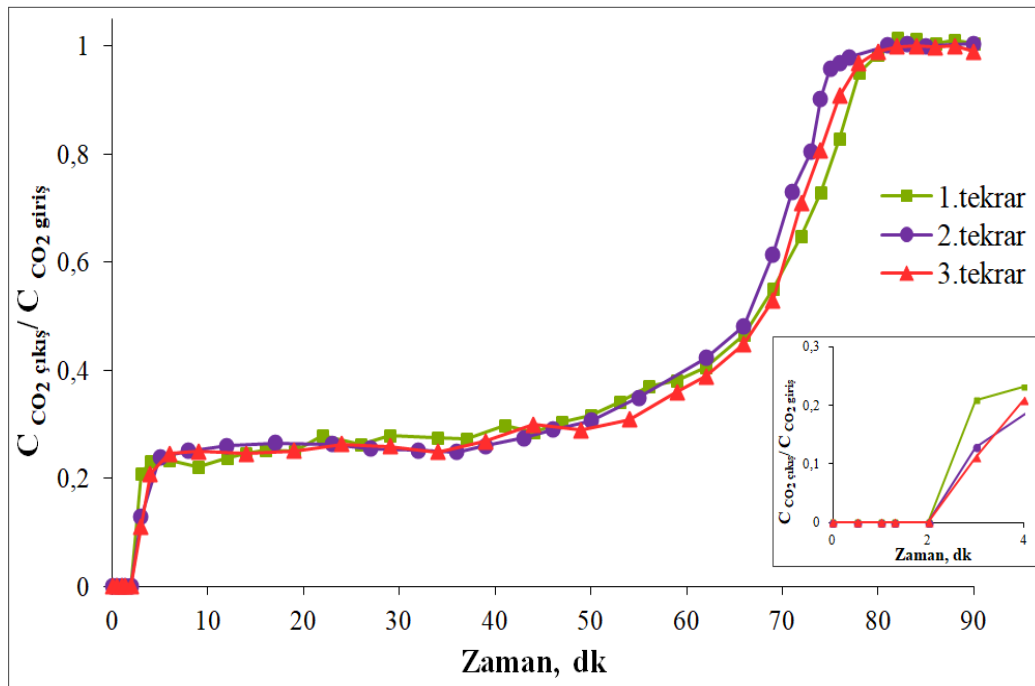
Y-Ca sorbenti ile elde edilen ‘‘breakthrough’’ eğrileri incelendiğinde CO₂ gazının reaktör çıkışına ulaşması için gerekli olan sürenin (550, 600, 650 ve 700°C için sırasıyla 7 dk, 3 dk, 2 dk ve 1,5 dk) sıcaklık arttıkça kısaldığı görülmektedir. Tutma deneyi sıcaklıkları CaCO₃ yapısının Tamman sıcaklığını (553°C) aşınca yüzeyde oluşan CaCO₃ tabakası daha hızlı bir şekilde sinterleşmekte böylelikle yüzeye daha az CO₂ (yüzey reaksiyon basamağı) molekülünün adsorplanmasına neden olmaktadır [38]. Elde edilen bu bilgi ışığında Şekil 4.27’de verilen ‘‘breakthrough’’ eğrileri incelendiğinde CO₂ gazının ilk çıkış konsantrasyonu artan deney sıcaklığı ile birlikte arttığı görülmüştür.

Farklı sıcaklıklarda elde edilen ‘‘breakthrough’’ eğrileri yardımıyla hesaplanan CO₂ tutma kapasitesi değerleri Çizelge 4.15’de verilmiştir. Sonuçlar 550-650°C sıcaklık aralığında kapasitenin arttığını, 700°C’de ise tutma kapasitesinde bir miktar azalma meydana geldiğini göstermektedir. Bu durum sorbent yapısında meydana gelen sinterleşmenin önüne geçilerek CaO-K sorbentinin aksine 700°C’de de yüksek tutma kapasitesi değerlerine ulaşılabilirdiğini göstermektedir. Her ne kadar sorbentin 650°C ve 700°C’deki tutma kapasitesi değerleri birbirine yakın olsa da ‘‘breakthrough’’ eğrileri sorbentin 700°C sıcaklıkta daha geç doyduğunu yani reaksiyon hızının daha yavaş olduğunu göstermektedir. Ayrıca Y-Ca sorbentinin kütlece CaO içeriği %74 olmasına rağmen 550-650°C sıcaklık aralığında tutma kapasitesi %100 CaO içeren CaO-K sorbentinin tutma kapasitesine oldukça yakın olması dikkat çekmiştir.

Çizelge 4.15. Y-Ca sorbentinin farklı (550-700°C) sıcaklıklarda gerçekleştirilen CO₂ tutma deneyi sonuçları

Sıcaklık °C	Y-Ca sorbentinin CO ₂ tutma kapasitesi mmol CO ₂ / g sorbent	CaO-K sorbentinin CO ₂ tutma kapasitesi mmol CO ₂ / g sorbent	Termodinamik CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ /g CaO
550	5,2	6,2	17,8
600	6,8	8,9	17,4
650	9,0	10,5	16,0
700	8,1	5,0	11,8

Gerçekleştirilen ‘breakthrough’ analizleriyle 650°C’de maksimum tutma kapasitesi ve daha hızlı sorpsiyon kinetiği sergilediği belirlenen Y-Ca sorbentinin tekrarlanabilirliği de çalışma kapsamında incelenmiştir. Şekil 4.28’de sorbentin 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen tekrar deneylerine ait ‘breakthrough’ eğrileri verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde eğrilerin birbirleriyle çakıştığı, tutma kapasitelerinin de böylelikle yaklaşık olarak aynı olduğu (Çizelge 4.16) görülmüştür. Elde edilen bulgular hem sorbentin hem de deney sisteminin tekrarlanabilir ve güvenilir sonuçlar verdiğini kanıtlar niteliktedir.

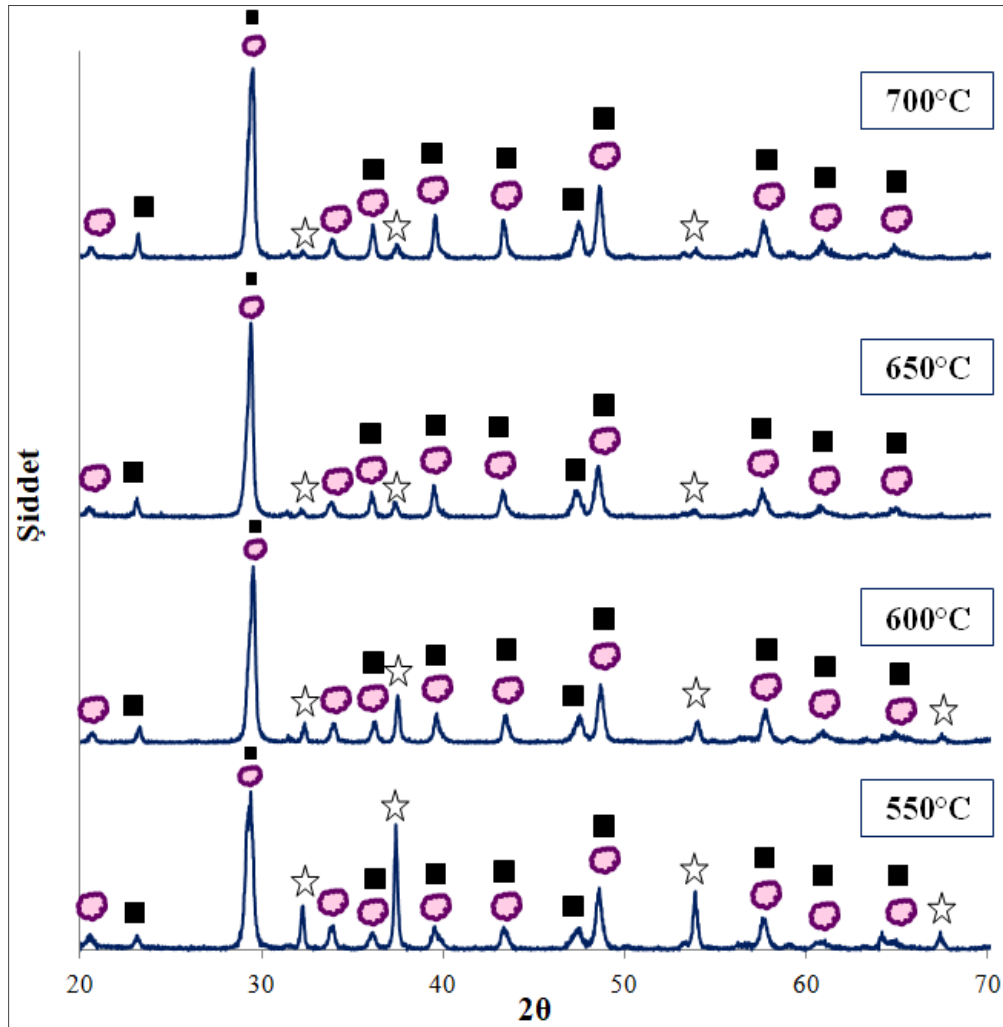


Şekil 4.28. Y-Ca sorbentinin 650 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen tekrar deneylerine ait ‘breakthrough’ eğrileri (%8 CO₂+He, 30 cm³/dakika)

Çizelge 4.16. Y-Ca sorbentinin 650°C’de gerçekleştirilen tekrar deneyi sonuçları

Sorbent	Sıcaklık, °C	Deneysel CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ / g sorbent
Y-Ca-1.tekrar	650	9,0
Y-Ca-2.tekrar		9,1
Y-Ca-3.tekrar		9,1

Y-Ca sorbenti ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen CO₂ tutma deneyleri sonrasında ait XRD desenleri ise Şekil 4.29'da gösterilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde tutma deneyleri sonrasında yapının temel olarak CaCO₃ fazından oluştuğu ve Y₂O₃ yapısının inert olarak kaldığı görülmektedir. Bunun yanında 550-650°C sıcaklık aralığında CaO yapısına ait pik şiddetlerinin azaldığı, 650 ve 700°C'de ise pik şiddetlerinin benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Bu durum sıcaklık arttıkça tutma kapasitesinin arttığını, 650 ve 700°C sıcaklıklarda ise tutma kapasitesi değerlerinin benzerlik gösterdiğini kanıtlar niteliktedir. Y-Ca sorbentinin literatür ve deneysel verilerinin karşılaştırıldığı XRD tablosu EK3'de verilmiştir.



Şekil 4.29. Y-Ca sorbentiyle farklı sıcaklıklarda (550-700°C) gerçekleştirilen tutma deneyleri sonrasında alınan XRD desenleri (● Y₂O₃ ☆ CaO ■ CaCO₃)

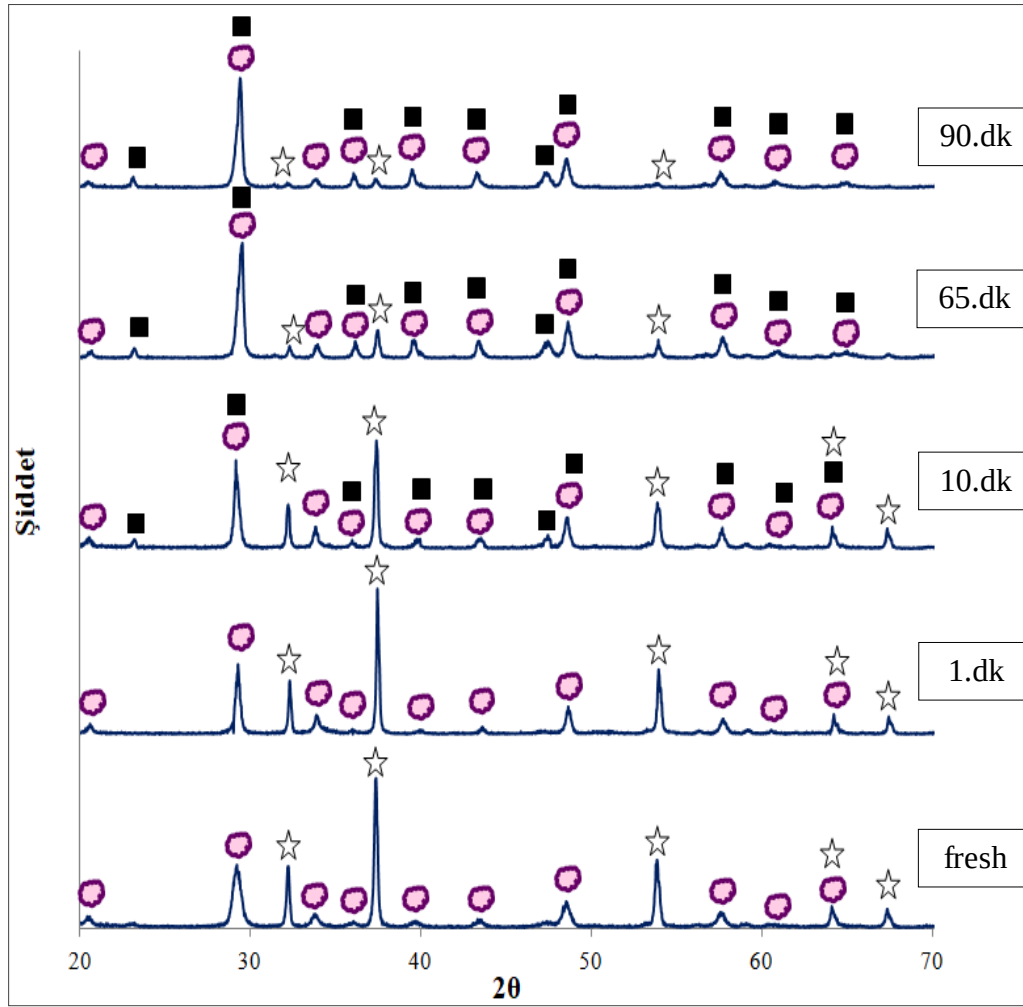
Sorbent içerisindeki CaO fazının kristal boyutu değerleri "Scherrer" denklemi ile hesaplanmıştır. Sorpsiyon sıcaklığı arttıkça CaO yapısının kristal boyutunun küçüldüğü, böylelikle tutma kapasitesinin de arttığı bir kez daha görülmüştür (Çizelge 4.17).

Çizelge 4.17. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen CO₂ tutma deneyleri sonrasında Y-Ca sorbentindeki CaO'ın kristal boyutları

Sorbent	Katı faz	Kristal boyutu nm
Y-Ca	CaO	53
Y-Ca-550	CaO	47
Y-Ca-600	CaO	40
Y-Ca-650	CaO	28
Y-Ca-700	CaO	29

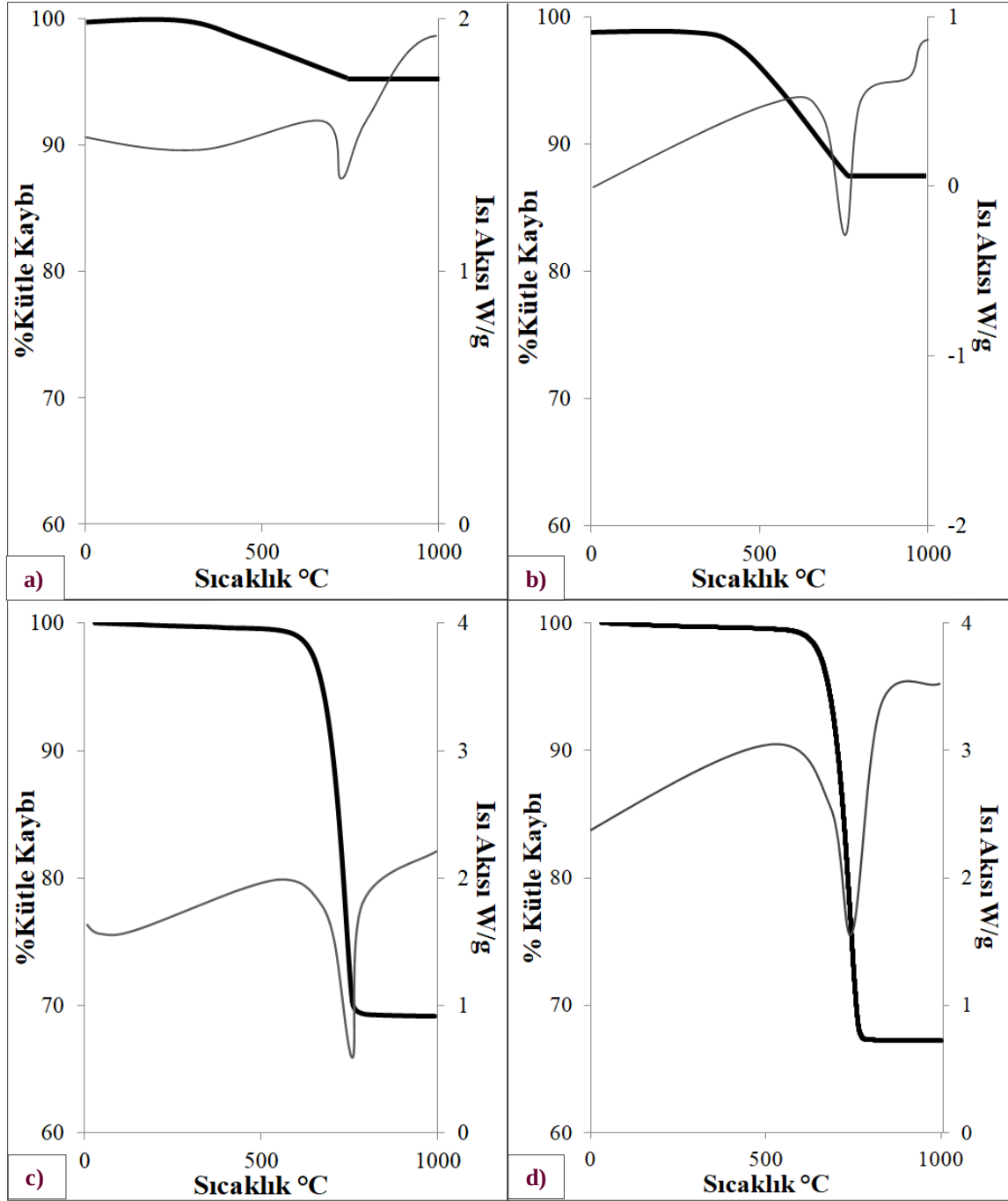
Y-Ca sorbenti ile 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen CO₂ tutma deneyleri sonrası elde edilen “breakthrough” eğrilerinde (Şekil 4.28), sorbentin belirli bir süre aynı CO₂cıkış/CO₂giriş değerine sahip olduğu görülmüştü. Hazırlanan Y-Ca sorbentinin CO₂ tutma deneyi esnasında sergilediği davranışı belirleyebilmek amacıyla 90 dakika süreyle 650°C sıcaklıkta yürütülen deney 1., 10. ve 65. dakikalarda sonlandırılmış ve deney sonrası elde edilen numunelerle XRD ve TGA-DTA analizleri gerçekleştirilmiştir.

Y-Ca sorbentinin farklı deney süreleri sonrasına ait XRD desenleri (Şekil 4.30) değerlendirildiğinde yapıda bulunan Y₂O₃ fazının inert olarak kaldığı bir kez daha görülmüştür. CO₂ tutma deneyi başladıktan 1 dakika sonra alınan numuneye ait XRD desenlerinde görülen şiddetli CaO pikleri dikkat çekmektedir. 10. dakikadan itibaren sorbent yapısındaki CaO'e ait pik şiddetlerinde azalma meydana geldiği bunun yanı sıra CaCO₃ piklerinin de oluşmaya başladığı görülmektedir. 650°C'de gerçekleştirilen CO₂ tutma deneylerinin 65. ve 90. dakikalarında CaO'e ait pik şiddetlerinin çok azaldığı, CaCO₃ piklerinin ise arttığı belirlenmiştir. Ayrıca 65. ve 90. dakikalarda alınan numunelerin XRD desenlerinde CaO ve CaCO₃'a ait pik şiddetlerinin birbirlerine yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 4.30. Y-Ca sorbentiyle 650°C sıcaklıkta ve farklı deney süreleri (1, 10, 65 ve 90 dakika) boyunca gerçekleştirilen tutma deneyleri sonrasında alınan XRD desenleri ($\circ$ Y_2O_3 $\star$ CaO $\blacksquare$ $CaCO_3$)

650°C sıcaklıkta 1, 10, 65 ve 90 dakika süreyle gerçekleştirilen CO_2 tutma deneyleri sonrası Y-Ca sorbentinin yapısında meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla TGA-DTA analizi gerçekleştirilmiştir. Analizler 25-1000°C sıcaklık aralığında, 10°C/dk ısıtma hızında hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Sorbentin farklı deney süreleri sonrasında ~750°C’de $CaCO_3$ yapısının bozunmasını ifade eden endotermik pik verdiği görülmüştür (Şekil 4.31) [38].



Şekil 4.31. Y-Ca sorbentinin 650°C’de gerçekleştirilen farklı deney süreleri a) 1.dk, b) 10.dk, c) 65. dk ve d) 90. dakika sonrasına ait TGA-DTA analizi sonuçları (— % kütle kaybı, — ısı akısı)

Yapısında %74 CaO bulunan Y-Ca sorbenti için teorik CO₂ tutma/rejenerasyon değeri hesaplanmıştır (EK8). Yapılan hesaplamalarda sorbentin %100 dönüşüme uğradığı ve tamamen rejenere olduğu varsayılmıştır. Bu doğrultuda Y-Ca sorbenti için rejenerasyon sonucunda açığa çıkması gereken teorik kütlece CO₂ miktarı %37 olarak belirlenmiştir. Y-Ca sorbentinin tek basamaklı TGA grafiklerinde (Şekil 4.30) 1., 10., 65. ve 90. dakikada

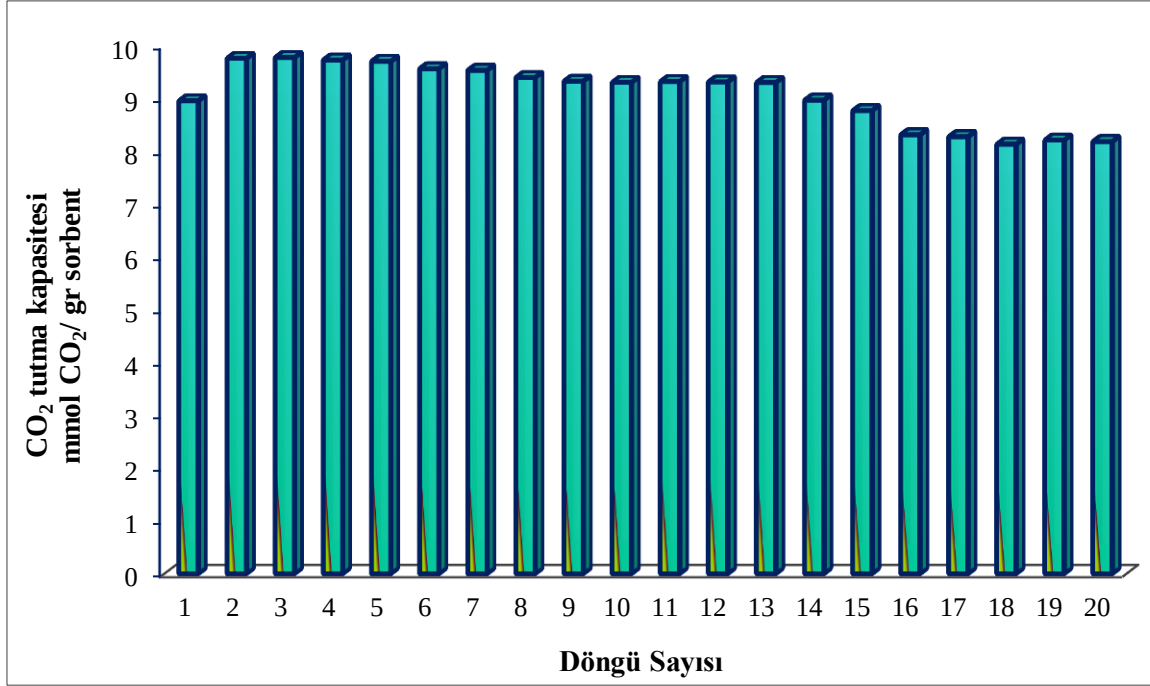
sonlandırılan tutma deneyleri sonrasında kütlelerinde sırasıyla %4,5, %12, %31 ve %35 azalma meydana geldiği görülmüştür (Çizelge 4.18). Bu değerler teorik tutma/rejenerasyon kapasiteleri (kütlece %37) ile karşılaştırıldığında deney süresi arttıkça XRD analiziyle de tespit edilen CaCO_3 yapısının oluştuğu ve bu şekilde rejenerasyon ile açığa çıkan CO_2 miktarının arttığı tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen XRD ve TGA/DTA analizleri sonucunda hazırlanan sorbentin Bouquet ve diğerleri [60] tarafından geliştirilen iki basamaklı tutma modeli ile uyumlu bir davranış sergilediği bir kez daha belirlenmiştir.

