



**YÜKSEK SICAKLIKTA KARBONDİOKSİT GAZININ  
UZAKLAŞTIRILMASI İÇİN Ca ESASLI SORBENTLERİN  
GELİŞTİRİLMESİ**

**Elif AKSOY**

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2019**

Elif AKSOY tarafından hazırlanan "YÜKSEK SICAKLIKTA KARBONDİOKSİT GAZININ UZAKLAŞTIRILMASI İÇİN 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. Meltem DOĞAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

Tez Savunma Tarihi: 26/02/2019

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.

Elif AKSOY

26/02/2019

# YÜKSEK SICAKLITA KARBONDİOKSİT GAZININ UZAKLAŞTIRILMASI İÇİN Ca ESASLI SORBENTLERİN GELİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Elif AKSOY

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Şubat 2019

## ÖZET

Bu çalışmada, yüksek sıcaklıkta yüksek CO<sub>2</sub> tutma kapasitesine sahip, düşük maliyetli, rejenere edilebilir, yapısal olarak kararlı yeni CaO içerikli sorbent/sorbentlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, doğal malzemeler ve sentetik sorbentler ile çalışılmıştır. Sorbentlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla XRF, TGA-DTA, XRD, ICP-MS, N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon, CO<sub>2</sub>-TPD ve SEM karakterizasyon çalışmaları yürütülmüş ve yüksek sıcaklıkta CO<sub>2</sub> tutma deneyleri, %4 CO<sub>2</sub>-He gaz karışımı ile farklı sıcaklıklarda dolgulu kolon reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Doğal malzemelerden kireç taşı ve hidromanyezit minerali ile çalışmalar yürütülmüştür. Kireç taşı, durgun hava ve hava akış ortamında olmak üzere iki farklı şekilde kalsine edilerek sırasıyla KT-K ve KT-H sorbentleri hazırlanmıştır. Hidromanyezit mineralinden, mineralinin kalsinasyonu ile HM sorbenti, yıkanmış hidromanyezitin kalsinasyonu ile HM-D sorbenti, sitrik asitle muamele edilmiş hidromanyezitin kalsinasyonu ile HM-S sorbenti, yıkanmış ve sitrik asitle muamele edilmiş hidromanyezitin kalsinasyonu ile HM-DS sorbenti hazırlanmıştır. HM-S ve HM-DS sorbentlerinde sitrik asit/(Ca+Mg) mol oranı 1, 5 olacak şekilde ayarlanmıştır. XRD analizi ile sorbentlerin esas olarak CaO fazından oluştuğu, hidromanyezit mineralinden hazırlanan sorbentlerin yapısında ayrıca MgO fazının da bulunduğu belirlenmiştir. KT-K ve HM-S sorbentleri ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen CO<sub>2</sub> tutma deneyi sonucunda elde edilen "breakthrough" eğrilerinden, sıcaklık artışı ile CO<sub>2</sub> çıkışının daha erken ve daha yüksek konsantrasyonlarda gerçekleştiği görülmüştür. CO<sub>2</sub> tutma deneyi sonrası sorbentlerin yapısının CaCO<sub>3</sub> fazından oluştuğu, hidromanyezit mineralinden hazırlanan sorbentin yapısında bulunan MgO fazının ise inert faz olarak kaldığı belirlenmiştir. Sentetik olarak "Sol-jel pechini" ve kompleksleştirme yöntemleri ile sırasıyla CaO-S ve CaO-K sorbentleri sentezlenmiştir. Sentezlerde eş molar metal tuzu ve sitrik asit çözeltisi kullanılmıştır. Sorbentlerin CaO fazından oluştuğu XRD analizi ile belirlenmiştir. Farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen CO<sub>2</sub> tutma deneyleri sonrası elde edilen "breakthrough" eğrileri incelendiğinde sorbentlerin benzer "breakthrough" davranışı sergilediği ve en yüksek CO<sub>2</sub> tutma kapasitesine 650°C sıcaklıkta ulaştığı görülmüştür. CaO-K sorbentinin CO<sub>2</sub> tutma deneylerinin tekrar edilebilirliği ve CO<sub>2</sub> tutma-rejenerasyon döngü performansı 650°C sıcaklıkta test edilmiştir. Sorbentin CO<sub>2</sub> tutma deneylerinin tekrar edilebilir olduğu ve 5 CO<sub>2</sub> tutma-rejenerasyon döngü sonrasında ilk deneye göre aktivitesinin yaklaşık %50'sini koruduğu belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 91211  
Anahtar Kelimeler : CaO, CO<sub>2</sub> gazının uzaklaştırılması, yüksek sıcaklık  
Sayfa Adedi : 93  
Danışman : Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

DEVELOPMENT OF Ca-BASED SORBENT FOR CO<sub>2</sub> REMOVAL AT HIGH  
TEMPERATURE

(M. Sc. Thesis)

Elif AKSOY

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

February 2019

ABSTRACT

In this study, it is aimed to develop new Ca-based sorbent/sorbents which have high CO<sub>2</sub> capture capacity which is low-cost, regenerable and structurally stable. For this purpose, natural materials and synthetic sorbents have been studied. In order to determine properties of sorbents, prepared sorbents were characterized by XRF, TGA-DTA, XRD, ICP-MS, N<sub>2</sub> adsorption-desorption, CO<sub>2</sub>TPD and SEM analysis and CO<sub>2</sub> capture performances of sorbents were performed in filled column reactor system using feed stream containing 4% CO<sub>2</sub> in He and total flow rate 30cm<sup>3</sup>/min at different temperatures. Of natural materials, limestone and hydromagnesite mineral were used. Limestone was calcinated under still-air and air-flow as two respective methods to prepare KT-K and KT-H sorbents. HM sorbent was prepared by calcination of hydromagnesite, HM-D sorbents by calcination of washed hydromagnesite, HM-S sorbent by calcination of citric acid treated hydromagnesite and HM-DS sorbent by calcination of washed and citric acid treated hydromagnesite. Citric acid / (Ca+Mg) molar ratio was 1.5 in HM-S and HM-DS sorbents. XRD analysis revealed that CaO was the main phase in the sorbents and also MgO phase was observed in the sorbents prepared from hydromagnesite. "Breakthrough" curves that were obtained after CO<sub>2</sub> capture tests of KT-K and HM-S sorbents at different temperatures showed that CO<sub>2</sub> output was former and higher in the sorbents at increasing temperature. After CO<sub>2</sub> capture test, it was determined that the sorbents consisted of CaCO<sub>3</sub> phase and also MgO phase in HM-S sorbent remained inert phase. CaO-S and CaO-K sorbents were synthesised by "Sol-jel pechini" and complexation method, respectively. Equimolar citric acid and metal-salt solution was used in synthesis. The sorbents consisted of CaO phase. "Breakthrough" curves that were obtained after CO<sub>2</sub> capture tests of the sorbents at different temperatures revealed that sorbents exhibited similar breakthrough behavior and highest CO<sub>2</sub> capture capacity obtained at 650°C. Cycle performance and repeatability of CaO-K sorbent were tested at 650°C. The sorbent was repeatable and it maintained approximately 50% of its first activity after 5 cycles.

Science Code : 91211

Key Words : CaO, removal of CO<sub>2</sub>, high temperature

Page Number : 93

Supervisor : Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışması boyunca çalışmama yön veren, bilgi ve tecrübesini esirgemeyen, bana sistematik ve planlı hareket etmeyi aşıl原因 değerli hocam Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ'ye çok teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca her zaman yanımda olan, sorularımı bıkmadan cevaplayan ve yol gösteren, her anlamda desteğini ve tecrübesini esirgemeyen, benim için büyük emek ve zaman harcayan değerli hocam Araş. Gör. Dr. Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatım boyunca aldığım her kararda ve attığım her adımda yanımda olan, sevgisini ve desteğini her zaman hissettiğim canım annem İhsaniye AKSOY'a babam Necip AKSOY'a ve ağabeyim Yunus Emre AKSOY'a çok teşekkür ederim.

Yardımlarını ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocalarım Araş. Gör. Dr. Mehmet TAŞDEMİR'e, Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ'a ve Araş. Gör. Birce PEKMEZCİ KARAMAN'a çok teşekkür ederim. CO<sub>2</sub> tutma sistemimde beraber çalıştığım arkadaşım Fatma Pelin YAĞANOĞLU'na, Kinetik Laboratuvarı'ndaki çalışma arkadaşlarım Melike KÜÇÜKER, Nagehan BÖR, Cansu KORKUSUZ, Nurbanu ÇAKIRYILMAZ, Derya ERKAL ve Şahika ÖZEL'e teşekkür ederim.

Çalışmamda kısmi mali desteklerinden dolayı Gazi Üniversitesi Bilimel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje no: 06/2016-04) teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	9
3. DENEYSEL YÖNTEM.....	17
3.1. Sorbent Sentezi.....	17
3.1.1. Doğal malzemelerden CaO içerikli sorbent hazırlanması.....	17
3.1.2. "Sol-jel Pechini" yöntemi ile CaO içerikli sorbent sentezi.....	23
3.1.3. Kompleksleştirme yöntemi ile CaO içerikli sorbent sentezi.....	24
3.2. Sorbentlerin Karakterizasyonu.....	25
3.2.1. X-ışını floresans analizi (XRF).....	25
3.2.2. Termogravimetrik-diferansiyel termal analiz (TGA-DTA).....	26
3.2.3. X-ışını kırınım desenleri analizi (XRD).....	26
3.2.4. Endüktif eşleşmiş kütle plazma spektroskopisi (ICP-MS).....	27
3.2.5. N <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon analizi.....	27
3.2.6. Sıcaklık programlı CO <sub>2</sub> desorpsiyon analizi (CO <sub>2</sub> -TPD).....	28
3.2.7. Taramalı elektron mikroskopu (SEM).....	28
3.3. CO <sub>2</sub> Tutma Deneyleri.....	28

4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
4.1. Doğal Malzemelerle Yürütülen Çalışmalar.....	34
4.1.1. Kireç taşıyla elde edilen sonuçların değerlendirilmesi.....	34
4.1.2. Hidromanyezit mineralinden elde edilen sonuçların değerlendirilmesi...	40
4.2. Sol-Jel "Pechini" Yöntemi ile Hazırlanan CaO Sorbenti ile Yürütülen Çalışmalar.....	55
4.3. Kompleksleştirme Yöntemi ile Hazırlanan CaO-K Sorbenti ile Yürütülen Çalışmalar.....	59
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	69
KAYNAKLAR.....	71
EKLER.....	77
EK-1. Gaz kromotograf cihazının çalışma prensibi.....	78
EK-2. "Breakthrough" eğrisi kullanılarak sorbentin CO <sub>2</sub> tutma kapasitesinin hesaplanması.....	80
EK-3. Sorbentlerin XRD analizi ile elde edilen verilerin ve literatür değerleriyle karşılaştırılması.....	83
EK-4. "Scherrer" denklemi kullanılarak örnek bir kristal boyutu hesaplaması.....	90
ÖZGEÇMİŞ.....	92

**ÇİZELGELERİN LİSTESİ**

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. CaO içerikli sorbentlerle ilgili yapılan literatür çalışması.....	14
Çizelge 3.1. Hazırlanan sorbentler, kullanılan Ca kaynağı ve sorbent hazırlama yöntemleri.....	25
Çizelge 3.2. Sorbentlerin hazırlama yöntemleri, karakterizasyon çalışmaları, CO <sub>2</sub> tutma deneyi sıcaklıkları.....	32
Çizelge 4.1. Kireç taşının XRF analiziyle belirlenen kimyasal analiz değerleri.....	34
Çizelge 4.2. CaO'in farklı sıcaklıklarda dengedeki CO <sub>2</sub> tutma kapasite değerleri.....	38
Çizelge 4.3. KT-K sorbentinin farklı sıcaklıklardaki CO <sub>2</sub> tutma kapasiteleri ve sorbent performansı.....	38
Çizelge 4.4. KT-K sorbentinin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen CO <sub>2</sub> tutma deneyleri sonrası CaO ve CaCO <sub>3</sub> fazlarının kristal boyutu değerleri.....	39
Çizelge 4.5. Hidromanyezit mineralinin XRF analiziyle belirlenen kimyasal analiz değerleri .....	40
Çizelge 4.6. Sorbentlerdeki CaO ve MgO kristal boyutu.....	46
Çizelge 4.7. Sorbentlerin N <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonuçları.....	48
Çizelge 4.8. HM, HM-D, HM-S ve HM-DS sorbentlerin CO <sub>2</sub> tutma kapasiteleri.....	52
Çizelge 4.9. HM-S sorbentinin farklı sıcaklıktaki tutma kapasiteleri.....	54
Çizelge 4. 10. CaO-S sorbentinin farklı sıcaklıklardaki CO <sub>2</sub> tutma kapasiteleri.....	58
Çizelge 4.11. CaO-K sorbentinin farklı sıcaklıklardaki CO <sub>2</sub> tutma kapasiteleri.....	64
Çizelge 4.12. CaO-K sorbentinin 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen tekrar deneylerinden elde edilen CO <sub>2</sub> tutma kapasiteleri.....	65
Çizelge 4.13. CaO-K sorbentinin 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen döngü deneylerinden elde edilen CO <sub>2</sub> tutma kapasiteleri.....	67

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Yıllara göre sera gazının atmosferdeki dağılımı.....	1
Şekil 1.2. Yıllara göre atmosferdeki CO <sub>2</sub> artışı .....	2
Şekil 1.3. Karbondioksit (CO <sub>2</sub> ) tutma sistemleri .....	3
Şekil 1.4. CO <sub>2</sub> tutma teknolojileri.....	4
Şekil 1.5. CO <sub>2</sub> 'nin çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılması .....	6
Şekil 3.1. KT-H ve KT-K sorbentlerinin hazırlanmasının şematik gösterimi.....	18
Şekil 3.2. HM-D sorbentinin hazırlanma yönteminin şematik gösterimi.....	20
Şekil 3.3. HM-S sorbentinin hazırlanma yönteminin şematik gösterimi.....	20
Şekil 3.4. HM-DS sorbentinin hazırlanma yönteminin şematik gösterimi.....	21
Şekil 3.5. Hidromanyezit mineralinden hazırlanan sorbentlerin hazırlama yöntemleri.	22
Şekil 3.6. "Sol-jel pechini" yönteminin şematik gösterim.....	23
Şekil 3.7. Kompleksleştirme yönteminin şematik gösterimi.....	24
Şekil 3.8. Yüksek sıcaklık CO <sub>2</sub> tutma deney sistemi.....	30
Şekil 3.9. Örnek "Breakthrough" eğrisi.....	31
Şekil 4.1. KT-K ve KT-H sorbentlerinin XRD desenlerinin karşılaştırılması.....	35
Şekil 4.2. KT-K sorbentinin CO <sub>2</sub> -TPD profili.....	36
Şekil 4.3. KT-K sorbentinin farklı sıcaklıklarda elde edilen "breakthrough" eğrileri (%4 CO <sub>2</sub> -He, 30 cm <sup>3</sup> /dk).....	37
Şekil 4.4. CaO'nun CO <sub>2</sub> ile reaksiyonu için termodinamik denge eğrisi.....	38
Şekil 4.5. KT-K sorbentinin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen CO <sub>2</sub> tutma deneyleri sonrasında XRD desenleri.....	40
Şekil 4.6. HM sorbentinin TGA-DTA analizi( a:0-600°C, azot ortamı, b:600-1000°C, kuru hava ortamı).....	42
Şekil 4.7. HM-D sorbentinin TGA-DTA analizi( a:0-600°C, azot ortamı, b:600-1000 °C, kuru hava ortamı).....	43
Şekil 4.8. HM-S sorbentinin TGA-DTA analizi ( a:0-600°C, azot ortamı, b:600-1000 °C, kuru hava ortamı).....	44

Şekil 4.9. HM-DS sorbentinin TGA-DTA analizi ( a:0-600°C, azot ortamı, b:600-1000°C, kuru hava ortamı).....	44
Şekil 4.10. HM-S ve HM-DS sorbentinin XRD desenleri (600°C).....	45
Şekil 4.11. HM, HM-D, HM-S ve HM-DS sorbentinin XRD desenleri.....	47
Şekil 4.12. HM, HM-D, HM-S HM-DS sorbentlerinin N <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	48
Şekil 4.13. HM, HM-D, HM-S ve HM-DS sorbentlerinin CO <sub>2</sub> -TPD profilleri.....	49
Şekil 4.14. HM, HM-D, HM-S ve HM-DS sorbentlerinin "breakthrough" eğrileri (500°C, %4 CO <sub>2</sub> +He, 30 cm <sup>3</sup> /dk).....	52
Şekil 4.15. HM-S sorbentinin farklı sıcaklıklardaki "breakthrough" eğrileri (%4 CO <sub>2</sub> +He, 30 cm <sup>3</sup> /dk).....	53
Şekil 4.16. 550°C sıcaklıkta gerçekleştirilen deney sonrası HM-S sorbentinin XRD desenleri.....	54
Şekil 4.17. CaO-S sorbentinin TGA-DTA analizi.....	56
Şekil 4.18. CaO-S sorbentinin XRD desenleri.....	56
Şekil 4.19. CaO-S sorbentinin a)N <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, b)gözenek çap dağılımı.....	57
Şekil 4.20. CaO-S sorbentinin farklı sıcaklıklardaki "breakthrough" eğrileri (%4 CO <sub>2</sub> -He, 30 cm <sup>3</sup> /dk).....	58
Şekil 4.21. 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen deney sonrası CaO-S sorbentin XRD desenleri.....	59
Şekil 4.22. CaO-K sorbentinin TGA-DTA analizi.....	60
Şekil 4.23. CaO-Ksorbentinin XRD desenleri (kalsinasyon sıcaklığı: 850°C, kalsinasyon süresi: 5 saat).....	61
Şekil 4.24. CaO-K sorbentinin a)N <sub>2</sub> adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi b) Gözenek çap dağılımı.....	62
Şekil 4.25. CaO-K sorbentinin CO <sub>2</sub> -TPD profili.....	62
Şekil 4.26. CaO-K sorbentinin farklı sıcaklıklardaki "breakthrough" eğrileri (%4 CO <sub>2</sub> +He, 30 cm <sup>3</sup> /dk).....	63
Şekil 4.27. CaO-K sorbentinin tekrar deneyi sonrası elde edilen "breaktrough" eğrileri (%4 CO <sub>2</sub> +He, 30 cm <sup>3</sup> /dk, 650°C).....	65

**Sayfa**

Şekil 4.28. CaO-K sorbentinin 5 döngüde elde edilen "breaktrough" eğrileri (%4 CO <sub>2</sub> +He, 30 cm <sup>3</sup> /dk, 650°C).....	66
Şekil 4.29. CaO-K sorbentinin döngülerdeki CO <sub>2</sub> tutma kapasitesi (%4 CO <sub>2</sub> +He, 30 cm <sup>3</sup> /dk, 650°C).....	67



**RESİMLERİN LİSTESİ**

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 4.1. HM sorbentinin SEM fotoğrafı.....	50
Resim 4.2. HM-D sorbentinin SEM fotoğrafı.....	50
Resim 4.3. HM-S sorbentinin SEM fotoğrafı.....	51
Resim 4.4. HM-DS sorbentinin SEM fotoğrafı.....	51



## SİMGELER VE KISALTMALAR

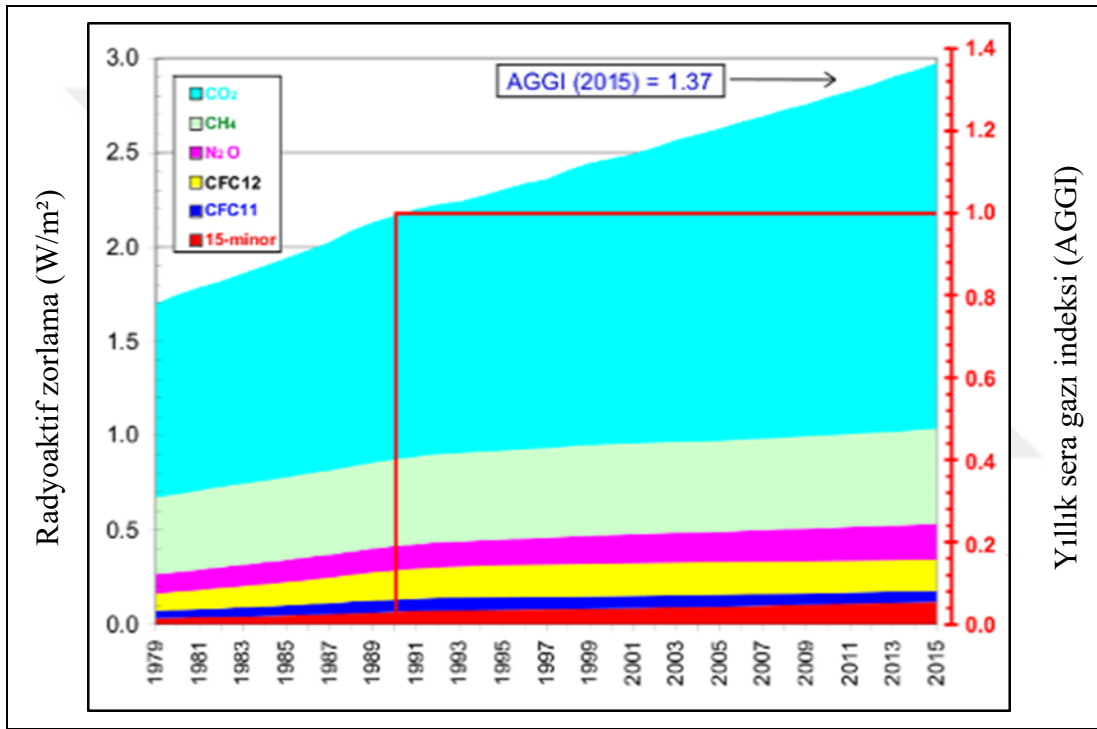
Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

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

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklamalar</b>
<b>BET</b>	“Brunauer, Emmett ve Teller”
<b>BJH</b>	“Barrett, Joynes, Halenda”
<b>CO<sub>2</sub>-TPD</b>	Sıcaklık Programlı CO <sub>2</sub> Desorpsiyon
<b>GC</b>	Gaz kromatograf
<b>ICP-MS</b>	Endüktif Eşleşmiş Kütle Plazma Spektroskopisi
<b>SEM</b>	Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>TGA-DTA</b>	Termogravimetrik-diferansiyel termal
<b>XRD</b>	X-Işını Kırınımı
<b>XRF</b>	X-ışını floresans

## 1. GİRİŞ

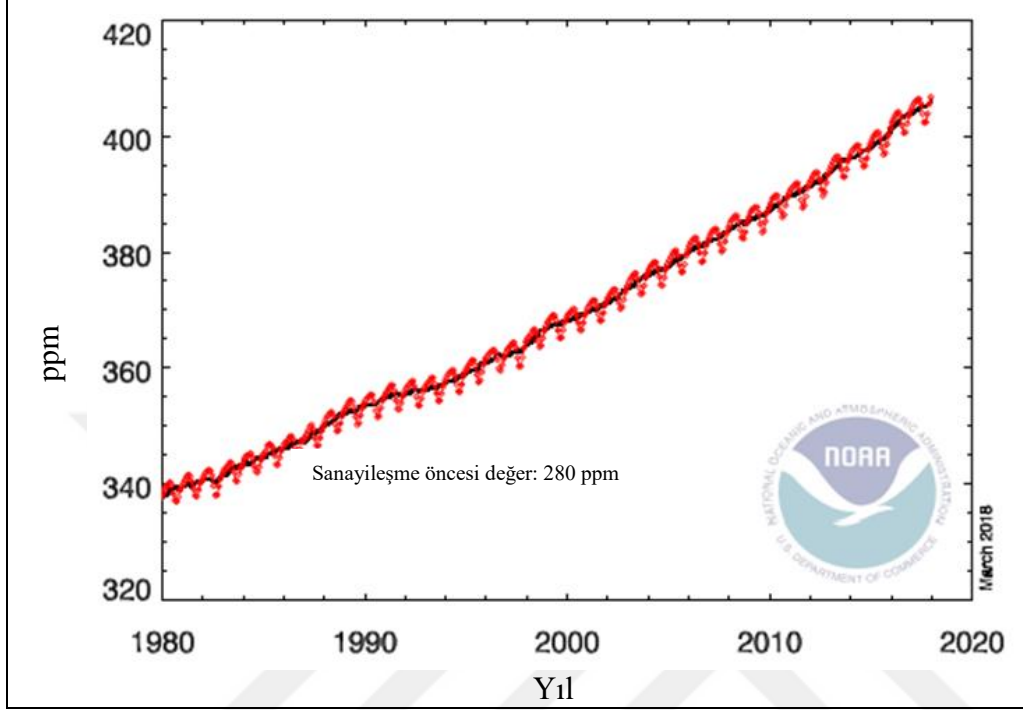
Sanayi devriminden beri özellikle fosil yakıtların yakılması, yeşil alanların yok edilmesi, insan faaliyetleri ve çeşitli doğa olayları sonucu sera gazları atmosferde birikmeye başlamıştır. Metan ( $\text{CH}_4$ ), azot oksitler ( $\text{NO}_x$ ), kloroflorokarbonlar (CFC), kükürt oksitler ( $\text{SO}_x$ ), hidrojen sülfür ( $\text{H}_2\text{S}$ ) ve karbondioksit ( $\text{CO}_2$ ) gibi sera gazlarından geçmişten günümüze atmosferdeki miktarı en fazla artan gaz  $\text{CO}_2$  gazıdır. Şekil 1.1'de yıllara göre sera gazlarının atmosferdeki dağılımı verilmiştir.