Çizelge 4.18. Y-Ca sorbentinin TGA-DTA analizi sonuçları

	TGA analizi ile belirlenen % CO_2 kaybı	Teorik kütlece % CO_2 tutma/rejenerasyon değeri
1. dakika	4,5	37
10.dakika	12	
65.dakika	31	
90.dakika	35	

4.6.3. Y-Ca sorbenti ile gerçekleştirilen ardışık tutma-rejenerasyon döngü çalışmaları

Y_2O_3 inert fazının CaO esaslı sorbentin kararlılığı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 20 ardışık CO_2 tutma-rejenerasyon döngüsü gerçekleştirilmiştir. Karbonasyon deneyi 650°C sıcaklıkta %8 CO_2 +He gaz karışımı ile $30 \text{ cm}^3/\text{dk}$ akış hızında, rejenerasyon işlemi ise %100 He ile $50 \text{ cm}^3/\text{dk}$ gaz akış hızında 800°C 'de gerçekleştirilmiştir. Y-Ca sorbentinin döngülerdeki tutma kapasitesi değerleri grafiksel olarak Şekil 4.32'de "breakthrough" eğrileri ise EK7'de verilmiştir.

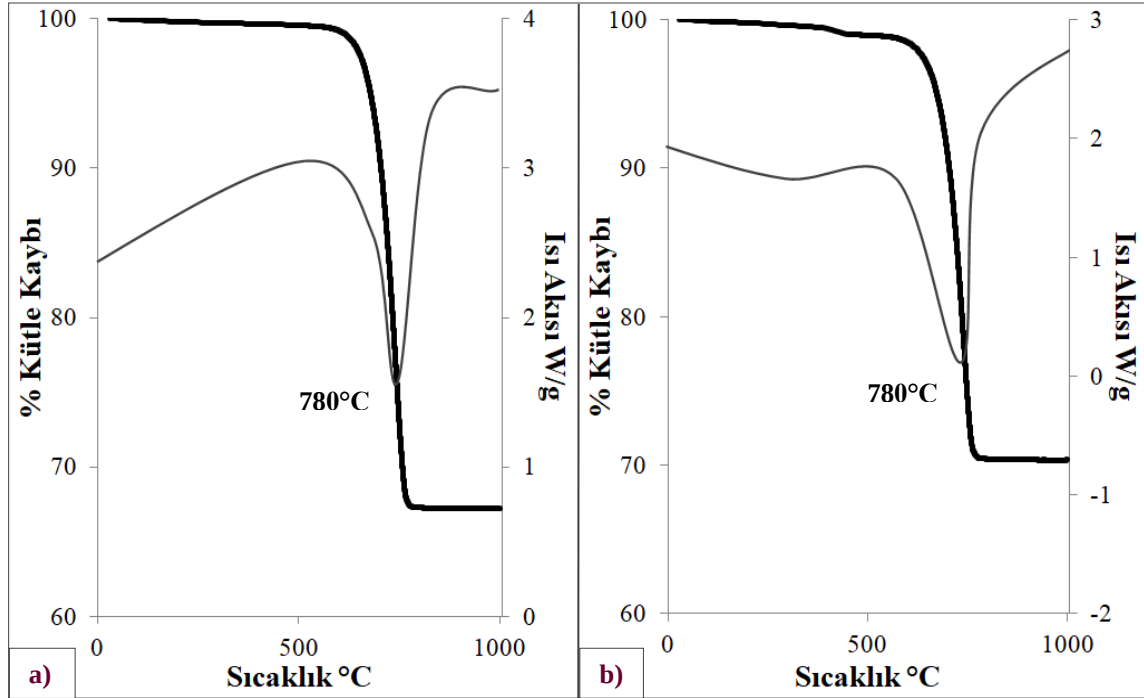


Şekil 4.32. Y-Ca sorbentinin döngülerdeki CO₂ tutma kapasiteleri (Tutma; 650°C, %8CO₂+He, 30 cm³/dakika, Rejenerasyon; 800°C, %100 He, 50 cm³/dk)

Elde edilen deneysel bulgular Y-Ca sorbentinin ilk 13 döngüde aktivitesinin yaklaşık olarak %95'ini koruduğunu daha sonra tutma kapasitesinde bir miktar düşüş meydana geldiği görülmüştür. Sorbentin 20 döngü sonunda başlangıç aktivitesinin %84'ünü koruyabilmesi tekrar eden daha fazla ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngüsünde de tutma kapasitesini koruyabilmesi konusunda umut vaad etmiştir. Bunun yanı sıra sorbentin 1. döngü sonunda tutma kapasitesinde artış meydana geldiği görülmektedir. Bu durum Manovic ve diğerleri (2008) tarafından ortaya atılan “kendinden aktifleşme (Self Activation)” modeli ile açıklanabilmektedir [64]. Bu modele göre inert Y₂O₃ fazı sorbent yapısında iskelet görevi görmektedir. İnert gaz akışı altında yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen rejenerasyon işlemiyle birlikte bu iskelet yapısında yeni gözenek kanalları oluşmakta ve bir sonraki sorpsiyon deneyinde daha fazla CO₂ tutulmasına olanak sağlamaktadır.

650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen 1. ve 20. CO₂ tutma deneyleri sonrası Y-Ca sorbentinin yapısında meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla TGA-DTA analizi gerçekleştirilmiştir. Analizler 25-1000°C sıcaklık aralığında, 10°C/dk ısıtma hızında hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Sorbentin 1. ve 20. tutma deneyleri sonrasında ~780°C'de

CaCO₃ yapısının bozunmasını ifade eden endotermik pik verdiği görülmüştür (Şekil 4.33) [38].



Şekil 4.33. Y-Ca sorbentinin 650°C’de gerçekleştirilen a) birinci ve b) yirminci tutma deneyi sonrasına ait TGA-DTA analizi sonuçları (—% kütle kaybı, — ısı akısı)

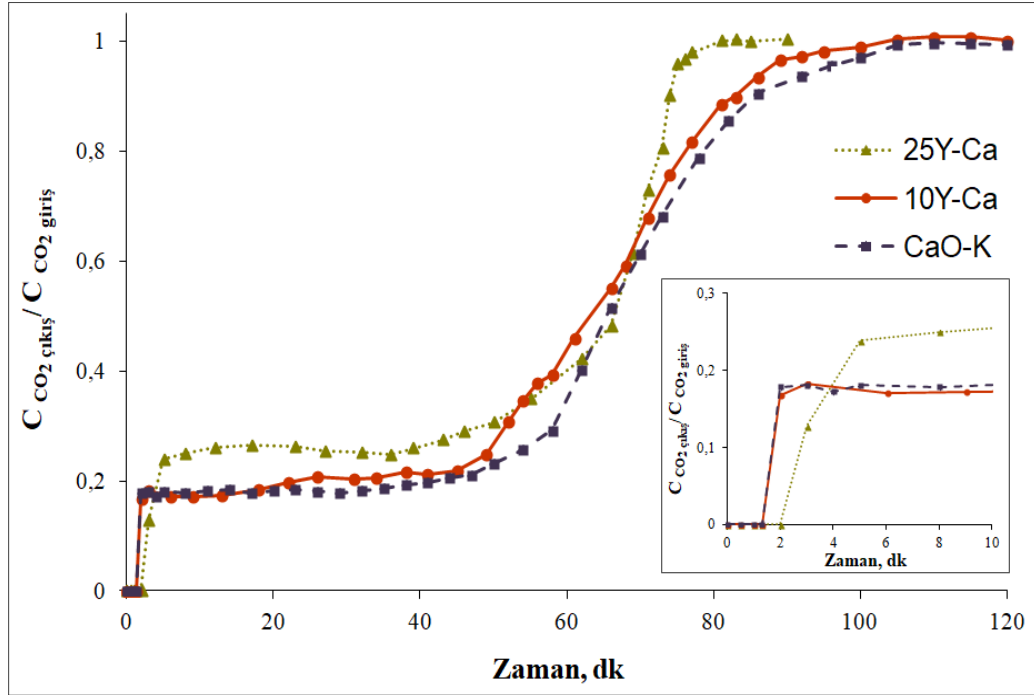
Yapısında %74 CaO bulunan Y-Ca sorbenti için teorik CO₂ tutma/rejenerasyon değeri belirlenmiştir (EK8). Yapılan hesaplamalarda sorbentin %100 dönüşüme uğradığı ve tamamen rejenere olduğu varsayılmıştır. Bu doğrultuda Y-Ca sorbenti için rejenerasyon sonucunda açığa çıkması gereken teorik kütlece CO₂ miktarı %37 olarak belirlenmiştir. Y-Ca sorbentinin tek basamaklı TGA grafiklerinde (Şekil 4.30) 1. tutma deneyi sonrası kütleinde %34, 20. tutma deneyi sonunda ise yapısında kütlece %30 azalma meydana geldiği görülmüştür. Bu iki değer teorik tutma/rejenerasyon kapasiteleri (kütlece %37) ile karşılaştırıldığında sorbentin 20 döngü sonunda rejenerasyon performansının hala yüksek olduğu görülmektedir. Elde edilen bulgular yapıda inert olarak bulunan Y₂O₃ fazıyla sorbentin sinterleşmesinin önüne geçildiğini ve böylelikle 20. CO₂ tutma deneyi sonunda sorbentin hala rejenere edilebilir olduğunu göstermiştir.

Rejenerasyon işlemlerinden sonra gözenek hacmini ve yüzey alanını koruyabilen sorbentlerin ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngülerinde daha kararlı bir yapı sergilediği bilinmektedir. [3,46,48]. Bu çalışma kapsamında hazırlanan Y-Ca sorbentinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonuçları sorbentin 20. rejenerasyon sonunda sorbentin yüzey alanının neredeyse aynı kaldığını göstermiştir. Ayrıca 20. rejenerasyon sonunda gözenek hacminde meydana gelen artış (1.rejenerasyon için 0,08 cm³/g, 20.rejenerasyon için 0,10 cm³/g) ‘‘kendinden aktifleşme’’ teoremi ile açıklanabilmektedir [64]. Böylelikle kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Y-Ca sorbentinin yapısında inert olarak bulunan Y₂O₃ fazının gözenek kanallarını geliştirerek sinterleşmeye karşı oldukça dirençli bir sorbent oluşturduğu tespit edilmiş ve gerçekleştirilen analizler (XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, TGA-DTA) ile desteklenmiştir.

4.6.4. Y₂O₃ miktarının sorbent kararlılığı üzerindeki etkisinin incelenmesi

Yürütülen tez çalışmasının devamında yapıya yüklenmesi gereken optimum Y₂O₃ miktarı araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda 10Y-Ca sorbentinin 650°C sıcaklıktaki tutma performansı test edilmiştir. Kütlece %10 Y₂O₃ içeren 10Y-Ca sorbenti ile dolgulu kolon reaktörde %8 CO₂-He gaz karışımı ile gerçekleştirilen tutma deneyi sonrası elde edilen ‘‘breakthrough’’ eğrisi CaO-K ve Y-Ca sorbentleri ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.34’de gösterilmiştir.

Şekil 4.34’de verilen ‘‘breakthrough’’ eğrileri değerlendirildiğinde her üç sorbentin de Ca esaslı malzemelerin sergilediği iki basamaklı tutma davranışı ile uyumlu olduğu görülmüştür. Y-Ca sorbentinin ‘‘breakthrough’’ eğrisinin CaO-K ve 10Y-Ca sorbentlerine kıyasla daha dik olması reaksiyon hızının yüksek olduğunu göstermektedir. 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen CO₂ tutma deneyleri sonrasında yapıya yüklenen Y₂O₃ miktarının ‘‘breakthrough’’ davranışını etkilediği belirlenmiştir.



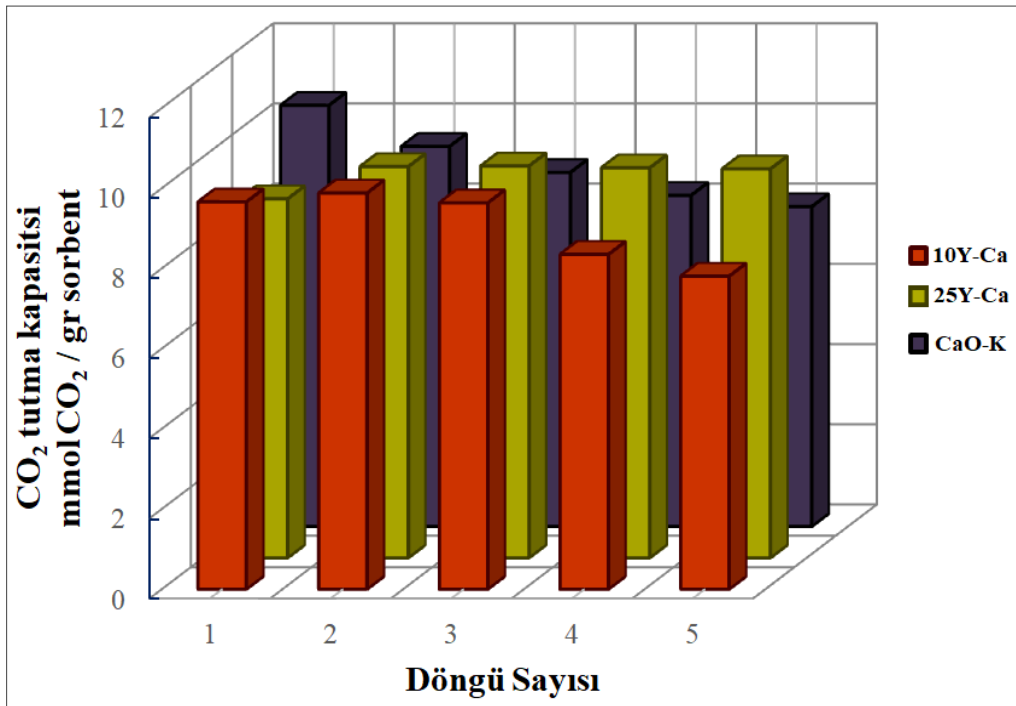
Şekil 4.34. La-Ca ve CaO-K sorbentlerinin “breakthrough” eğrileri (%8CO₂-He, 30 cm³/dakika, 650°C)

Çizelge 4.19’da 10Y-Ca, Y-Ca ve CaO-K sorbentlerinin “breakthrough” eğrilerinden yararlanarak belirlenen tutma kapasitesi değerleri verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde Y₂O₃ miktarının artmasıyla tutma kapasitesinin azaldığı görülmüştür. Bu durum CO₂ tutma işlemlerinde etkin faz olan CaO miktarının azalması ile açıklanabilmektedir.

Çizelge 4.19. 10Y-Ca, Y-Ca ve CaO-K sorbentlerinin 650°C sıcaklıktaki CO₂ tutma deneyi sonuçları

Sorbent	Sıcaklık °C	Kütlece % CaO içeriği	Deneysel CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ / g sorbent
CaO-K	650	100	10,5
10Y-Ca		90	9,7
Y-Ca		74	9,0

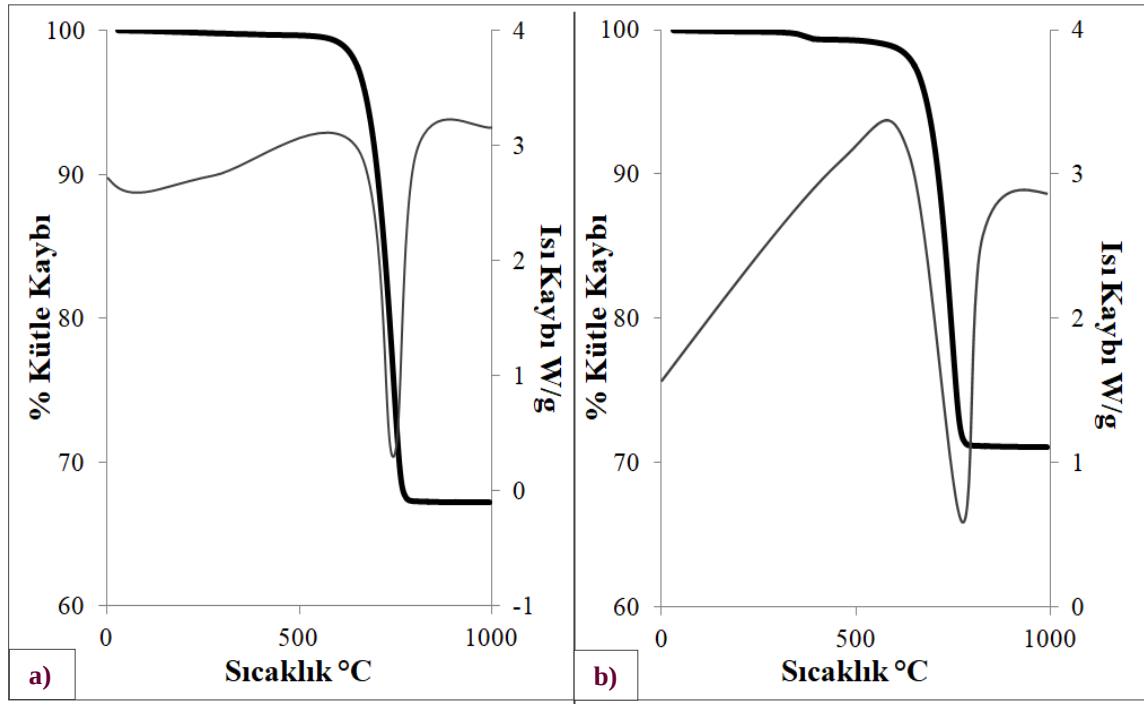
Çalışma kapsamında yapıya yüklenen Y_2O_3 miktarının sorbent kararlılığı üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Sırasıyla kütlece % 0, 10 ve 25 Y_2O_3 içeren CaO-K, 10Y-Ca ve Y-Ca sorbentleri ile 5 ardışık CO_2 tutma-rejenerasyon döngüsü gerçekleştirilmiştir. Karbonasyon deneyi $650^\circ C$ sıcaklıkta %8 CO_2 +He gaz karışımı ile $30\text{ cm}^3/\text{dk}$ akış hızında, rejenerasyon işlemi ise %100 He ile $50\text{ cm}^3/\text{dk}$ gaz akış hızında $800^\circ C$ 'de gerçekleştirilmiştir. Sorbentlerin döngülerdeki tutma kapasitesi değerleri grafiksel olarak Şekil 4.35'de "breakthrough" eğrileri ise EK7'da verilmiştir.



Şekil 4.35. CaO-K, Y-Ca ve 10Y-Ca sorbentlerinin 5 ardışık CO_2 tutma-rejenerasyon döngülerindeki CO_2 tutma kapasiteleri

CaO-K ve Y-Ca sorbentleriyle gerçekleştirilen çalışmalar malzemelerin 5 döngü sonunda aktivitelerinin sırasıyla %76 ve %99'unu koruyabildiklerini göstermektedir. Kütlece %10 Y_2O_3 içeren 10Y-Ca sorbenti ise 5 ardışık tutma-rejenerasyon döngüsü sonunda başlangıç tutma kapasitesinin %80'ini korumayı başarmıştır (Şekil 4.35). Elde edilen sonuçlar yapıya ilave edilen inert Y_2O_3 fazının sorbentlerin ardışık tutma-rejenerasyon döngülerindeki kararlılıklarını arttırdığını göstermektedir.

650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen 1. ve 5. CO₂ tutma deneyleri sonrası 10Y-Ca sorbentinin yapısında meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla TGA-DTA analizi gerçekleştirilmiştir. Analizler 25-1000°C sıcaklık aralığında, 10°C/dk ısıtma hızında hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Sorbentin 1. ve 5. tutma deneyleri sonrasında ~770°C’de CaCO₃ yapısının bozunmasını ifade eden endotermik pik verdiği görülmüştür (Şekil 4.36) [38].



Şekil 4.36. 10Y-Ca sorbentinin 650°C’de gerçekleştirilen a) birinci b) yirminci tutma deneyi sonrasına ait TGA-DTA analizi sonuçları (—% kütle kaybı, —ısı akısı)

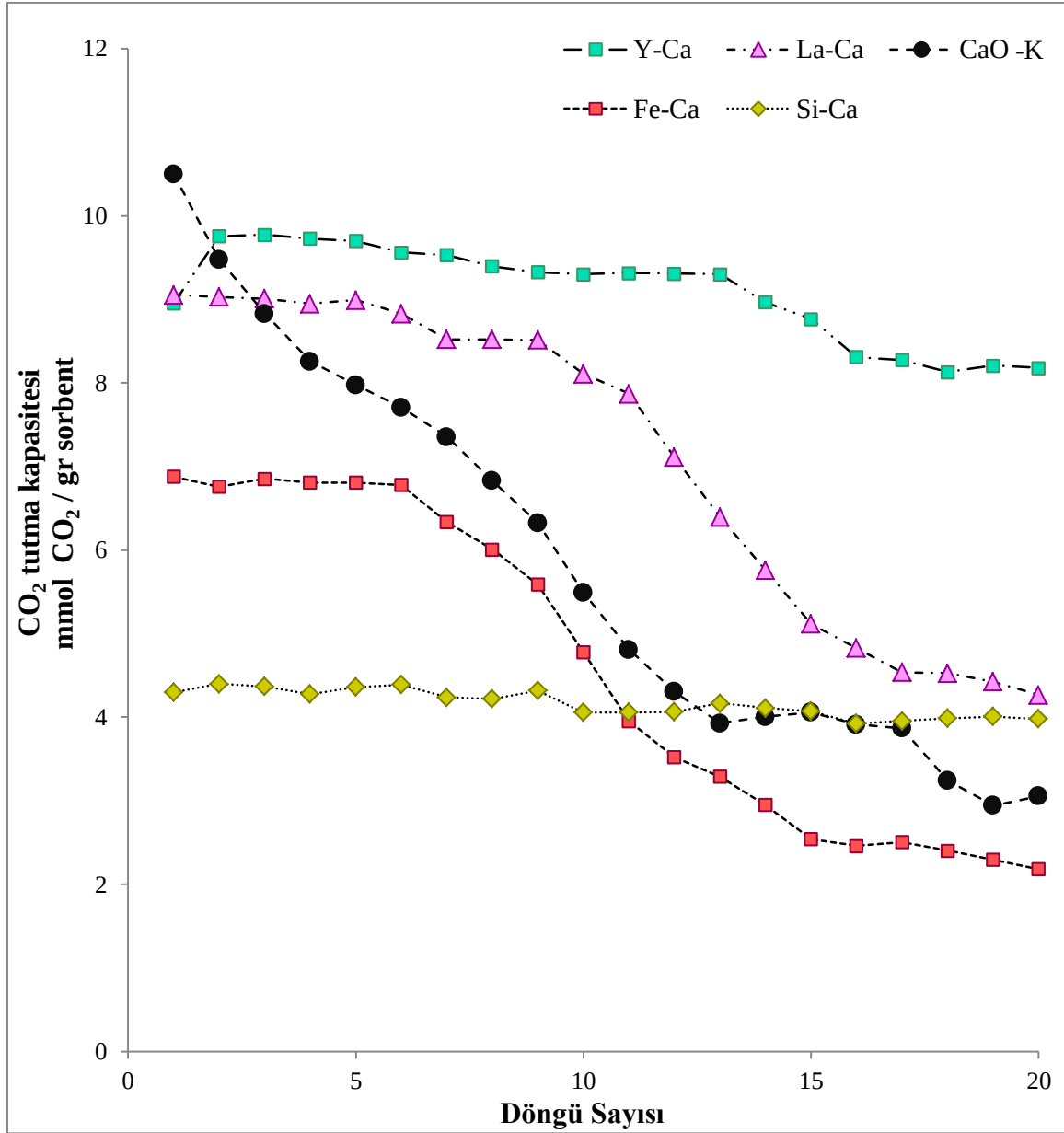
Yapısında %90 CaO bulunan 10Y-Ca sorbenti için teorik CO₂ tutma/rejenerasyon değeri %41 olarak belirlenmiştir (EK8). Y-Ca sorbentinin tek basamaklı TGA grafiklerinde (Şekil 4.36) 1. tutma deneyi sonrası kütlede %35, 5. tutma deneyi sonunda ise yapısında kütlece %29 azalma meydana geldiği görülmüştür. Bu iki değer teorik tutma/rejenerasyon kapasiteleri (kütlece %40) ile karşılaştırıldığında sorbentin 5 döngü sonunda rejenerasyon performansında düşüş olduğu belirlenmiştir.