Şekil 1.1. Yıllara göre sera gazının atmosferdeki dağılımı [1]

$\text{CO}_2$  gazı atmosferde devamlı bulunan ve miktarı değişen bir gazdır. Doğal karbon döngüsünde önemli bir yere sahiptir. Bu döngü ile karbondioksit miktarı doğada belirli bir dengede tutulmaktadır. Ayrıca  $\text{CO}_2$  gazı ısı tutma özelliğine sahiptir. Isı tutma özelliği sayesinde dünyamız ısınmakta ve canlılık devam etmektedir. Fakat atmosferde  $\text{CO}_2$  miktarının artması, dünyanın sıcaklığının artmasına ve önemli bir çevre problemi olan küresel ısınma ve iklim değişikliğine neden olmaktadır. Mauna Loa Gözlemevi'nde (*EarthSystem Research Laboratory, Mauna Loa, Hawaii*) 1958 yılından beri düzenli olarak sera gazı emisyon ölçümleri yapılmaktadır [1]. Atmosferdeki  $\text{CO}_2$  miktarı, sanayi öncesinde yaklaşık 280 ppm [2] iken Mauna Loa verilerine göre 2018 yılının nisan ayında

408,96 ppm değerine ulaşmıştır. Şekil 1.2'de yıllara göre atmosferdeki CO<sub>2</sub> miktarındaki artış verilmektedir.

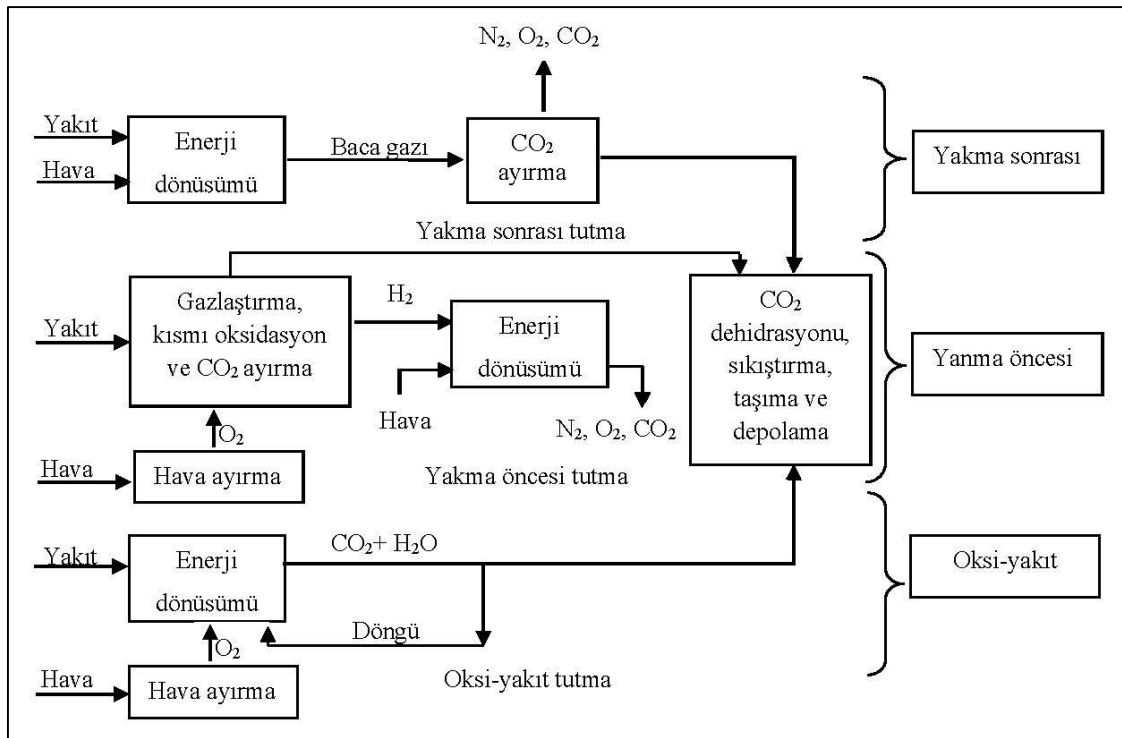


Şekil 1.2. Yıllara göre atmosferdeki CO<sub>2</sub> artışı [1]

Atmosferdeki CO<sub>2</sub> miktarını azaltmaya yönelik uluslararası çalışmalar yapılmaktadır. 2005'te yürürlüğe giren "Kyoto Protokolü" bu çalışmalardan biridir. Türkiye bu protokole 2009 yılında taraf olmuştur. Protokol, ülkelerin atmosfere saldıkları karbon miktarını 1990 yılındaki değerlere düşürmelerini gerekli kılmaktadır [3]. Diğer bir çalışma Paris Anlaşması'dır. Türkiye'nin de taraf olduğu Paris Anlaşması, 2016 yılında yürürlüğe girmiştir. Paris Anlaşması'nda küresel sıcaklık artışının toplamda 2°C altında tutulması hedeflenmiştir [4].

CO<sub>2</sub> emisyonunun düşürülmesine yönelik araştırmalar, yenilenebilir veya nükleer enerji gibi farklı enerji kaynaklarının kullanılmasına ve enerji veriminin artırılması yönünde yoğunlaşmaktadır. Fakat bu yaklaşımların ekonomik, sosyal ve teknik kısıtlamaları bulunmaktadır. CO<sub>2</sub> gazının tutulup depolanmasının ve geri kazanılmasının daha etkili ve verimli bir yöntem olacağı düşünülmektedir. Bu nedenle araştırmalar, CO<sub>2</sub> gazının oluştuğu prosesten tutularak geri kazanımı üzerine de yoğunlaşmıştır.

CO<sub>2</sub> gazının uzaklaştırılması, sistemde bulunduğu basamağa göre adlandırılan; yakma öncesi, oksijen-yakıt ve yakma sonrası CO<sub>2</sub> tutma sistemleri mevcuttur [5]. Şekil 1.3'te karbondioksit tutma sistemlerinin şematik gösterimi verilmiştir. Bu sistemler, elektrik santralleri, rafineriler, kömür, gaz veya petrole dayalı endüstriyel üretim yapan fabrikalar ve kömür gazlaştırma prosesinde kullanılabilirlerdir.

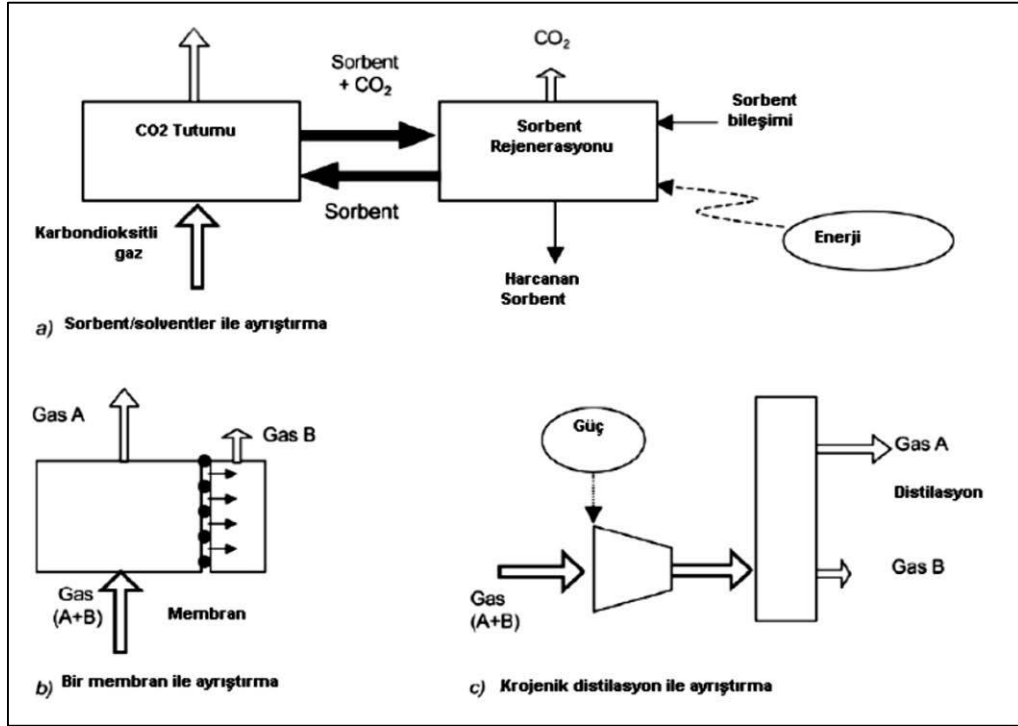


Şekil 1.3. Karbondioksit (CO<sub>2</sub>) tutma sistemleri [6]

Yanma öncesi tutma sistemlerinde yakıt, buhar veya oksijen ile işleme sokularak CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> gaz karışımı elde edilir. Bu gaz karışımından CO<sub>2</sub> gazı adsorpsiyon, absorpsiyon ve membran teknolojileri kullanılarak ayrılmaktadır ve karbonsuz bir yakıt elde edilmektedir. Bu sistemde yüksek konsantrasyonlarda ve basınçta CO<sub>2</sub> gazı elde edilebilmektedir. Sistemin dezavantajı ise yatırım maliyetinin yüksek olmasıdır.

Oksijen-yakıt tutma sistemlerinde hava yerine saf oksijen kullanılmaktadır. Saf oksijen, havadan kriyojenik ayırma ya da membranlar kullanılarak elde edilmektedir. Yanma sonucu yüksek konsantrasyonlarda CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O gaz karışımı oluşmakta ve gaz karışımından CO<sub>2</sub> gazı ayrıştırılmaktadır. Sistemde saf oksijen kullanıldığı için NO<sub>x</sub> oluşmamaktadır. Sistem maliyetinin büyük bir kısmını havadan saf oksijen elde edilmesi bölümü oluşturmaktadır [6].

Yanma sonrası tutum sistemlerinde CO<sub>2</sub>, fosil yakıtın yakılmasından sonra baca gazlarından tutulmaktadır. Baca gazındaki CO<sub>2</sub> konsantrasyonu yaklaşık olarak hacimce % 4-14 arasındadır. Bu sistemlerde kullanılan solvent ve sorbentlerle CO<sub>2</sub> tutma teknolojileri kullanılmaktadır [5].



Şekil 1.4. CO<sub>2</sub> tutma teknolojileri [7]

CO<sub>2</sub> tutma sistemlerinde kriyojenik distilasyon ile tutma, membranlar ile tutma ve sorbent/solventler ile CO<sub>2</sub> tutma teknolojileri kullanılmaktadır. Şekil 1.4'te CO<sub>2</sub> tutma teknolojileri şematik olarak verilmiştir. Oksi-yakıt ve yanma öncesi CO<sub>2</sub> tutma sistemlerinde kriyojenik distilasyon ile CO<sub>2</sub> tutma ve membranlar ile CO<sub>2</sub> tutma teknoloji kullanılabilir. Kriyojenik distilasyon ile CO<sub>2</sub>, soğutma ve yoğunlaştırma ile diğer gazlardan ayrılabilir. Bu teknolojinin kullanılabilmesi için gaz akımındaki CO<sub>2</sub> konsantrasyonunun yüksek olması gerekmektedir. Membranlar ile CO<sub>2</sub> tutma yönteminde ise membrandan geçirilen gaz akımı genellikle membran boyunca basınç farklılığına tabi tutulmakta ve CO<sub>2</sub> gazı, gaz karışımından ayrılmaktadır.

Sorbent/solventler ile CO<sub>2</sub> tutma teknolojileri yanma sonrası tutma sistemlerinde kullanılmaktadır. Bu sistemlerde kullanılan solvent ve sorbentlerle tutma, CO<sub>2</sub> içerikli gazın bir solvent ya da katı sorbent ile temastan geçirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. CO<sub>2</sub>

ile yüklü sorbent, daha sonra karbondioksitin uzaklaştırılacağı (rejenerasyon) farklı bir yere taşınır. Rejenerasyon aşamasından sonra sorbent, döngüsel bir işlemde daha fazla CO<sub>2</sub> tutumu için geri gönderilir [4-7].

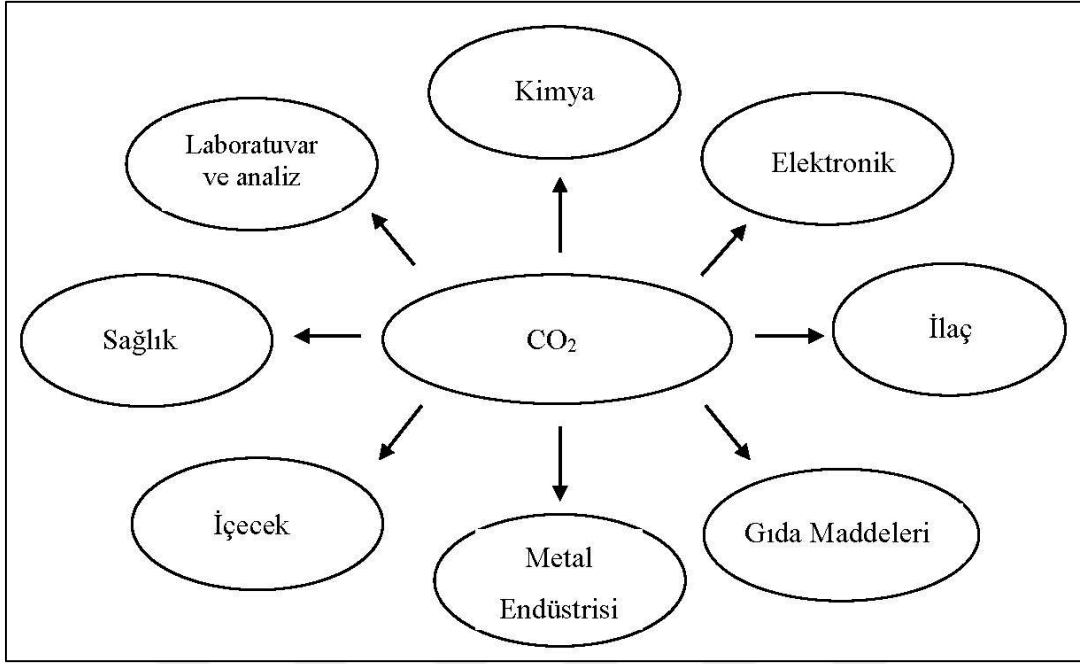
Yakma sonrası tutum sistemlerinde ticari olarak uygulanan bir yöntem olan CO<sub>2</sub> gazının solventlerle tutulmasında sulu monoetanolamin (MEA) çözeltisiyle CO<sub>2</sub> absorpsiyonu gelişmiş yöntemlerden birisi olarak bilinmektedir. Düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen bu yöntemde prosesin enerji gereksiniminin yüksek olması, monoetanolaminin oksidasyonu ile oluşan bozunma ürünlerinin absorpsiyon kolonlarında korozyona neden olması ve yüksek verimde karbondioksit tutulabilmesi için çok büyük absorpsiyon kolonu gerektirmesi gibi dezavantajları bulunmaktadır [8]. Bu nedenle bilimsel çalışmalar alternatif olabilecek yüksek sıcaklıkta CO<sub>2</sub> gazının katı sorbentler ile uzaklaştırılması üzerine yoğunlaşmıştır.

CO<sub>2</sub> gazının katı sorbentlerle tutulması/uzaklaştırılması,

- Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilebilmesi nedeniyle proses gazının soğutulmasına ihtiyaç duyulmaması
- Yüksek sıcaklık ve basınç aralıklarında uygulanabilir olması,
- Rejenerasyon ile sorbentin tekrar kullanımına olanak sağlaması ve katı atık probleminin önüne geçilebilmesi
- Sorbent rejenerasyonunun düşük maliyetle gerçekleştirilmesi
- Sorbent rejenerasyonu ile açığa çıkan CO<sub>2</sub>'nin karbon kaynağı olarak kullanılabilmesine olanak sağlaması

gibi nedenlerle son yıllarda önem kazanmaktadır.

Olumsuz etkilerinin yanı sıra CO<sub>2</sub>, pek çok endüstriyel uygulamada hammadde olarak kullanılmaktadır. Şekil 1.5'te CO<sub>2</sub>'nin kullanıldığı endüstriyel uygulamalar verilmektedir. CO<sub>2</sub> gazı kimya endüstrisinde birçok kimyasal ürünün hazırlanmasında (örneğin: amonyaktan üre sentezi, fenolden salisilik asit üretimi, metanol üretimi, dimetileter üretimi) hammadde olarak kullanılmakta, yangın söndürme cihazlarında, alkali nötralizasyonunda, gıda endüstrisinde içeceklerin karbonizasyonunda ve sıcaklık kontrolü amacıyla kuru buz olarak kullanılabilir [9-10].



Şekil 1.5. CO<sub>2</sub>'nin çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılması [10]

Bu çalışmada yüksek sıcaklıkta CO<sub>2</sub> gazının tutulması amacıyla yüksek CO<sub>2</sub> tutma kapasitesine sahip, düşük maliyetli, rejenere edilebilir, yapısal olarak kararlı yeni CaO içerikli sorbent/sorbentlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında doğal malzemelerden kireç taşı ve hidromanyezit minerali ile ayrıca sentetik olarak da “Sol-Jel Pechini” ve kompleksleştirme yöntemleri ile CaO içerikli sorbentler hazırlanmıştır.

Doğal malzemelerle yürütülen çalışmada ilk olarak Ankara bölgesinden temin edilen kireç taşı, durgun hava ortamında (kül fırın) ve hava akış ortamında (tüp fırın) olmak üzere iki farklı şekilde kalsine edilerek sorbentler hazırlanmıştır. Çalışmanın devamında Denizli-Acıpayam bölgesinden temin edilen doğal hidromanyezit mineralinden sorbentler hazırlanmıştır. Hidromanyezit mineralinden CaO içerikli sorbent hazırlanması ham mineralin kalsinasyonu, su ile yıkanan mineralin kalsinasyonu, sitrik asitle muamele edilen mineralin kalsinasyonu ve yıkanmış ve sitrik asitle muamele edilmiş mineralin kalsinasyonunu içermektedir. Hazırlanan sorbentlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları yürütülmüş ve farklı sıcaklıklarda CO<sub>2</sub> tutma deneyleri dolgu kolon reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın devamında sentetik olarak "Sol-jel Pechini" ve kompleksleştirme yöntemleri ile eş molar sitrik asit ve metal tuzu çözeltisi hazırlanarak Ca içeren sorbentler sentezlenmiştir. Sentezlenen sorbentlerin karakterizasyon çalışmaları yürütülmüş ve farklı sıcaklıklarda

CO<sub>2</sub> tutma performansları test edilmiştir. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentin CO<sub>2</sub> tutma deneylerindeki tekrar edilebilirliği test edilmiş ve CO<sub>2</sub> tutma-rejenerasyon döngü çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sorbentlerin CO<sub>2</sub> tutma kapasiteleri zamana karşı çıkış konsantrasyonunu veren "breakthrough" eğrileri yardımıyla hesaplanmıştır.

Yürütülen karakterizasyon çalışmalarında X-Işını Floresans (XRF), Termogravimetrik-Diferansiyel Termal (TGA-DTA), X ışın kırınım deseni (XRD), Endüktif Eşleşmiş Kütle Plazma Spektroskopisi (ICP-MS), N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon, Sıcaklık Programlı CO<sub>2</sub> Desorpsiyon (CO<sub>2</sub>-TPD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri gerçekleştirilmiştir.

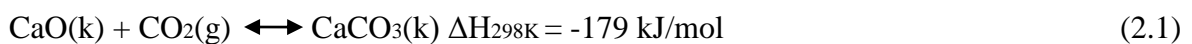


## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Günümüzde nüfus artışına bağlı olarak enerji ihtiyacı da artmaktadır. Artan enerji ihtiyacından dolayı fosil yakıtların kullanımının artması, yeşil alanların yok edilmesi, insan faaliyetleri ve çeşitli doğa olayları atmosferdeki CO<sub>2</sub> miktarının artmasına neden olmaktadır. Bu artış, doğal sera etkisinin bozulmasına ve bunun sonucunda da küresel ısınma gibi canlı yaşamını tehdit eden çevre probleminin oluşmasına neden olmaktadır. Bu nedenle bilimsel çalışmalar CO<sub>2</sub> gazının katı sorbentlerle tutulması üzerine yoğunlaşmıştır.

CO<sub>2</sub> gazının yüksek sıcaklıkta ve yenilenebilir katı sorbentlerle tutulmasında kolay bulunabilir /hazırlanabilir, düşük maliyetli, yüksek CO<sub>2</sub> tutma kapasitesine sahip, yapısal olarak kararlı ve rejenere edilebilir sorbentin geliştirilmesi önemlidir. Literatür çalışmalarında yüksek sıcaklıkta CO<sub>2</sub> tutma amacıyla zeolitlerin [11-12], aktif karbonun [13], hidrotalsit malzemelerin [14-15], MCM-41, SBA-15, KIT-6 vb. malzemelerin [16-17] ve metal oksit (MgO, CaO, SiO<sub>2</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) sorbentlerin [18-24] kullanıldığı görülmüştür. Bu sorbentlerden zeolitler, aktif karbon ve MCM-41 gibi malzemeler düşük sıcaklık uygulamalarında kullanılırken hidrotalsit malzemeler ve metal oksit sorbentler yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmaktadır. Çalışma kapsamında yürütülen kaynak araştırması, yüksek sıcaklıkta CO<sub>2</sub> tutma çalışmalarında kullanılan CaO içerikli sorbentler, sentez yöntemleri ve CO<sub>2</sub> tutma performanslarının değerlendirilmesini içermektedir.

CaO içerikli sorbentler, Eş. 2.1'deki gibi CO<sub>2</sub> gazı ile verdiği tersinir reaksiyon nedeniyle tercih edilmektedir [25]. CaO'nun CO<sub>2</sub> ile verdiği ileri yöndeki reaksiyon karbonasyon, geri yöndeki reaksiyon ise rejenerasyon reaksiyonudur. Bu tersinir reaksiyon sorbentin yenilenebilir olmasını sağlamak ve tekrar kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Bu sayede geri kazanılan CO<sub>2</sub>'nin karbon kaynağı olarak değerlendirilmesi ile yararlı ürüne dönüşmesi mümkün olabilmektedir.



Ayrıca CaO esaslı sorbentlerin yüksek sıcaklıkta yüksek CO<sub>2</sub> tutma kapasitesi göstermesi, yenilenebilir olması, düşük maliyetli ve kolay bulunabilir olması bu sorbentlerin tercih edilmesinin nedenleri arasındadır. Bu nedenle literatürde CO<sub>2</sub> tutma çalışmalarında CaO içerikli sorbentler geniş yer tutmaktadır. CaO içerikli sorbentlerin en büyük dezavantajı

yüksek sıcaklık nedeniyle CaO partiküllerinin sinterleşmesi ve tekrar eden karbonasyon-rejenerasyon döngülerinde aktivite kaybına uğramasıdır. Bu nedenle çalışmalar sinterleşme probleminin önüne geçilmesi yönünde hız kazanmıştır. Bu çalışmalar, CaO sorbentlerinin farklı yöntemlerle hazırlanması, farklı Ca kaynakları kullanılarak hazırlanması, yapıya sinterleşmeyi azaltmak amacıyla inert faz eklenmesi veya yapısındaki malzemelerin inert faz olarak kullanılabilceği doğal minerallerin kullanımını içermektedir.

Literatürde CaO içerikli sorbentler sol-jel, birlikte çöktürme, ıslak emdirme [26-27], doğal hammaddenin kalsinasyonu [28] gibi birçok yöntemle sentezlenmiştir. N. Wang Feng, Liu, ve Guo(2018) çalışmalarında sorbent hazırlama yönteminin CO<sub>2</sub> tutma kapasitesine ve sorbent kararlılığına etkisini görmek amacıyla ıslak emdirme, birlikte çöktürme ve sol-jel yöntemleri ile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO sorbentlerini sentezlemişlerdir. Sentezde üç farklı CaO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı kullanmışlardır. Sorbentlerin CO<sub>2</sub> tutma kapasitelerini TGA cihazı ile karbonasyon-kalsinasyon döngü performanslarını ise sabit yatak reaktör sisteminde 900°C sıcaklıkta kalsinasyon, 650°C sıcaklıkta karbonasyon yaparak test etmişlerdir. CaO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı 75/25 olan sorbentlerin ilk tutma kapasiteleri sol-jel, birlikte çöktürme ve ıslak emdirme yöntemleri için sırasıyla 0,45, 0,36 ve 0,13 g-CO<sub>2</sub>/g-sorbent olarak bulmuşlardır. 30 döngü sonunda en iyi performansı 0,25 g-CO<sub>2</sub>/g-sorbent tutma kapasitesi ile sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentin gösterdiğini belirlemişlerdir [26]. Akgornpeak, Witoon, Mungcharoen, Limtrakul (2014) çalışmalarında CTAB (setiltrimetilamonyum bromür) varlığında sol-jel yöntemi ile CaO sorbenti sentezlemişlerdir. CaO kaynağı olarak Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O kullanmışlardır. Sorbentlerin CO<sub>2</sub> tutma performansını TGA-DTA cihazı ile hacimce %20 CO<sub>2</sub> içeren CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> gaz karışımı kullanarak 700 °C sıcaklıkta karbonasyon, 850°C sıcaklıkta kalsinasyon yaparak gerçekleştirmişlerdir. En yüksek karbonasyon dönüşümünü %76,55 ile Ca<sup>+</sup>/CTAB molar oranı 10:3 olan sorbentin verdiğini belirlemişlerdir. Aynı sorbentin performansını, 20 döngü sonrasında da büyük oranda koruduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca CTAB varlığı ile sorbentin yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi gibi özelliklerinin iyileştiği belirlenmiştir [29]. Sol-jel yönteminin kullanıldığı başka bir çalışmada Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O kullanarak CaO sorbenti sentezlemişlerdir. Sentezlenen sorbenti, ticari CaCO<sub>3</sub>'ün kalsinasyonu ile elde edilen "referans CaO" sorbenti ile karşılaştırmışlardır. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentin CO<sub>2</sub> tutma döngülerinde daha kararlı olduğunu görmüşlerdir. 18 döngü boyunca sorbentin tutma kapasitesinin ortalama 0,58 g-CO<sub>2</sub>/g-CaO iken 75. döngü sonunda sinterleşme nedeniyle 0,24 g-CO<sub>2</sub>/g-CaO olduğunu belirlemişlerdir. Sorbentlerin N<sub>2</sub>-

adsorpsiyon/desorpsiyon analizi ile sol-jel yöntemi ile hazırlanan sorbentin Tip-IV izoterm davranışı gösterdiğini, "referans CaO" sorbentinin ise Tip-II izoterm davranışı gösterdiğini belirlemişlerdir [30].

Sorbent sentezinde kullanılan diğer bir yöntem birlikte çöktürme yöntemidir. Birlikte çöktürme yöntemi ile CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbenti sentezleyen Kierzkowska, Poulikakos, Broda ve Muller (2012), ham madde olarak Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> kullanmışlardır. Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve çöktürme ajanı (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılarak sentezlenen sorbentin 0,36 g-CO<sub>2</sub>/g-sorbent ile en yüksek CO<sub>2</sub> tutma kapasitesine sahip olduğunu görmüşlerdir [31]. Martavaltzi ve Lemonidou (2008) ise, kalsiyum kaynağı olarak Ca(OH)<sub>2</sub> ve Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> kullanarak CaO-Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> sorbenti hazırlamışlardır. Sorbentlerin CO<sub>2</sub> tutma kapasitelerini, TGA analizi ile 690°C'de adsorpsiyon, 850°C'de desorpsiyon yaparak %15'lik CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> gaz karışımı kullanarak belirlemişlerdir. Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> sayesinde yapıda homojen bir dağılım olduğunu ve yapıya kararlılık sağladığını görmüşlerdir. Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> kullanılarak sentezlenen CaO-Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> sorbentinin 45. döngü sonrasında bile 6 mol/kg-sorbent tutma kapasitesi gösterdiğini belirlemişlerdir [32]. Hu ve diğerleri (2017) "gel-casting method" ile tek basamakta pellet şeklinde (0,7-0,8 mm) CaO bazlı sorbent (CaO-pellet) sentezlemişlerdir. Ayrıca sorbentin CO<sub>2</sub> tutma performansını arttırmak amacıyla sentez sırasında mikrokristal yapıda selüloz ekleyerek CaO-MC sorbentini elde etmişlerdir. Sentezlenen sorbentlerin kristal yapıdaki CaO fazından oluştuğunu, sorbentin Tip-II izoterm davranışı gösterdiğini, adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri arasında H3 tipi histerisis olduğunu ve gözenek yapısının tek tip olmadığını, makro gözeneklerden oluştuğunu belirlemişlerdir. CaO-MC sorbentinin daha küçük partiküllere ve daha gözenekli bir yapıya sahip olduğunu görmüşlerdir. Sorbentlerin CO<sub>2</sub> tutma performansını TGA cihazı ile test etmişlerdir. CaO-pellet sorbentinin CO<sub>2</sub> tutma performansını 0,44 g-CO<sub>2</sub>/g-sorbent, CaO-MC sorbentinin ise 0,6 g-CO<sub>2</sub>/g-sorbent olarak bulmuşlardır. 25 döngü sonrasında CaO-Pellet ve CaO-MC sorbentinin CO<sub>2</sub> tutma performanslarını sırasıyla 0,25 ve 0,41 g-CO<sub>2</sub>/g-sorbent bulmuşlardır. CaO-MC sorbentinin daha kararlı bir yapıya sahip olduğunu belirlemişlerdir [33].

CaO kaynağı olarak sentetik CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> gibi malzemeler kullanılabilirdiği gibi daha ekonomik olan dolomit, huntit, hidromanyezit, kireç taşı gibi doğal kaynaklar da kullanılmaktadır [28, 34-38]. Dolomitin hammadde olarak kullanıldığı bir çalışmada K. Wang ve diğerleri (2015) dolomiti ilk olarak 700°C'de CO<sub>2</sub> ortamında

daha sonra 800°C'de N<sub>2</sub> ortamında iki adımda kalsine ederek CaO içerikli sorbent (D-C7N8) elde etmişlerdir. Ayrıca karşılaştırma yapabilmek için dolomiti tek adımda 950°C'de CO<sub>2</sub> ortamında kalsine ederek (D-C9.5) ve N<sub>2</sub> ortamında kalsine ederek (D-N8) sorbentlerini elde etmişlerdir. Sorbentlerin CO<sub>2</sub> tutma performanslarını sabit yatak reaktör sistemi ile test etmişlerdir. D-C7N8 sorbentinin CO<sub>2</sub> tutma performansının ve dayanımının diğer sorbentlere göre daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir [36]. K. Wang, Hu, Zhao ve Yin (2016) tarafında gerçekleştirilen başka bir çalışmada, dolomiti sitrik asit ile muamele etmiş ve MgO destekli CaO sorbent maddesi elde etmişlerdir. Sorbent kalsinasyonunu iki basamakta gerçekleştirmişlerdir. İlk basamakta 600°C'de N<sub>2</sub> ortamında 2 saat kalsine ederek MgO fazını içeren CaCO<sub>3</sub> yapısını, devamında 800°C'de kuru hava ortamında 3 saat kalsine ederek MgO-CaO yapısını elde etmişlerdir. Sorbent karakterizasyonu ile sorbentin küçük tanecikli, yüksek yüzey alanına, iyi gözenek ağına ve homojen Mg ve Ca dağılımına sahip olduğunu belirlemişlerdir. İki basamakta kalsine edilerek hazırlanan sorbentin 20 CO<sub>2</sub> tutma- rejenerasyon döngü sonrasında sadece kuru hava ile kalsine edilen sorbente göre CO<sub>2</sub> tutma kapasitesinin ve termal dayanımının arttığını görmüşlerdir [37]. Hammadde olarak kireç taşı kullanılan bir çalışmada kireç taşıyı propiyonik asit ile modifiye ederek sorbent elde etmişlerdir. Sorbentin tekrar eden döngü boyunca CO<sub>2</sub> tutma kapasitesini araştırmak için TGA ve sabit yatak reaktör sistemi kullanmışlardır. Elde edilen sorbenti, ham kireç taşı ile karşılaştırmışlar ve daha hızlı karbonasyon hızına ve daha yüksek karbonasyon dönüşüme sahip olduğunu görmüşlerdir. Modifiye edilmiş kireçtaşının karbonasyon dönüşümü 100 döngü sonrasında 0,31 bulunurken ham kireç taşının karbonasyon dönüşümünü 0,08 olarak bulunmuşlardır. 100 döngü sonrasında modifiye edilmiş kireç taşının yüzey alanının, ham kireçtaşından daha yüksek olduğunu görmüşlerdir [38].

Literatürde CO<sub>2</sub> tutma çalışmalarında yumurta kabuğu, midye, istiridye, deniz kabuğu gibi CaO içeren atıklar da kullanılmıştır [39]. Witoon (2011) yürüttüğü bir çalışmada CaO kaynağı olarak yumurta kabuğunu kullanmıştır. Yumurta kabuklarını yıkayıp öğüttükten sonra 900°C'de kalsine etmiştir. Sorbentin CO<sub>2</sub> tutma performansını TGA-DTA cihazı ile saf CO<sub>2</sub> gazı akışında gerçekleştirmiştir. Elde edilen sorbentleri, ticari CaCO<sub>3</sub> kullanılarak elde edilen sorbent ile karşılaştırdığında CaO partiküllerinin kristal boyutunun daha küçük olduğunu belirlemiştir. 700°C sıcaklıkta gerçekleştirilen CO<sub>2</sub> tutma deneylerinde yumurta kabuğundan elde edilen sorbentin daha yüksek performansa sahip olduğunu belirtmiştir [40].

Sinterleşme, CaO içerikli sorbentlerde görülen en büyük problemdir. Bu problemin önüne geçebilmek amacıyla  $Al_2O_3$ , MgO,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  gibi oksit yapılar sorbente eklenerek kararlılığının artırılması amaçlanmıştır [41-46]. Naeem, Armutlulu, Kierzkowska ve Müller (2017) "Pechini" ve "RF carbon-gel templating" yöntemleri ile MgO-CaO ve  $Al_2O_3$ -CaO sorbentlerini sentezlemişlerdir. Sorbentlerin  $CO_2$  tutma kapasitelerini TGA cihazı ile test etmişlerdir. Kireç taşı ile tutma kapasitelerini karşılaştırdıklarında MgO ve  $Al_2O_3$  içeren sorbentlerin döngülerde daha iyi performans gösterdiğini görmüşlerdir. MgO-CaO ve  $Al_2O_3$ -CaO sorbentlerini karşılaştırdıklarında ise  $Al_2O_3$ -CaO sorbentinin daha iyi olduğunu belirlemişlerdir. Sentez yöntemlerinin  $CO_2$  tutma performansı üzerine bir etkisi olup olmadığını incelemişler ve  $Al_2O_3$ -CaO sorbentinde sentez yönteminin bir etkisi olmadığını fakat MgO-CaO sorbentinde "RF carbon-gel templating" yöntemi ile sentezlenen sorbentin daha iyi  $CO_2$  tutma performansı gösterdiğini belirlemişlerdir [43]. Mohammadi, Lahijani ve Mohamed (2014) sorbentin kararlılığını artırma için yumurta kabuğundan elde ettikleri CaO'ya "solid state" metodu ile Zr, Ti, Cu ve Al katkı maddelerini eklemişlerdir. Gerçekleştirilen  $CO_2$  tutma deneyleri sonrasında Zr/Ca mol oranı 3:10 olan sorbentin 20 döngü boyunca %88 dönüşüm ile en yüksek CaO dönüşümü ve kararlılık gösterdiğini belirtmişlerdir [44]. İnert faz olarak  $Al_2O_3$  ve  $TiO_2$ 'in kullanıldığı bir çalışmada CaO içerikli sorbent üç aşamada elde edilmiştir. İlk olarak kalsiyum nitrat monohidrat kalsine edilerek CaO elde edilmiş daha sonra ıslak emdirme yöntemi ile yapıya  $Al_2O_3$ , son olarak da "Self-Assembly Template Synthesis Method" ile  $TiO_2$  eklenmiştir. Sorbentin döngülerdeki performansı  $700^\circ C$  karbonasyon,  $900^\circ C$  kalsinasyon sıcaklığında %10  $CO_2+N_2$  gaz akımında TGA cihazı ile test edilmiştir. Sorbentin 20 döngü sonrasında tutma kapasitesi 0,52 g- $CO_2$ /g-sorbent iken 104 döngü sonrasında 0,44 g- $CO_2$ /g-sorbent olduğu belirlenmiştir [45].

Tammann sıcaklığı, malzemenin sinterleşmeye başladığı sıcaklık olarak tanımlanmaktadır. Tammann sıcaklığı  $1064^\circ C$  olan  $CeO_2$ ,  $CO_2$  tutma çalışmalarında inert faz olarak kullanılmaktadır.  $CeO_2$ 'in kullanıldığı bir çalışmada  $CeO_2$  farklı oranlarda CaO içerikli sorbent yapısına eklenmiş ve Ca/Ce mol oranı 15:1 olan sorbentin 0,59 g- $CO_2$ /g-sorbent ile en yüksek  $CO_2$  tutma kapasitesi gösterdiği ve 18 döngü boyunca sorbent kararlılığını koruduğu belirtilmiştir [46]. Çizelge 2.1'de CaO içerikli sorbentlerle ilgili yapılan bazı literatür çalışması özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. CaO içerikli sorbentlerle ilgili yapılan literatür çalışması

Araştırmacı	Sorbent	Sentez yöntemi	Reaksiyon koşulları	Sonuçlar
Wang ve diğerleri (2018) [26]	Al-CaO	Islak emdirme Birlikte çöktürme Sol-jel	TGA Kalsinasyon 900°C, 50 ml/dk, N <sub>2</sub> Karbonasyon 650°C %15 CO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> 50 ml/dk	30 döngü sonunda en iyi performansı 0, 25 g-CO <sub>2</sub> /g-sorbent tutma kapasitesi ile sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbent göstermiştir.
Akgsornpeak ve diğerleri (2014) [29]	CaO	Sol-jel	TGA-DTA Karbonasyon; 700°C Kalsinasyon; 850°C 100ml/dk %20 CO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>	En yüksek karbonasyon dönüşümünü %76, 55 ile Ca <sup>+</sup> /CTAB molar oranı 10:3 olan sorbentin vermiştir. Sorbent performansını, 20 döngü sonrasında da büyük oranda korumuştur. Ayrıca CTAB varlığı sorbentin yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi gibi özelliklerini iyileştirmiştir
Santos ve diğerleri (2012) [30]	CaO	Sol-jel	TGA 700°C, 50ml/dk %15CO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>	18 döngü boyunca sorbentin tutma kapasitesinin ortalama 0, 58 g-CO <sub>2</sub> /g-CaOiken 75. döngü sonunda sinterleşme nedeniyle 0, 24 g-CO <sub>2</sub> /g-CaOolduğunu belirlenmiştir. Sorbentlerin N <sub>2</sub> ads./des analiz sonuçlarına göre sorbent tip IV izoterm davranışı göstermiştir.
Kierzkowska ve diğerleri (2013) [31]	CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Birlikte çöktürme	TGA 750°C, 30ml/dk %40CO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ve çöktürme ajanı (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> kullanılarak sentezlenen sorbentin 0, 36 g-CO <sub>2</sub> /g-sorbent ile en yüksek CO <sub>2</sub> tutma kapasitesine sahiptir.
Martavaltzi ve Lemonidou (2008) [32]	CaO- Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub>	Kalsinasyon	TGA Adsorpsiyon 690°C, 100ml/dakika %15 CO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> , 30 dk Desorpsiyon 850°C, 10 dk	Ca(OH) <sub>2</sub> ve Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> kullanmışlar. Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> kullanılarak sentezlenen CaO-Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> sorbenti 45. döngü sonrasında 6 mol/kg-sorbenttutma kapasitesi göstermiştir. Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> homojen bir dağılım ve kararlılık sağlamıştır.
Hu Y. ve diğerleri (2017) [33]	CaO-Pellet CaO-MC	Gel-casting method	TGA Karbonasyon 650°C, 30dk %20 CO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> Kalsinasyon 850°C, 2 dk, N <sub>2</sub>	CaO-pellet ve CaO-MC sorbentlerinin CO <sub>2</sub> tutma performansları sırasıyla 0, 44 ve 0, 6 g-CO <sub>2</sub> /g-sorbent bulunmuş. 25 döngü sonrasında CaO-MC sorbentinin daha kararlı olduğu görülmüştür.
Sun ve diğerleri (2018) [34]	CaO	"Wet- ball milling"	TGA Kalsinasyon 850°C, N <sub>2</sub> Karbonasyon 650°C %15 CO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>	Öğütme süresi artırılarak farklı sorbentler hazırlanmış. Öğütme süresi arttıkça sorbentin CO <sub>2</sub> tutma performansının arttığı gözlenmiş. Kireç taşı ve dolomit karşılaştırıldığında dolomitin MgO içeriğinden dolayı daha kararlı olduğu görülmüştür.

Çizelge 2.1. (devam) CaO içerikli sorbentlerle ilgili yapılan literatür çalışması

Wang K. ve diğerleri (2015) [36]	D-N8 D-C9.5 D-C7N8	Dolomitin kalsinasyonu	Sabit yatak reaktör karbonasyon 690°C, 15 dk %15CO <sub>2</sub> +%85N <sub>2</sub> kalsinasyon 800°C, 15 dk %100CO <sub>2</sub>	İki basamaklı kalsinasyon uygulanmış (CO <sub>2</sub> ve N <sub>2</sub> ortamında) İki basamaklı kalsinasyon sırasında yapıda inert faz oluşturulmuş. Böylece iki basamakta kalsine edilen D-C7N8 sorbentinin daha yüksek tutma performansı gösterdiği görülmüştür.
Wang K. ve diğerleri (2016) [37]	MgO destekli CaO sorbent	Dolomitin Sitrik asit ile modifikasyonu iki basamaklı kalsinasyon (N <sub>2</sub> ve kuru hava)	Sabit yatak reaktör karbonasyon 690°C, 15 dk %15CO <sub>2</sub> +%85N <sub>2</sub> kalsinasyon 950°C, 10 dk %100CO <sub>2</sub>	Küçük tanecikli, yüksek yüzey alanına, iyi gözenek ağ yapısına sahip ve tek tip Mg ve Ca dağılımlı sorbent maddesi elde edilmiş 20 döngü sonrasında sadece hava ile kalsine edilen malzemeye göre CO <sub>2</sub> tutma kapasitesinin ve termal dayanımının arttığı görülmüştür.
Witton (2011) [40]	CaO	Yumurta kabuğunu kalsinasyonu	TGA karbonasyon 650, 700, 750°C %99.9CO <sub>2</sub> , 80ml/dk kalsinasyon 900°C	Karşılaştırma yapmak amacıyla ticari CaCO <sub>3</sub> kullanılarak CaO sorbenti elde edilmiş. Yumurta kabuğundan elde edilen sorbette CaO kristal boyutu ve partikül boyutu daha küçük ve sorbentin CO <sub>2</sub> tutma kapasitesinin daha iyi olduğu görülmüştür.
Mohammadi ve diğerleri (2014) [44]	Metal oksit (Zr, Ti, Cu, Al) destekli CaO sorbent	Yumurta kabuğunu kalsinasyonu "Solid-state" yöntemi ile yapıya metal oksit ekleme	TGA karbonasyon 650°C kalsinasyon 700°C	Zr/Ca(3:10) olan sorbenti en yüksek CaO dönüşümü ve kararlılık göstermiştir.
Peng ve diğerleri (2015) [45]	CaO/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	İlk olarak kalsiyum nitrat monohidrat kalsinasyonu ıslak emdirme yöntemi ile yapıya Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ekleme "Self-Assembly Template Synthesis Method" ile TiO <sub>2</sub> ekleme.	TGA 700 °C , 30 dk %10CO <sub>2</sub> +%90N <sub>2</sub>	Sorbentin 20 döngü sonrasında tutma kapasitesi 0, 52 g-CO <sub>2</sub> /g-sorbent iken 104 döngü sonrasında 0, 44 g-CO <sub>2</sub> /g-sorbent olduğu belirlenmiştir
Wang S. ve diğerleri (2015) [46]	CaO-CeO <sub>2</sub>	Sol-jel	TGA Karbonasyon 600°C, %50CO <sub>2</sub> +%50N <sub>2</sub> 50ml/dk Kalsinasyon 700°C 50ml/dk	CeO <sub>2</sub> farklı oranlarda CaO içerikli sorbent yapısına eklenmiş ve Ca/Ce mol oranı 15:1 olan sorbentin 0, 59 g-CO <sub>2</sub> /g-sorbent ile en yüksek CO <sub>2</sub> tutma kapasitesi gösterdiği ve 18 döngü boyunca sorbent kararlılığını korumuştur.