Y-Ca ve 10Y-Ca sorbentleri karşılaştırıldığında kütlece %25 Y₂O₃ içeren sorbentin (Y-Ca) hem reaksiyon hızının hem de döngüsel performansının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Böylelikle yapıya yüklenmesi gereken optimum Y₂O₃ miktarı kütlece % 25 olarak belirlenmiştir.

4.7. La, Si, Fe ve Y Katkılı Sorbentlerin Karşılaştırılması

Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan 6 farklı sorbent ile (CaO-K, La-Ca, Si- Ca, Fe- Ca, Y-Ca) yürütülen ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngü çalışmalarına ait sonuçlar Şekil 4.37 ve 4.38’de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Şekil 4.37’da görüldüğü üzere CaO-K sorbentinin 1. karbonasyon deneyi sonrası tutma kapasitesi diğer sorbentlere kıyasla daha yüksektir. Bu durum sorbent yapısının tamamen CO₂ tutma işlemlerinde etkin rol oynayan CaO fazından oluşmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan sorbentlerin 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen 1.CO₂ tutma deneyi sonrası tutma kapasitelerinin CaO-K>10Y-Ca>La-Ca≈Y-Ca>Fe-Ca>Si-Ca olduğu görülmüştür. La-Ca ve Y-Ca sorbentlerinin kütlece CaO içeriği %75 olmasına rağmen yüksek tutma kapasitesi değerleri ile ön plana çıkmışlardır. Fe-Ca ve Si-Ca sorbentlerinde ise yapılarında oluşan kompleks Ca₂Fe₂O₅ ve Ca₂SiO₄ fazları, aktif CaO fazının azalmasına neden olmuştur. Böylelikle Fe-Ca ve Si-Ca sorbentlerinin tutma kapasitelerinde diğer sorbentlere kıyasla azalma meydana gelmiştir.

Şekil 4.38’da görüleceği üzere CaO-K sorbentinin tutma kapasitesi yapısında meydana gelen sinterleşmeden dolayı tekrar eden döngülerde sürekli olarak azalarak başlangıç aktivitesinin yalnızca %29’unu koruyabilmiştir. Sorbent yapılarına ilave edilen inert metal oksitler (La₂O₃, Ca₂SiO₄, Ca₂Fe₂O₅, Y₂O₃) sinterleşme eğilimini azaltarak ardışık tutma-rejenerasyon döngülerinde daha kararlı bir yapı oluşmasını sağlamıştır. La-Ca ve Fe-Ca sorbentleri yaklaşık olarak 6 döngü boyunca performanslarını korumuş, ardından tutma kapasitelerinde hızlı bir düşüş meydana gelmiştir. Y-Ca ve Si-Ca sorbentleri ise 20 döngü sonunda sergiledikleri yüksek aktivite değeri ile (>%80) ön plana çıkmışlardır.



Şekil 4.37. CaO-K, La-Ca, Si-Ca, Fe-Ca, Y-Ca sorbentlerinin 20 ardışık CO₂ tutma rejenerasyon döngülerindeki CO₂ tutma kapasitelerinin karşılaştırılması

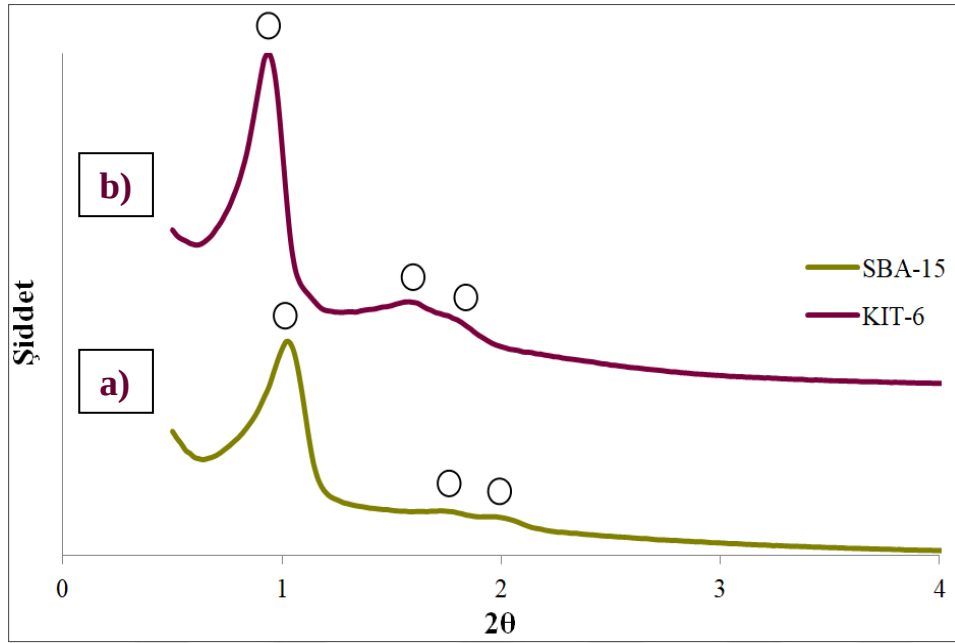
4.8. Silika Destekli Sorbentler ile Gerçekleştirilen Çalışmalar

Çalışmanın ikinci bölümünde emdirme yöntemiyle Ca içerikli farklı silika destekli (SBA-15, KIT-6) yeni sorbentler hazırlanmıştır. Sentezlenen destek malzemeleri ve sorbentlerin yüzey morfolojileri ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları (XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, SEM, EDS) gerçekleştirilmiştir. Sorbentlerin CO₂ tutma performansları %8CO₂+He gaz karışımıyla toplam 30 cm³/dk akış hızında 650°C sıcaklıkta dolgulu kolon reaktör sisteminde test edilmiştir. Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentlerinin tutma performansları ve yatak çıkışında zamana karşı CO₂ konsantrasyonunun değişimini ifade eden “breakthrough” eğrileri ile değerlendirilmiştir.

4.8.1 Silisyum içerikli destek malzemelerinin (SBA-15, KIT-6) karakterizasyon çalışması sonuçları

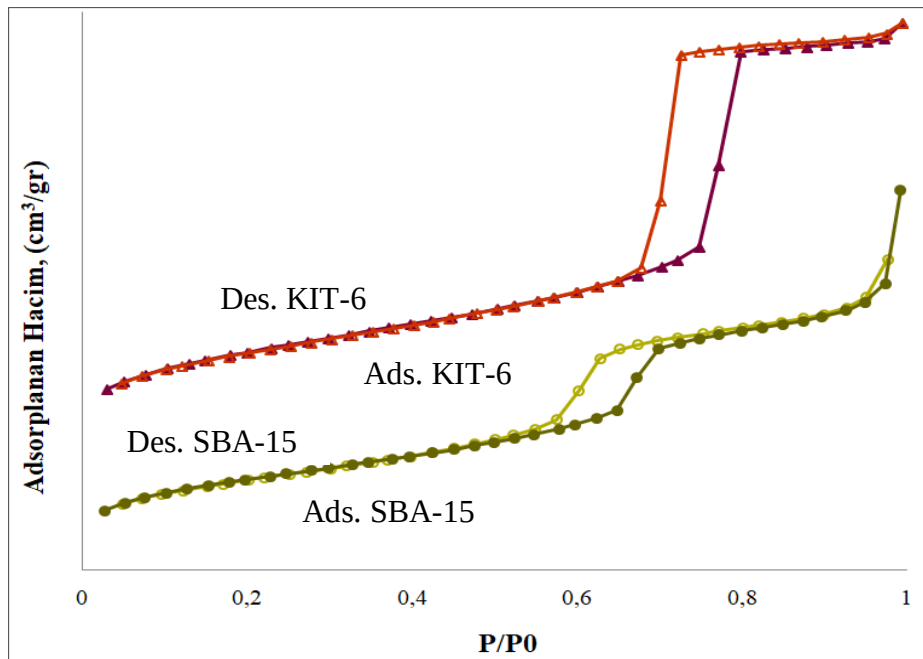
XRD analizi malzemelerin kristal yapıları hakkında bilgi vermektedir. Düşük açılı XRD analizi ise genellikle KIT-6, SBA-15 ve MCM-41 gibi düzenli mezogözenekli malzemelerin kristal yapısının belirlenebilmesi amacıyla kullanılmaktadır [65].

Zhao ve diğerleri (1998) gerçekleştirdikleri çalışmada iki boyutlu hekzagonal yapıya sahip SBA-15 malzemesinin karakteristik pikleri (110), (110) ve (200) düzlemleri için sırasıyla $2\theta=0,92$, $1,60$ ve $1,85$ olarak belirlemişlerdir [65,66]. Bu çalışmada hidrotermal yöntemle hazırlanan SBA-15 destek malzemesinin karakteristik piki $2\theta=0,98^\circ$ değerinde, diğer iki yansıması ise sırasıyla $1,72^\circ$ ve $1,96^\circ$ bragg açılarında gözlenmiştir (Şekil 4.39.a). Elde edilen bulguların literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir. Silika içerikli bir başka destek malzemesi olan KIT-6’ya ait XRD desenleri incelendiğinde (Şekil 4.39.b) karakteristik pikler (211), (220) ve (232) düzlemleri için sırasıyla $0,94$, $1,58$ ve $1,7^\circ$ bragg açılarında gözlenmiştir. Bu durum KIT-6 malzemesinin 3 boyutlu kübik ve mezogözenekli yapıya sahip olduğunu kanıtlar niteliktedir [65,67].

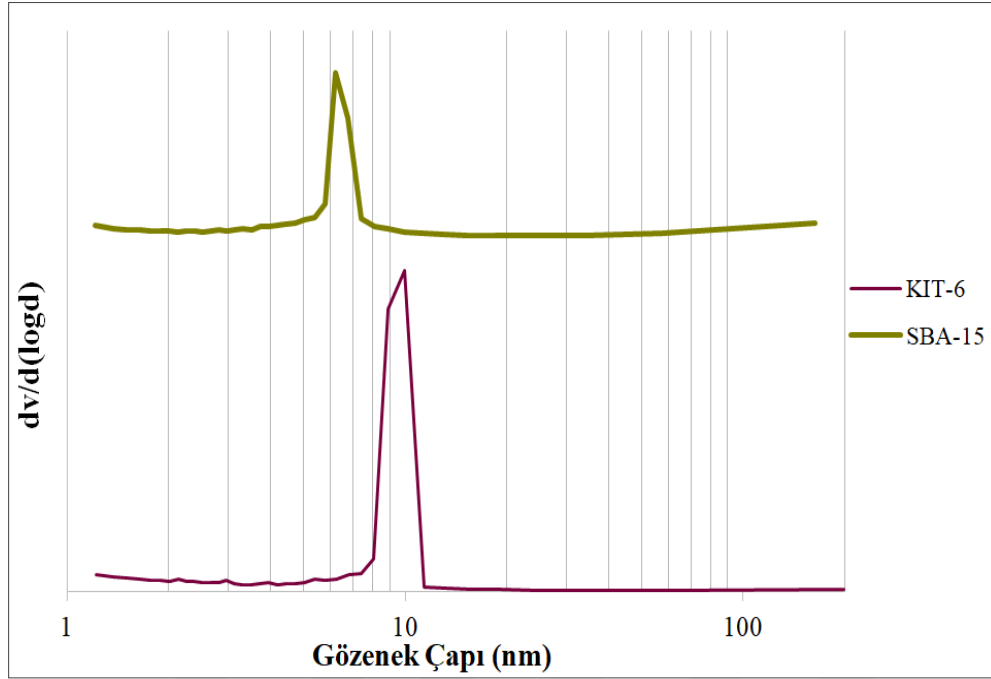


Şekil 4.38. a) SBA-15 ve b) KIT-6 destek malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri (○ SiO₂)

Şekil 4.40'ta hidortermal yöntemle sentezlenen destek malzemelerine ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmektedir. Hem SBA-15 hem de KIT-6 destek malzemelerinin IUPAC sınıflandırması içerisinde Tip IV izoterm davranışı sergilediği görülmüştür. Bu izoterm tipi, yapının mezogözenekli ve homojen gözenek çap dağılımına (Şekil 4.41) sahip partiküllerden oluştuğunu göstermektedir [65,67].



Şekil 4.39. SBA-15 ve KIT-6 destek malzemelerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 4.40. SBA-15 ve KIT-6 destek malzemelerinin gözenek-çap dağılımları

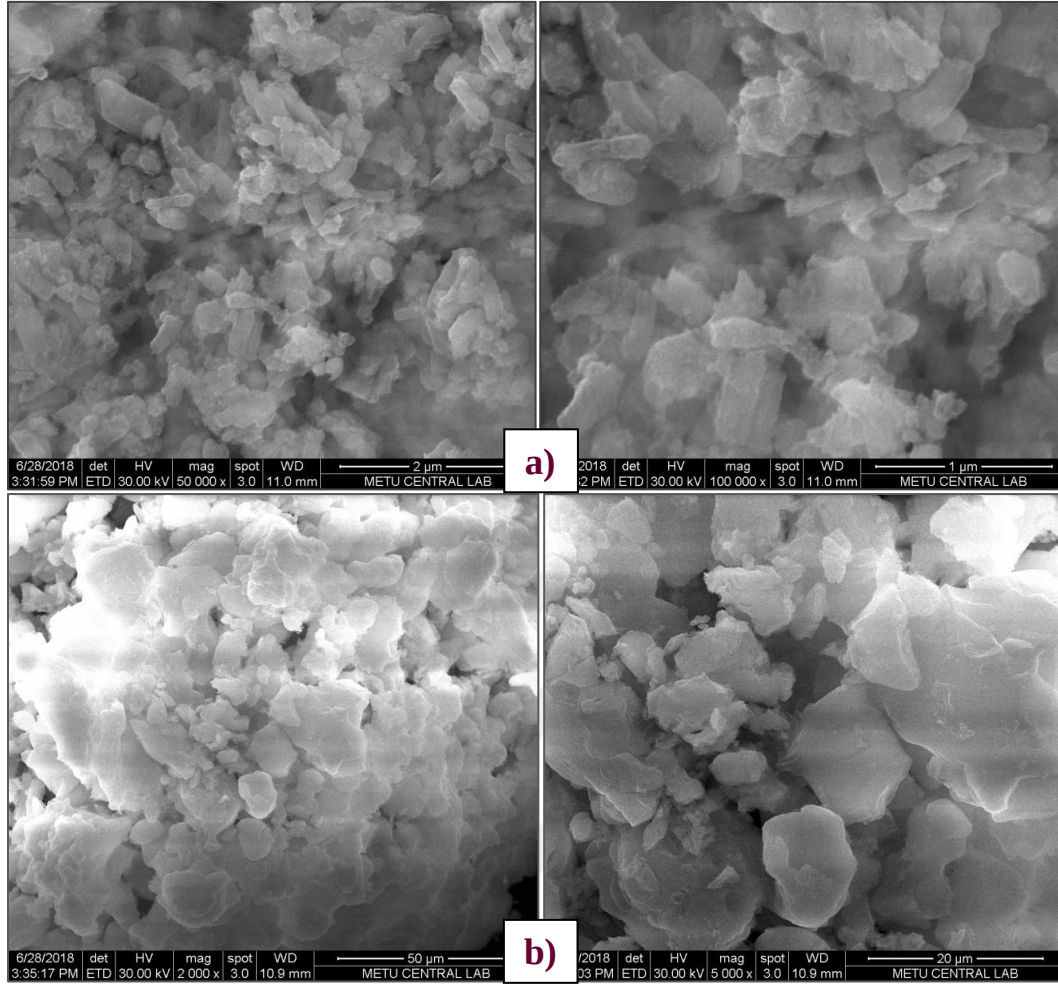
SBA-15 ve KIT-6 destek malzemelerinin BET yüzey alanları sırasıyla 600 ve 675 m²/g olarak belirlenmiş ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçları Çizelge 4.20’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.20. Hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan SBA-15 ve KIT-6 destek malzemelerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçları

	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi* (cm ³ /g)	Gözenek Çapı* (nm)
SBA-15	600	1,1	6,2
KIT-6	675	1,2	10,0

*BJH adsorpsiyon verilerinden bulunan değerler

Kalsinasyon sonrasında elde edilen destek malzemelerinin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. SBA-15’e ait Resim 4.6.a’da verilen SEM fotoğrafları incelendiğinde, homojen boyutlarda halat gibi uzamış partiküllerden oluştuğu görülmektedir. Silika içerikli bir diğer destek malzemesi olan KIT-6 ise farklı boyutlarda tipik kayaç morfolojisine sahip bir yapı sergilediği belirlenmiştir (Resim 4.6.b).



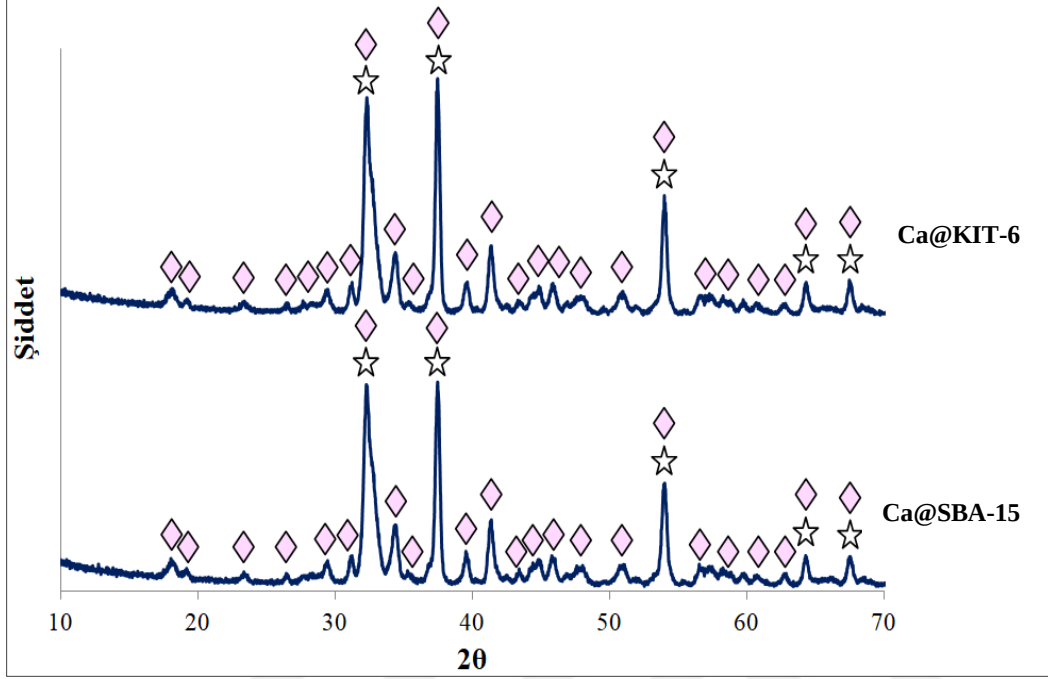
Resim 4.6. SBA-15 (a) ve KIT-6 (b) destek malzemelerine ait SEM görüntüleri

Gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmalarının sonucunda SBA-15 ve KIT-6 destek malzemelerinin sırasıyla iki boyutlu hekzagonal ve üç boyutlu kübik bir yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. Hedeflendiği gibi mezogözenekli bir şekilde başarıyla sentezlenen malzemelerin literatürdeki SEM fotoğraflarıyla benzerlik gösterdiği belirlenmiştir [65].

4.8.2. Kalsiyum içerikli silika destekli sorbentler ile gerçekleştirilen çalışmalar

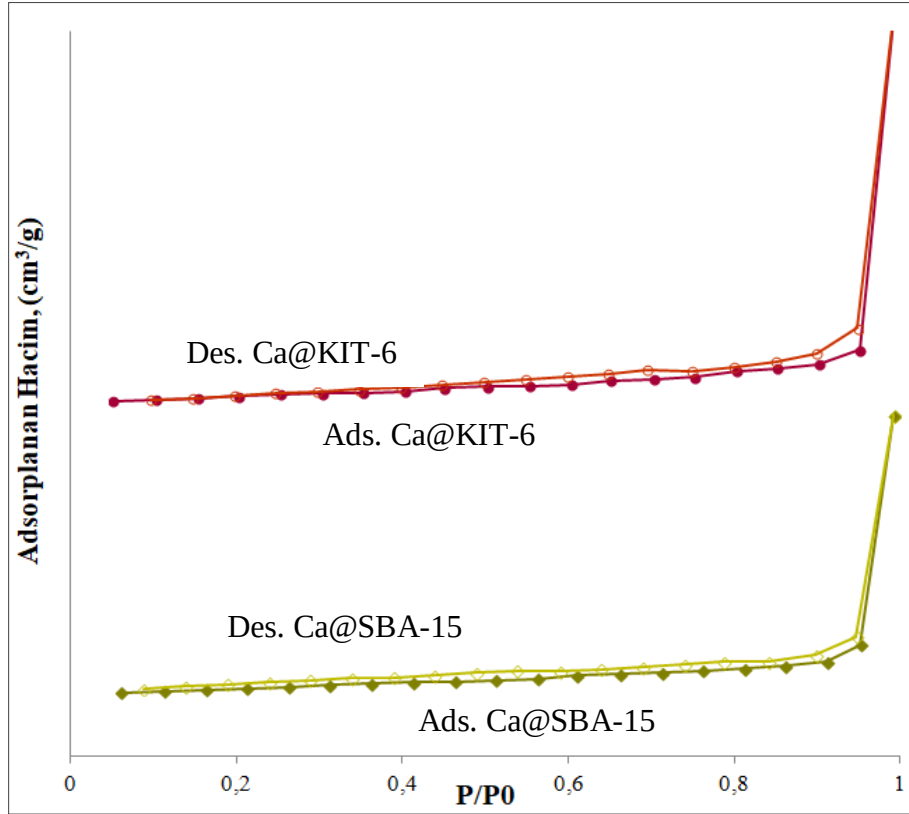
Sentezlenen destek malzemelerine (SBA-15, KIT-6) emdirme yöntemiyle kalsiyum yüklenerek kütlece %75 CaO içeren Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentleri elde edilmiştir. Şekil 4.42’de emdirme yöntemiyle hazırlanan sorbentlerin 850°C’de gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi sonrasına ait XRD desenleri verilmiştir. Yapılan değerlendirmeler sonucunda farklı silika kaynakları kullanılarak hazırlanan her iki sorbentin de aynı yapıyı sergilemesi dikkat çekmiştir. Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6

sorbentlerinin EK3’de verilen literatür tablosu incelendiğinde yapının CaO ve Ca₂SiO₄-larnit fazlarından meydana geldiği görülmüştür.