Yapılan literatür araştırması sonrasında yüksek sıcaklıkta CO<sub>2</sub> tutma çalışmalarında CaO esaslı sorbent kullanımının geniş yer kapladığı ve CaO'nun etkin metal oksitlerden biri olduğu belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta uygulanabilir olması, rejenere edilebilir olması, kolay bulunabilir ve maliyetin düşük olması gibi avantajlarının yanı sıra CaO esaslı sorbentlerin en büyük dezavantajının tekrar eden CO<sub>2</sub> tutma- rejenerasyon döngülerinde sinterleşme nedeniyle CO<sub>2</sub> tutma performansının düşmesi olduğu belirtilmiştir. Sorbent yapısına farklı metal oksitler eklenerek sinterleşme probleminin azaltılması söz konusudur. CaO kaynağı olarak sentetik malzemeler kadar doğal malzemelerinde kullanımının oldukça yaygın olduğu görülmüştür. Bu çalışmada, CO<sub>2</sub> tutma çalışmalarında denenmemiş hidromanyezit minerali kullanılmıştır. Hidromanyezit minerali Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH).4H<sub>2</sub>O ve CaMg<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> yapılarını içermektedir [47]. Ca içeriği nedeniyle bu mineralin CO<sub>2</sub> tutma çalışmalarında etkin bir sorbent olacağı düşünülmüştür. Ayrıca daha önce CaO esaslı sorbent sentezinde kullanılmayan kompleksleştirme yöntemi ile sorbent sentezlenmiştir. Kireç taşından ve "Sol-jel Pechini" yöntemi ile de sorbentler hazırlanmıştır. Hazırlanan sorbentler ile yüksek sıcaklıkta CO<sub>2</sub> tutma çalışmaları yürütülmüştür.

### 3. DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışmada yüksek sıcaklıkta CO<sub>2</sub> gazının uzaklaştırılması için yüksek CO<sub>2</sub> tutma kapasitesine sahip, yapısal olarak kararlı CaO içerikli sorbentlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Deneysel yöntem, CaO içerikli sorbentlerin hazırlanması, hazırlanan sorbentlerin karakterizasyon çalışmalarının gerçekleştirilmesi ve CO<sub>2</sub> tutma performanslarının test edilmesi olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır.

#### 3.1. Sorbent Sentezi

Yürütülen çalışma kapsamında CaO içerikli sorbentler doğal kireç taşı ve hidromanyezit minerali kullanılarak hazırlanmış ve Sol-jel Pechini" ve kompleksleştirme yöntemleri ile sentezlenmiştir. Bu bölümde, sorbentlerinin sentez basamakları ayrıntılı olarak verilmiştir.

##### 3.1.1. Doğal malzemelerden CaO içerikli sorbent hazırlanması

Bu çalışmada Ca içeriği nedeniyle CO<sub>2</sub> tutma çalışmalarında etkin bir sorbent olacağı düşünülen kireç taşı ve hidromanyezit minerali kullanılmıştır. Aşağıda sorbent hazırlama basamakları ayrıntılı olarak verilmiştir.

##### Kireç taşıdan CaO içerikli sorbent hazırlanması

Çalışma kapsamında Ankara-Dikmen bölgesinden temin edilen kireç taşı kullanılmıştır. Kireç taşının yüksek CaO içeriği nedeniyle yüksek sıcaklıkta CO<sub>2</sub> tutma çalışmalarında etkin bir sorbent olarak kullanılması amaçlanmıştır. Bu amaçla kırılıp öğütülen (partikül çapı <0, 7mm) kireç taşı, durgun hava ortamında (kül fırınında) ve hava akış ortamında (tüp fırınında) olmak üzere iki farklı şekilde kalsine edilmiştir. Hava akış ortamında kalsine edilen kireç taşıdan KT-H ve durgun hava ortamında kalsine edilen kireç taşıdan KT-K sorbenti olarak adlandırılmıştır. Aşağıda yöntemlerin detayları ve Şekil 3.1'de yöntemlerin şematik gösterimi verilmiştir.

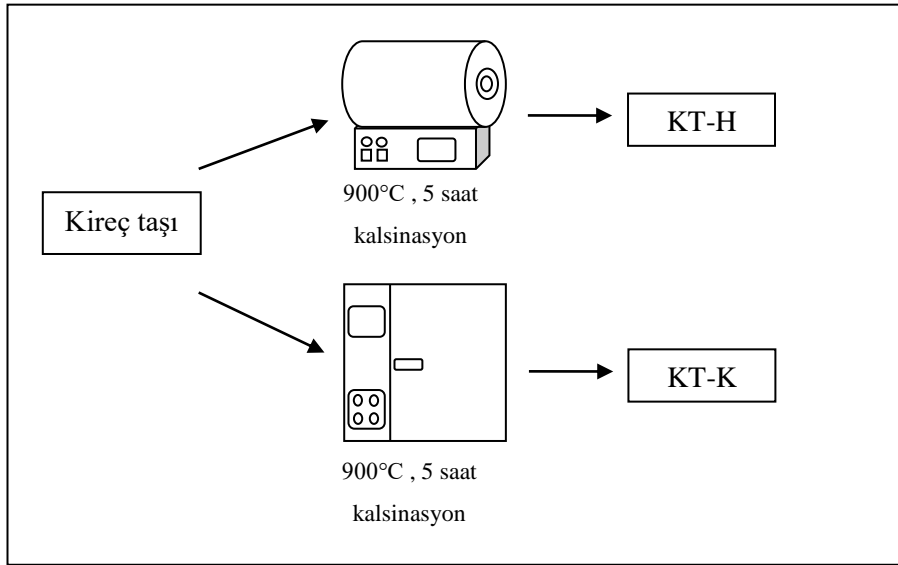
KT-K sorbentinin hazırlanması;

- Kireç taşları havanda öğütülür.

- Ögütülen numune krozelere eşit bir şekilde yayılarak kül fırınına koyulur.
- Malzeme, kül fırınında 5°C /dk ısıtma hızında 900 °C'de 5 saat kalsine edilir.

KT-H sorbentinin hazırlanması;

- Kireç taşları havanda öğütülür.
- Ögütülen numune quartz cam reaktöre koyularak tüp fırınına yerleştirilir.
- Malzeme, hava akış ortamında 50 cm<sup>3</sup>/dk akış hızında 5°C /dk ısıtma hızında 900 °C'de 5 saat kalsine edilir.



Şekil 3.1. KT-H ve KT-K sorbentlerinin hazırlanmasının şematik gösterimi

#### Doğal hidromanyezit mineralinden CaO içerikli sorbent hazırlanması

Çalışma kapsamında Denizli-Acıpayam bölgesinden temin edilen doğal hidromanyezit minerali kullanılmıştır. Literatürde Koyuncu D. tarafından gerçekleştirilen doktora çalışmasında XRD analizi ile doğal hidromanyezit mineralinin  $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$  (hidromanyezit) ve  $CaMg_3(CO_3)_4$  (huntit) yapılarından oluştuğu belirlenmiştir [47]. Bu çalışmada mineral yapısında bulunan  $CaCO_3$  ve  $MgCO_3$ 'ün,  $CaO$  ve  $MgO$  yapılarına dönüştürülerek yüksek sıcaklıkta  $CO_2$  gazını tutabilen sorbent geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla kırılıp öğütülen doğal hidromanyezit mineralinden dört farklı yöntemle sorbentler hazırlanmıştır. Hidromanyezit mineralinin kalsinasyonu ile HM sorbenti, yıkanmış hidromanyezitin kalsinasyonu ile HM-D sorbenti, sitrik asitle muamale edilmiş

hidromanyezitin kalsinasyonu ile HM-S sorbenti, yıkanmış ve sitrik asitle muamele edilmiş hidromanyezitin kalsinasyonu ile HM-DS sorbenti hazırlanmıştır. HM-S ve HM-DS sorbentlerinde sitrik asit/(Ca+Mg) mol oranı 1,5 olacak şekilde ayarlanmıştır. Hazırlanan sorbentlerdeki basamaklı kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Aşağıda sorbentlerin hazırlanma yöntemleri ayrıntılı olarak verilmiştir.

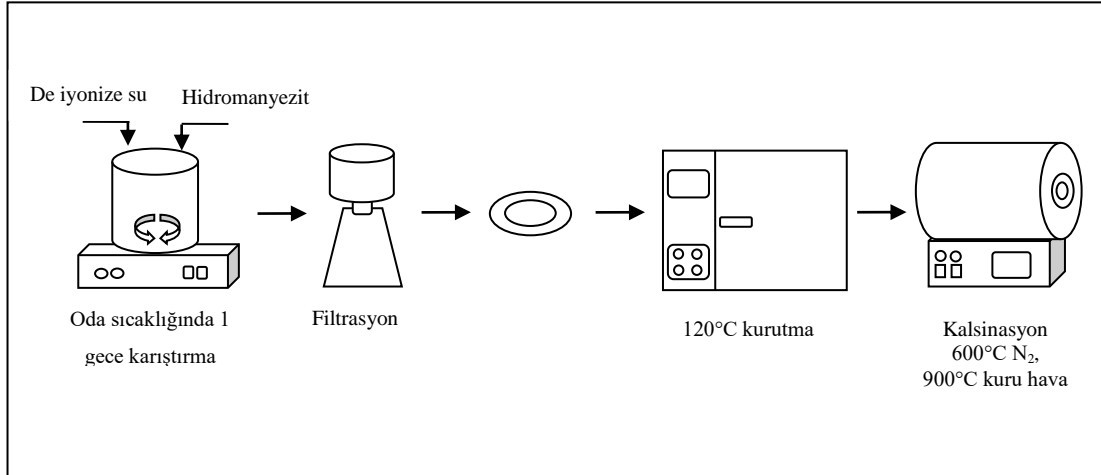
HM sorbentinin hazırlanması:

- Hidromanyezit minerali havanda öğütülür.
- Öğütülen malzeme quartz cam reaktöre koyularak tüp fırınına yerleştirilir.
- İlk olarak azot ortamında 5°C/dk ısıtma hızında 600°C'de 2 saat daha sonra hava ortamında 900 °C'de 5 saat kalsine edilir. Her iki gazın da akış hızı 50 cm<sup>3</sup>/dk'dir.

HM-D sorbentinin hazırlanması:

- Hidromanyezit minerali havanda öğütülür.
- 10 gram hidromanyezit minerali, 500 ml deiyonize su ile oda sıcaklığında 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılır.
- Karışım filtre edilir ve çökelti saat camlarına alınır.
- Malzeme 120°C sıcaklıkta 1 gece etüvde kurutulur.
- Malzeme quartz cam reaktöre koyularak tüp fırınına yerleştirilir.
- İlk olarak azot ortamında 5°C/dk ısıtma hızında 600°C'de 2 saat daha sonra hava ortamında 900 °C'de 5 saat kalsine edilir. Her iki gazın da akış hızı 50 cm<sup>3</sup>/dk'dir.

Yöntemin şematik gösterimi Şekil 3.2'de verilmiştir.

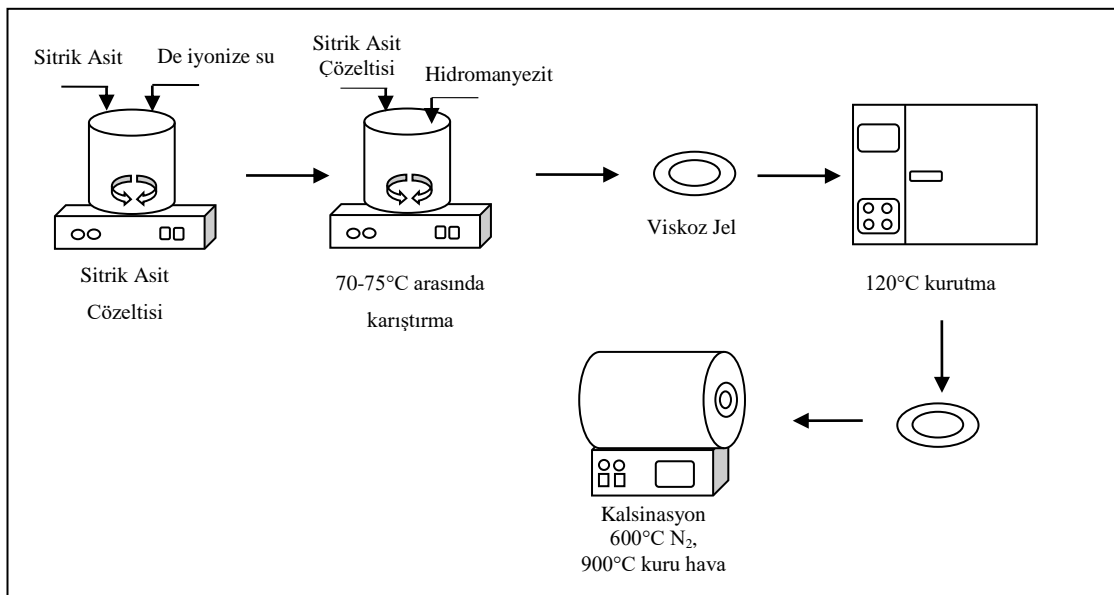


Şekil 3.2. HM-D sorbentinin hazırlanma yönteminin şematik gösterimi

HM-S sorbentinin hazırlanması:

- 1M'lık sitrik asit ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ , Merck, %100) çözeltisi hazırlanır.
- Sitrik asit çözeltisine 10 gram hidromanyezit ilave edilir.
- Çözelti manyetik karıştırıcıda 70-75 °C arasında viskoz jel olana kadar karıştırılır.
- Jel numune 120 °C' de bir gece kurutulur.
- Elde edilen numune ilk olarak 5°C/dk ısıtma hızında azot ortamında 600 °C'de 2 saat, daha sonra 900 °C'de 5 saat kalsine edilir. Her iki gazın da akış hızı 50 cm<sup>3</sup>/dk'dir.

Şekil 3.3'te yöntemin şematik gösterimi verilmiştir.

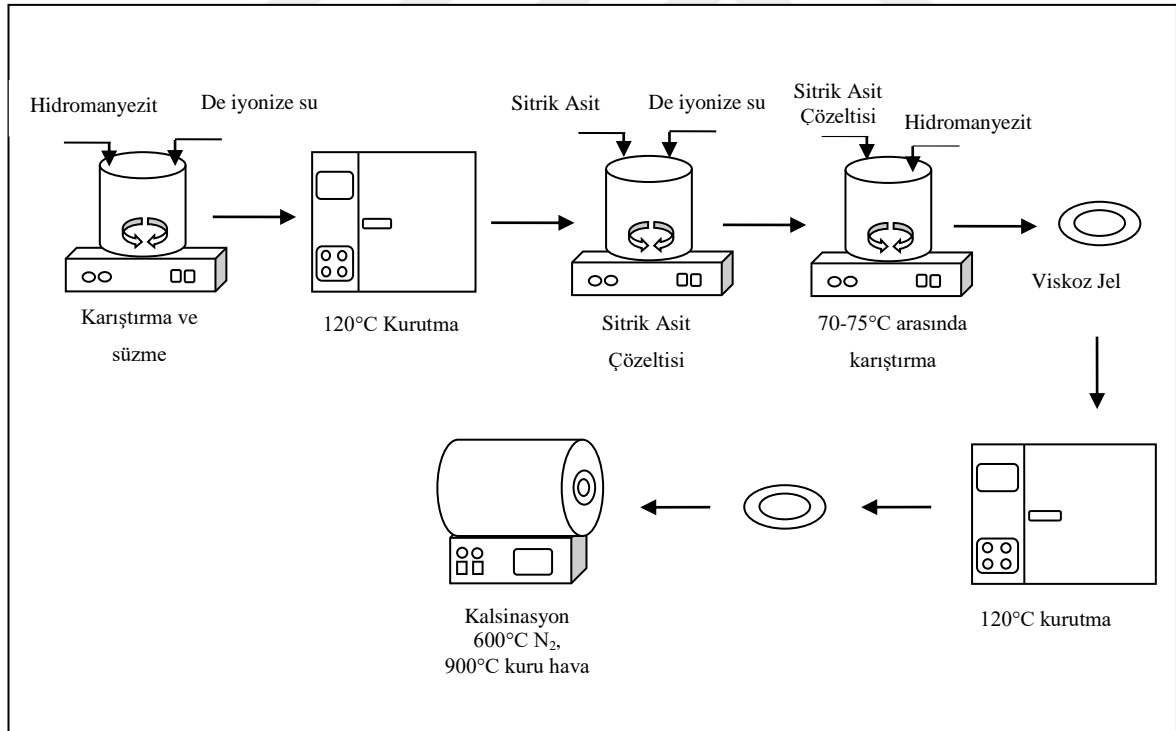


Şekil 3.3. HM-S sorbentinin hazırlanma yönteminin şematik gösterimi

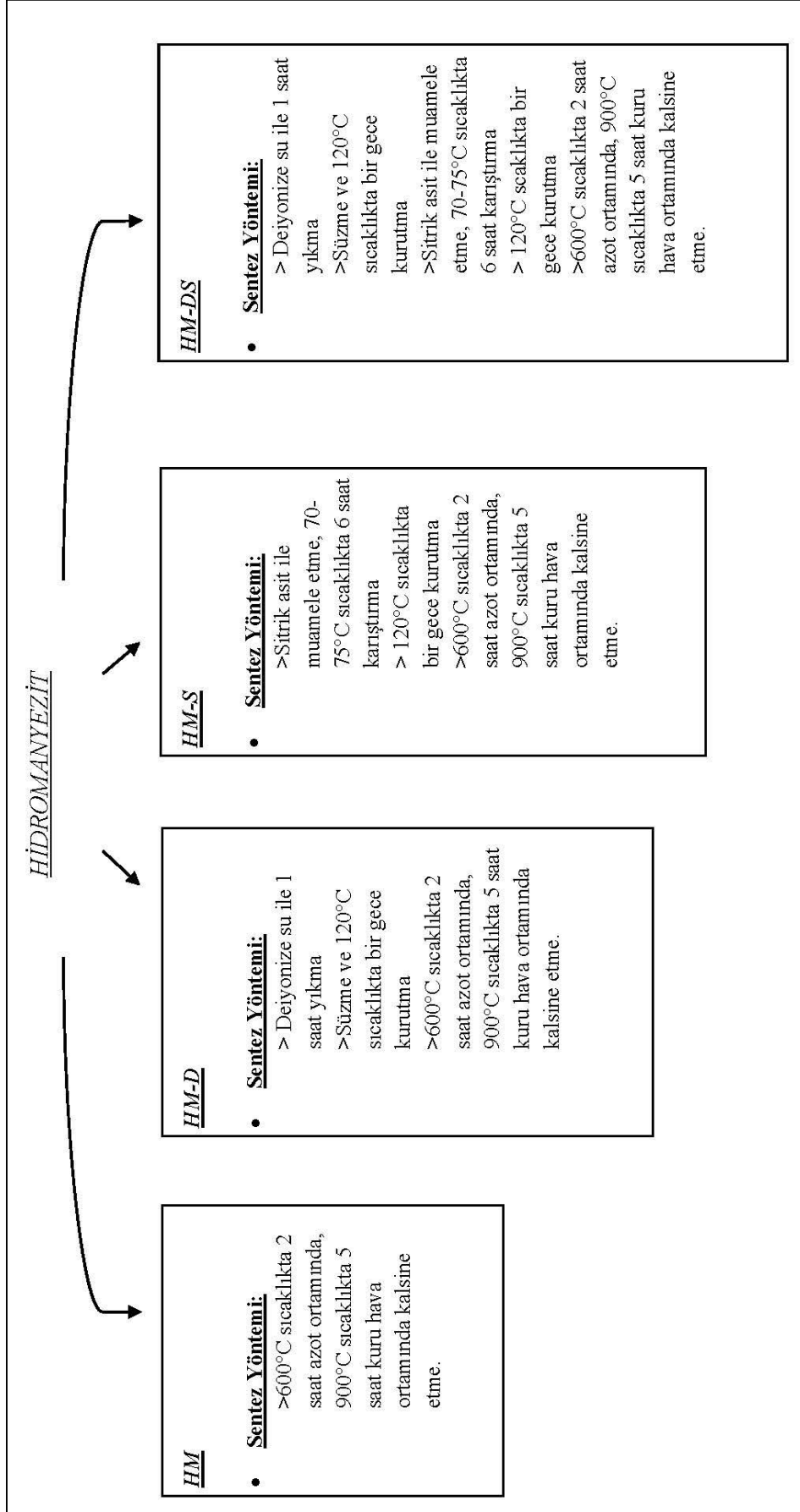
### HM-DS sorbentinin hazırlanması:

- 10 gram hidromanyezit minerali, 500 ml deiyonize su ile oda sıcaklığında 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılır ve süzülür.
- Elde edilen katı malzeme 120 °C' de bir gece kurutulur.
- 1M 'lık sitrik asit ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ , Merck, %100) çözeltisi hazırlanır.
- Sitrik asit çözeltisi üzerine elde edilen toz numune ilave edilir.
- Çözelti manyetik karıştırıcıda 70-75 °C arasında viskoz jel olana kadar karıştırılır.
- Jel numune 120 °C' de bir gece kurutulur.
- Elde edilen numune ilk olarak 5°C/dk ısıtma hızında azot ortamında 600 °C'de 2 saat, daha sonra 900 °C'de 5 saat kalsine edilir. Her iki gazın da akış hızı 50 cm<sup>3</sup>/dk'dir.

Şekil 3.4'te yöntemin şematik gösterimi verilmiştir. Şekil 3.5'te hidromanyezit mineralinden hazırlanan sorbentler özetlenmiştir.



Şekil 3.4. HM-DS sorbentinin hazırlanma yönteminin şematik gösterimi



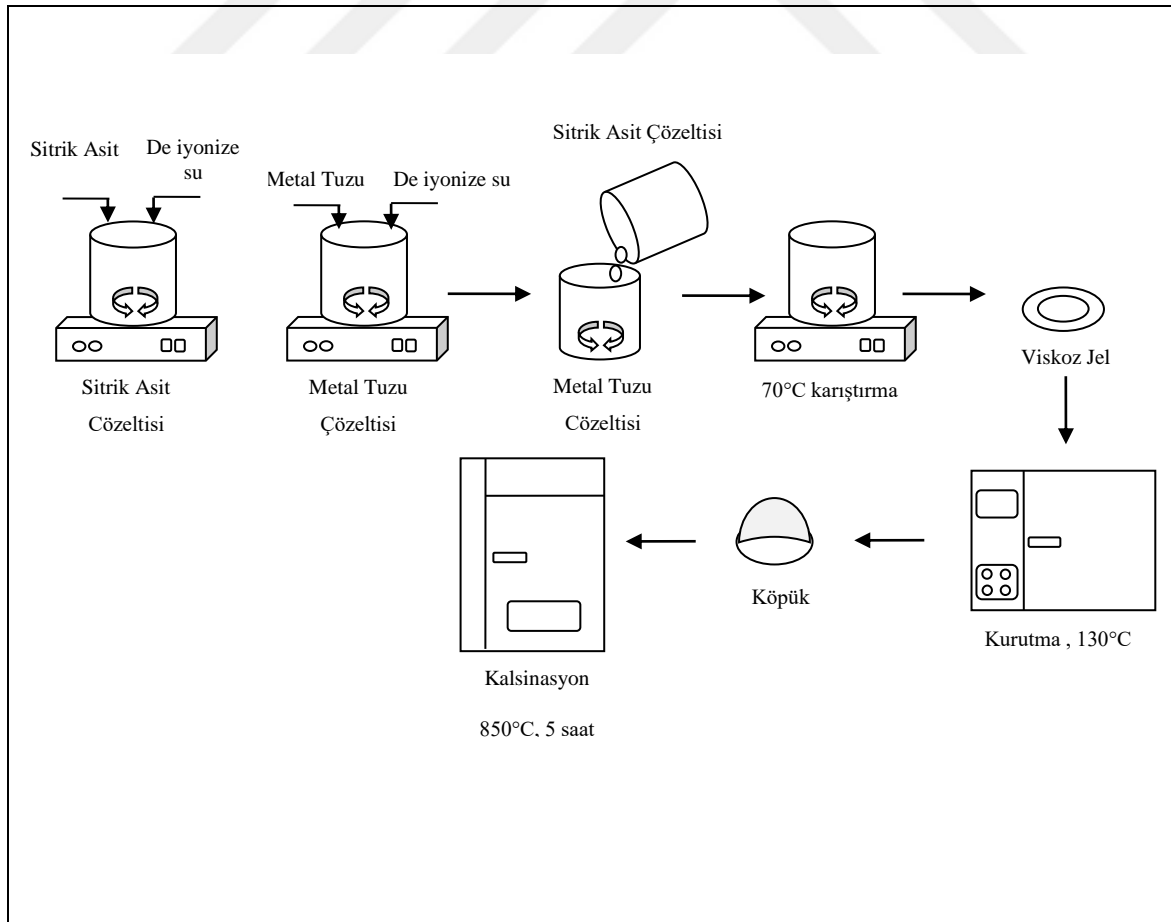
Şekil 3.5. Hidromanyezit mineralinden hazırlanan sorbentlerin hazırlama yöntemleri

### 3.1.2. "Sol-jel Pechini" yöntemi ile CaO içerikli sorbent sentezi

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında CaO içerikli CaO-S sorbenti, Santos ve diğerleri (2012) tarafından hazırlanan makaleden yararlanılarak "Sol-jel Pechini" yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezde eş molar sitrik asit ve metal tuzu çözeltileri kullanılmıştır [30]. Sentez basamakları aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

- Eşmolar (2M) metal tuzu ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Merck, %99) ve sitrik asit ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Merck, %100) çözeltileri hazırlanır. Çözücü olarak deiyonize su kullanılır.
- Sitrik asit çözeltileri metal tuzu çözeltilerine yavaşça ilave edilir.
- Çözelti manyetik karıştırıcıda yaklaşık 2 saat viskoz jel olana kadar  $80^\circ\text{C}$ 'de karıştırılır.
- Viskoz jel  $130^\circ\text{C}$  sıcaklıkta kurutulup köpük elde edilir.
- Oluşan köpük  $2^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızında  $850^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 5 saat kül fırında kalsine edilir.

Yönteminin şematik gösterimi Şekil 3.6'da verilmiştir.



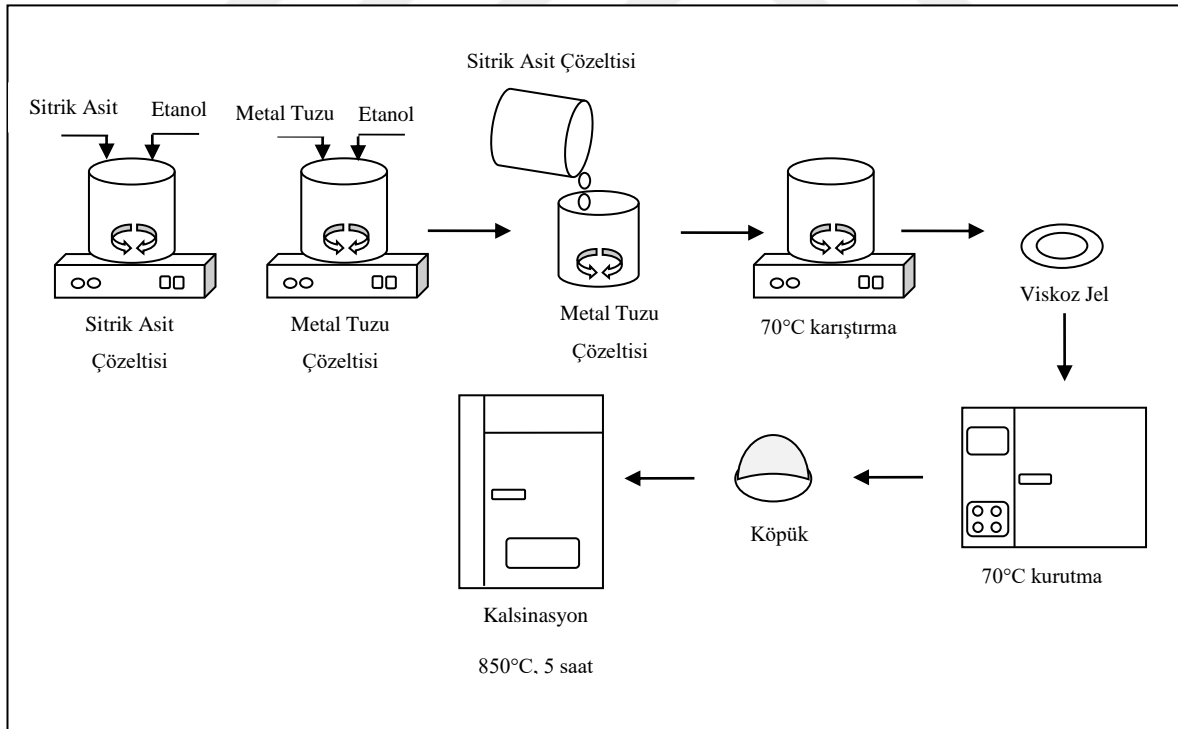
Şekil 3.6. "Sol-jel pechini" yönteminin şematik gösterim

### 3.1.3. Kompleksleştirme yöntemi ile CaO içerikli sorbent sentezi

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında CaO-K sorbenti, kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezde eş molar sitrik asit ve metal tuzu çözeltileri kullanılmıştır. Sentez basamakları aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

- Eşmolar (2M) metal tuzu ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Merck, %99) ve sitrik asit ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Merck, %100 ) çözeltileri hazırlanır. Çözücü olarak etanol kullanılır ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Sigma-Aldrich, %99.8).
- Sitrik asit çözeltileri metal tuzu çözeltilerine yavaşça ilave edilir.
- Çözelti manyetik karıştırıcıda viskoz jel olana kadar  $70^\circ\text{C}$ 'de karıştırılır.
- Viskoz jel  $70^\circ\text{C}$  sıcaklıkta kurutulup köpük elde edilir.
- Oluşan köpük  $2^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızında  $850^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 5 saat kül fırında kalsine edilir.

Yöntemin şematik gösterimi Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7. Kompleksleştirme yönteminin şematik gösterimi

Çalışma kapsamında hazırlanan sorbentler ve hazırlama yöntemleri Çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Hazırlanan sorbentler, kullanılan Ca kaynağı ve sorbent hazırlama yöntemleri

Sorbent	Kullanılan Ca kaynağı	Sorbent hazırlama yöntemi
KT-H	Kireç taşı	Kalsinasyon
KT-K	Kireç taşı	Kalsinasyon
HM	Hidromanyezit	Kalsinasyon
HM-D	Hidromanyezit	Yıkama+ kalsinasyon
HM-S	Hidromanyezit	Sitrik asit +kalsinasyon
HM-DS	Hidromanyezit	Yıkama +sitrik asit+ kalsinasyon
CaO-S	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O	Sol -jel
CaO-K	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O	Kompleksleştirme

### 3.2. Sorbentlerin Karakterizasyonu

Sorbentlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sorbentlerin karakterizasyonunda, X-ışını floresans analizi (XRF), Termogravimetrik-Diferansiyel Termal analizi (TGA-DTA), X-ışını kırınım desenleri analizi (XRD), Endüktif Eşleşmiş Kütle Plazma Spektroskopisi (ICP-MS), N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, Sıcaklık Programlı CO<sub>2</sub> Desorpsiyon analizi (CO<sub>2</sub>-TPD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi gerçekleştirilmiştir.

#### 3.2.1. X-ışını floresans analizi (XRF)

Doğal mineralin kimyasal bileşiminin belirlenmesi amacıyla XRF analizi gerçekleştirilmiştir. XRF analizi genel olarak şu prensibe dayanmaktadır; Atom, yüksek enerjili X ışınları ile uyarıldığında bu yüksek enerji, yörüngelerdeki elektronları koparabilir. Atomun yörüngelerinde oluşan elektron boşlukları atomu kararsız hale getirir. Kararsız hale gelen atom, kararlı yapıya ulaşmak için dış orbitallerdeki elektronlar, iç orbitaldeki elektron boşluklarını doldurur. Bu olay esnasında orbitaller arasındaki enerji farkı ile doğru orantılı bir ışımaya meydana gelir. Bu ışımaya karakteristik ve floresans ışımaya olarak adlandırılır. Her elementin kendine özgü karakteristik ışınması bulunmaktadır. Bu analiz ile numunenin kimyasal bileşimi belirlenebilmektedir.

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen analizler, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan " Rigaku ZSX Primus II " cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesinde numune, içindeki nemin uzaklaştırılması amacıyla kurutulmuştur.

### 3.2.2. Termogravimetrik-diferansiyel termal analiz (TGA-DTA)

Kalsinasyon işlemi sırasında gerçekleşen yapısal değişimin değerlendirilmesi amacıyla kalsine olmamış malzemelere TGA-DTA analizleri uygulanmıştır. Hidromanyezit mineralinden hazırlanan sorbentlerin TGA-DTA analizleri kalsinasyon şartları ile aynı koşullarda, 50-600°C sıcaklık aralığında N<sub>2</sub> ortamında, 600-1000°C sıcaklık aralığında kuru hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada gerçekleştirilen analizler, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvar'da bulunan "Setaram Labsys Termogravimetri Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi" ile yapılmıştır. Analizler 30-600 °C sıcaklık aralığında N<sub>2</sub> ortamında (45 mL/dk), 600-1000 °C sıcaklık aralığında kuru hava ortamında (45 mL/dk) 10 °C/dk ısıtma hızında yürütülmüştür.

### 3.2.3. X-Işını kırınım desenleri analizi (XRD)

Sorbent maddelerin katı fazlarının belirlenebilmesi için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen XRD analizleri Gazi Üniversitesi Fotonik Laboratuvar'da bulunan "APD 2000 PRO diffractometer" cihaz ile 0,02 adım aralığında gerçekleştirilmiştir. Cihazın X-ışını kaynağı Cu K $\alpha$  ( $\lambda$ :0, 15406 nm) ve tarama hızı 2°/dakika 'dır.

XRD analizlerinden elde edilen veriler "Bragg" yasası ile değerlendirilmiştir. Eş.3.1' de "Bragg" eşitliği verilmiştir [48].

"Bragg" eşitliği;

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

$\lambda$ : Dalga boyu, nm

n: sabit (1.0 olarak kabul edilmiştir. )

$\theta$ : Kırınım açısı, derece

d: kristalin düzlemleri arasındaki uzaklık, nm

Sorbentlerin kristal boyutu Eş.3.2' deki gibi "Scherrer" denklemi kullanılarak hesaplanmıştır [48].

"Scherrer" Denklemi;

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos(\theta_B)} \quad (3.2)$$

t: Toz taneciğinin çapı, nm

K: Kristalin şekline bağlı sabit

$\lambda$  : X-ışını dalga boyu, nm

B: Yarı yükseklikteki pik genişliği (FWHM), radyan

$\theta_B$ : En şiddetli pikin kırınım açısı

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

Sorbentlerin içerdikleri metal konsantrasyonların belirlenmesi amacıyla ICP-MS analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analizde, numune yüksek sıcaklıkta iyonlaştırılır ve iyonlaştırılan elementler kütlelerine ayrılıp taramalı elektron çoğaltıcısı ile analiz edilirler. Böylece numunenin içerdiği metal konsantrasyonları belirlenir. Çalışma kapsamında yürütülen analizler, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvar'da bulunan "Orta Perkin Elmer DRC II" model cihaz ile yapılmıştır. Numune, analiz öncesinde %10 HNO<sub>3</sub> çözeltisi içinde çözülmüştür.

### 3.2.5. N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon analizi

Sorbentlerin N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'nde bulunan "Quantachrome Autosorb-1C" model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Bu analiz ile hazırlanan sorbentlerin yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek çapı ve sorbentlerin izoterm davranışlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Cihazda %30 N<sub>2</sub>+%70 He gaz karışımı kullanılmaktadır. Sorbent üzerinden N<sub>2</sub>+He gaz karışımı geçirilerek N<sub>2</sub> moleküllerinin yüzeyde tutunması (adsorpsiyon) sağlanır. Adsorpsiyon işleminden sonra desorpsiyon işlemi gerçekleştirilerek azot molekülleri yüzeyden uzaklaştırılır. Desorplanan azotun yüzey alanı okunur ve değer sorbentinağırlığına bölünerek gram başına düşen yüze alanı m<sup>2</sup>/g cinsinden hesaplanır. Analizde ilk olarak kullanılacak boş numune kabı tartılarak toz numune kaba koyulur. Analiz öncesinde yapıdaki kaba nemin uzaklaşması ve gözeneklerin boşalması amacıyla numune kabı ceketli ısıtma kısmına yerleştirilerek 120°C sıcaklıkta 3 saat süreyle vakum altında degaz işlemi uygulanır. Degaz işleminden sonra

numune kabı tartılarak nemi gitmiş numunenin tartımı alınır. Devar kapları sıvı azot ile doldurulur, cihazın analiz bölümüne yerleştirilir ve analiz başlatılır.

### **3.2.6. Sıcaklık programlı CO<sub>2</sub> desorpsiyon analizi (CO<sub>2</sub>-TPD)**

CO<sub>2</sub>-TPD analizi sorbentlerin yüzey bazik özelliğinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Analizler Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan "QuantoChrome-ChemBet 3000" model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Analizde ilk olarak numune tartılarak "U"şeklindeki numune kabına koyulur. Daha sonra sorbent üzerinden He gazı geçirilerek 200°C sıcaklıkta 1 saat boyunca degaz işlemi gerçekleştirilir. Degaz işleminden sonra sorbent üzerinden 50°C sıcaklıkta %20 CO<sub>2</sub>+%80 He gaz karışımı geçirilerek CO<sub>2</sub>adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilir. Yüzeğe zayıf bağlarla tutulan CO<sub>2</sub>'yi uzaklaştırmak amacıyla 50°C sıcaklıkta 30 dakika boyunca He gazı gönderilir. Bu süre içinde cihaz açılır ve kalibrasyonu yapılır. Fırın 10°C/dk ısıtma hızında 900°C sıcaklığa ayarlanarak ısıtma işlemi uygulanır ve CO<sub>2</sub>'nin desorpsiyonu sağlanır. Cihaza bağlı bilgisayardan zamana karşı desorplanan CO<sub>2</sub> miktarı verileri alınır.

### **3.2.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)**

Sorbentlerin SEM analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan "QUANTA 400F Field Emission SEM" cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu analiz ile sorbentlerin morfolojik yapılarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

## **3.3. CO<sub>2</sub> Tutma Deneylei**

Sorbentlerin yüksek sıcaklıkta CO<sub>2</sub> tutma performansları Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kinetik Laboratuvarı'nda bulunan dolgulu kolon reaktör sisteminde test edilmiştir. Deneylei, %4 CO<sub>2</sub>+ He gaz karışımıyla toplam 30 cm<sup>3</sup>/dk akış hızında farklı sıcaklıklarda (550, 600, 650, 700°C) gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentin CO<sub>2</sub> tutma (adsorpsiyon)-rejenerasyon döngü performansı, 650°C sıcaklıkta % 4 CO<sub>2</sub>+ He gaz karışımıyla CO<sub>2</sub> tutma işleminin ardından 850°C sıcaklıkta 50 cm<sup>3</sup>/dk akış hızında He gazı ile rejenerasyon yapılarak test edilmiştir.

Deneylei sistemi, besleme gazı hazırlama bölümü, CO<sub>2</sub> tutulmasının gerçekleştiği dolgulu kolon bölümü ve gaz analizlerinin yapıldığı bölüm olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır.

Deneyleerde kullanılan dolgulu kolon reaktör 0,5 gram sorbent kullanılarak hazırlanmıştır. Gaz analizi TCD (termal iletkenlik dedektörü) dedektör içeren gaz kromatograf (GC) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Gaz kromatograf cihazı ile ilgili detaylı bilgi EK-1'de verilmiştir. Sorbentlerin CO<sub>2</sub> tutma performansı, CO<sub>2</sub>konsantrasyonunun zamana karşı değişimini veren "breakthrough" eğrileri ile değerlendirilmiştir.

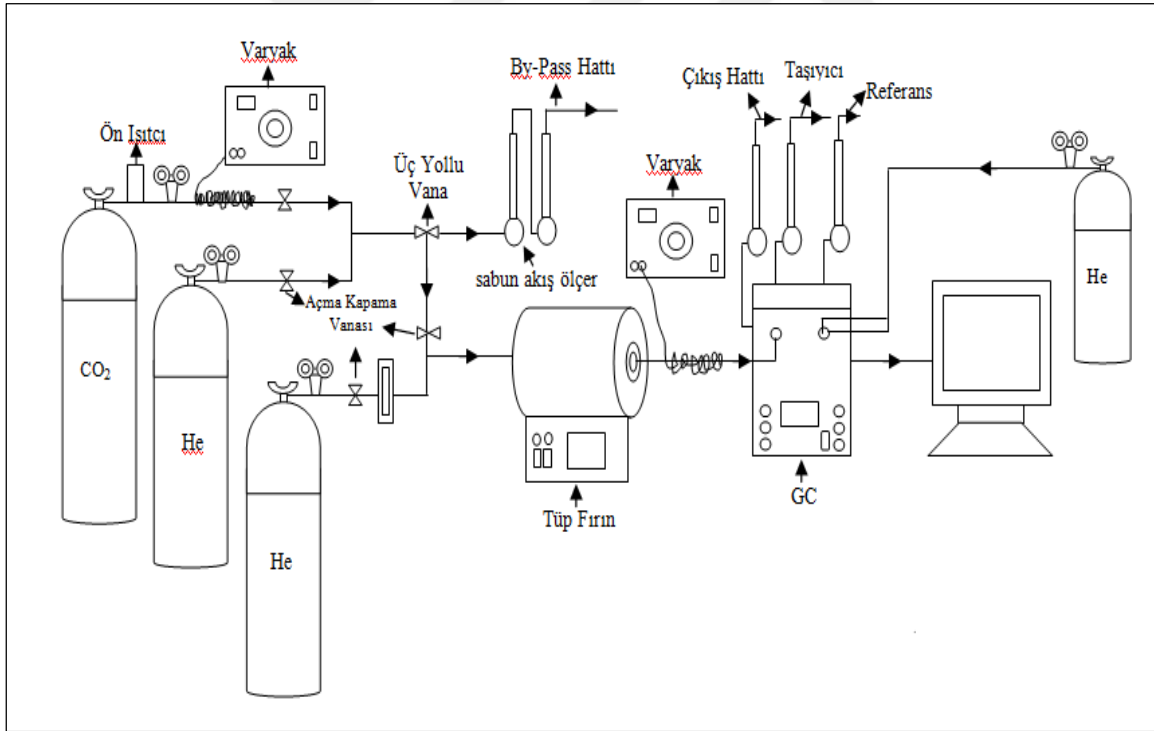
Gaz hazırlama bölümünde, toplam 30 cm<sup>3</sup>/dk akış hızında %4 CO<sub>2</sub>+He gaz karışımı üç yollu vananın yönü by-pass hattındayken hazırlanmaktadır. CO<sub>2</sub> ve He gazlarının akış hızları sabun akış ölçer kullanılarak ayarlanmaktadır. Deney sırasında üç yollu vana sistem yönüne çevrilerek hazırlanan besleme gazı sisteme verilmektedir. Düzenli bir akışın sağlanması amacıyla CO<sub>2</sub> gazı, tüp çıkışında CO<sub>2</sub> ön ısıtıcısı ile yaklaşık 70-80°C sıcaklık aralığında ısıtılmaktadır. CO<sub>2</sub> tutulmasının gerçekleştiği dolgulu kolon reaktör bölümünde, dolgulu kolon reaktör istenilen sıcaklığa ayarlanan tüp fırına yerleştirilmektedir. Hazırlanan toz sorbentler pellet haline getirildikten sonra kırılıp istenilen partikül boyutunda (0, 72-1 mm) sorbent elde edilmektedir. Dolgulu kolon reaktör, 0,5 gram sorbentin yüksek sıcaklığa dayanıklı cam yünü ile iki taraftan desteklenerek quartz cam reaktörün orta kısmına gelecek şekilde yerleştirilmesi ile hazırlanmaktadır. Kullanılan quartz cam reaktörler 6 mm iç çapında ve 70 cm uzunluğundadır.