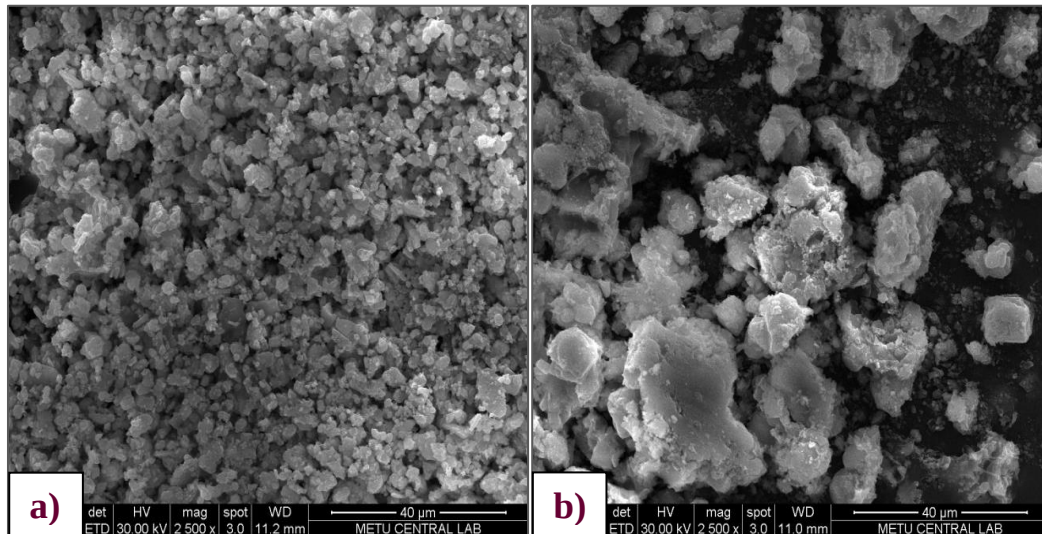
Şekil 4.41. Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentlerinin kalsinasyon sonrası XRD desenleri (☆ CaO ◇ Ca₂SiO₄)

Emdirme yöntemiyle hazırlanan Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentlerinin yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacmi gibi özelliklerinin belirlenmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi gerçekleştirilmiştir. Farklı basınçlarda belirlenen N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (Şekil 4.43) mezogözenekli silika içerikli destek malzemelerinin Ca yüklenmesi ile mezogözenekli yapının bozulduğunu göstermektedir. İzotermi incelendiğinde Ca@KIT-6 sorbentinin Ca@SBA-15 sorbentine göre adsorpladığı N₂ gazı hacim değerinin daha fazla olduğu görülmektedir. Gerçekleştirilen N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizlerinin sonunda Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentlerinin yüzey alanları sırasıyla 6 m²/g ve 9 m²/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.42. Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri

Emdirme yöntemiyle hazırlanan sorbentlerin SEM görüntüleri Resim 4.7’de verilmiştir. Ca@SBA-15 sorbentine ait resimler incelendiğinde (Resim 4.7.a) çok küçük partiküllerden oluştuğu görülmüştür. Ca@KIT-6 ise (Resim 4.7.b) KIT-6 destek malzemesinde olduğu gibi kayaç morfolojisine benzer bir yapı sergilemiştir.



Resim 4.7. Ca@SBA-15 (a) ve Ca@KIT-6 (b) sorbentlerine ait SEM görüntüleri

Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentlerinin tutma kapasitelerinin birbirleriyle karşılaştırılabilir olması için sorbentlerde CaO içeriği kütlece %75 olacak şekilde sentezlenmiştir. Hazırlanan sorbentlerin kütlece Ca/Si oranının belirlenebilmesi amacıyla EDS analizi gerçekleştirilmiştir. EDS analiz verileri ve sorbent yapısını oluşturan Ca_2SiO_4 /CaO fazları göz önünde bulundurularak yapıda bulunan CaO miktarları Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentleri için sırasıyla %24 ve %39 olarak hesaplanmıştır (EK9). Yürütülen analizler sonucunda hesaplanan %CaO içerikleri ile başlangıç sentez çözeltisindeki %CaO miktarlarının (%75) farklı olduğu görülmektedir. Bu durum yapıdaki Ca'un bir kısmının Ca_2SiO_4 -larnit yapısına dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Sorbentlerin karakterizasyon çalışması sonuçları Çizelge 4.21'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.21. Sorbentlerin karakterizasyon çalışması sonuçları

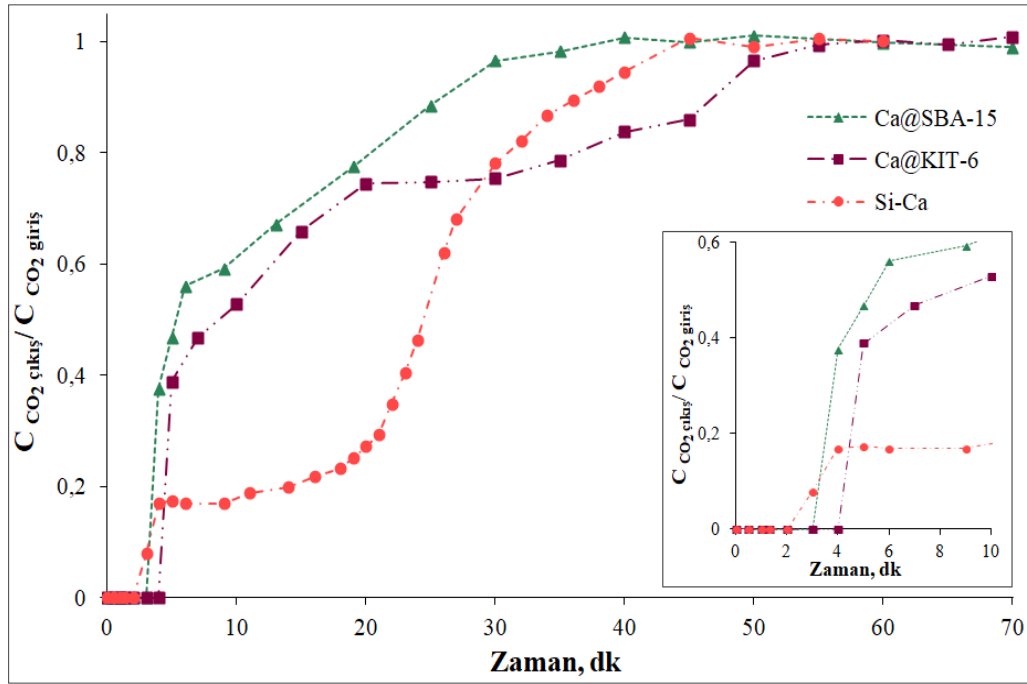
Sorbent	Kütlece Ca/Si oranı (sentez çözeltisi)	Kütlece Ca/Si oranı (EDS)	Katı faz
Ca@SBA-15	4,60	4,20	CaO Ca_2SiO_4
Ca@KIT-6	4,60	5,60	CaO Ca_2SiO_4

4.8.3. Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentleri ile yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen tutma deneyleri

Emdirme yöntemiyle hazırlanan farklı silika destekli (SBA-15, KIT-6) ve Ca içerikli sorbentlerin CO_2 tutma performansları %8 CO_2 -He gaz karışımıyla toplam 30 cm^3/dk akış hızında 650°C sıcaklıkta dolgulu kolon reaktör sisteminde test edilmiştir. Sorbentlerin CO_2 tutma performansları yatak çıkışında zamana karşı CO_2 konsantrasyonunun değişimini ifade eden "breakthrough" eğrileri ile değerlendirilmiştir.

Yürütülen çalışma kapsamında hazırlanan Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentlerinde kullanılan SiO_2 içerikli destek malzemelerinin (SBA-15, KIT-6) CO_2 tutulmasında aktif olmadığı düşünülmektedir. Bu nedenle öncelikle metal yüklenmemiş destek malzemelerinin tutma performansları test edilmiştir. SBA-15 ve KIT-6'nın CO_2 tutma performanslarını değerlendirebilmek için kalibrasyon amacıyla kullanılan boş kolon değerleriyle karşılaştırıldığı "breakthrough" eğrileri EK11'da gösterilmektedir. Sonuçlar birlikte incelendiğinde destek malzemelerinin CO_2 gazını tutamadığı belirlenmiştir.

Farklı yöntemlerle hazırlanan $\text{Ca}_2\text{SiO}_4/\text{CaO}$ içerikli sorbentler ile elde edilen “breakthrough” eğrileri Şekil 4.44’de verilmiştir. “Breakthrough” eğrileri incelendiğinde Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentleri Si-Ca sorbentinin aksine iki basamaklı tutma prosesine benzer bir davranış sergilemediği görülmektedir. Bu durumun nedeni olarak emdirme yöntemiyle hazırlanan sorbentlerin %CaO içeriklerinin daha az olması gösterilmektedir.



Şekil 4.43. Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentlerinin breakthrough eğrileri (%8 $\text{CO}_2 + \text{He}$, $30 \text{ cm}^3/\text{dakika}$, 650°C)

Ca@SBA-15, Ca@KIT-6 ve Si-Ca sorbentleri için hesaplanan tutma kapasitesi değerleri Çizge 4.22’de gösterilmektedir. Sorbentlerin kütlece %CaO içeriği az olmasından dolayı tutma kapasitelerinde ciddi bir düşüş meydana geldiği görülmüştür. Gerçekleştirilen çalışmaların sonunda Ca metalinin yüklenme oranının destek malzemelerinin uzay dizilimlerine ve sentez yöntemine bağlı olarak farklılık gösterdiği gözlenmiştir.

Çizelge 4.22. Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentlerinin farklı 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen CO₂ tutma deneyi sonuçları

Sorbent	Sıcaklık °C	Kütlece % CaO içeriği (deneysel)	Deneysel CO ₂ Tutma kapasitesi mmol CO ₂ / g sorbent
Ca@SBA-15	650	75	2,0
Ca@KIT-6			3,1
Si-Ca			4,1

Eş.4.13 dikkate alınarak oluşturulan termodinamik denge eğrisi ile (EK2) Ca₂SiO₄ yapısının CO₂ gazını düşük sıcaklıklarda tutabilirken deney sıcaklığında (650°C) tutamadığı Bölüm 4.4.2’de belirlenmişti. Elde edilen bulgular çalışma kapsamında hazırlanan silika içerikli (Ca-Si, Ca@SBA-15, Ca@KIT-6) sorbentlerle 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen CO₂ tutma deneylerinde Ca₂SiO₄ yapısının inert olarak davrandığını göstermektedir. Yürütülen çalışmaların sonucunda Ca-Si, Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentlerinin aynı zamanda düşük sıcaklık (25-250°C) CO₂ tutma uygulamalarında kullanılabilecek malzemeler olduğu sonucuna varılmıştır.

Yürütülen yüksek lisans tez çalışması kapsamında yüksek sıcaklık ve düşük konsantrasyonlardaki CO₂ gazını tutabilecek, ardışık tutma-rejenerasyon döngülerinde de kararlı sorbentlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda yeni Ca esaslı malzemeler destekli ve desteksiz olmak üzere iki farklı şekilde hazırlanmıştır. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan inert destekli (La₂O₃, Y₂O₃) metal oksit sorbentlerden La-Ca ve Y-Ca malzemeleri ile yüksek (650°C) sıcaklıklarda yüksek CO₂ tutma kapasiteleri elde edilmiştir. Ayrıca çalışma kapsamında hazırlanan tüm inert desteklerin (La₂O₃, Ca₂SiO₄, Ca₂Fe₂O₅, Y₂O₃) yapıyı güçlendirdiği ve ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngülerinde CaO sorbentinin performansını arttırdığı belirlenmiştir. Ancak bunlar içerisinde özellikle Y-Ca ve Si-Ca sorbentleri 20 döngü sonunda sergiledikleri yüksek aktivite ile (>%80) ön plana çıkmışlardır. Çalışmanın devamında farklı silika destekli (SBA-15, KIT-6) ve Ca içerikli sorbentlerin CO₂ tutma performansları test edilmiştir. Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbent yapılarının büyük bir çoğunlukla silikalı bileşiklerden oluşması CO₂ tutma kapasitelerinde düşüşe neden olmuştur. Çalışmanın sonunda silisyum içerikli sorbentlerin yapılarında bulunan CaO fazı sayesinde yüksek sıcaklıklarda (>500°C), silisyumlu bileşik (Ca₂SiO₄) sayesinde ise daha düşük sıcaklıklarda (200-400°C) kullanım için uygun oldukları sonucuna varılmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Gerçekleştirilen yüksek lisans tez çalışması kapsamında yüksek sıcaklıklarda açığa çıkan CO₂'i tutabilecek, tutma kapasitesi yüksek, rejenere edilebilir, yapısal olarak kararlı ve maliyeti düşük katı sorbentlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda yeni Ca esaslı malzemeler destekli ve desteksiz olmak üzere iki farklı yöntemle hazırlanmıştır. Tekli (CaO-K) ve kütlece %75 CaO içeren bimetal oksit (La-Ca, Si-Ca, Fe-Ca, Y-Ca) sorbentler kompleksleştirme yöntemiyle, farklı silika destekli (SBA-15, KIT-6) ve kalsiyum içerikli sorbentler ise emdirmeye yöntemiyle hazırlanmıştır. Geliştirilen sorbentlerin reaksiyon öncesi ve sonrası fiziksel/kimyasal özelliklerini belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları (XRD, TGA-DTA, ICP-MS, SEM, EDS ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon) gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan sorbentlerin CO₂ tutma performansları farklı (550-700°C) sıcaklıklarda %8 CO₂-He gaz karışımı ile 30 cm³/dk akış hızında dolgulu kolon reaktör sisteminde test edilmiş ve tutma kapasiteleri elde edilen "breakthrough" eğrileri ile yorumlanmıştır. Çalışmanın devamında inert metal oksit katkıların (La₂O₃, Ca₂SiO₄, Ca₂Fe₂O₅, Y₂O₃) sorbent aktivitesi üzerindeki etkileri gerçekleştirilen 20 ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngüleri ile belirlenmiştir.

Gerçekleştirilen çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan sorbentler (CaO-K, La-Ca, Si-Ca, Fe-Ca, Y-Ca) ile XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. CaO-K sorbent yapısı sadece CaO fazından oluşurken, diğer sorbentlerin CaO aktif fazının yanı sıra farklı metaloksit (La₂O₃, Ca₂SiO₄, Ca₂Fe₂O₅, Y₂O₃) yapılarını da içerdiği belirlenmiştir.
- Y-Ca ve La-Ca sorbentlerinin ICP-MS analizi yardımıyla belirlenen %CaO içeriğiyle sentez çözeltisi içerisindeki oranın neredeyse aynı olduğu (%75) belirlenmiştir. Diğer iki sorbent ise (Si-Ca, Fe-Ca) % CaO içeriği ile başlangıç sentez çözeltisindeki CaO oranının farklı olduğu görülmüştür. Bu durum yapıdaki Ca'un bir kısmının Ca₂SiO₄ ve Ca₂Fe₂O₅ yapısına dönüştüğünü göstermiştir.
- Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan sorbentlerin 650°C sıcaklıkta CO₂ tutma kapasitelerinin sırasıyla CaO-K>10Y-Ca>La-Ca≈Y-Ca>Fe-Ca>Si-Ca olduğu görülmüştür.
- CO₂ tutma deneyleri sonrası gerçekleştirilen XRD analizleri ile sorbentlerin beklenildiği gibi esas olarak CaCO₃ yapısından oluştuğu görülmüştür. Ayrıca La-Ca,

Si-Ca, Fe-Ca ve Y-Ca sorbentlerinin yapısında bulunan metal oksit fazlarının La_2O_3 , Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, Y_2O_3) reaksiyon şartlarında inert olarak kaldığı tespit edilmiştir.

- La-Ca ve Y-Ca sorbentlerinin CaO içeriği %75 olmasına rağmen CaO-K sorbentine yakın tutma kapasitesi sergilemeleri dikkat çekmiştir. Bu durum yapıya ilave edilen La_2O_3 ve Y_2O_3 'in sorbentin sinterleşmesini önleyerek CO_2 gazının daha fazla CaO molekülü ile temas etmesini sağladığı şeklinde açıklanamıştır.
- Y-Ca sorbentiyle 650°C gerçekleştirilen 3 tekrar deneyi sonrasında sorbentin CO_2 tutma kapasitesini koruduğu görülmüştür. Böylelikle deney sisteminin güvenilir, hazırlanan sorbentin ise tekrarlanabilir olduğu kanıtlanmıştır.
- Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan sorbentlerin aktivitelerinin belirlenebilmesi amacıyla 20 ardışık CO_2 tutma-rejenerasyon döngüsü gerçekleştirilmiştir. CaO-K, La-Ca, Si-Ca, Fe-Ca ve Y-Ca sorbentlerinin sırasıyla %29, %47, %93, %32 ve %84 oranında başlangıç aktivitelerini koruyabildiği tespit edilmiştir.
- Yüksek performans sergileyen Y katkılı sorbentler için yapıya yüklenmesi gereken optimum Y_2O_3 miktarının belirlenmesi amacıyla kompleksleştirme yöntemiyle %10 Y_2O_3 içeren 10Y-Ca sorbenti hazırlanmıştır.
- CaO-K, Y-Ca ve 10Y-Ca sorbentlerinin 1. karbonasyon deneyi sonrası tutma kapasiteleri $\text{CaO-K} > \text{Y-Ca} > \text{10Y-Ca}$ olarak bulunmuştur. Sorbentlerle gerçekleştirilen 5 ardışık tutma-rejenerasyon döngüleri sonunda başlangıç aktivitelerinin sırasıyla %76, %99 ve %80'ini koruduğu tespit edilmiştir.
- Sonuçlar, Y_2O_3 miktarının artmasıyla CO_2 tutma işlemlerinde etkin faz olan CaO miktarının azaldığını böylelikle tutma kapasitesinin azaldığını göstermiştir. Bunun yanı sıra Y_2O_3 miktarındaki artış döngüsel kararlılığı arttırmıştır.
- Mezogözenekli SBA-15 ve KIT-6 destek malzemeleri hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir.
- Emdirme yöntemiyle hazırlanan Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentlerinin CaO ve Ca_2SiO_4 fazlarından meydana geldiği görülmüştür.
- Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentlerinin 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen tutma deneyleri sonrasında CO_2 tutma kapasiteleri sırasıyla 2,0 ve 3,1 mmol CO_2/gr sorbent olarak bulunmuştur.
- Termodinamik analizler sonucunda Si-Ca, Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentlerinin içerdiği Ca_2SiO_4 fazından dolayı düşük sıcaklık CO_2 tutma uygulamalarında da kullanılabileceği belirlenmiştir.

Çalışmanın sonunda kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Y-Ca ve Si-Ca sorbentlerinin yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngülerinde gösterdikleri yüksek aktivite ile umut vadeden malzemeler olduğu belirlenmiştir. Sorbentlerin 20 döngü sonunda aktivitelerini yüksek oranlarda korumaları (>%80) tekrar eden daha fazla döngüde de kararlılığını koruyacağını düşündürmektedir. Çalışmaların devamında simüle gaz karışımı ortamında sorbentlerin CO₂ ve H₂S tutma performanslarının test edilmesi ve yüzeyde gerçekleşen CaCO₃ oluşum basamağını açıklayabilmek amacıyla farklı partikül boyutlarına sahip sorbentler ile deneme yapılması önerilmektedir.





KAYNAKLAR

1. Yoon, H., Lee., K. (2019). Introduction of chemically bonded zirconium oxide in CaO-based high temperature CO₂ sorbents for enhanced cyclic sorption. *Chemical Engineering Journal*, 355, 850-857.
2. Radfarnia, H., Sayari, A. (2015). A highly efficient CaO-based CO₂ sorbent prepared by a citrate-assisted sol-gel technique. *Chemical Engineering Journal*, 262, 913-920.
3. Shan, S., Ma, A., Hu, Y., Jia, Q., Wang, Y. (2016). Developement of sintering-resistant CaO-based sorbent derived from eggshells and bauxite tailings for cyclic CO₂ capture. *Environmental Pollution*, 208, 546-552.
4. Mercan, M., Karakaya, E. (2014). Sera gazı salımının azaltımında alternatif politikaların ekonomik maliyetlerinin incelenmesi:Türkiye için genel denge analizi. *Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 42, 123-159.
5. İnternet: <http://www.tuik.gov.tr/PreHaberBultenleri.do?id=27675>, Son Erişim Tarihi: 08.03.2019
6. Lee, H., Choi, S., Yoon, H., Kwon, H., Lee, C. (2018) Na₂CO₃ doped CaO based high temperature CO₂ sorbent and its sorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 352, 103-109.
7. İnternet: NOAA. *About ESRL global monitoring division*. <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.esrl.noaa.gov%2Fgmd%2Fabout%2Faboutgmd.html&date=2018-10-29>, Son Erişim Tarihi: 08.03.2019.
8. Antzara, A., Heracleous, E., Lemonidou, A. (2015). Improving the stability of synthetic CaO-based CO₂ sorbents by structural promoters. *Applied Energy*, 156, 331-343.
9. Leung, D., Carammana, G., Valer, M. (2014). An overview of current status of carbon dioxide capture and storage Technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 426-443.
10. Kenarsari, S., Yang, D., Jiang, G., Zhang, S., Wang, J., Russel, A., Wei, Q., Fan, M. (2013). Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture. *RSC Advance*, 3, 22739-22773.
11. Kawabata, M., Kurata, O., İki, N., Tsutsumi, A. (2013). System modeling of exergy recuperated IGCC system with pre- and post- combustion CO₂ capture. *Applied Thermal Engineering*, 54, 310-318.
12. Seggiani, M., Puccini, M., Vitalo, S. (2013). Alkali promoted lithium orthosilicate for CO₂ Capture at high temperature and low concentration. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 17, 25-31.
13. Giuffrida, A., Bonalumi, D., Lozza, G. (2013). Amine-based post-combustion CO₂ capture in air-blown IGCC systems with cold and hot gas clean-up. *Applied Energy*, 110, 44-54.

14. Liu, Z., Green, W. (2014). Analysis of adsorbent-based warm CO₂ capture technology for integrated gasification combined cycle (IGCC) power plants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 11145-11158.
15. Fiaschi, D., Lombardi, L. (2002). Integrated Gasifier combined cycle plant with Integrated CO₂-H₂S Removal: Performance analysis, life cycle assessment and exergetic life cycle assessment. *International Journal Applied Thermodynamics*, 5, 13-24.
16. Kamruzzaman, M., Habib, A., Hossain, K., Jubaer, A. (2015). Coal synthesis gas: A substitution of natural gas in bangladesh. *Electrical Engineering: An International Journal*, 2, 1-14.
17. Salaudeen, A., Archarya, B., Dutta, A. (2018). CaO-based CO₂ sorbents: A review on screening, enhancement, cyclic stability, regeneration and kinetics modelling. *Journal of CO₂ Utilization*, 23, 179-199.
18. Kim, H., Jang, H., Choi, M. (2015). Facile synthesis of macroporous Li₄SiO₄ with remarkably enhanced CO₂ adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 280, 132-137.
19. Shan, S., Li, S., Jia, Q., Jiang, L., Wang, Y., Peng, J. (2013). Impregnation precipitation preparation and kinetic analysis of Li₄SiO₄-based sorbents with fast CO₂ adsorption rate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 6941-6945.
20. Chen, X., Xiong, Z., Qin, Y., Gong, B., Tian, C., Zhao, Y., Zhang, J., Zheng, C. (2016). High temperature CO₂ sorption by Ca-doped Li₄SiO₄ sorbents. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 13077-13085.
21. Gauer, C., Hessel, W. (2006). Doped lithium orthosilicate for absorption of carbon dioxide. *Journal of Materials Science*, 41, 2405-2409.
22. Lee, J., Yavuz, Cafer. (2017). Enhanced sorption cycle stability and kinetics of CO₂ on lithium silicates using the lithium ion channeling effect of TiO₂ nanotubes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56, 3413-3417.
23. Xiang, M., Zhang, Y., Hong, M., Liu, S., Zhang, Y. (2015). CO₂ absorption properties of Ti- and Na-doped porous Li₄SiO₄ prepared by a sol-gel process. *Journal of Materials Science*, 50, 4698-4706.
24. Wang, K., Yin, Z., Zhao, P., Zhou, Z., Su, Z., Sun, J. (2017). Development of metallic element-stabilized Li₄SiO₄ sorbents for cyclic CO₂ capture. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 4224-4232.
25. Zhang, S., Chowdhury, M., Zhang, Q., Lasa, H. (2016). Novel fluidizable K-doped HAc Li₄SiO₄ sorbent for CO₂ capture preparation and characterization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, 12524-12531.
26. Wang, K., Li, W., Yin, Z., Zhou, Z., Zhao, P. (2017). High capacity Li₄SiO₄-based sorbents via a facile hydration- NaCl doping technique. *Energy Fuels*, 31, 6257-6265.