Gaz analiz bölümünde çıkış gazı analizleri TCD dedektör içeren gaz kromatograf cihazı ile gerçekleştirilmektedir. Gaz kromatograf cihazında referans ve taşıyıcı gaz olarak He gazı kullanılmaktadır. Referans ve taşıyıcı gazın akış hızı 60 cm<sup>3</sup>/dk'dir. Köprü akımı 100 mA olarak ayarlanmaktadır. Yüksek sıcaklıkta CO<sub>2</sub> tutma deneyinin yapılış basamakları aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

- GC'nin taşıyıcı ve referans gazı açılır.
- GC'nin fırın ve dedektör sıcaklıkları 130°C sıcaklığa ayarlanır.
- İlk olarak CO<sub>2</sub> gazı daha sonra He gazları açılır ve besleme gazı "by-pass" hattında hazırlanır.
- Besleme gazı ayarlandıktan ve GC kararlı hale geldikten sonra ölü zamanı belirleyebilmek için quartz cam kırıkları ile hazırlanan reaktör sisteme yerleştirilir ve GC'den kromatogram alınır.
- 0,5 gram sorbent kullanılarak dolgulu kolon reaktör hazırlanır.
- Hazırlanan reaktör tüp fırına yerleştirilir.

- "Purge" He gazı açılır ve sorbent üzerinden geçirilerek 700°C sıcaklıkta 50 cm<sup>3</sup>/dk akış hızında 30 dakika "purge" yapılır. Böylece sorbentteki nemin ve fiziksel olarak yapıya tutunmuş CO<sub>2</sub>'nin uzaklaşması sağlanır.
- İstenilen reaksiyon sıcaklığına ulaşıldıktan sonra GC'den referans kromotogram alınır.
- Nemin ve fiziksel olarak yapıya tutunmuş CO<sub>2</sub>'nin yapıdan uzaklaştığından emin olduktan sonra "purge" He kapatılır ve üç yollu vana ile hazırlanan besleme gazı sisteme verilir. Deney başlatılır.
- Çıkış gazı, vana yardımı ile GC'ye gönderilir ve zamana karşı kromotogramlar alınır.
- Deney bittikten sonra besleme gazı by-pass hattına alınır.
- Tüp fırın, gazlar ve GC'nin sıcaklık ayarı düğmeleri kapatılır.
- GC dedektörü soğuduktan sonra GC'nin taşıyıcı ve referans gazı kapatılır.

Yüksek sıcaklık CO<sub>2</sub> tutma deney sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.8'de verilmiştir.

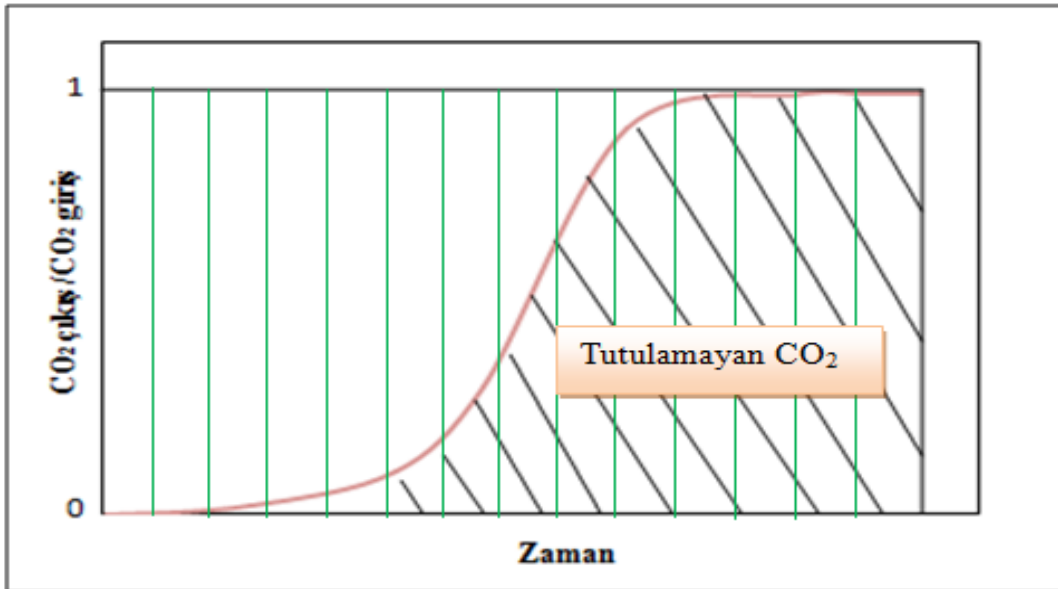


Şekil 3.8. Yüksek sıcaklık CO<sub>2</sub> tutma deney sistemi

Sorbentlerin CO<sub>2</sub> tutma kapasiteleri "breakthrough" eğrisi ile değerlendirilmektedir. "Breakthrough" eğrisi çıkış konsantrasyonunun zamanla değişimi olarak ifade edilmektedir. Sorbentin "Breaktrough" eğrisindeki davranışı reaksiyon hakkında da fikir vermektedir. Örneğin, "breakthrough" eğrisi ne kadar dik ise reaksiyonun o kadar hızlı

olduğu anlamına gelmektedir. Zamana karşı çıkış konsantrasyonunu veren breakthrough eğrisi altında kalan alan sorbent tarafından tutulamayan CO<sub>2</sub> miktarını ifade etmektedir. Tüm alandan grafik altında kalan alan çıkartıldığında sorbent tarafından tutulan CO<sub>2</sub> miktarı bulunmaktadır. EK-2’de örnek bir sorbentin “breakthrough” eğrisi kullanılarak hesaplanan CO<sub>2</sub> tutma kapasite hesabı verilmiştir.

"Breakthrough" eğrisinin, şekil 3.9’da verildiği gibi S şeklinde bir eğri olması beklenmektedir. Fakat Ca içerikli sorbentlerde bu eğri iki basamaktan oluşmaktadır. Literatürde yapılan bir çalışmada, ilk basamak,  $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$  reaksiyonunun sadece sorbent yüzeyinde meydana geldiği ve oluşan CaCO<sub>3</sub>'ün sorbent üzerinde bir tabaka oluşturduğu (sinterleştiği) basamak şeklinde tanımlanmıştır. İkinci basamak ise CO<sub>2</sub>'nin CaO partiküllerine doğru difüzyonu şeklinde tanımlanmıştır. CaO'nun "Tamman" sıcaklığı 533 °C sıcaklıktır. Bu sıcaklıkta CaO partikülleri sinterleşmeye başlamaktadır. 500 °C sıcaklıkta gerçekleşen bir reaksiyonda malzemenin sinterleşmeye başladığı sıcaklık olan "Tamman" sıcaklığı aşılmadığı için yüzeyde sinterleşme olmamaktadır. 600°C sıcaklıktan 700 °C sıcaklığa çıkıldıkça yüzeyde sinterleşme meydana gelmekte ve yüzey alanı ve gözeneklilik azalmaktadır [49].



Şekil 3.9. Örnek “Breakthrough” eğrisi

Çalışma kapsamında hazırlanan sorbentler için yürütülen karakterizasyon çalışmaları ve CO<sub>2</sub> tutma deneyleri çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Sorbentlerin hazırlama yöntemleri, karakterizasyon çalışmaları, CO<sub>2</sub> tutma deneyi sıcaklıkları

Sorbent	Hazırlama Yöntemi	Karakterizasyon Çalışması*						CO <sub>2</sub> Tutma Deneyi Sıcaklığı (°C)					
		TGA-DTA	XRD	N <sub>2</sub> Ads/Des.	CO <sub>2</sub> -TDP	SEM	XRD**	500	600	650	700		
KT-K	Kalsinasyon	-	✓	-	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
KT-H	Kalsinasyon	-	✓	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
HM	Kalsinasyon	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
HM-D	Yıkama+Kalsinasyon	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
HM-S	Sitrik A. muamele	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
HM-DS	Yıkama+Sitrik A. muamele	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Ca-S	"Sol-jel Pechini"	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
CaO-K	Kompleksleştirme	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

\* İşlem görmemiş kireç taşı için XRF analizi yapılmıştır.

\*\*CO<sub>2</sub> deney sonrası gerçekleştirilen XRD analizi

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yüksek Lisans çalışması kapsamında yüksek sıcaklıkta CO<sub>2</sub> gazının uzaklaştırılması amacıyla CaO esaslı sorbent geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda doğal malzemeler ve iki farklı yöntemle hazırlanan CaO sorbentleriyle çalışılmıştır.

Çalışmada ilk olarak yüksek CaO içeriğine sahip kireç taşı kırılıp öğütüldükten sonra durgun hava ortamında ve hava akış ortamında kalsine edilerek sırasıyla KT-K ve KT-H sorbentleri hazırlanmış daha sonra karakterizasyon çalışmaları yürütülmüş ve farklı sıcaklıklarda CO<sub>2</sub> tutma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın devamında MgO-CaO esaslı bir mineral olan hidromanyezit mineralinden dört farklı şekilde sorbentler hazırlanarak karakterizasyon çalışmaları ve farklı sıcaklıklarda CO<sub>2</sub> tutma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kırılıp öğütülen hidromanyezit mineralinden MgO-CaO içerikli sorbentler ham mineralin kalsinasyonu (HM), su ile yıkanan mineralin kalsinasyonu (HM-D), sitrik asitle muamele edilen mineralin kalsinasyonu (HM-S) ve yıkanmış ve sitrik asitle muamele edilmiş mineralin kalsinasyonu (HM-DS) ile hazırlanmıştır. Hazırlanan sorbentlerde sitrik asit/(Ca+Mg) mol oranı 1,5 olacak şekilde ayarlanmıştır. Çalışmanın son bölümünde "Sol-jel Pechini" ve kompleksleştirme yöntemleri ile sırasıyla CaO-S ve CaO-K sorbentleri sentezlenerek karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve farklı sıcaklıklarda CO<sub>2</sub> tutma performansları test edilmiştir. "Sol-jel Pechini" ve kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerde eş molar metal tuzu çözeltisi ve sitrik asit çözeltisi kullanılmıştır.

Çalışma kapsamında CO<sub>2</sub> tutma öncesi ve sonrası sorbentlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla XRF, TGA-DTA, XRD, ICP-MS, N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon, CO<sub>2</sub>-TPD ve SEM, karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sorbentlerin yüksek sıcaklıkta CO<sub>2</sub> tutma performansları dolgulu kolon reaktör sisteminde, %4 CO<sub>2</sub>-He gaz karışımı ile 30 cm<sup>3</sup>/dk akış hızında 550, 600, 650 ve 700°C sıcaklıklarda test edilmiştir. Sorbentlerin CO<sub>2</sub> tutma kapasiteleri ve davranışları, CO<sub>2</sub> konsantrasyonunun zamana karşı değişimini veren "breakthrough" eğrisi yardımıyla hesaplanmıştır.

Bu bölümde elde edilen veriler detaylı olarak incelenmiş ve sonuçlar başlıklar halinde verilmiştir.

#### 4.1. Doğal Malzemelerle Yürütülen Çalışmalar

Çalışma kapsamında doğal malzemeler kireç taşı ve hidromanyezit mineralinde CaO içerikli sorbentler hazırlanmıştır. Hazırlanan sorbentlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla CO<sub>2</sub> tutma öncesi ve sonrası karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve CO<sub>2</sub> tutma performansları test edilmiştir.

##### 4.1.1. Kireç taşıyla elde edilen sonuçların değerlendirilmesi

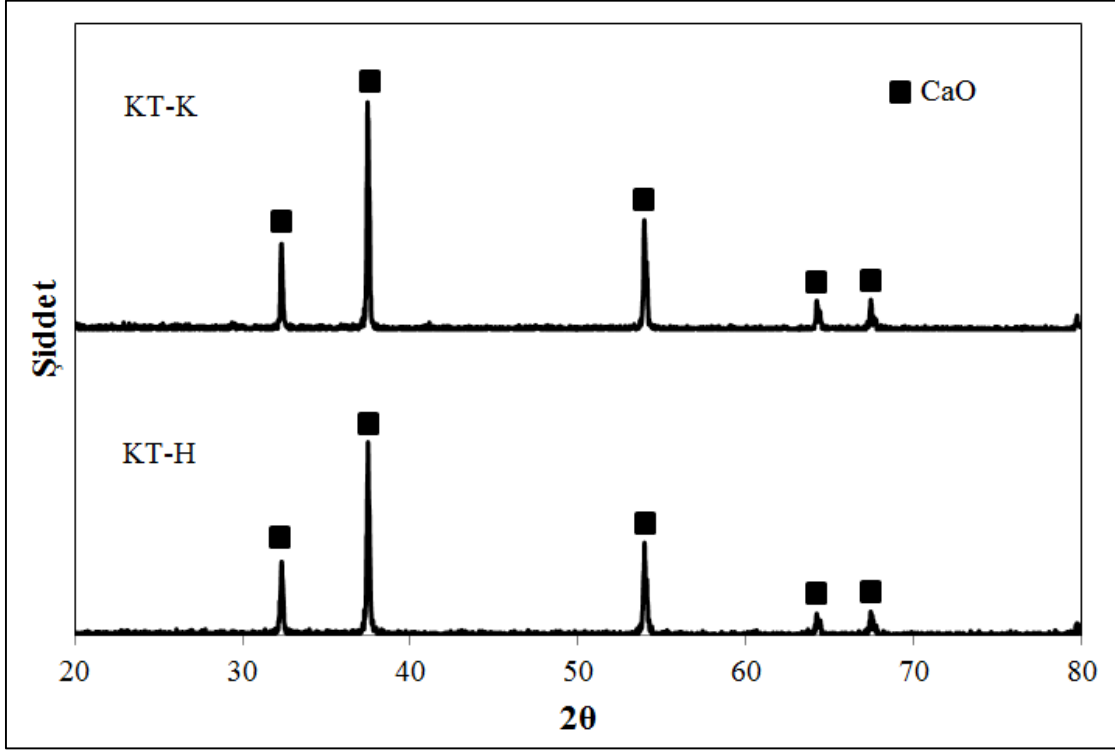
Kireç taşı, yüksek CaO içeriğine sahip olması, kolay bulunabilir ve düşük maliyetli olması nedeniyle CO<sub>2</sub> tutma çalışmasında sıkça tercih edilen bir malzemedir. Çalışmada ilk olarak Ankara bölgesinden temin edilen kireç taşının kimyasal bileşiminin belirlenmesi amacıyla işlem görmemiş malzemenin XRF analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucuna göre, kireç taşının esas olarak CaO yapısından oluştuğu görülmüştür. Çizelge 4.1'de mineralin kimyasal bileşimi kütleli yüzde olarak verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kireç taşının XRF analiziyle belirlenen kimyasal analiz değerleri

Mineral Adı	Kimyasal Bileşim (Kütleli %)						
	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Kireçtaşı	98,6	0,5	0,5	0,2	0,1	0,1	0,04

Kireç taşı, durgun hava ortamında (KT-K) ve hava akış ortamında (KT-H) kalsine edilerek karakterizasyon çalışmaları yürütülmüş ve böylece kalsinasyon şartlarının Ca esaslı malzemelerin özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Sorbentlerin katı fazlarının belirlenmesi amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD analizlerinden elde edilen veriler "Bragg" yasası ile değerlendirilmiş ve literatür verileriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 4.1'de KT-K ve KT-H sorbentinin XRD desenleri, EK-3'te KT-K ve KT-H sorbentine ait deneysel veriler ile literatür değerlerinin karşılaştırılması verilmiştir. Literatür değerleriyle karşılaştırıldığında farklı ortamlarda kalsine edilen sorbentlerde sadece CaO kristal fazının oluştuğu belirlenmiştir. Sorbentlerin kristal boyutu değerleri, "Scherrer" denklemi ile hesaplanmıştır. "Scherrer" denklemi kullanılarak yapılan örnek bir kristal boyutu hesaplaması EK-4'te verilmiştir. KT-K sorbentinin kristal boyutu 49nm; KT-H sorbentinin kristal boyutu 52 nm bulunmuştur. CaO esaslı sorbent kullanılarak gerçekleştirilen yüksek

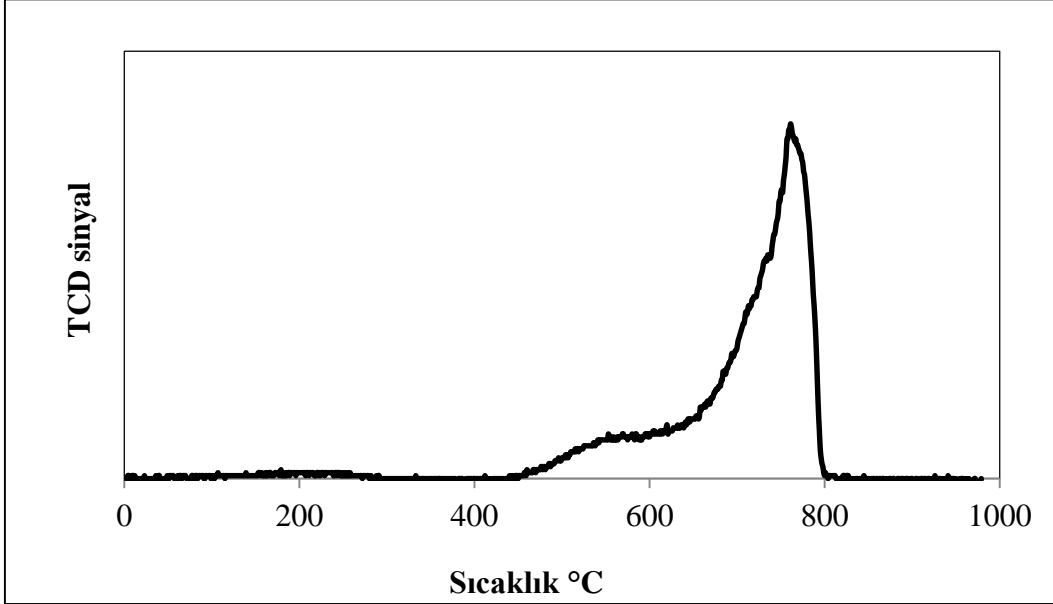
sıcaklıkta CO<sub>2</sub> tutma çalışmalarında, CaO partiküllerinin kristal boyutunun küçük olmasının, sorbentin CO<sub>2</sub> tutma performansını arttırdığını belirtilmiştir [36, 37, 46]. Çalışmalara kristal boyutu daha küçük olan kül fırınında durgun hava ortamında kalsine edilerek hazırlanan KT-K sorbenti ile devam edilmiştir.



Şekil 4.1. KT-K ve KT-H sorbentlerinin XRD desenlerinin karşılaştırılması

CO<sub>2</sub> gazı asidik bir gaz [50] olduğu için sorbentin bazik özellikte olması istenilen bir durumdur. Sorbentin yüzey bazik özelliği CO<sub>2</sub>-TPD analizi ile belirlenmektedir. Analiz sonucu elde edilen CO<sub>2</sub>-TPD profilinde düşük sıcaklıklardaki desorpsiyon piki, CO<sub>2</sub>'nin yapıya zayıf bağlarla bağlandığını, yüksek sıcaklıklardaki desorpsiyon piki ise CO<sub>2</sub>'nin yapıya kuvvetli bağlarla bağlandığını ifade etmektedir. KT-K sorbentinin yüzey bazikliğinin belirlenmesi amacıyla CO<sub>2</sub>-TPD analizi gerçekleştirilmiştir. Analizde ilk önce sorbent üzerinden CO<sub>2</sub>+He gaz karışımı geçirilerek adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilir, daha sonra yüksek sıcaklıkta desorpsiyon işlemi gerçekleştirilerek zamana karşı desorplanan CO<sub>2</sub> miktarı verileri alınır. Şekil 4.2'de sorbentin CO<sub>2</sub>-TPD profili verilmiştir. 450-600°C sıcaklık aralığında orta şiddette CO<sub>2</sub> adsorpsiyon piki, 600-800°C sıcaklık aralığında ise 750°C sıcaklıkta maksimum veren CO<sub>2</sub> adsorpsiyon piki elde edilmiştir. Literatürde CaO esaslı sorbentlerde 400°C sıcaklıktan sonra elde edilen CO<sub>2</sub> desorpsiyon

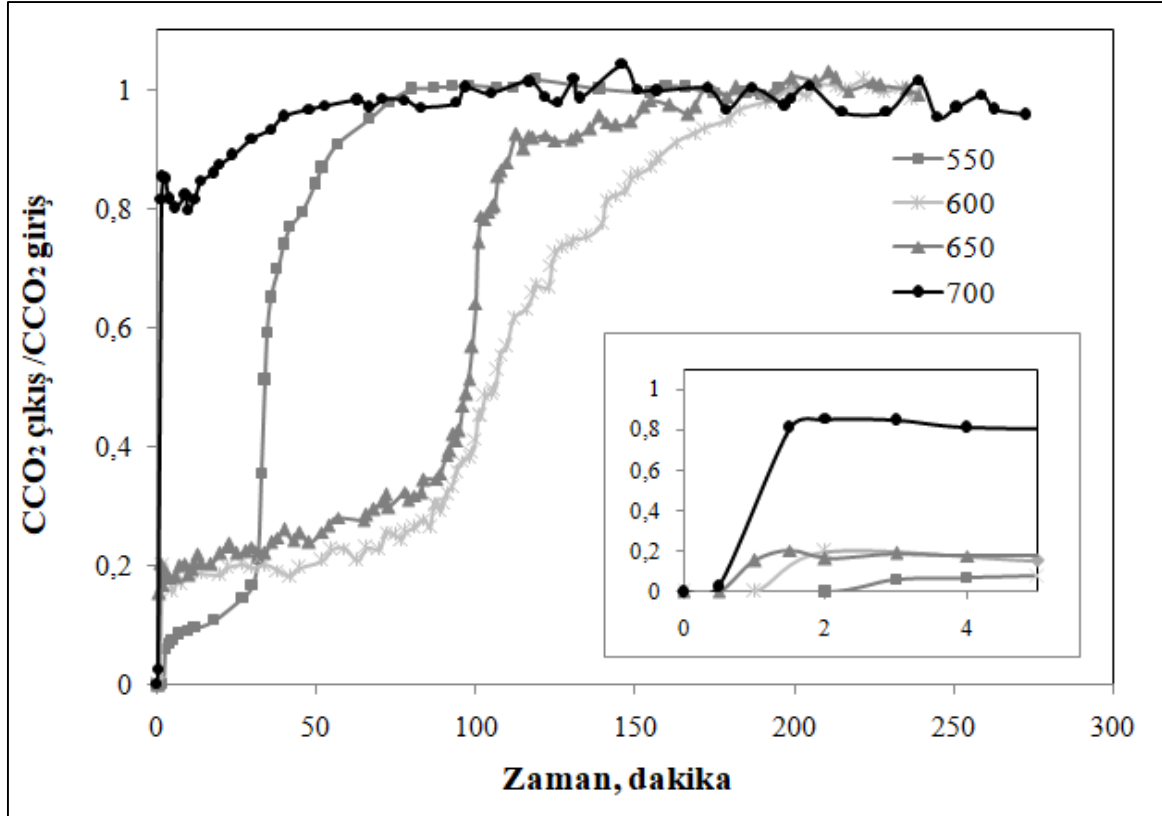
piklerinin kuvvetli bazik özelliği ifade ettiği belirtilmiştir [51]. Buna göre KT-K sorbentinin kuvvetli bazik özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.2. KT-K sorbentinin CO<sub>2</sub>-TPD profili

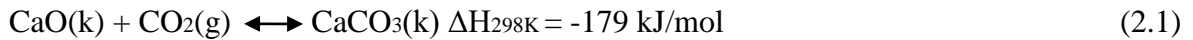
Çalışmanın devamında KT-K sorbentinin yüksek sıcaklıkta CO<sub>2</sub> tutma deneyleri, toplam 30 cm<sup>3</sup>/dk akış hızında %4 CO<sub>2</sub>-He gaz karışımı kullanılarak dolgu kolon reaktör sisteminde farklı sıcaklıklarda (550, 600, 650 ve 700°C) gerçekleştirilmiştir. Şekil4.3'te KT-K sorbentinin zamana karşı CO<sub>2</sub> çıkış konsantrasyonunu veren "breakthrough" eğrileri verilmiştir. "Breakthrough" eğrilerinin iki basamaktan oluştuğu gözlenmiştir. Eğriler değerlendirildiğinde sıcaklık artışı ile CO<sub>2</sub> gazı çıkışının daha erken ve daha yüksek konsantrasyonlarda gerçekleştiği gözlenmiştir. CO<sub>2</sub> gazının ilk çıktığı zaman "Breakthrough" zamanı olarak ifade edilmektedir [49]. Sıcaklık arttıkça "breakthrough" zamanı düşmektedir. KT-K sorbentinde 550, 600, 650 ve 700°C sıcaklıklarda CO<sub>2</sub> gazının ilk çıkışı sırasıyla 3., 2., 1. ve 0, 5. dakikada olmaktadır. Daha önceki bölümde CaO içerikli sorbentlerin iki basamaklı "breakthrough" davranışı sergilediği belirtilmiştir. İlk basamakta CaO partiküllerinin sorbent yüzeyinde sinterleşmesi nedeniyle CaCO<sub>3</sub> tabakasının oluştuğu belirtilmiştir. İkinci basamakta ise CO<sub>2</sub> gazının CaO partiküllerine doğru difüzyonu olduğu belirtilmiştir [49]. Kinetik açıdan değerlendirildiğinde katı-gaz reaksiyonlarında artan sıcaklık ile reaksiyon hızı artmaktadır. Bu nedenle artan sıcaklıkla birlikte yüzeyde CaO partiküllerinin sinterleşmesi daha hızlı gerçekleşmekte ve CaCO<sub>3</sub> yapısı daha hızlı oluşmaktadır. Oluşan CaCO<sub>3</sub> tabakası, sorbent gözeneklerinin

kapanmasına neden olmakta ve CO<sub>2</sub> gazının CaO partiküllerine doğru difüzyonunu engellemektedir. Bu durumda, sıcaklık artışı ile CO<sub>2</sub> gazının ilk çıkış zamanının daha erken ve daha yüksek konsantrasyonlarda olacağı yorumu yapılabilmektedir. "Breakthrough" eğrilerinden elde edilen sonuçlar ile literatür sonuçları uyumlu bulunmuştur.

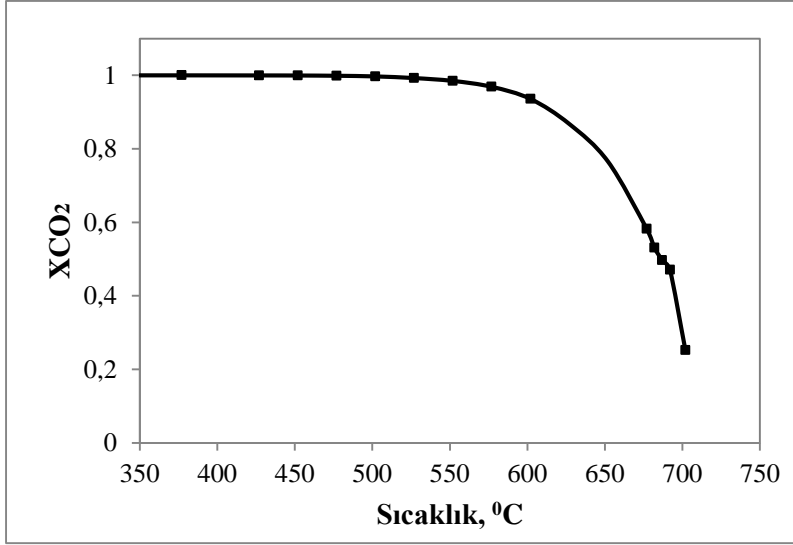


Şekil 4.3. KT-K sorbentinin farklı sıcaklıklarda elde edilen "breakthrough" eğrileri (%4 CO<sub>2</sub>-He, 30 cm<sup>3</sup>/dk)

CO<sub>2</sub> gazının tutulmasına ilişkin çalışmalarda CO<sub>2</sub> gazının, CaO ile CO<sub>2</sub> arasındaki Eş.2.1'deki gibi tersinir reaksiyonla tutulduğu belirtilmiştir [25].



Yukarıda belirtilen reaksiyon için bir termodinamik denge eğrisi oluşturulmuş (Şekil 4.4) ve farklı sıcaklıklardaki teorik CO<sub>2</sub> tutma kapasiteleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.2'de CaO'nun farklı sıcaklıklarda dengedeki CO<sub>2</sub> tutma kapasiteleri verilmiştir. Termodinamik olarak 550°C sıcaklıktan sonra dönüşümün giderek azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.4. CaO'nun CO<sub>2</sub> ile reaksiyonu için termodinamik denge eğrisi

Çizelge 4.2. CaO'in farklı sıcaklıklarda dengesindeki CO<sub>2</sub> tutma kapasite değerleri

Sıcaklık (°C)	Dengedeki CO <sub>2</sub> tutma kapasitesi (mmol CO <sub>2</sub> /g sorbent)
450	17, 8
500	17, 8
550	17, 6
600	16, 7
650	13, 8
700	4, 5

Sorbentlerin CO<sub>2</sub> tutma kapasiteleri, "breakthrough" eğri analizleri ile belirlenmiştir. Örnek bir hesaplama EK-2'de verilmiştir. KT-K sorbentinin en yüksek CO<sub>2</sub> tutma kapasitesi 8,65 mmol-CO<sub>2</sub>/g-sorbent ile 600°C sıcaklıkta elde edilmiştir. Çizelge 4.3'te sorbentin farklı sıcaklıklarda elde edilen CO<sub>2</sub> tutma kapasiteleri ve sorbent performansı verilmiştir.

Çizelge 4.3. KT-K sorbentinin farklı sıcaklıklardaki CO<sub>2</sub> tutma kapasiteleri ve sorbent performansı

Sorbent	Sıcaklık (°C)	Deneysel CO <sub>2</sub> tutma kapasitesi (mmol CO <sub>2</sub> /g-sorbent)	Dengedeki CO <sub>2</sub> tutma kapasitesi (mmol CO <sub>2</sub> /g-sorbent)	Sorbent Performansı (%)
KT-K	550	3, 14	17, 6	18
	600	8, 65	16, 7	52
	650	6, 91	13, 8	50
	700	0, 87	4, 52	19

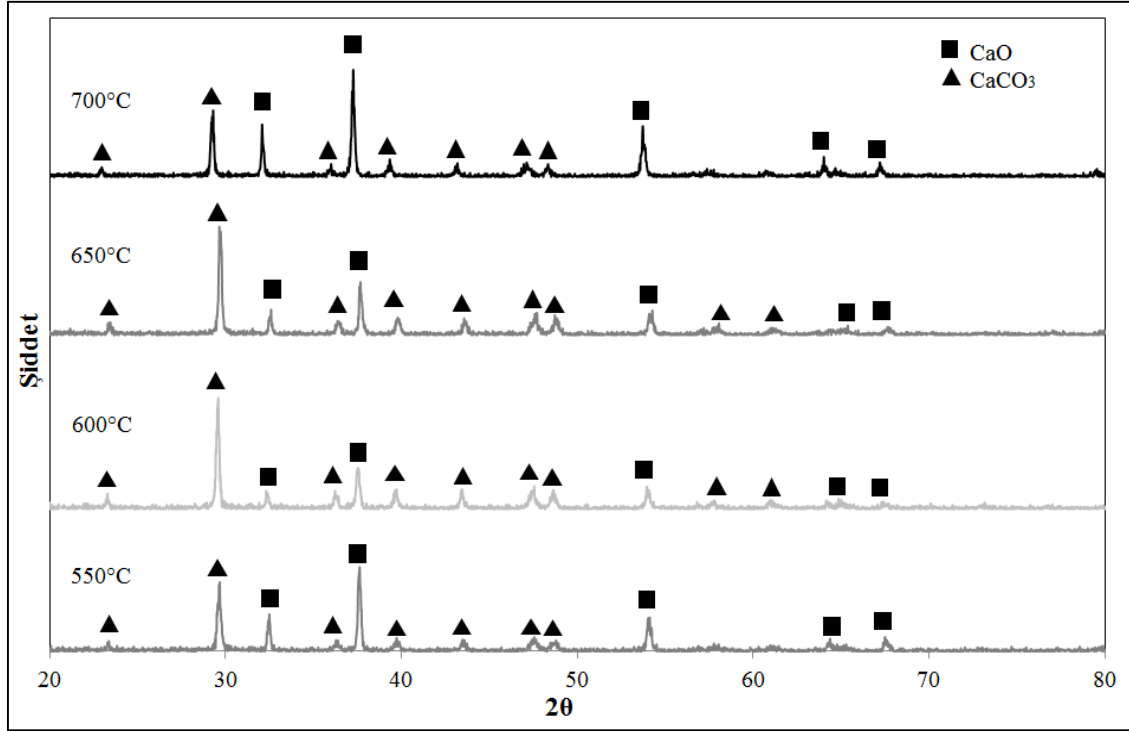
Sorbentlerin CO<sub>2</sub> tutma performanslarının test edilmesinden sonra sorbentte meydana gelen yapısal değişimlerin belirlenmesi amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Şekil4.5'de farklı sıcaklıklarda (550, 600, 650 ve 700°C) gerçekleştirilen deney sonrası sorbentlerin XRD desenleri verilmiştir. XRD desenlerinden elde edilen deneysel değerlerin literatür değerleri ile karşılaştırılması EK-3'te verilmiştir.

Gerçekleştirilen CO<sub>2</sub> tutma deneyleri sonrasında Eş.2.1' deki reaksiyona göre sorbent yapısındaki CaO fazının CaCO<sub>3</sub> fazına dönüşmesi beklenmektedir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deney sonrası sorbentin XRD desenlerine bakıldığında tüm sıcaklıklarda sorbent yapısında CaCO<sub>3</sub> ve CaO fazının bulunduğu görülmüştür. 600 ve 650 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen deney sonrası, sorbentte CaCO<sub>3</sub> fazının daha belirgin olduğu görülürken 550 ve 700°C sıcaklıkta gerçekleştirilen deney sonrası CaO fazının daha belirgin olduğu görülmektedir. Sorbentlerin tutma kapasiteleri ve deney sonrası XRD desenleri beraber değerlendirildiğinde sorbentin 600 ve 650 °C sıcaklıkta daha aktif olduğu belirlenmiştir. XRD sonucu ile deneysel veriler birbirini doğrular niteliktedir.

CO<sub>2</sub> tutma deneyi sonrası sorbentteki CaO ve CaCO<sub>3</sub>fazlarının kristal boyutları, XRD verileri kullanılarak "Scherrer" denklemi ile hesaplanmıştır. Çizelge 4.4'te farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyon sonrası hesaplanan kristal boyutu değerleri verilmiştir. Reaksiyon öncesi CaO fazının kristal boyutu 49nm iken, reaksiyon sonrasında kristal boyutu değerinin düştüğü görülmüştür.

Çizelge 4.4. KT-K sorbentinin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen CO<sub>2</sub> tutma deneyleri sonrası CaO ve CaCO<sub>3</sub> fazlarının kristal boyutu değerleri

Sorbent	Reaksiyon sıcaklığı(°C)	Kristal boyutu(nm)	
		CaO	CaCO <sub>3</sub>
KT-K	550	40	37
	600	36	41
	650	42	41
	700	46	39



Şekil 4.5. KT-K sorbentinin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen CO<sub>2</sub> tutma deneyleri sonrasında XRD desenleri

#### 4.1.2. Hidromanyezit mineralinden elde edilen sonuçların değerlendirilmesi

Yürütülen çalışmada Denizli- Acıpayam bölgesinden temin edilen doğal hidromanyezit mineralinden hazırlanan sorbentlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin değerlendirilmesi için karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Koyuncu D. tarafından gerçekleştirilen doktora çalışmasında doğal hidromanyezit mineralinin XRD desenlerinde Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O (hidromanyezit) ve CaMg<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(huntit) yapıları gözlenmiştir. Doğal hidromanyezit mineralinin kimyasal bileşimini belirleyebilmek için XRF analizi gerçekleştirilmiştir. Hidromanyezit mineralinin esas olarak MgO, CaO ve SiO<sub>2</sub> yapılarını içerdiği görülmüştür [47]. Çizelge 4.5'te mineralin kimyasal bileşimi kütleli yüzde olarak verilmiştir.

Çizelge 4.5. Hidromanyezit mineralinin XRF analiziyle belirlenen kimyasal analiz değerleri [47]

Mineral Adı	Kimyasal Bileşim (Kütleli %)						
	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	SrO	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Hidromanyezit	73,1	24,2	1,9	0,2	0,2	0,2	0,2

Kalsinasyon işlemi sırasında gerçekleşen yapısal değişimin değerlendirilmesi amacıyla kalsine olmamış malzemelere TGA-DTA analizleri uygulanmıştır. Çalışma kapsamında hidromanyezit mineralinden hazırlanan sorbentlerin kalsinasyonu ilk olarak 600°C sıcaklıkta N<sub>2</sub> ortamında daha sonra 900°C sıcaklıkta kuru hava ortamında olmak üzere iki basamakta gerçekleştirilmiştir. İki basamaklı kalsinasyon işlemi ile ilk olarak MgO inert fazının oluşturulması daha sonra aktif CaO fazının oluşturulması amaçlanmaktadır. Literatürde iki basamaklı kalsinasyon ile CaO'nun daha küçük partiküller halinde yapıya homojen bir şekilde dağıldığı belirtilmiş ve böylece tekrar eden CO<sub>2</sub> tutma- rejenerasyon döngülerinde sorbent deaktivasyonunun engellendiği vurgulanmıştır [37]. TGA-DTA analizleri kalsinasyon şartları ile aynı koşullarda (50-600°C sıcaklık aralığında N<sub>2</sub> ortamında, 600-1000°C sıcaklık aralığında kuru hava ortamında) gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6'da HM sorbentinin TGA-DTA analiz sonuçları verilmiştir. Sorbentin dört aşamada bozunduğu belirlenmiştir. Yapıda, 350°C sıcaklığa kadar yaklaşık %12'lik, 350-500°C sıcaklık aralığında yaklaşık % 27'lik, 500-650°C sıcaklık aralığında yaklaşık %8'lik ve 650-750°C sıcaklık aralığında yaklaşık % 6'lık kütle kaybı meydana geldiği belirlenmiştir. Yapıda toplamda %53'lük kütle kaybı meydana gelmiştir. Kalsinasyon sonrası sorbent yapısından CO<sub>2</sub> gazının uzaklaşarak MgO ve CaO fazlarının oluşması beklenmektedir. Bunun ışığında teorik olarak sorbentteki kütle kaybı hesaplanmıştır. Hesaplama sonucunda yapıda %53'lük kütle kaybı meydana geldiği belirlenmiştir. Teorik hesaplama ve TGA-DTA analizi ile aynı sonuçlar elde edilmiştir.

Çalışma kapsamında kullanılan hidromanyezit mineralinin hem hidromanyezit (Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O) ve hem de huntit (CaMg<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) yapısından oluştuğu yukarıda belirtilmişti. Literatürde Hollingbery ve arkadaşları (2012) tarafından yürütülen bir çalışmada huntit ve hidromanyezit mineralinin termal bozunmalarını araştırmışlardır. Bu çalışmada huntit mineralinin (Mg<sub>3</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) iki basamakta bozunduğu belirtilmiştir. İlk basamakta 400-630°C sıcaklık aralığında %38'lik bir kütle kaybı meydana geldiği ve bu sıcaklık aralığında Eş.4.1'deki gibi yapıdan 3 molekül CO<sub>2</sub> gazı uzaklaşarak 3MgO.CaCO<sub>3</sub> fazının oluştuğu ifade edilmiştir.

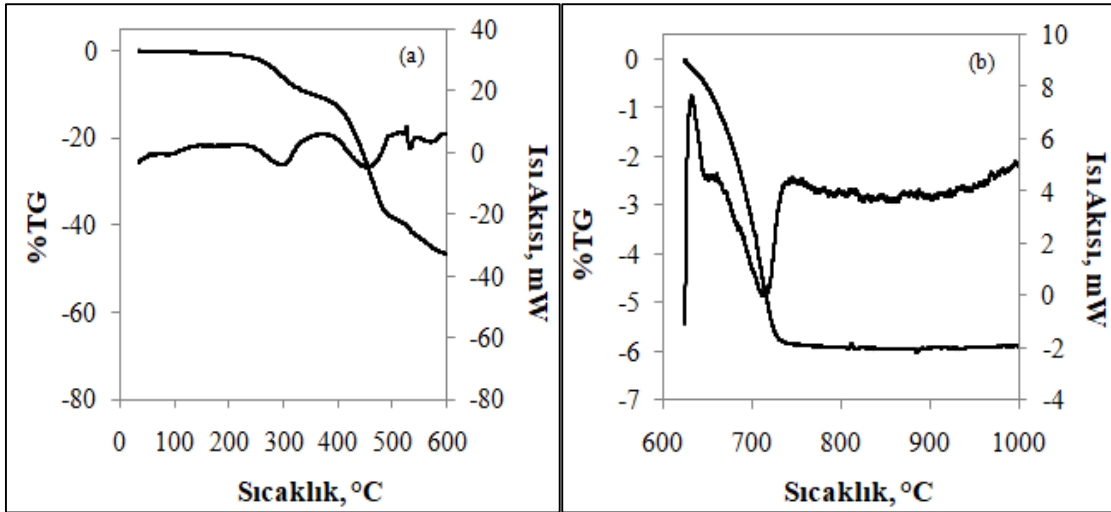


İkinci basamakta ise 630-750°C sıcaklık aralığında %12'lik kütle kaybının meydana geldiği ve Eş.4.2'deki gibi yapıdan 1 molekül CO<sub>2</sub> gazı uzaklaşarak 3MgO.CaO yapısının oluştuğu belirtilmiştir.



Hidromanyezit minerali (Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH).4H<sub>2</sub>O) huntit mineraline göre daha karmaşık bir yapıya sahiptir. Aynı çalışmada hidromanyezit mineralinde 350°C sıcaklığa kadar %15'lik bir kütle kaybı meydana geldiği ve yapıdan kristal suyun uzaklaştığını belirtmişlerdir. 330-450°C sıcaklık aralığında yapıdan OH<sup>-</sup> iyonlarının uzaklaştığını, 700°C sıcaklığa kadar magnezyum karbonatın yapısındaki CO<sub>2</sub>'nin uzaklaştığını ifade eden %38'lik bir kütle kaybı olduğunu ifade etmişlerdir [52].

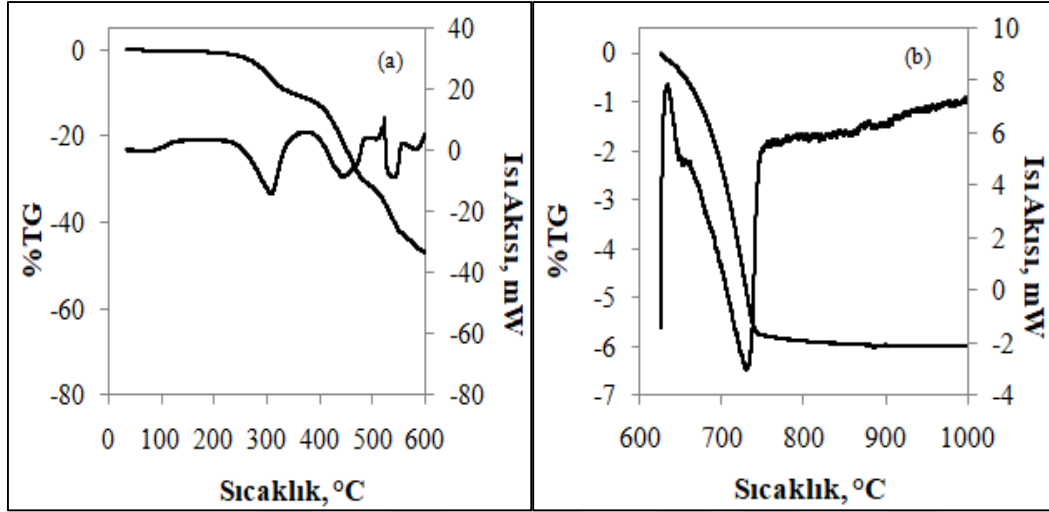
TGA-DTA analizi sonucunda, HM sorbentinde 350°C sıcaklığa kadar gerçekleşen kütle kaybının yapıdan kristal suyun uzaklaşmasını, 350-500°C sıcaklık aralığında gerçekleşen kütle kaybının OH<sup>-</sup> iyonlarının uzaklaşmasını, 500-650°C sıcaklık aralığındaki kütle kaybının MgCO<sub>3</sub> yapısının bozunmasını ve 650-750°C sıcaklık aralığındaki kütle kaybının CaCO<sub>3</sub> yapısının bozunmasını ifade ettiği belirlenmiştir.