27. Subha, P., Nair, B., Hareesh, P., Mohamed, P., Yamaguchi, T., Warriar, K., Hareesh, U. (2014). Enhanced CO₂ absorption kinetics in lithium silicate platelets synthesized by a sol-gel approach. *Journal of Materials Chemistry*, 2, 12792-12798.
28. Wang, K., Wang, X., Zhao, P., Guo, X. (2014). High-temperature capture of CO₂ on lithium-based sorbents prepared by a water-based sol-gel technique. *Chemical Engineering Technology*, 37, 1552-1558.
29. Yin, Z., Wang, K., Zhao, P., Tang, X. (2016). Enhanced CO₂ chemisorption properties of Li₄SiO₄, using a water hydration-calcination technique. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, 1142-1146.
30. Pan, Y., Zhang, Y., Zhou, T., Louis, B., Hare, D., Wang, Q. (2017). Fabrication of lithium silicates as highly efficient high-temperature CO₂ sorbents from SBA-15 precursor. *Inorganic Chemistry*, 56, 7821-7834.
31. Puccini, M., Seggiani, M., Vitalo, S. (2013). Lithium silicate pellets for CO₂ capture at high temperature. *Chemical Engineering Transactions*, 35, 373-378.
32. Puccini, M., Harada, T., Stefannelli, E., Vitolo, S., Hatton, A. (2017). Sol-Gel synthesis of Li₄SiO₄ nanoparticles for CO₂ capture at high temperature. *Chemical Engineering Transactions*, 57, 2283-9216.
33. Ji, G., Memon, M., Zhuo, H., Zhao, M. (2017). Experimental study on CO₂ capture mechanisms using Na₂ZrO₃ sorbents synthesized by soft chemistry method. *Chemical Engineering Journal*, 313, 646-654.
34. Khokhani, M., Khomane, R., Kulkarni, B. (2012). Sodium doped lithium zirconate nano squares: synthesis, characterization and applications for CO₂ sequestration. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61, 316-320.
35. Wang, C., Dou, B., Song, Y., Chen, Y., Chen, H., Xu, Y., Xie, Boazhen. (2014). High temperature CO₂ sorption on Li₂ZrO₃ based sorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 12744-12752.
36. Yan, F., Jiang, J., Li, K., Liu, N., Chen, Z., Gao, Y., Tian, S. (2017). Green synthesis of nanosilica from coal fly ash and its stabilizing effect on CaO sorbents for CO₂ capture. *Environmental Science & Technology*, 51, 7606-7615.
37. Hu, Y., Liu, W., Chen, H., Zhou, Z., Wang, W., Sun, J., Yang, X., Li, X., Xu, M. (2016). Screening of inert solid supports for CaO-based sorbents for high temperature CO₂ capture. *Fuel*, 181, 199-206.
38. Phromprasit, J., Powall, J., Assabumrungrat, S. (2016). Metals (Mg, Sr and Al) modified CaO based sorbent for CO₂ sorption/desorption stability in fixed bed reactor for high temperature application. *Chemical Engineering Journal*, 284, 1212-1223.
39. Wang, K., Zhao, P., Yin, Z. (2016). Natural dolomite modified with carbon coating for cyclic high-temperature CO₂ capture. *Applied Energy*, 165, 14-21.

40. Luo, C., Zheng, Y., Xu, Y., Ding, N., Shen, Q., Zheng, C. (2015). Wet mixing combustion synthesis of CaO-based sorbents for high temperature cyclic CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal*, 267, 111-116.
41. Radfarnia, H., Sayari, A. (2015). A highly efficient CaO-based CO₂ sorbent prepared by a citrate-assisted sol-gel technique. *Chemical Engineering Journal*, 262, 913-920.
42. Hu, Y., Liu, W., Peng, Y., Yang, Y., Sun, J., Chen, H., Zhou, Z., Xu, M. (2017). One-step synthesis of highly efficient CaO-based CO₂ sorbent pellets via gel-casting technique. *Full Processing Technology*, 160, 70-77.
43. Guo, H., Feng, J., Zhao, Y., Wang, S., Ma, X. (2017). Effect of micro-structure and oxygen vacancy on the stability of (Zr- Ce)- additive CaO-based sorbent in CO₂ adsorption. *Journal of CO₂ Utilization*, 19, 165-176.
44. Antzara, A., Arregi, A., Heracleous, E., Lemonoidou, A. (2018). In-depth evaluation of a ZrO₂ promoted CaO based CO₂ sorbent in fluidized bed reactor test. *Chemical Engineering Journal*, 333, 697-711.
45. Radfarnia, H., İliuta, M. (2013). Metal oxide stabilized calcium oxide CO₂ sorbent for multicycle operation. *Chemical Engineering Journal*, 232, 280-289.
46. Chen, H., Zhang, P., Duan, Y., Zhao, C. (2016). Reactivity enhancement of calcium based sorbents by doped with metal oxides through the sol-gel process. *Applied Energy*, 162, 390-400.
47. Chen, C., Yang, S., Ahn, W. (2012). Calcium oxide as high temperature CO₂ sorbent: effect textural properties. *Materials Letters*, 75, 140-142.
48. Hu, Y., Liu, W., Sun, J., Li, M., Yng, X., Zhang, Y., Liu, X., Xu, M. (2016). Structurally improved CaO-based sorbent by organic acids for high temperature CO₂ capture. *Fuel*, 167, 17-24.
49. Azimi, B., Tahmasebpour, M., Jimenez, P., Prejon, A. (2019). Multicycle CO₂ capture activity and fluidizability of Al- based synthesized CaO sorbents. *Chemical Engineering Journal*, 358, 679-690.
50. Marcilly, C., Courty, P., Delmon, B. (1970). Preparation of highly dispersed mixed oxides and oxide solid solutions by pyrolysis of amorphous precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, 53, 56-57.
51. Yasyerli, S., Dogu, G., Ar, İ. (2001). Activities of copper oxide and Cu-V and Cu Mo mixed oxides for H₂S removal in the presence and absence of hydrogen and predictions of a deactivation model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 5206-5214.
52. Aktas Panta, Ö. (2014). *Propanın katalitik seçici oksidasyonu ile propilen eldesi için destekli ve desteksiz karışık metal oksit katalizör geliştirilmesi ve kinetik çalışmalar*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

53. Aranda, A., Puertolas B., Solsona, B., Agouram, S., Murillo, R., Mastral, A., Taylor, A., Garcia, T. (2010). Total oxidation of naphthalene using mesoporous CeO₂ catalyst synthesized by nanocasting from two dimensional SBA-15 and three dimensional KIT-6 and MCM-48 silica templates. *Catalyst Letter*, 134, 110-117.
54. Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S. (1997). *Enstrümental analiz yöntemleri*. Ankara: Üniversitesi Yayınları, A-64, 126-147.
55. Heding, L., Gupta, J. (1975). Improvement of conditions for precipitation of citric acid from fermentation mash. *Biotechnology and Bioengineering* 17(9), 1363-1364.
56. Mansour, S. (1944). Thermal decomposition of calcium citrate tetrahydrate. *Thermochimica Acta*, 233(2):243–256.
57. Li, J., Liu, Y., Gao, Y., Zhong, L., Zou, Q., Lai, X. (2016). Preparation and properties of calcium citrate nanosheets for bone graft substitute. *Bioengineered*, 7, 376-381.
58. Mikuli, A., Hetmanczyk, J., Hetmanczyk, L. (2007). Thermal behaviour of [Ca(H₂O)₄](NO₃)₂. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 89, 499-503.
59. Murakami, F., Rodrigues, P., Campos, C., Silva, M. (2007). Physicochemical study of CaCO₃ from egg shells. *Ciênc. Tecnol. Aliment. Campinas*, 27, 658-662.
60. Bouquet, E., Leyssens, G., Schönnenbeck, C., Gilot, P. (2009). The decrease of carbonation efficiency of CaO along calcination–carbonation cycles: Experiments and modelling. *Chemical Engineering Science*, 64, 2136-2146.
61. Liu, W., Gonzalez, B., Dunstan, M., Sultan, S., Pavan, A., Ling, C., Grey, C., Dennis, J. (2016). Structural evolution in synthetic, Ca-based sorbents for carbon capture. *Chemical Engineering Science*, 139, 15-26.
62. Kawai, K., Fukuda, T., Nakano, Y., Takeshita, K. (2016). Thermal decomposition analysis of simulated high-level liquid waste in cold-cap. *Nuclear Science and Technology*, 44, 1-7.
63. Melnikov, P., Nascimento, V., Arkhangelsky, V., Consolo, Z., Oliveira, L. (2014). Thermal decomposition mechanism of iron(III) nitrate and characterization of intermediate products by the technique of computerized modeling. *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry*, 115, 145-151.
64. Manovic, V., Anthony, E. (2008). Thermal activation of CaO-based sorbent and self-reactivation during CO₂ capture looping cycles. *Environmental Science & Technology*, 42, 4170-4174.
65. Hussain, M., Fino, D., Russo, N. (2012). N₂O decomposition by mesoporous silica supported Rh catalysts. *Journal of Hazardous Materials*, 212, 255-265.
66. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G., Chmelka, B., Stucky, G. (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279, 548-552.

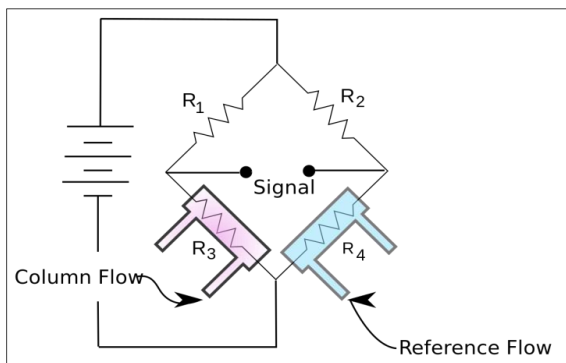
67. Soni, K., Rana, B., Sinha, A., Bhaumik, A., Nandi, M., Kumar, M., Dhar, G. (2009). 3-D ordered mesoporous KIT-6 support for effective hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90, 55-63.
68. İnternet:
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Thermal_Conductivity_Detector_1.svg, Son Erişim Tarihi: 08.03.2019
69. Barin, İ. (1995). Thermochemical Data Of Pure Substances (Üçüncü Baskı). Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH.
70. Swanson, H., McMurdie, F., Morris, M., Evans, H. (1970). Standart X-Ray Diffraction Powder Patterns (Yirmibeşinci Baskı). Washington: United States Depratment of Commerce.
71. Sing, K., Everett D., Haul, R., Moscou, L., Pierotti, R., Raoqerol, J. (1984). Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination Of Surface Area And Porosity. *International Union Of Pure and Applied Chemistry*, 57, 603-619.



EKLER

EK-1. Gaz kromatograf cihazının çalışma prensibi

Gaz kromatografisi, bozunmadan uçucu hale geçebilen, ısıya dayanıklı organik ve inorganik bileşiklerin tayininde kullanılan bir tekniktir. Bu yöntemde hareketli ve sabit olmak üzere iki faz bulunmaktadır. Hareketli faz olarak kullanılan helyum, azot, hidrojen veya argon gibi taşıyıcı gazların görevi sadece maddeleri kolona taşımaktır. Bu gazlar ile ayrılması istenen maddeler arasında hiçbir etkileşim gerçekleşmemektedir. Sabit faz olarak silikajel, alümina (Al_2O_3), aktif kömür gibi maddeler kullanılır. Analiz edilecek numune, içinde sabit faz bulunan bir kolonun ucundan gönderilir ve hareketli faz ile kolonun öteki ucuna sürüklenerek taşınır. Bu analiz gazların ısıyı değişik oranlarda iletmesi temeline dayanır. Gaz kromatograf cihazı, taşıyıcı gaz, enjeksiyon ünitesi, kolon, dedektör ve bilgisayar kısımlarından oluşmaktadır. Analizi gerçekleştirilecek gaz karışımı bir enjektör yardımıyla cihazın giriş kısmına verilir ve buradan sabit faza kadar sürükleyici gazla taşınırlar. Gazlar sabit faza (bir kolona) girdikten sonra kolondaki adsorbe edici maddeler tarafından tutularak birbirlerinden ayrılmaya başlarlar. Fiziksel özelliklerine göre ayrılan bileşenler dedektör tarafından algılanarak sonuçlar kaydedici ile kaydedilir ve aynı parametreler ile yapılmış bilinen numune sonuçları ile karşılaştırılır. Gaz kromatograf cihazlarında, termal iletkenlik dedektörü (TCD), nitrojen fosfor dedektörü (NPD), elektron yakalama dedektörü (ECD) ve alev iyonizasyon dedektörü (FID) gibi farklı çeşit dedektörler kullanılmaktadır. TCD dedektörlerde kullanılan “Wheatstone” köprüsünün (Şekil 1.1) iki kolunu oluşturan referans ve ölçüm hattına taşıyıcı gaz aynı oranda girmekte ve köprü elektriksel olarak dengeye gelmektedir. Analiz esnasında kolonlarda ayrılan gazlar ölçüm hattına girdiğinde buradaki R_3 direncinin değerini düşürürler. Bu da köprünün bir sinyal (voltaaj) üretmesine neden olur. Bu sinyal geçen gaz yoğunluğu ile doğru orantılıdır. [54]



Şekil 1.1. TCD dedektöründe “Wheatstone” köprüsü [68]

EK-2. Termodinamik denge dönüşüm grafikleri

CaO sorbentleri ile CO₂ gazı arasında gerçekleşen katalitik olmayan egzotermik katı-gaz reaksiyonu Eş. 2.1'de verilmektedir. Yürütülen deneysel çalışmalarda %8CO₂+He gaz karışımı kullanılmıştır.



$$\begin{array}{cccc} 92 & - & 8 & - \\ - & - & -a & - \end{array}$$

$$\begin{array}{cccc} 92 & - & (8-a) & - \end{array}$$

$$C_{Af} = C_{A0}(1-x_{Ae}) = 8-a \rightarrow a = 8 x_{Ae}$$

$$n_{total} = 100-a \rightarrow n_{total} = 100-8 x_{Ae}$$

$$\left. \begin{array}{l} k_{reaktanlar} = \frac{C_{Af}}{C_{total}} = \frac{100-8k_y}{8-8k_y} \\ k_{ürünler} = 1 \end{array} \right\} k_y = \frac{1}{\frac{8-8x_{Ae}}{100-8x_{Ae}}} \rightarrow x_{Ae} = \frac{1}{\frac{8-8x_{Ae}}{100-8x_{Ae}}} \quad (2.2)$$

Yukarıda verilen reaksiyon dikkate alınarak termodinamik denge eğrisi aşağıdaki basamaklar dikkate alınarak oluşturulmuştur.

- Reaktanlar ve ürünlerin denge sabitlerinden (log K_f) yararlanarak Eş.2.1'de verilen reaksiyon için log K_{f total} değeri bulunur (Çizelge 2.1) . [69]

Çizelge 2.1. Reaktanlar ve ürünlerin denge sabitleri [69]

Sıcaklık °C	K _f CaO	K _f CO ₂	K _f CaCO ₃
125	77,41	51,54	143,94
150	73,27	48,97	136,07
200	64,98	43,83	120,33
250	58,08	39,54	107,23

EK-2. (devam) Termodinamik denge dönüşüm grafikleri

Çizelge 2.1 (devam). Reaktanlar ve ürünlerin denge sabitleri [69]

300	52,56	36,11	96,75
350	47,83	33,18	87,77
400	43,90	30,73	80,30
450	40,45	28,58	73,76
500	37,49	26,74	68,15
550	34,87	25,11	63,18
600	32,57	23,68	58,82
650	30,50	22,39	54,91
700	28,66	21,25	51,43
725	27,74	20,68	49,69

- $\log K_{f \text{ total}}$ değerinin ters logaritması alınarak $K_{f \text{ total}}$ tespit edilir.
- 1. ve 2. Basamaktaki işlemler farklı sıcaklıklar için tekrarlanır (25-1000°C)
- Eşitlik 2.2 ve farklı sıcaklıklar için elde edilen $K_{f \text{ total}}$ değerleri birbirlerine eşitlenerek sorbent tarafından tutulan CO_2 miktarı (mol CO_2) belirlenir.
- Son olarak birim çevirme işlemleri gerçekleştirilerek sorbentlerin tutma kapasiteleri mmol CO_2 /gr CaO cinsinden belirlenir.

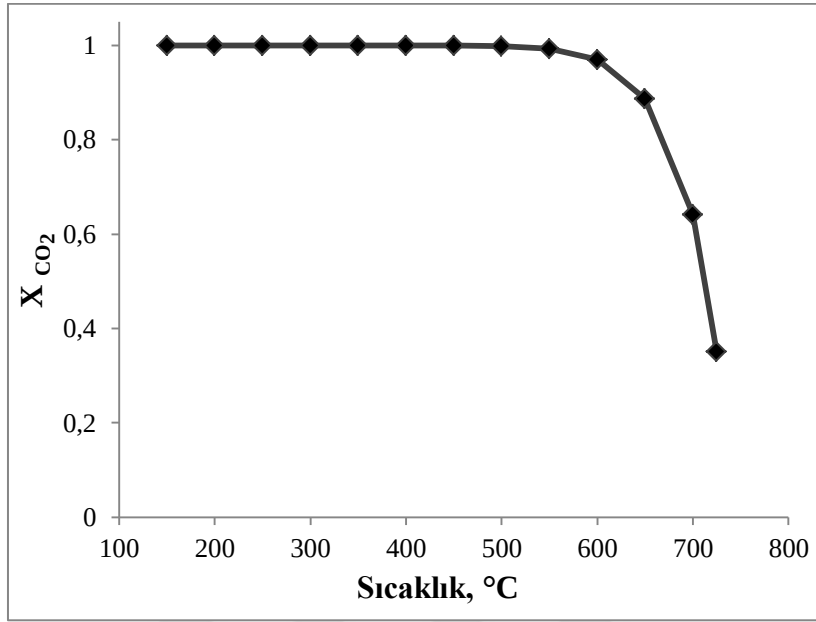
650°C sıcaklık için gerçekleştirilen örnek hesaplamalar Çizelge 2.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.2. CaO esaslı sorbentlerin termodinamik hesaplamalarına ait örnek Excel tablosu

Sıcaklık °C	$K_{f \text{ CaO}}$	$K_{f \text{ CO}_2}$	$K_{f \text{ CaCO}_3}$	$\log K_{f \text{ total}}$	$K_{f \text{ total}}$	x_{Ae}	Dengedeki CO_2 Tutma Kapasitesi mmol CO_2 /g CaO
650	30,50	22,39	54,91	2,02	104,70	0,8877	15,9

EK-2. (devam) Termodinamik denge dönüşüm grafikleri

Şekil 2.1 ve Çizelge 2.3'te yukarıda verilen hesaplamalar sonucunda elde edilen CaO esaslı sorbentlerin termodinamik denge eğrisi ve dengedeki tutma kapasitesi değerleri gösterilmektedir.



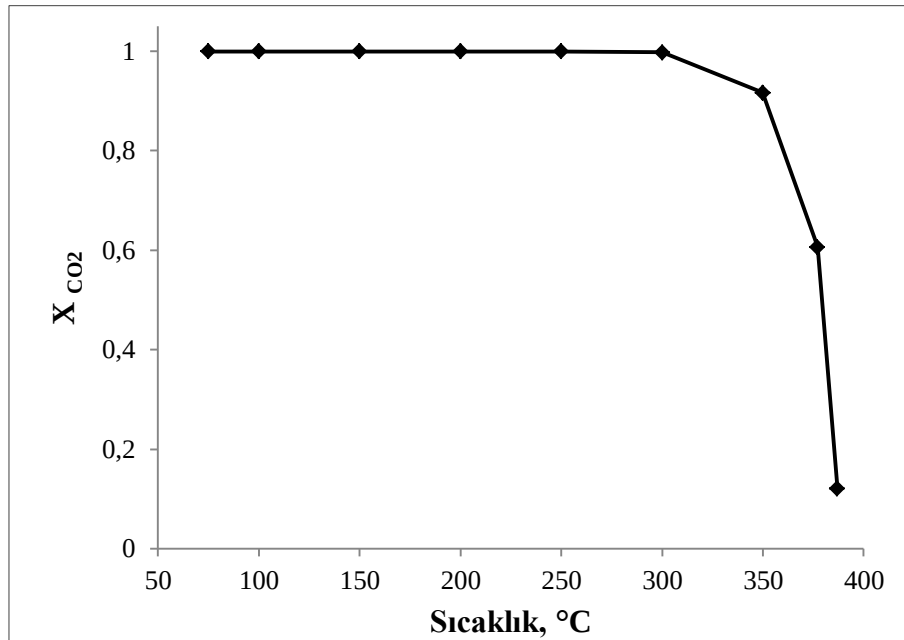
Şekil 2.1. CaO fazının CO₂ gazı tutma reaksiyonu için denge dönüşüm grafiği

Çizelge 2.3. CaO katı fazının CO₂ gazı ile reaksiyonunda farklı sıcaklıklarda hesaplanan dengedeki CO₂ tutma kapasitesi değerleri

Sıcaklık (°C)	Dengedeki CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ /g CaO
550	17,8
600	17,4
650	15,9
700	11,8

EK-2. (devam) Termodinamik denge dönüşüm grafikleri

Yürütülen çalışma kapsamında hazırlanan Si-Ca, Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentleri ile gerçekleştirilen XRD analizlerinde CaO'ın yanı sıra Ca_2SiO_4 fazına ait pikler de gözlenmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda bu yapıların daha düşük sıcaklıklarda CO_2 gazını tutabildikleri ancak yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde inert olarak davrandığı belirlenmiştir. Reaksiyon sonrası XRD analizleriyle de yapıda inert olarak kaldığı desteklenen silisyumlu bileşikler için gerçekleştirilen termodinamik analizler aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.2. CO_2 gazı tutulmasında Ca_2SiO_4 fazı için termodinamik denge dönüşüm grafiği

Çizelge 2.4. Ca_2SiO_4 katı fazının CO_2 gazı ile reaksiyonunda farklı sıcaklıklar için hesaplanan dengedeki CO_2 tutma kapasitesi değerleri

Sıcaklık (°C)	Dengedeki CO_2 Tutma Kapasitesi mmol CO_2 /g Ca_2SiO_4
150	5,8
250	5,8
350	5,3
375	3,4
385	1,2

EK-3. Sorbentlerin XRD analizleri ile elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması [70]

Çizelge 3.1. CaO-K sorbentinin CO₂ tutma deneyi sonrası XRD verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür					
CaO-K-1.Reaksiyon			CaO File No: 4-777			CaCO ₃ (kalsit) File No: 5-568		
2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀
23,1	3,85	8	-	-	-	23	3,86	12
29,4	3,04	100	-	-	-	29,4	3,04	100
31,4	2,85	3	-	-	-	31,4	2,85	3
32,2	2,78	12	32,2	2,78	34	-	-	-
36,1	2,49	13	-	-	-	36	2,50	14
37,4	2,40	33	37,4	2,41	100	-	-	-
39,5	2,28	21	-	-	-	39,4	2,29	18
43,3	2,09	17	-	-	-	43,2	2,10	18
47,5	1,91	31	-	-	-	47,5	1,91	17
48,6	1,87	23	-	-	-	48,5	1,88	17
53,8	1,70	20	53,9	1,70	45	-	-	-
56,7	1,62	5	-	-	-	56,6	1,63	4
57,4	1,60	12	-	-	-	57,4	1,60	8
60,8	1,52	12	-	-	-	60,7	1,53	5
63,1	1,47	3	-	-	-	63,0	1,48	3
64,2	1,45	5	64,2	1,45	10	-	-	-
64,7	1,44	11	-	-	-	64,7	1,44	5
67,3	1,39	5	67,3	1,39	5	-	-	-
69,2	1,36	5	-	-	-	69,3	1,36	1
72,8	1,30	5	-	-	-	72,9	1,30	2
76,7	1,24	4	-	-	-	76,3	1,25	1
79,7	1,20	3	79,6	1,20	4	-	-	-

EK-3. (devam) Sorbentlerin XRD analizleri ile elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması [70]

Çizelge 3.2. La-Ca sorbentinin XRD verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür					
La-Ca			La ₂ O ₃ File No: 05-0602			CaO File No: 4-777		
2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀
15,5	5.71	3	-	-	-	-	-	-
26,1	3.41	25	26,1	3,41	29	-	-	-
29,0	3.08	37	29,0	3,09	28	-	-	-
29,9	2.99	83	29,9	2,99	100	-	-	-
32,2	2.78	39	-	-	-	32,2	2,78	34
37,3	2.41	100	-	-	-	37,4	2,41	100
39,5	2.28	29	39,5	2,29	27	-	-	-
46,1	1.97	25	46,0	1,97	34	-	-	-
52,1	1.75	23	52,0	1,76	28	-	-	-
53,9	1.70	63	54,0	1,71	4	53,9	1,70	45
55,4	1.66	27	55,5	1,66	27	-	-	-
55,9	1.64	13	56,0	1,64	18	-	-	-
60,3	1.53	4	60,4	1,55	4	-	-	-
62,2	1.49	5	62,2	1,49	7	-	-	-
64,1	1.45	18	-	-	-	64,2	1,45	10
67,3	1.39	18	67,0	1,41	3	67,3	1,39	5

EK-3. (devam) Sorbentlerin XRD analizleri ile elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması [70]

Çizelge 3.3. La-Ca sorbentinin CO₂ tutma deneyi sonrası XRD verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür								
La-Ca- 1.Reaksiyon			La ₂ O ₃ File No: 05-0602			CaO File No: 4-777			CaCO ₃ (kalsit) File No: 5-568		
2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀
23,2	3,83	9	-	-	-	-	-	-	23,0	3,86	12
26,2	3,40	17	26,1	3,41	29	-	-	-	-	-	-
29,5	3,03	100	29,0	3,10	28	-	-	-	29,4	3,04	100
30,0	2,98	40	29,9	2,99	100	-	-	-	-	-	-
36,3	2,47	10	-	-	-	-	-	-	36,0	2,50	14
37,5	2,40	4	-	-	-	37,4	2,41	100	-	-	-
39,5	2,28	30	39,5	2,29	27	-	-	-	39,4	2,29	18
43,3	2,09	14	-	-	-	-	-	-	43,2	2,10	18
46,1	1,97	12	46,0	1,97	34	-	-	-			
47,4	1,92	24	-	-	-	-	-	-	47,5	1,91	17
48,5	1,88	21	-	-	-	-	-	-	48,5	1,88	17
52,1	1,75	14	52,0	1,76	28	-	-	-	-	-	-
53,9	1,70	6	-	-	-	53,9	1,70	45	-	-	-
55,4	1,66	25	55,5	1,66	27	-	-	-	-	-	-
56,7	1,62	3	-	-	-	-	-	-	56,6	1,67	4
57,5	1,60	14	-	-	-	-	-	-	57,4	1,60	8
60,8	1,52	10	60,4	1,55	4	-	-	-	60,7	1,53	5
64,9	1,44	7	-	-	-	64,2	1,45	10	64,7	1,44	5

EK-3. (devam) Sorbentlerin XRD analizleri ile elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması [70]

Çizelge 3.4. Si-Ca sorbentinin XRD verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür					
Si-Ca			Ca ₂ SiO ₄ File No: 31-297			CaO File No: 4-777		
2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀
29,4	3,04	71	29,2	3,06	14	-	-	-
32,2	2,78	94	32,1	2,79	91	32,2	2,78	34
32,5	2,76	80	32,6	2,75	100	-	-	-
34,1	2,63	52	34,2	2,62	76	-	-	-
37,3	2,41	100	37,3	2,41	16	37,4	2,41	100
39,5	2,28	27	39,4	2,29	26	-	-	-
41,1	2,19	36	41,2	2,19	52	-	-	-
47,6	1,91	27	47,4	1,92	15	-	-	-
50,8	1,80	18	50,6	1,81	12	-	-	-
53,8	1,704	58	53,5	1,71	14	53,9	1,70	45
56,8	1,620	13	56,5	1,63	16	-	-	-
64,1	1,453	18	63,9	1,46	4	64,2	1,45	10
67,3	1,391	12	67,1	1,39	7	67,3	1,39	5

EK-3. (devam) Sorbentlerin XRD analizleri ile elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması [70]

Çizelge 3.5. Si-Ca sorbentinin CO₂ tutma deneyi sonrası XRD verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür								
Si-Ca- 1.Reaksiyon			Ca ₂ SiO ₄ File No: 31-297			CaO File No: 4-777			CaCO ₃ (kalsit) File No: 5-568		
2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀
23,1	3,85	10	23,2	3,83	8	-	-	-	23,0	3,86	12
29,4	3,03	100	29,2	3,06	14	-	-	-	29,4	3,04	100
31,1	2,87	6	31,1	2,88	23	-	-	-	31,4	2,85	3
32,3	2,77	81	32,1	2,79	91	32,2	2,78	34	-	-	-
32,7	2,74	27	32,6	2,75	100	-	-	-	-	-	-
34,4	2,60	21	34,2	2,62	76	-	-	-	-	-	-
35,3	2,54	4	35,3	2,54	14	-	-	-	-	-	-
36,1	2,49	20	36,8	2,44	12	-	-	-	36,0	2,50	14
37,4	2,40	37	37,3	2,41	16	37,4	2,41	100	-	-	-
39,5	2,28	33	39,4	2,29	26	-	-	-	39,4	2,29	18
41,2	2,19	28	41,2	2,19	52	-	-	-	-	-	-
43,3	2,09	15	43,2	2,09	7	-	-	-	43,2	2,10	18
44,7	2,03	1	44,1	2,05	14	-	-	-	-	-	-
44,9	2,02	18	44,8	2,02	15	-	-	-	-	-	-
45,8	1,98	10	45,8	1,98	26	-	-	-	-	-	-
47,5	1,91	33	47,4	1,92	15	-	-	-	47,5	1,91	17
48,5	1,87	23	47,9	1,90	16	-	-	-	48,5	1,88	17
50,9	1,79	18	50,6	1,81	12	-	-	-	-	-	-
53,9	1,70	31	53,5	1,71	14	53,9	1,70	45	-	-	-
56,4	1,63	15	56,5	1,63	16	-	-	-	56,6	1,63	4
57,4	1,61	35	57,5	1,60	11	-	-	-	57,4	1,60	8
60,8	1,52	12	61,1	1,52	4	-	-	-	60,7	1,53	5
64,8	1,44	17	63,9	1,46	4	64,2	1,45	10	64,7	1,44	5

EK-3. (devam) Sorbentlerin XRD analizleri ile elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması [70]

Çizelge 3.6. Fe-Ca sorbentinin XRD verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür					
Fe-Ca			Ca ₂ Fe ₂ O ₅ File No: 71-2108			CaO File No: 4-777		
2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀
11,8	7,40	4	12,0	7,439	12	-	-	-
16,9	5,25	2	17,0	5,286	5	-	-	-
22,8	3,89	4	22,7	3,936	7	-	-	-
24,0	3,70	8	24,0	3,783	14	-	-	-
29,2	3,06	16	29,0	3,149	6	-	-	-
31,9	2,80	28	32,0	2,80	33	-	-	-
32,2	2,78	24	-	-	-	32,2	2,78	34
32,9	2,71	19	33,0	2,728	100	-	-	-
33,4	2,68	48	33,3	2,68	50	-	-	-
34,3	2,62	8	34,5	2,623	36	-	-	-
37,3	2,41	100	38,0	2,358	6	37,4	2,41	100
41,2	2,19	3	41,5	2,194	5	-	-	-
43,4	2,08	9	43,5	2,063	3	-	-	-
46,6	1,95	20	46,0	1,968	29	-	-	-
48,4	1,88	7	48,0	1,892	35	-	-	-
49,2	1,85	10	49,5	1,838	18	-	-	-
52,4	1,75	5	52,5	1,746	3	-	-	-
53,9	1,70	58	-	-	-	53,9	1,70	45
56,6	1,63	3	56,8	1,632	2	-	-	-
57,9	1,59	10	58,0	1,597	14	-	-	-
59,2	1,56	5	59,5	1,574	13	-	-	-
59,9	1,54	3	-	-	-	-	-	-
60,5	1,53	4	60,8	1,534	21	-	-	-
64,1	1,45	16	-	-	-	64,2	1,45	10
67,3	1,39	18	-	-	-	67,3	1,39	5
68,8	1,36	4	-	-	-	-	-	-
70,1	1,34	4	70,1	1,354	2	-	-	-

EK-3. (devam) Sorbentlerin XRD analizleri ile elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması [70]

Çizelge 3.7. Fe-Ca sorbentinin CO₂ tutma deneyi sonrası XRD verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür								
Fe-Ca- 1.Reaksiyon			Ca ₂ Fe ₂ O ₅ File No: 71-2108			CaO File No: 4-777			CaCO ₃ (kalsit) File No: 5-568		
2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀
12,1	7,31	3	12,0	7,44	12	-	-	-	-	-	-
22,9	3,88	6	22,7	3,94	7	-	-	-	-	-	-
23,2	3,84	8	-	-	-	-	-	-	23	3,86	12
24,1	3,69	7	24,0	3,78	14	-	-	-	-	-	-
29,4	3,03	100	29,0	3,15	6	-	-	-	29,4	3,04	100
31,3	2,86	3	-	-	-	-	-	-	31,4	2,85	3
32,0	2,80	18	32,0	2,80	33	32,2	2,78	34	-	-	-
33,1	2,71	17	33,0	2,73	100	-	-	-	-	-	-
33,4	2,68	32	33,3	2,68	50	-	-	-	-	-	-
34,3	2,61	4	34,5	2,62	36	-	-	-	-	-	-
36,2	2,48	14	-	-	-	-	-	-	36	2,50	14
37,4	2,40	12	-	-	-	37,4	2,41	100	-	-	-
39,6	2,28	18	-	-	-	-	-	-	39,4	2,29	18
41,2	2,19	2	41,5	2,19	5	-	-	-	-	-	-
43,3	2,09	21	43,5	2,06	3	-	-	-	43,2	2,10	18
46,6	1,95	15	46,0	1,97	29	-	-	-	-	-	-
47,3	1,92	31	-	-	-	-	-	-	47,5	1,91	17
48,5	1,88	27	48,0	1,89	35	-	-	-	48,5	1,88	17
49,3	1,85	7	49,5	1,84	18	-	-	-	-	-	-
52,4	1,75	3	52,5	1,75	3	-	-	-	-	-	-
53,9	1,70	7	-	-	-	53,9	1,70	45	-	-	-
56,7	1,62	5	56,8	1,63	2	-	-	-	56,6	1,63	4
57,9	1,59	19	58,0	1,60	14	-	-	-	57,4	1,60	8
59,3	1,56	5	59,5	1,57	13	-	-	-	-	-	-
60,8	1,52	14	60,8	1,53	21	-	-	-	60,7	1,53	5
64,8	1,44	10	65,0	1,45	2	64,2	1,45	10	64,7	1,44	5
70,3	1,34	12	70,1	1,35	2	-	-	-	70,3	1,34	2

EK-3. (devam) Sorbentlerin XRD analizleri ile elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması [70]

Çizelge 3.8. Y-Ca sorbentinin XRD verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür					
Y-Ca			Y ₂ O ₃ File No: 88-1040			CaO File No: 4-777		
2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀
18,0	4,92	16	-	-	-	-	-	-
20,5	4,34	6	20,6	4,34	14	-	-	-
29,1	3,07	65	29,3	3,07	100	-	-	-
32,2	2,78	25	-	-	-	32,2	2,78	34
33,7	2,66	49	33,9	2,65	26	-	-	-
35,8	2,51	4	36,1	2,50	6	-	-	-
37,3	2,41	100	-	-	-	37,4	2,41	100
39,8	2,26	9	40,0	2,26	8	-	-	-
43,4	2,09	9	43,6	2,08	11	-	-	-
48,5	1,88	30	48,7	1,88	55	-	-	-
50,9	1,79	8	50,5	1,82	3	-	-	-
53,2	1,72	2	53,5	1,72	7	-	-	-
53,8	1,70	39	-	-	-	53,9	1,70	45
56,1	1,64	3	56,4	1,64	4	-	-	-
57,5	1,60	21	57,9	1,60	38	-	-	-
59,0	1,56	3	59,3	1,56	9	-	-	-
60,3	1,53	3	60,7	1,53	7	-	-	-
64,1	1,45	15	64,7	1,53	7	64,2	1,45	10
67,3	1,39	9	-	-	-	67,3	1,39	5

EK-3. (devam) Sorbentlerin XRD analizleri ile elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması [70]

Çizelge 3.9. Y-Ca sorbentinin CO₂ tutma deneyi sonrası XRD verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür								
Y-Ca- 1. Reaksiyon			Y ₂ O ₃ File No: 88-1040			CaO File No: 4-777			CaCO ₃ (kalsit) File No: 5-586		
2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀
20,4	4,35	4	20,6	4,34	14	-	-	-	-	-	-
23,0	3,85	6	-	-	-	-	-	-	23,0	3,86	12
29,4	3,03	100	29,3	3,07	100	-	-	-	29,4	3,04	100
32,3	2,77	2	-	-	-	32,2	2,78	34	-	-	-
33,8	2,65	7	33,9	2,65	26	-	-	-	-	-	-
36,0	2,49	8	36,1	2,50	6	-	-	-	36,0	2,50	14
37,3	2,41	5	-	-	-	37,4	2,41	100	-	-	-
39,4	2,28	13	39,9	2,26	8	-	-	-	39,4	2,29	18
43,2	2,09	13	43,6	2,08	11	-	-	-	43,2	2,10	18
47,4	1,92	19	-	-	-	-	-	-	47,5	1,91	17
48,5	1,87	29	48,7	1,88	55	-	-	-	48,5	1,88	17
53,9	1,70	4	53,5	1,72	7	53,9	1,70	45	-	-	-
56,8	1,62	3	56,4	1,64	4	-	-	-	56,6	1,63	4
57,5	1,60	15	57,9	1,60	38	-	-	-	57,4	1,60	8
60,7	1,52	7	60,7	1,53	7	-	-	-	60,7	1,53	5
64,7	1,44	7	64,8	1,44	5	64,2	1,45	10	64,7	1,44	5

EK-3. (devam) Sorbentlerin XRD analizleri ile elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması [70]

Çizelge 3.10. Ca@SBA-15 sorbentinin XRD verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür					
Ca@SBA-15			Ca ₂ SiO ₄ File No: 31-297			CaO File No: 4-777		
2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀
18,1	4,90	8	18,2	4,88	3	-	-	-
19,2	4,62	2	19,1	4,63	7	-	-	-
23,4	3,82	3	23,2	3,83	8	-	-	-
26,5	3,36	1	26,2	3,38	4	-	-	-
28,1	3,16	4	28,0	3,18	4	-	-	-
29,4	3,03	6	29,2	3,06	14	-	-	-
31,1	2,88	5	31,1	2,88	23	-	-	-
32,2	2,78	60	32,6	2,75	100	32,2	2,78	34
34,3	2,61	20	34,2	2,62	76	-	-	-
35,3	2,53	2	35,3	2,54	14	-	-	-
37,4	2,40	100	37,3	2,41	16	37,4	2,41	100
39,6	2,28	8	39,4	2,29	26	-	-	-
41,3	2,18	19	41,2	2,19	52	-	-	-
45,8	1,99	7	45,8	1,98	26	-	-	-
48,0	1,90	7	47,9	1,90	16	-	-	-
50,9	1,79	9	50,6	1,81	12	-	-	-
53,9	1,70	35	53,5	1,71	14	53,9	1,70	45
56,5	1,63	5	56,5	1,63	16	-	-	-
58,2	1,59	5	58,2	1,59	6	-	-	-
59,6	1,55	2	59,6	1,55	1	-	-	-
60,7	1,53	2	61,1	1,52	4	-	-	-
62,8	1,48	2	62,5	1,49	2	-	-	-
64,2	1,45	9	63,9	1,46	4	64,2	1,45	10
67,4	1,39	7	67,1	1,39	7	67,3	1,39	5

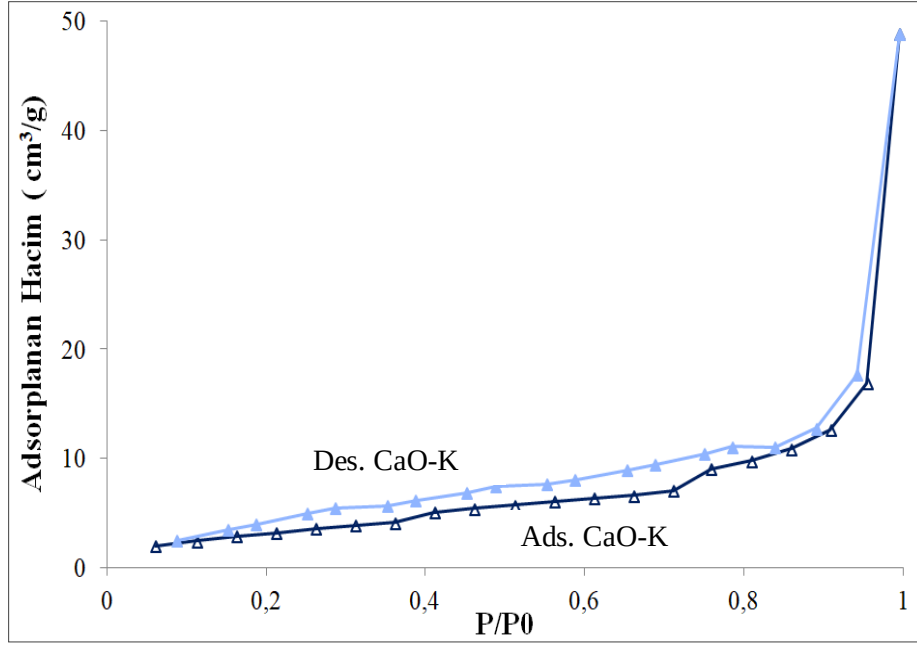
EK-3. (devam) Sorbentlerin XRD analizleri ile elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması [70]

Çizelge 3.11. Ca@KIT-6 sorbentinin XRD verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması

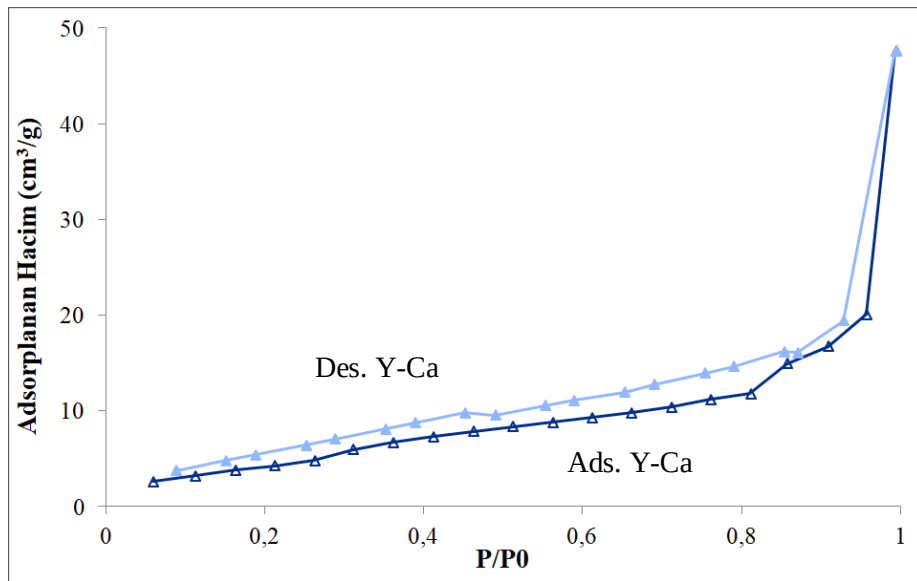
Numune			Literatür					
Ca@KIT-6			Ca ₂ SiO ₄ File No: 31-297			CaO File No: 4-777		
2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀	2θ	d(A)	I / I ₀
18,1	4,90	8	18,2	4,88	3	-	-	-
19,2	4,62	2	19,1	4,63	7	-	-	-
23,3	3,82	3	23,2	3,83	8	-	-	-
26,5	3,36	1	26,2	3,38	4	-	-	-
27,7	3,22	1	27,9	3,23	10	-	-	-
28,2	3,16	4	28,0	3,18	4	-	-	-
29,4	3,03	6	29,2	3,06	14	-	-	-
31,1	2,88	5	31,1	2,88	23	-	-	-
32,2	2,78	60	32,6	2,75	100	32,2	2,78	34
34,4	2,61	20	34,2	2,62	76	-	-	-
35,4	2,53	2	35,3	2,54	14	-	-	-
37,4	2,40	100	37,3	2,41	16	37,4	2,41	100
39,6	2,28	8	39,4	2,29	26	-	-	-
41,3	2,18	19	41,2	2,19	52	-	-	-
44,9	2,02	3	44,5	2,02	3			
45,6	1,99	7	45,8	1,98	26	-	-	-
47,9	1,90	7	47,9	1,90	16	-	-	-
50,9	1,79	9	50,6	1,81	12	-	-	-
51,9	1,76	2	51,9	1,76	8			
53,9	1,70	35	53,5	1,71	14	53,9	1,70	45
56,5	1,63	5	56,5	1,63	16	-	-	-
58,2	1,59	5	58,2	1,59	6	-	-	-
59,5	1,55	2	59,6	1,55	1	-	-	-
60,6	1,53	2	61,1	1,52	4	-	-	-
62,7	1,48	2	62,5	1,49	2	-	-	-
64,2	1,45	9	63,9	1,46	4	64,2	1,45	10
67,5	1,39	7	67,1	1,39	7	67,3	1,39	5

EK-4. CaO-K ve Y-Ca sorbentlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

CaO-K ve Y-Ca sorbentlerinin farklı basınçlarda belirlenen N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2) sorbentlerin IUPAC sınıflandırmasına göre Tip-IV türü izoterm davranışı ve H3 tipi histerisis göstermektedir. Bu izoterm türü yapının mezogözenekli yapılardan oluştuğunu göstermektedir [71]



Şekil 4.1. CaO-K sorbentinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



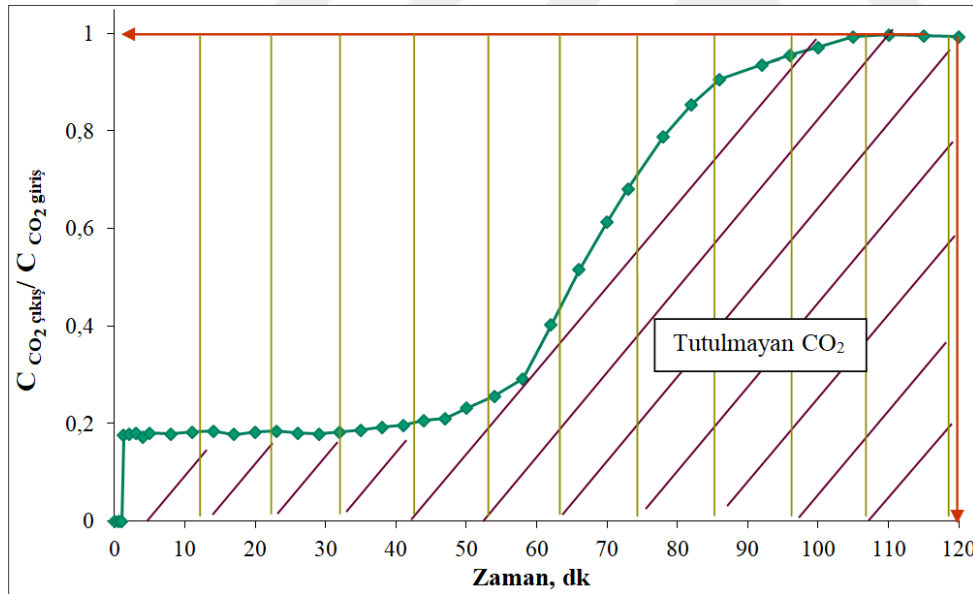
Şekil 4.2. Y-Ca sorbentinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

EK-5. “Breakthrough” eğrileri yardımıyla sorbentlerin CO₂ tutma kapasitelerinin belirlenmesi

Sorbentlerin tutma performansları yatak çıkışında zamana karşı CO₂ konsantrasyonunun değişimini ifade eden “breakthrough” eğrileri ile değerlendirilmektedir. “Breakthrough” eğrilerinin altında kalan alan sorbent tarafından tutulmayan toplam CO₂ miktarını ifade etmektedir. Toplam alandan eğrinin altında kalan alan çıkartıldığında sorbent tarafından tutulan CO₂ miktarı bulunmaktadır. Aşağıda CaO-K sorbenti için örnek hesaplama verilmiştir.

650°C CaO-K sorbenti:

CO₂ tutma deneyi 650°C’de %8CO₂+He gaz karışımı ile toplam 30 cm³/dk akış hızında 0,5 gram sorbent kullanarak gerçekleştirilmiştir. Şekilde de görüleceği üzere deney süresi 120 dakikadır.



Şekil 5.1.CaO-K sorbentinin 650°C sıcaklıktaki “breakthrough” eğrisi

→ İdeal Gaz yasası ile reaktöre beslenen toplam gaz konsantrasyonu belirlenir.

$$C_T = \frac{P}{R T}$$

$$P = 0.9079 \text{ atm,}$$

$$R = 0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}},$$

$$T = T_{\text{ORT}} = 290 \text{ K}$$

EK-5. (devam) “Breakthrough” eğrileri yardımıyla sorbentin CO₂ tutma kapasitesinin hesaplanması

$$C_T = \frac{0.9079 \text{ atm}}{0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 290\text{K}} = 0.03818 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 3.818 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

→ Reaktöre beslenen gaz karışımının %8'i CO₂ gazıdır. Besleme gazındaki CO₂ konsantrasyonu;

$$C_{CO_2, \text{giriş}} = 3.818 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \cdot 0.08 = 3.0544 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

→ Reaktöre deney süresince giren CO₂ miktarı;

Reaktöre deney süresince giren CO₂ miktarı= (Toplam Alan) x Q x $C_{CO_2, \text{giriş}}$

$$\text{Toplam alan} = \left(\int_0^{120} \frac{CO_2 \text{ çıkış}}{CO_2 \text{ giriş}} dt \right) = 120 \text{ dakika}$$

$$\text{Toplam akış hızı} = Q = 30 \frac{\text{cm}^3}{dk}$$

$$C_{CO_2, \text{giriş}} = 3.0544 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

$$\text{Reaktöre deney süresince giren CO}_2 \text{ miktarı} = 3.0544 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \cdot 120 dk \cdot 30 \frac{\text{cm}^3}{dk}$$

$$= 10,998 \cdot 10^{-3} \text{ mol CO}_2 \approx 10,998 \text{ mmol CO}_2$$

Tutulamayan CO₂ miktarı;

Tutulamaya CO₂ miktarı= $C_{CO_2, \text{giriş}}$ * Q * (eğrinin altında kalan alan)

Eğrinin altında kalan alan Curve Expert Proffesional yazılımı kullanılarak 60,55 dakika olarak bulunmuştur.

$$3,0544 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \cdot 60,55 dk \cdot 30 \frac{\text{cm}^3}{dk} = 5,548 \cdot 10^{-3} \text{ mol CO}_2 \sim 5,548 \text{ mmol CO}_2$$

EK-5. (devam) “Breakthrough” eğrileri yardımıyla sorbentin CO₂ tutma kapasitesinin hesaplanması

Sorbentin CO₂ tutma kapasitesi:

Sorbentin tutma kapasitesi hesaplanırken boşluk hacmi dikkate alınır. Bu amaçla aynı yatak boyunda ve aynı partikül boyutuna sahip inert malzeme ile deney gerçekleştirilir. Deney sonrasında boşluk hacminden kaynaklanan 0,11 mmol kayıp olduğu belirlenmiştir. Bu değer sorbentin CO₂ tutma kapasitesi değerinden çıkarılmaktadır. Sorbent tarafından tutulan CO₂ miktarı; 10,998 - 5,548 - 0,11 = 5,34 mmol CO₂

$$\text{Sorbent Tutma Kapasitesi} = \frac{5,340 \text{ mmol CO}_2}{0,5000 \text{ g sorbent}} = 10,68 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g sorbent}}$$

EK-6. "Scherrer" yasası kullanılarak CaO-K sorbenti için örnek kristal boyutu hesaplaması

Malzemelerin kristal boyutunu belirlemek için ‘‘Scherrer’’ yasası kullanılmaktadır. CaO-K sorbenti için örnek hesaplama aşağıda gösterilmiştir

"Scherrer" Denklemi;

$$D = \frac{n\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Burada;

D: kristal boyutu, nm

λ : X-ışını dalga boyu (CuK α =0,15406), nm

n: analizde kullanılan cihazlara ve çalışılan numuneye bağlı olan birimsiz sabit (0,89 olarak alınmıştır)

β :XRD deseninde en yüksek pikin yarı genişliği (full width at half maximum, FWHM), radyan

θ : Bragg (Kırınım) açısı, derece

CaO-K sorbenti için;

- FWHM = 0,195
- $2\theta=37,366$
- $n=0,89$ nm
- $\lambda=0,15406$

$$D = \frac{0,89 * 0,15406}{\left(0,195 * \frac{3,14}{180}\right) * \cos\left(\frac{37,366}{2} * \frac{3,14}{180}\right)}$$

D=43 nm

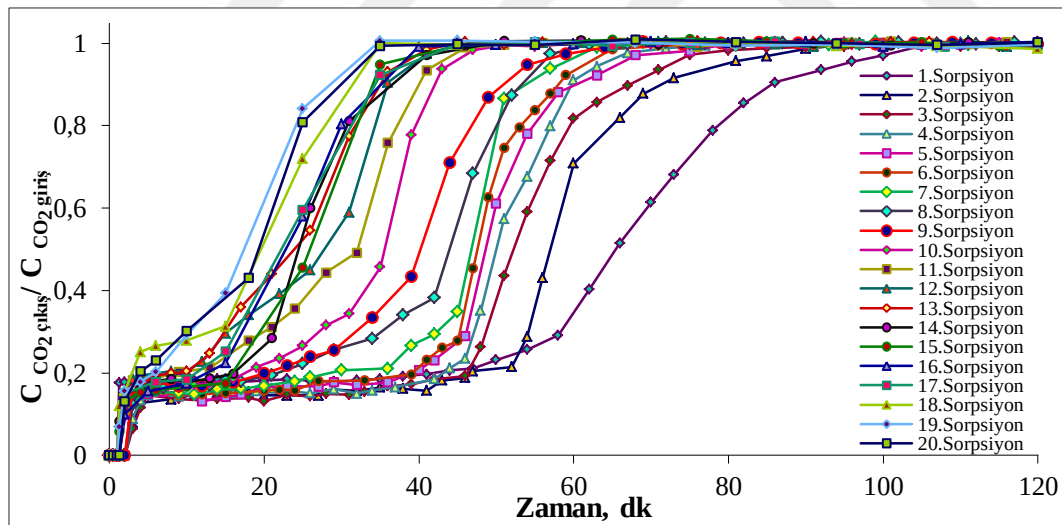
Not: Hesap makinesi radyan moduna ayarlanmalıdır.

EK-7. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan sorbentlerin ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngülerindeki “breakthrough” eğrileri

Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan sorbentlerin kararlılığını belirleyebilmek amacıyla 20 ardışık tutma-rejenerasyon döngülerindeki performansları test edilmiştir. CO₂ tutma deneyleri %8 CO₂-He gaz karışımı ile 650°C’de 30 cm³/dakika toplam akış hızında, rejenerasyon işlemi ise 800°C’de %100 He gaz akımı ile 50 cm³/dakika toplam gaz akış hızında gerçekleştirilmiştir.

CaO-K sorbenti ile elde edilen “breakthrough” eğrileri

Şekil 7.1’de görüleceği üzere CaO-K sorbentinin breakthrough eğrileri her bir döngüde sola kaymaktadır. Eğrinin sola kayması tutulan CO₂ miktarının azalması şeklinde yorumlanmaktadır. Çizelge 7.1’de verilen tutma kapasitesi değerlerinin sürekli olarak azaldığı ve 20. Döngü sonunda başlangıç aktivitesinin yalnızca %29’unu koruyabildiği görülmektedir.



Şekil 7.1. CaO-K sorbentinin ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngülerinde elde edilen “breakthrough” eğrileri

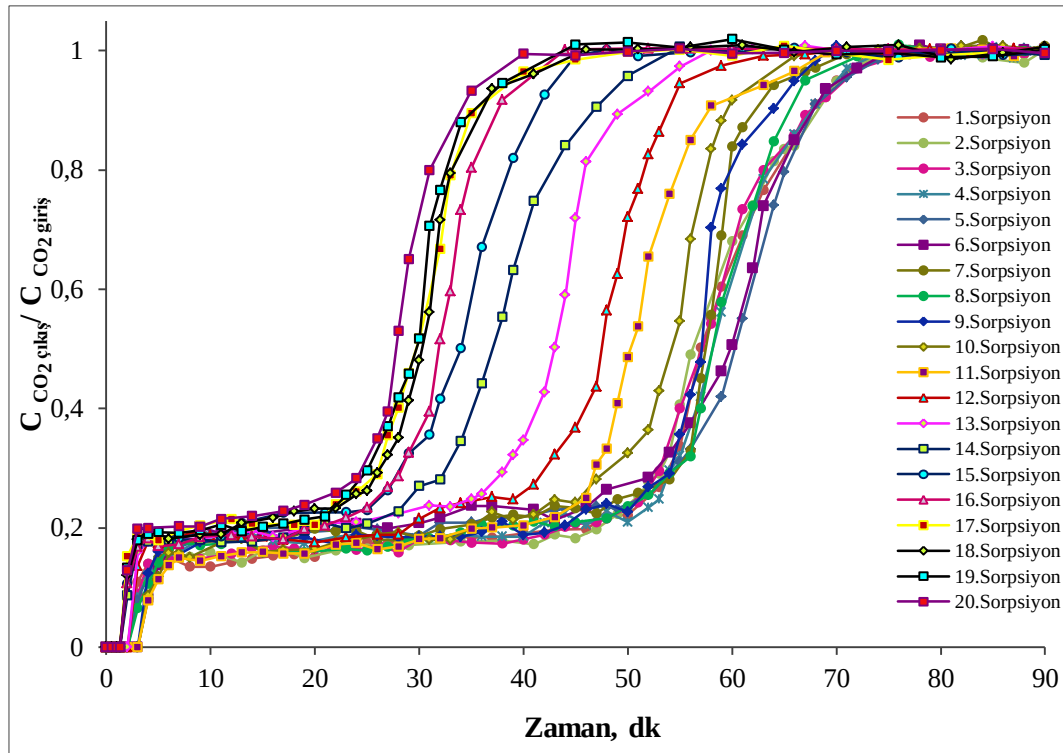
Çizelge 7.1. CaO-K sorbentinin farklı döngülerdeki CO₂ tutma kapasitesi değerleri

	CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ /g sorbent	Sorbent Performansı
1.Döngü	10,50	%29
10.Döngü	5,49	
20.Döngü	3,06	

EK-7. (devam) Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan sorbentlerin ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngülerindeki “breakthrough” eğrileri

La-Ca sorbenti ile elde edilen “breakthrough” eğrileri

La-Ca sorbentinin Şekil 7.2’de verilen breakthrough eğrileri incelendiğinde 6. Döngüye kadar sorbentin performansını koruduğu görülmüştür. Daha sonra tutma kapasitesi düşüşe geçtiği “breakthrough” eğrilerinin sola kayması ile belirlenmiştir. Çizelge 7.2’de görüleceği üzere sorbent 20. döngü sonunda başlangıç aktivitesinin yalnızca %47’sini koruyabilmiştir.



Şekil 7.2. La-Ca sorbentinin ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngülerinde elde edilen “breakthrough” eğrileri (Tutma; 650°C, %8 CO₂+He, 30 cm³/dakika, Rejenerasyon; 800°C, %100 He, 50 cm³/dk)

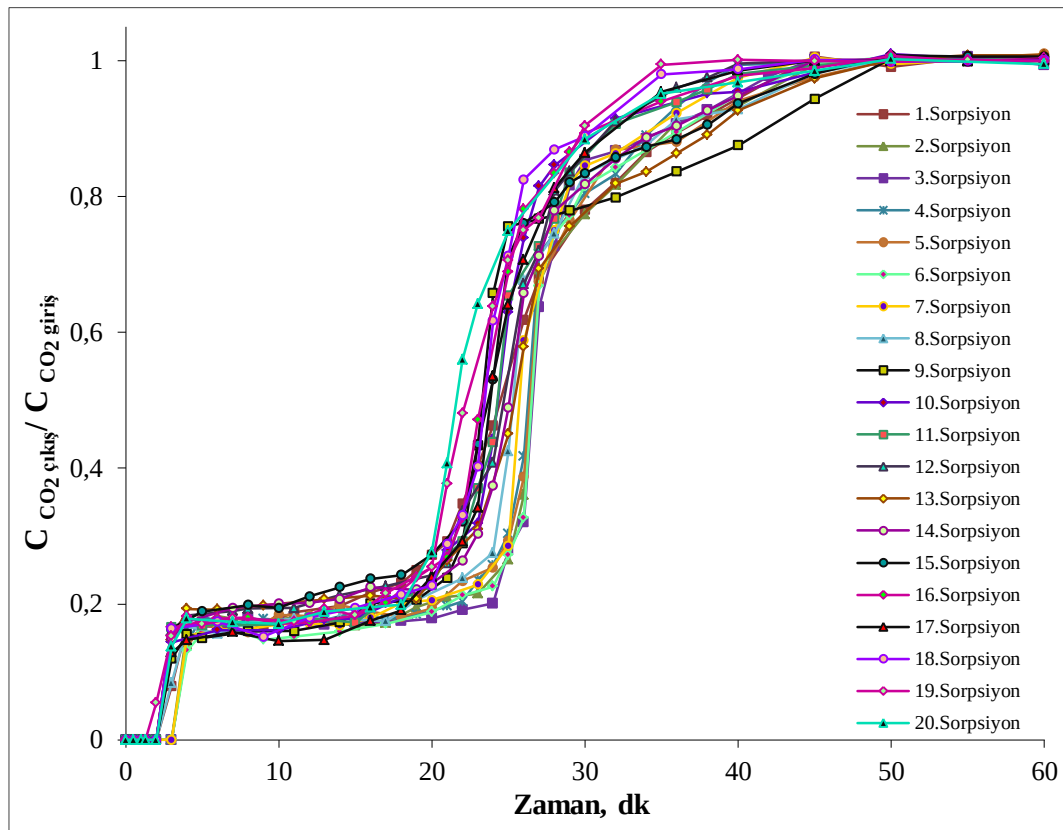
Çizelge 7.2. La-Ca sorbentinin farklı döngülerdeki CO₂ tutma kapasitesi değerleri

	CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ /g sorbent	Sorbent Performansı
1.Döngü	9,05	%47
9.Döngü	8,51	
20.Döngü	4,27	

EK-7. (devam) Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan sorbentlerin ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngülerindeki “breakthrough” eğrileri

Si-Ca sorbenti ile elde edilen “breakthrough” eğrileri

Si-Ca sorbentinin 20 döngü boyunca elde edilen “breakthrough” eğrilerinin birbirleriyle çakıştığı görülmektedir. Böylelikle Si-Ca sorbenti 20. CO₂ tutma döngüsü sonunda aktivitesini %93 oranında korumayı başarmıştır. Sonuçlar hazırlanan sorbentin tekrar eden daha fazla döngüde de performansını korumaya devam edebileceğini gösterir niteliktedir.



Şekil 7.3. Si-Ca sorbentinin ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngülerinde elde edilen “breakthrough” eğrileri (Tutma; 650°C, %8 CO₂+He, 30 cm³/dakika, Rejenerasyon; 800°C, %100 He, 50 cm³/dk)

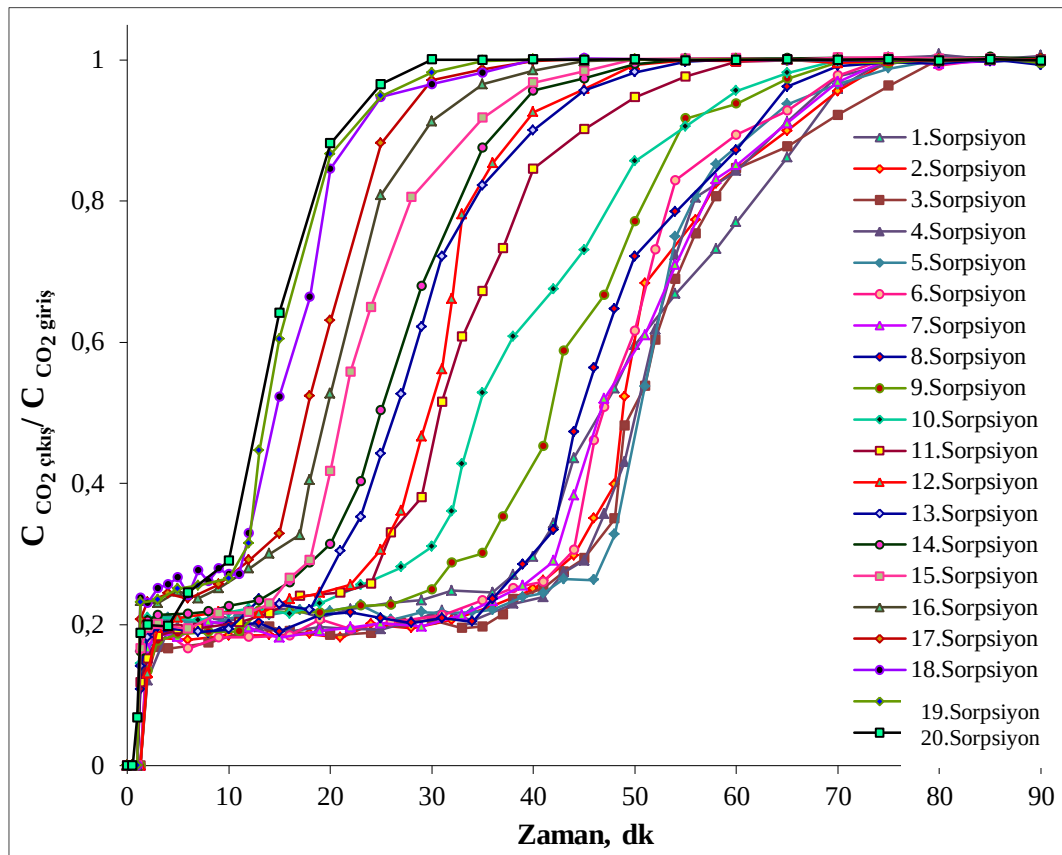
Çizelge 7.3. Si-Ca sorbentinin farklı döngülerdeki CO₂ tutma kapasitesi değerleri

	CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ /g sorbent	Sorbent Performansı
1.Döngü	4,30	93
15.Döngü	4,06	
20.Döngü	3,97	

EK-7. (devam) Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan sorbentlerin ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngülerindeki “breakthrough” eğrileri

Fe-Ca sorbenti ile elde edilen “breakthrough” eğrileri

Fe-Ca sorbentinin “breakthrough” eğrilerinin yaklaşık olarak 6 döngü boyunca çakıştığı böylelikle tutma kapasitesini koruyabildiği belirlenmiştir. Eğrilerin sola kayması ile birlikte 6. döngüden sonra tutma kapasitesinde hızlı bir düşüş yaşanmış ve 20. Döngü sonunda başlangıç aktivitesinin yalnızca %32’sini koruyabilmiştir.



Şekil 7.4. Fe-Ca sorbentinin ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngülerinde elde edilen “breakthrough” eğrileri (Tutma; 650°C, %8 CO₂+He, 30 cm³/dakika, Rejenerasyon; 800°C, %100 He, 50 cm³/dk)

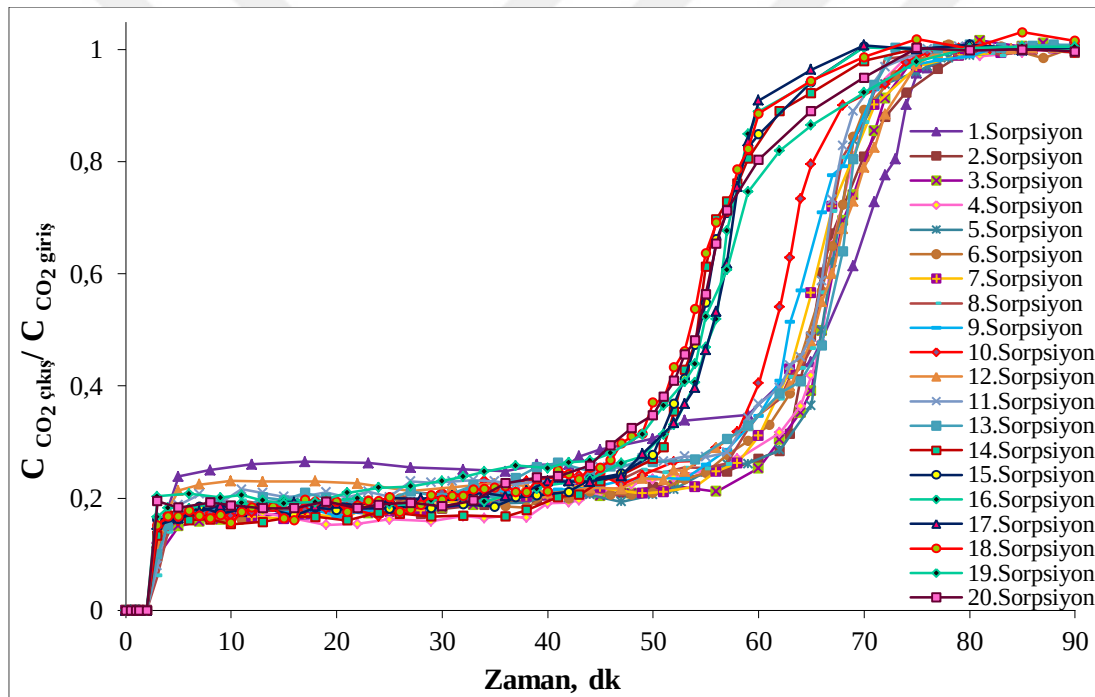
Çizelge 7.4. Fe-Ca sorbentinin farklı döngülerdeki CO₂ tutma kapasitesi değerleri

	CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ /g sorbent	Sorbent Performansı
1.Döngü	6,88	32
6.Döngü	6,78	
20.Döngü	2,18	

EK-7. (devam) Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan sorbentlerin ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngülerindeki “breakthrough” eğrileri

Y-Ca sorbenti ile elde edilen “breakthrough” eğrileri

Şekil 6.5’te verilen Y-Ca sorbentinin “breakthrough” eğrileri değerlendirildiğinde sorbentin eğrilerinin yaklaşık olarak 13 döngü boyunca çakıştığı böylelikle tutma kapasitesini koruyabildiği belirlenmiştir. Eğriler 13. Döngüden sonra çok az sola kaymış bu şekilde tutma kapasitesinde biraz azalma meydana gelmiştir. Sorbentin başlangıç aktivitesinin %84’ünü koruyabilmesi tekrar eden daha fazla döngüde stabilitesini koruyabilmesi konusunda fikir vermektedir.



Şekil 7.5. Y-Ca sorbentinin ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngülerinde elde edilen “breakthrough” eğrileri (Tutma; 650°C, %8 CO₂+He, 30 cm³/dakika, Rejenerasyon; 800°C, %100 He, 50 cm³/dk)

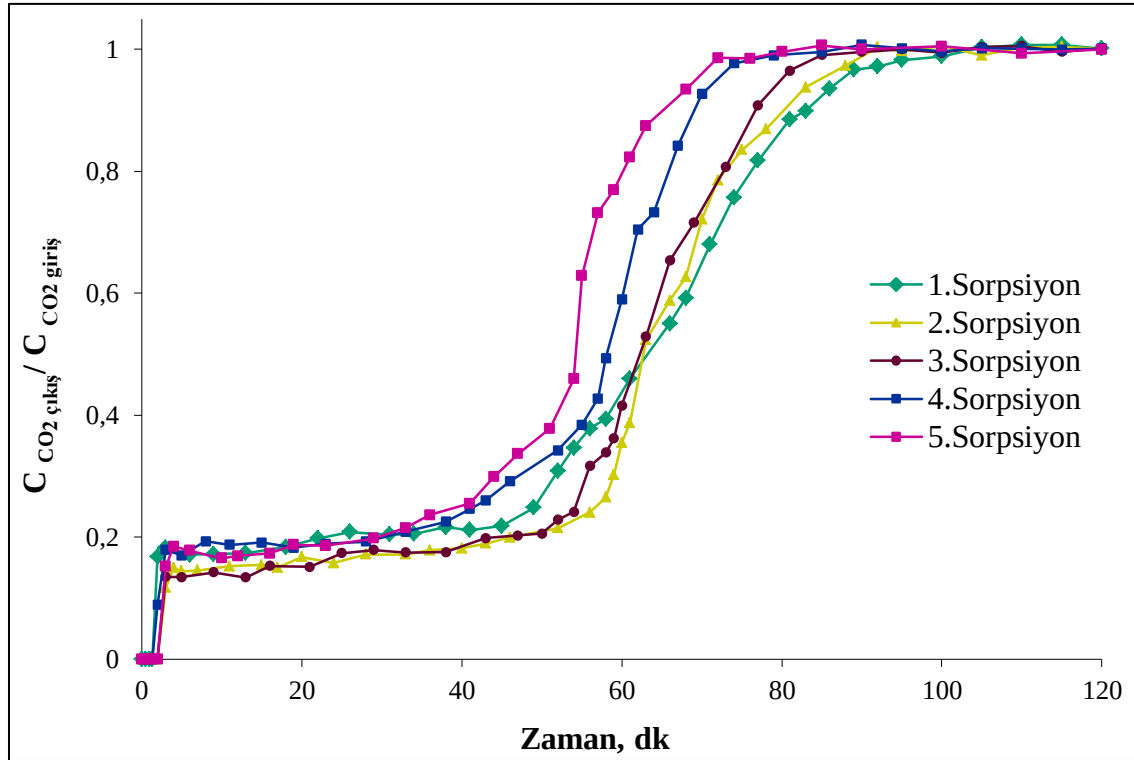
Çizelge 7.5. Y-Ca sorbentinin farklı döngülerdeki CO₂ tutma kapasitesi değerleri

	CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ /g sorbent	Sorbent Performansı
1.Döngü	8,95	84
2. Döngü	9,76	
13.Döngü	9,30	
20.Döngü	8,18	

EK-7. (devam) Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan sorbentlerin ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngülerindeki “breakthrough” eğrileri

10Y-Ca sorbenti ile elde edilen ‘breakthrough’ eğrileri

Şekil 6.5’te verilen 10Y-Ca sorbentinin “breakthrough” eğrileri değerlendirildiğinde sorbentin ilk 3 döngü boyunca performansını koruduğu görülmüştür. Daha sonra tutma kapasitesi düşüşe geçtiği “breakthrough” eğrilerinin sola kayması ile belirlenmiştir. Çizelge 6.6’de görüleceği üzere sorbent 20. döngü sonunda başlangıç aktivitesinin yalnızca %47’sini koruyabilmiştir.



Şekil 7.6. 10Y-Ca sorbentinin ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngülerinde elde edilen “breakthrough” eğrileri (Tutma; 650°C, %8 CO₂+He, 30 cm³/dakika, Rejenerasyon; 800°C, %100 He, 50 cm³/dk)

Çizelge 7.6. 10Y-Ca sorbentinin farklı döngülerdeki CO₂ tutma kapasitesi değerleri

	CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ /g sorbent	Sorbent Performansı
1.Döngü	9,66	80
3. Döngü	9,63	
5.Döngü	7,81	

EK-8. TGA eğrilerinden yararlanarak rejenerasyon sonrası açığa çıkan kütlece % CO₂ miktarının belirlenmesi

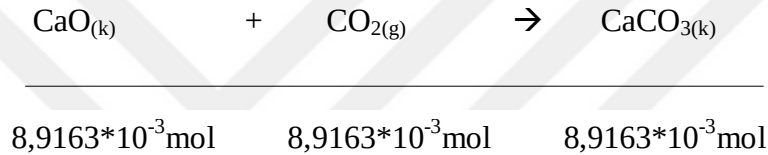
CaO-K sorbenti için örnek hesaplama

- CO₂ tutma deneylerinde kullanılan sorbent miktarı (m_{sorbent})= 0,5 gr
- Sorbent içerisindeki kütlece % CaO miktarı= %100

Sorbent içerisindeki CaO miktarı:

$$\text{Sorbent içerisindeki CaO miktarı} = 0,5 \text{ gr CaO} * \frac{1 \text{ mol}}{56,0774 \text{ gr CaO}} = 8,9163 * 10^{-3} \text{ mol CaO}$$

Sorbentin %100 dönüşüm verdiği varsayılırsa :



Reaksiyona giren CO₂ ve CaCO₃ miktarı

$$8,9163 * 10^{-3} \text{ mol CO}_2 * \frac{44,01 \text{ gr CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = 0,3924 \text{ gr CO}_2$$

$$8,9163 * 10^{-3} \text{ mol CaCO}_3 * \frac{100,0869 \text{ gr CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} = 0,8924 \text{ gr CaCO}_3$$

650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen CO₂ tutma deneyi sonrası sorbent ağırlığı:

$$m_{\text{sorbent}} = m_{\text{CaCO}_3} (\text{CaO} \rightarrow \text{CaCO}_3)$$

$$m_{\text{sorbent}} = 0,8924 \text{ gr}$$

%100 rejenere olması durumunda açığa çıkan teorik kütlece %CO₂ miktarı:

$$\%wt = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{sorbent}}} * 100$$

$$\%wt = \frac{0,3924}{0,8924} * 100 = \% 44$$

%100 CaO içeren CaO-K sorbenti için teorik kütlece CO₂ rejenerasyon kapasitesi→ %44

EK-8. (devam) TGA eğrilerinden yararlanarak rejenerasyon sonrası açığa çıkan kütlece % CO₂ miktarının belirlenmesi

La-Ca sorbenti için örnek hesaplama

- CO₂ tutma deneylerinde kullanılan sorbent miktarı (m_{sorbent}) = 0,5 gr
- Sorbent içerisindeki kütlece % CaO miktarı= %75

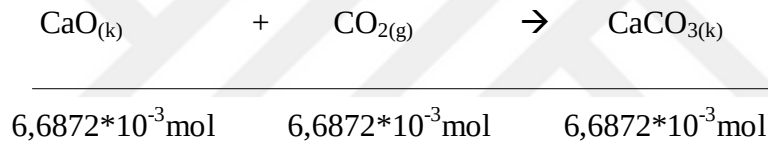
Sorbent içerisindeki CaO miktarı;

$$m_{\text{sorbent}} = m_{\text{La}_2\text{O}_3} + m_{\text{CaO}} = 0,5 \text{ gr}$$

$$\text{Sorbent içerisindeki CaO miktarı} = 0,5 \text{ gr CaO} * 0,75 * \frac{1 \text{ mol}}{56,0774 \text{ gr CaO}}$$

$$= 6,6872 * 10^{-3} \text{ mol CaO}$$

Sorbentin %100 dönüşüm verdiği varsayılırsa ;



Rakşiyona giren CO₂ ve CaCO₃ miktarı

$$6,6872 * 10^{-3} \text{ mol CO}_2 * \frac{44,01 \text{ gr CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = 0,2943 \text{ gr CO}_2$$

$$6,6872 * 10^{-3} \text{ mol CaCO}_3 * \frac{100,0869 \text{ gr CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} = 0,6693 \text{ gr CaCO}_3$$

650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen CO₂ tutma deneyi sonrası sorbent ağırlığı;

$$m_{\text{sorbent}} = m_{\text{La}_2\text{O}_3} + m_{\text{CaCO}_3}$$

$$m_{\text{sorbent}} = (0,5 * 0,25) + (0,6693) \text{ gr} = 0,7943 \text{ gr}$$

%100 rejenere olması durumunda açığa çıkan teorik kütlece %CO₂ miktarı;

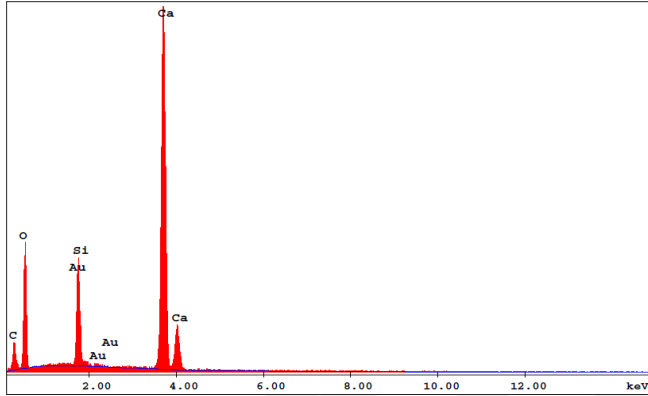
$$\%wt = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{sorbent}}} * 100$$

$$\%wt = \frac{0,2943}{0,7943} * 100 = \% 37$$

%75 CaO içeren La-Ca sorbenti için teorik kütlece CO₂ rejenerasyon kapasitesi → %37

EK-9. Hazırlanan sorbentlerin EDS ve ICP-MS analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

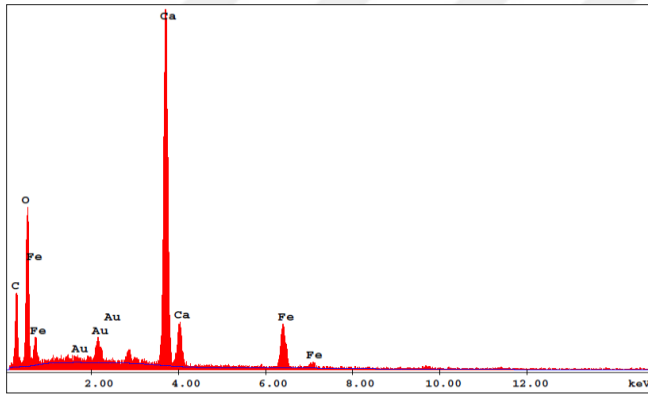
Çalışma kapsamında hazırlanan sorbentlerin EDS ve ICP-MS analizleri gerçekleştirilerek yapıda bulunan metallerin kütlece yüzdeleri belirlenmiştir. Farklı yöntemlerle hazırlanan sorbentlerin EDS analizi ile elde edilen metalik konsantrasyon grafikleri aşağıda gösterilmektedir.



Çizelge 9.1. Si-Ca sorbentinin EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece %
Ca	86,85
Si	13,15

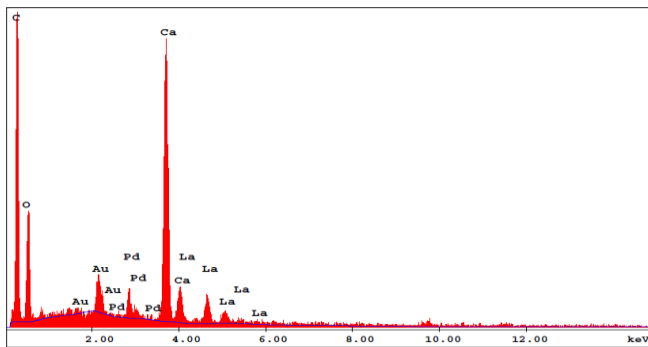
Şekil 9.1. Si-Ca sorbentinin EDS analizi grafiği



Çizelge 9.2. Fe-Ca sorbentinin EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece %
Ca	73,77
Fe	26,23

Şekil 9.2. Fe-Ca sorbentinin EDS analizi grafiği

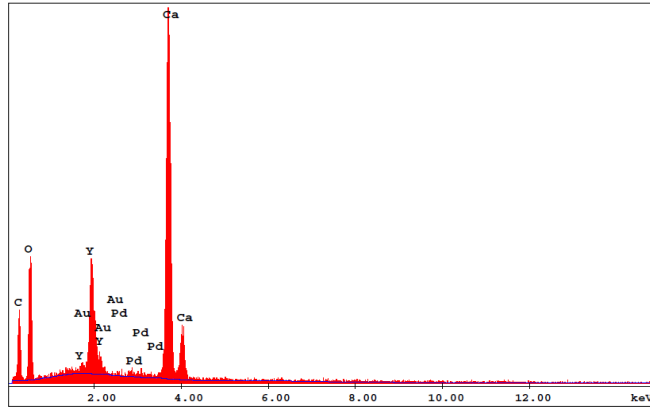


Çizelge 9.3. La-Ca sorbentinin EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece %
Ca	69,93
La	30,07

Şekil 9.3. La-Ca sorbentinin EDS analizi grafiği

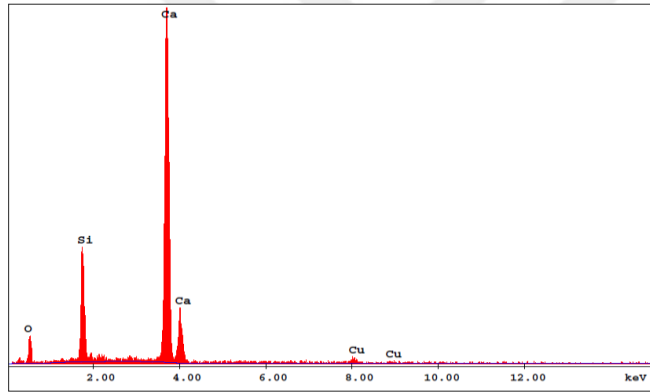
EK-9. (devam) Hazırlanan sorbentlerin EDS ve ICP-MS analiz sonuçlarının değerlendirilmesi



Çizelge 9.4. Y-Ca sorbentinin EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece %
Ca	71,89
Y	28,11

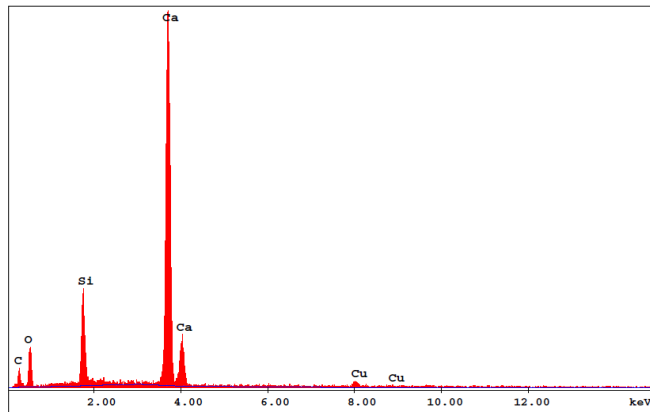
Şekil 9.4. Y-Ca sorbentinin EDS analizi grafiği



Çizelge 9.5. Ca@SBA-15 sorbentinin EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece %
Ca	80,77
Si	19,23

Şekil 9.5. Ca@SBA-15 sorbentinin EDS analizi grafiği



Çizelge 9.6. Ca@ KIT-6 sorbentinin EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece %
Ca	84,88
Si	15,12

Şekil 9.6. Ca@KIT-6 sorbentinin EDS analizi grafiği

EK-9. (devam) Hazırlanan sorbentlerin EDS ve ICP-MS analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

Yürütülen ICP-MS analizi sonucunda sorbentlerin Ca/metal kütleli oranları belirlenmiş ve Çizelge 9.7’de gösterilmiştir.

Çizelge 9.7. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan sorbentlerin ICP-MS analizi sonuçları

	Kütleli Ca/metal miktarı
La-Ca	2,45
Si-Ca	6,95
Fe-Ca	2,96
Y-Ca	-

Çalışma kapsamında hazırlanan sorbentlerin EDS ve ICP-MS ile belirlenen % CaO miktarları Çizelge 9.8’de gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlar EDS ve ICP-MS analiziyle belirlenen %CaO oranlarının birbirleriyle uyumlu olduğunu göstermektedir. Böylelikle Y-Ca sorbentinin ICP-MS analiziyle tespit edilemeyen %CaO içeriği EDS analiziyle tayin edilmiştir.

Çizelge 9.8. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan sorbentlerin ICP-MS ve EDS analizi sonuçları

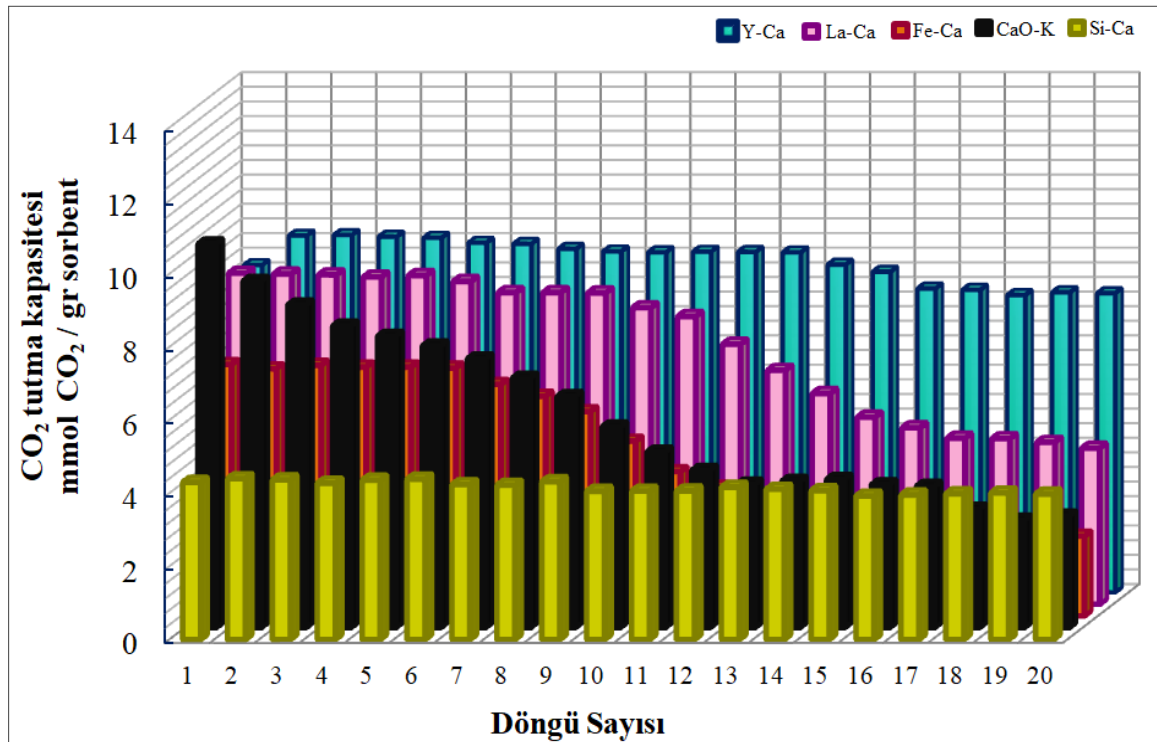
	% CaO miktarı (Çözelti)	% CaO miktarı (EDS)	% CaO miktarı (ICP-MS)
La-Ca	75	74	75
Si-Ca	75	46	48
Fe-Ca	75	54	56
Y-Ca	75	74	*
Ca@SBA-15	75	24	**
Ca@KIT-6	75	39	**

* ICP-MS analizi ile tespit edilememiştir.

**ICP-MS analizi gerçekleştirilmemiştir.

EK-10. Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan sorbentlerin ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngülerindeki performanslarının karşılaştırılması

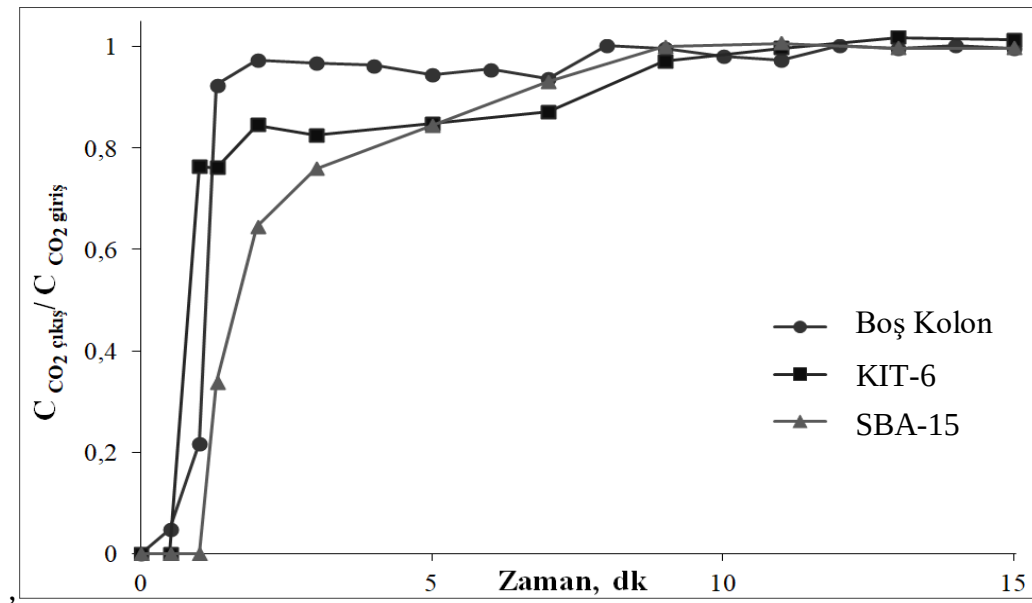
Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan 6 farklı sorbent ile (CaO-K, La-Ca, Si- Ca, Fe- Ca, Y-Ca) yürütülen ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngü çalışmalarına ait sonuçlar 4.7 bölümünde Şekil 4.37’de sunulmuştu. Aynı sonuçlar Şekil 10.1’de karşılaştırılmalı olarak bar grafiği şeklinde verilmiştir. Görüleceği üzere CaO-K sorbenti yapıya ileva edilen inert metal oksitlerle sinterleşmeye karşı dirençli hale gelmiştir.



Şekil 10.1 CaO-K, La-Ca, Si-Ca, Fe-Ca, Y-Ca sorbentlerinin 20 ardışık CO₂ tutma-rejenerasyon döngülerindeki CO₂ tutma kapasiteleri

EK-11. Hidrotermal yöntemle hazırlanan SBA-15 ve KIT-6 destek malzemelerinin 650 °C sıcaklıktaki “breakthrough” eğrileri

Ca@SBA-15 ve Ca@KIT-6 sorbentlerinin hazırlanmasında destek malzemesi olarak kullanılan SBA-15 ve KIT-6 malzemelerinin CO₂ tutulmasında aktif rol oynamadığı düşünülmektedir. Bunu belirlemek amacıyla hidrotermal yöntemle hazırlanan SBA-15 ve KIT-6 destek malzemelerinin CO₂ tutma performansları 650°C sıcaklıkta test edilmiştir. Toplam 30 cm³/dakika gaz akış hızında %8 CO₂+He gaz karışımıyla gerçekleştirilen tutma deneyleri sonucunda elde edilen “breakthrough” eğrileri Şekil 11.1’de verilmiştir



Şekil 11.1.boş kolon ve destek malzemelerinin 650°C sıcaklıktaki “breakthrough” eğrileri

Destek malzemelerinin CO₂ tutma performanslarını değerlendirebilmek amacıyla kalibrasyon için kullanılan boş kolon değerleri de grafik üzerinde gösterilmiştir. Sonuçlar birlikte incelendiğinde destek malzemelerinin CO₂ gazını tutmadığı görülmektedir.

Çizelge. 11.1. Boş kolon ve destek malzemelerinin 650°C sıcaklıktaki CO₂ tutma kapasiteleri

	Dengedeki CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ /g sorbent
Boş kolon	0,2
SBA-15	0,4
KIT-6	0,3



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : YAĞANOĞLU, Fatma Pelin
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 03.07.1992, Kocaeli
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (506) 847 99 68
 e-mail : fatma.pelin.yaganoglu1@gazi.edu.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2016
Lise	Serik Anadolu Lisesi	2010

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2017-2018	Gazi Üniversitesi	Kısmi Zamanlı Öğrenci Asistanlığı

Yabancı Dil

İngilizce, Almanca

Yayınlar

Yaganoglu F.P., Yaşyerli, S. (2017-2019). CO₂ uzaklaştırılması için farklı silika destekli Li içeren sorbentlerin hazırlanması. Gazi Üniversitesi BAP 06/2017-17.

Yaganoglu F.P., Yasyerli S. CO₂ Uzaklaştırılması için Farklı Silika Destekli Li İçeren Sorbentlerin Hazırlanması, 13. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK), 3-6 Eylül, Van.

Hobiler

Yüzmek, Formula 1 izlemek, badminton oynamak, sudoku çözmek



GAZİ GELECEKTİR..