Şekil 4.6. HM sorbentinin TGA-DTA analizi( a:0-600°C, azot ortamı, b:600-1000°C, kuru hava ortamı)

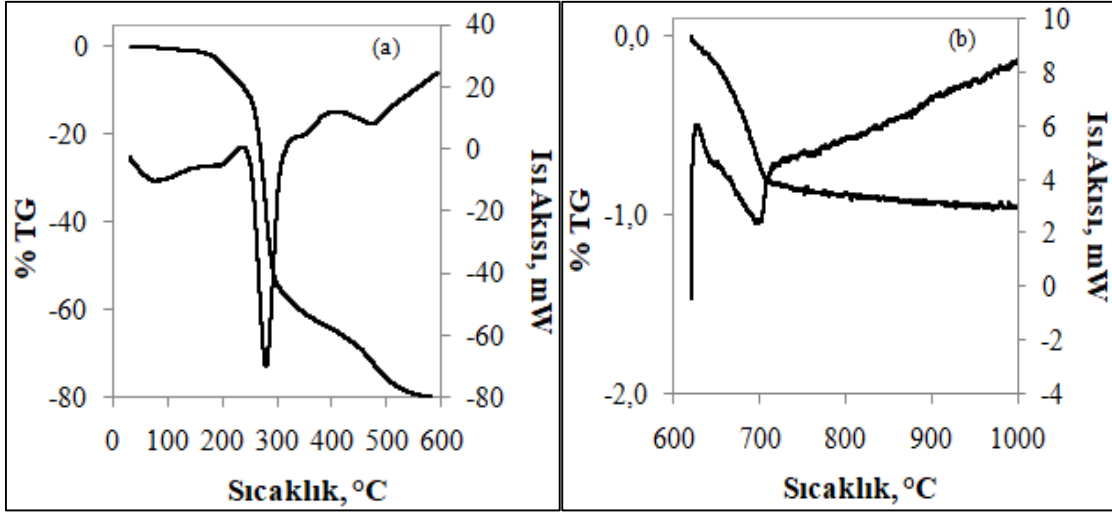
Su ile muamele edilerek hazırlanan HM-D sorbentinin TGA-DTA analiz sonuçları Şekil 4.7'de verilmiştir. HM-D sorbentinin dört aşamada bozunduğu görülmektedir. 400°C sıcaklığa kadar yaklaşık %12'lik, 400-480°C sıcaklık aralığında yaklaşık % 18'lik, 480-

625°C sıcaklık aralığında yaklaşık %17'lik ve 620-800°C sıcaklık aralığında yaklaşık %6'luk kütle kaybı meydana geldiği belirlenmiştir. Sorbent yapısında toplam % 52'lik kütle kaybı meydana gelmiştir. Literatürle karşılaştırıldığında bu kütle kayıplarının sırasıyla kristal suyun uzaklaşması, OH<sup>-</sup> iyonlarının uzaklaşması, MgCO<sub>3</sub> yapısının bozunması ve CaCO<sub>3</sub> yapısının bozunmasını ifade ettiği belirlenmiştir.



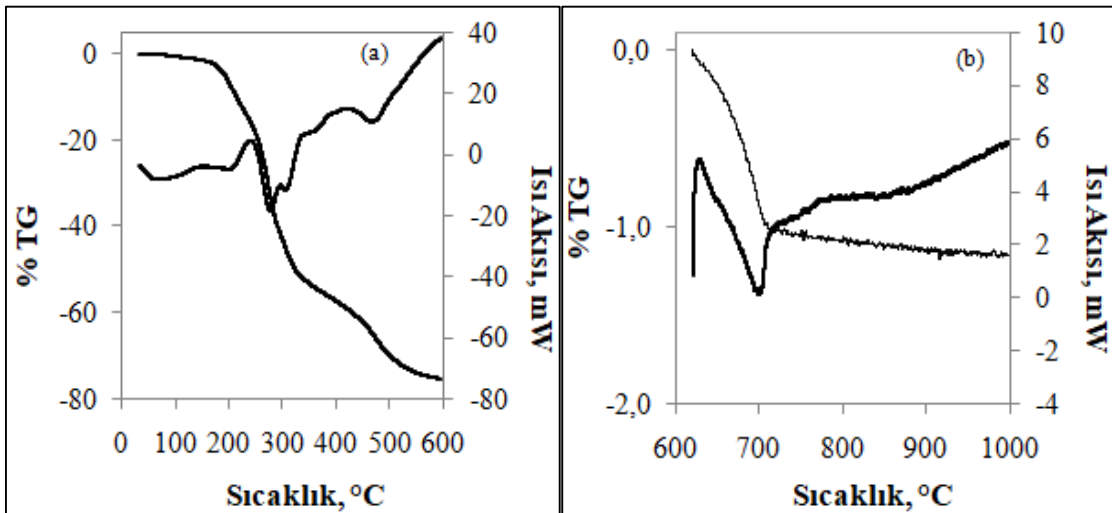
Şekil 4.7. HM-D sorbentinin TGA-DTA analizi( a:0-600°C, azot ortamı, b:600-1000°C, kuru hava ortamı)

Sitrik asitle muamele edilerek hazırlanan HM-S sorbentinin TGA-DTA analiz sonuçları Şekil 4.8'de verilmiştir. TGA analizi ile sorbentin üç aşamada bozunduğu ve yapıdan yaklaşık %80 kütle kaybı meydana gelmiştir. DTA analizi sonuçlarında 280°C, 500°C ve 700°C sıcaklıkta endotermik değişime ait pikler gözlenmiştir. Literatürde sitrik asitin Ca ve Mg metal komplekslerinin 60-200°C sıcaklık aralığında, sitrik asitin ise 360°C sıcaklıkta bozunduğu belirtilmiştir [53-55]. TGA-DTA analiz sonuçları literatürle karşılaştırıldığında 400°C sıcaklığa kadar gerçekleşen yaklaşık %60'luk kütle kaybının yapıda olması muhtemel kristal suyun ve organik asit komplekslerinin bozunmasını ifade ettiği düşünülmüştür. 400-600°C sıcaklık aralığında gözlemlenen endotermik pikin MgCO<sub>3</sub> yapısının bozunmasından ve 600-750°C sıcaklık aralığında gözlemlenen endotermik pikin CaCO<sub>3</sub> yapısının bozunmasından kaynaklandığı belirlenmiştir.



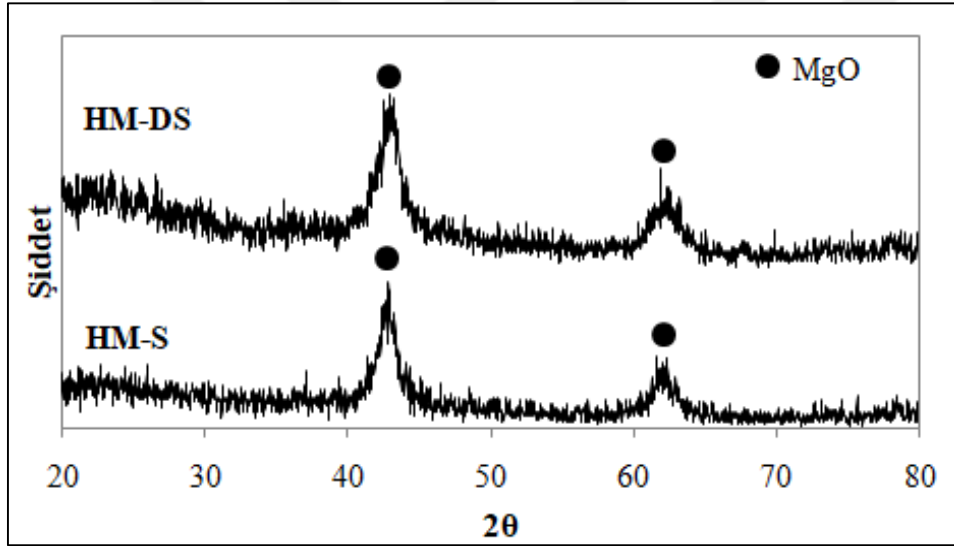
Şekil 4.8. HM-S sorbentinin TGA-DTA analizi ( a:0-600°C, azot ortamı, b:600-1000°C, kuru hava ortamı)

Su ile yıkanarak ve sitrik asit ile muamele edilerek hazırlanan HM-DS sorbentinin TGA-DTA analiz sonuçları Şekil 4.9'da verilmiştir. Yapıda yaklaşık %80 kütle kaybı meydana gelmiştir. DTA analizi sonuçlarında 280°C, 470°C ve 700°C sıcaklıkta endotermik değişime ait pikler gözlenmiştir. Literatür çalışmaları ile değerlendirildiğinde 400°C sıcakğa kadar gerçekleşen yaklaşık %58'lik kütle kaybını yapıda olması muhtemel kristal suyun ve organik asit metal komplekslerinin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. 400-600°C sıcaklıkta gözlemlenen endotermik pikin  $MgCO_3$  yapısının bozunmasını ve 700°C sıcaklıkta gözlemlenen endotermik pikin  $CaCO_3$  yapısının bozunmasını ifade ettiği belirlenmiştir.



Şekil 4.9. HM-DS sorbentinin TGA-DTA analizi ( a: 0-600°C, azot ortamı, b: 600-1000°C, kuru hava ortamı)

Çalışma kapsamında doğal hidromanyezit mineralinden hazırlanan sorbentlere uygulanan iki basamaklı kalsinasyonun amacı ilk basamakta (600°C ve N<sub>2</sub> ortamında) inert MgO fazının oluşumunu sağlamak ve ikinci basamakta (900°C ve kuru hava ortamında) aktif CaO fazı oluşumunu gerçekleştirmektir. TGA-DTA analizleri değerlendirildiğinde 600°C sıcaklıkta inert MgO fazının oluşması, 900°C sıcaklıkta ise aktif CaO fazının oluşması beklenmektedir. Bu amaçla 600°C sıcaklıkta N<sub>2</sub> ortamında kalsine edilen HM-S ve HM-DS sorbentlerinin XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10'da sorbentlerin XRD desenleri verilmiştir. XRD desenlerinde, 2θ:42,9 ve 2θ:62,1'de MgO yapısına ait pikler gözlenmiştir. Buna göre iki basamaklı kalsinasyonla amaçlanan 600°C sıcaklıkta MgO inert fazının oluşumu gerçekleştirilmiştir. HM-DS ve HM-S sorbentlerindeki MgO fazının kristal boyutu değerleri "Scherrer" denklemi ile sırasıyla 17 nm ve 19 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.10. HM-S ve HM-DS sorbentinin XRD desenleri (600°C)

Şekil 4.11'de iki basamakta kalsine edilmiş HM, HM-D, HM-S ve HM-DS sorbentlerinin XRD desenleri verilmiştir. Ek-3'te XRD desenlerinden elde edilen değerlerin literatür değerleri ile karşılaştırılması verilmiştir. Sorbentlerin XRD desenleri incelendiğinde sorbent yapının beklenildiği gibi esas olarak MgO fazından oluştuğu bunun yanında CaO fazının da bulunduğu belirlenmiştir.

Sorbentlerdeki MgO ve CaO fazlarının kristal boyutu değerleri "Scherrer" denklemi ile hesaplanmıştır. CaO'nun karakteristik ana piki (2θ:37, 4°) MgO'nun karakteristik piki ile çakıştığı için CaO kristal boyutu hesabında 2θ:53,9°deki pik dikkate alınmıştır. Çizelge 4.6'da sorbentlerdeki MgO ve CaO fazlarının kristal boyutu değerleri verilmiştir. HM

sorbentinde  $2\theta:53, 9^\circ$ 'de pik gözlenmemiştir. Bu nedenle kristal boyutu hesaplanamamıştır. Bu durum CaO partiküllerinin XRD analizi ile algılanamayacak kadar küçük kristal boyutuna sahip olduğunu göstermektedir. Sorbentlerin yapısındaki MgO fazının kristal boyutunda çok fazla değişiklik yaşanmazken su ve sitrik asitle işlem görmüş hidromanyezit mineralinden hazırlanan HM-DS sorbentinin en yüksek CaO kristal boyutuna sahip olduğu belirlenmiştir.

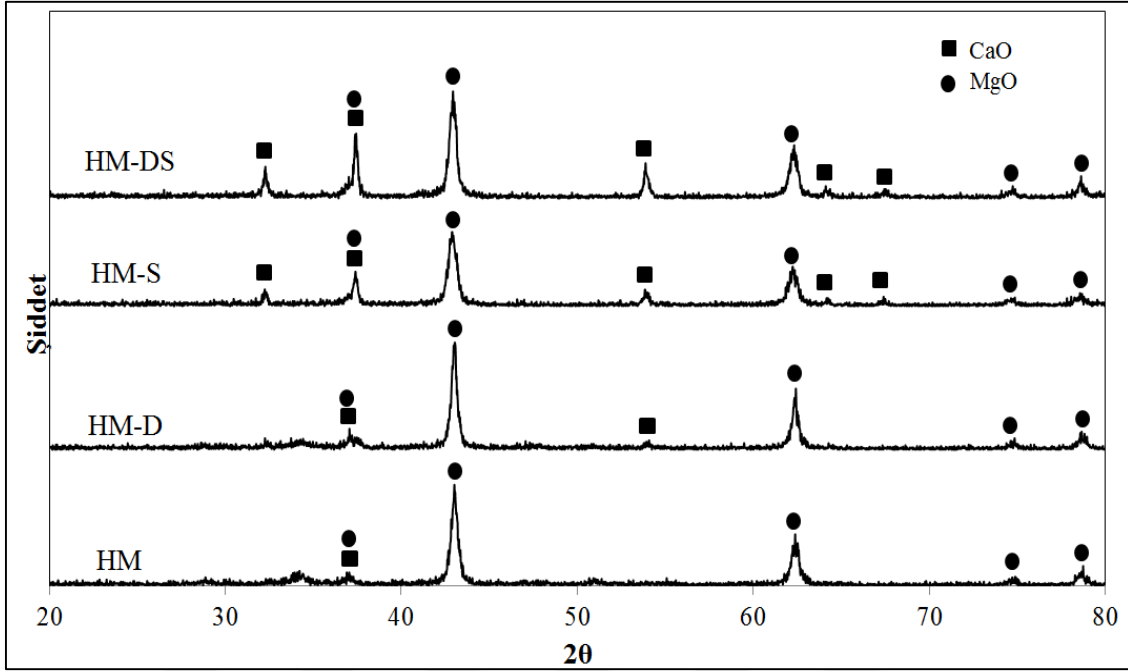
Çizelge 4.6. Sorbentlerdeki CaO ve MgO kristal boyutu

Sorbent	Krsital boyutu(nm)	
	CaO	MgO
HM-DS	25	19
HM-S	19	18
HM-D	16	21
HM	-	20

Yıkama etkisinin sorbent yapısına olan etkisini belirlemek amacıyla HM ve HM-D sorbentinin X-ışını kırınım desenlerine bakıldığında yıkama etkisi ile yapıdaki safsızlıkların uzaklaşarak aktif CaO bölgelerinin açığa çıktığı veya CaO partiküllerinin birleşerek kristal boyutunun arttığı söylenebilir.

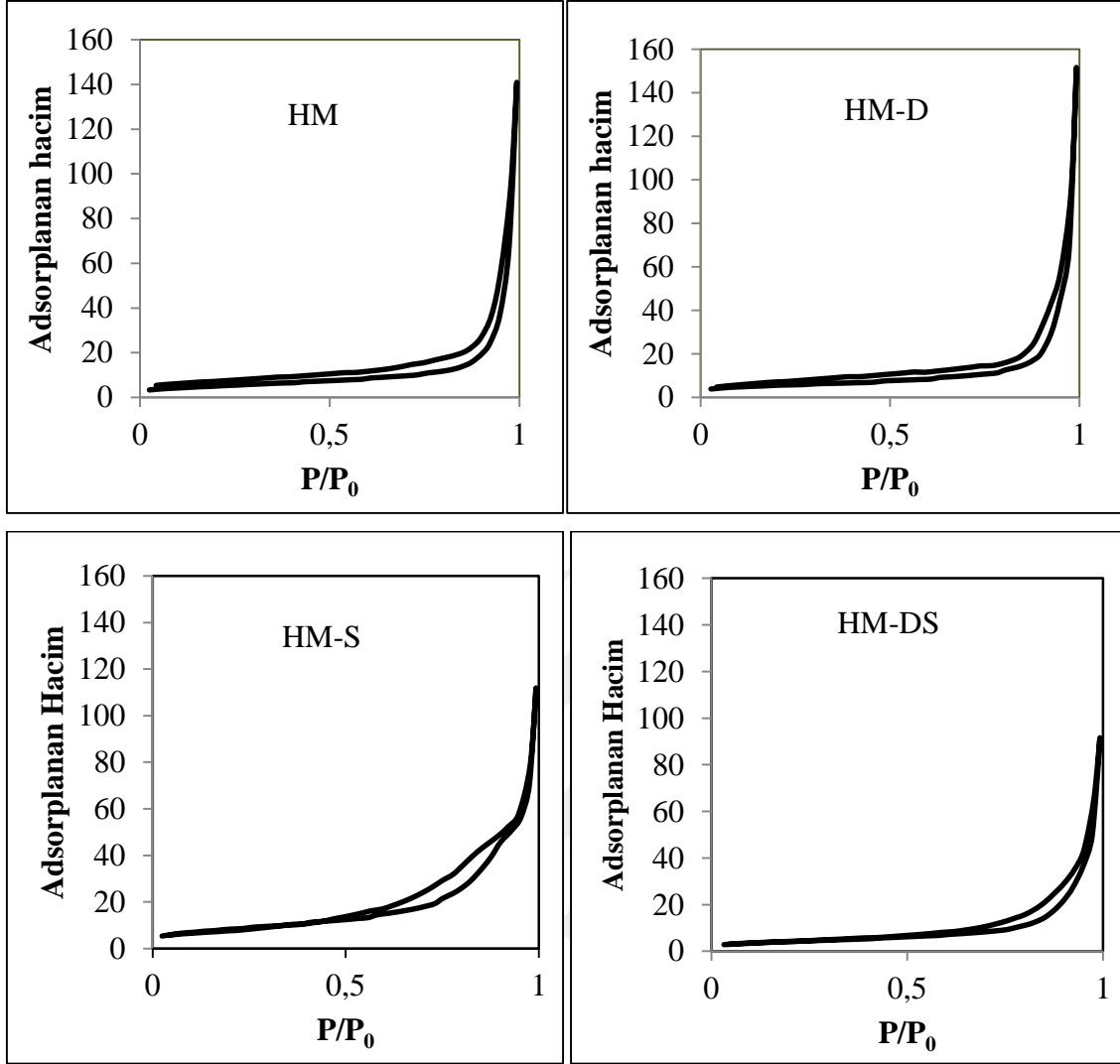
Sitrik asit ile muamelenin sorbent yapısı üzerindeki etkinin belirlenmesi amacıyla HM ve HM-S sorbentinin XRD desenleri karşılaştırılmıştır. Buna göre sitrik asit muamelesi ile CaO fazının belirginleştiği ve kristalinitenin arttığı belirlenmiştir.

HM-S ve HM-DS sorbentlerinin XRD desenleri karşılaştırıldığında su ile yıkanarak sitrik asit ile işlem gören sorbentte (HM-DS) CaO ve MgO piklerinin şiddetlerinin arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.11. HM, HM-D, HM-S ve HM-DS sorbentinin XRD desenleri

Sorbentlerin metal içeriğinin belirlenmesi amacıyla ICP analizi gerçekleştirilmiştir. ICP analiz sonucuna göre sorbentlerin ortalama % CaO içeriği 14 olarak bulunmuştur. Hazırlanan HM, HM-D, HM-S ve HM-DS sorbentlerinin yüzey alanı, gözenek hacmi gibi özelliklerinin belirlenmesi amacıyla  $N_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon analizi gerçekleştirilmiştir. Sorbentlerin farklı basınçlarda belirlenen  $N_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri Şekil 4.12'de verilmiştir. Sorbentlerin  $N_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinde az miktarda gözenek kondenzasyonu gözlenmektedir. Yüzey alanları BET izotermine göre  $P/P_0$  0-0, 30 bağıl basınç aralığındaki desorpsiyon verileri dikkate alınarak belirlenmiştir. Sorbentlerin yüzey alanı değerleri birbirine yakın bulunmuştur. Yıkama etkisi ile yüzey alanı değerlerinde çok değişiklik olmazken gözenek hacminde bir miktar artış gözlenmiştir. Sitrik asit muamelesi ile de gözenek hacminin düştüğü belirlenmiştir. Çizelge 4.7'de sorbentlerin  $N_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonuçları verilmiştir.



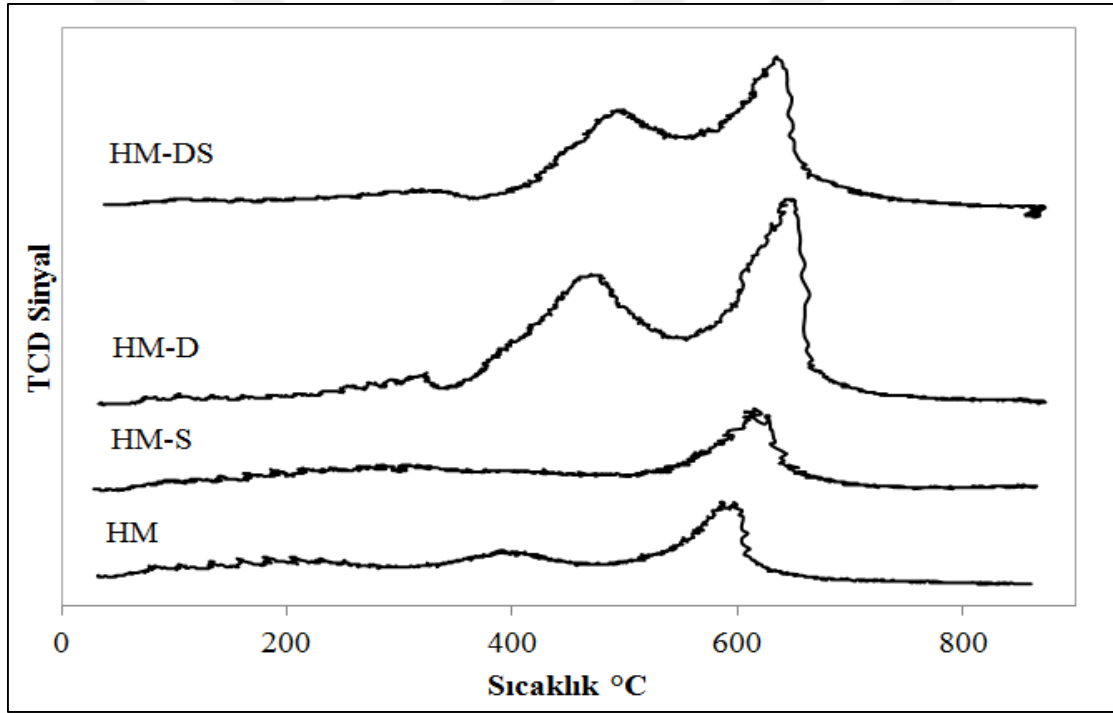
Şekil 4.12. HM, HM-D, HM-S HM-DS sorbentlerinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri

Çizelge 4.7. Sorbentlerin N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonuçları

Sorbent	Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /gram)	Gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /gram)
HM	18	0,219
HM-D	19	0,239
HM-S	28	0,181
HM-DS	16	0,145

Sorbentlerin yüzey bazıklığının belirlenmesi amacıyla CO<sub>2</sub>-TPD analizi yapılmıştır. HM, HM-D, HM-S ve HM-DS sorbentlerinin CO<sub>2</sub>-TPD analiz sonuçları Şekil 4.13'te verilmiştir. Literatürde MgO ile yapılan bir çalışmada CO<sub>2</sub>-TPD grafiği üç farklı bölgede değerlendirilmiştir. Buna göre, 20-160°C sıcaklıkarasında elde edilen CO<sub>2</sub> desorpsiyon pikinin zayıf bazik özelliği, 160-400°C sıcaklık arasında elde edilen CO<sub>2</sub> desorpsiyon

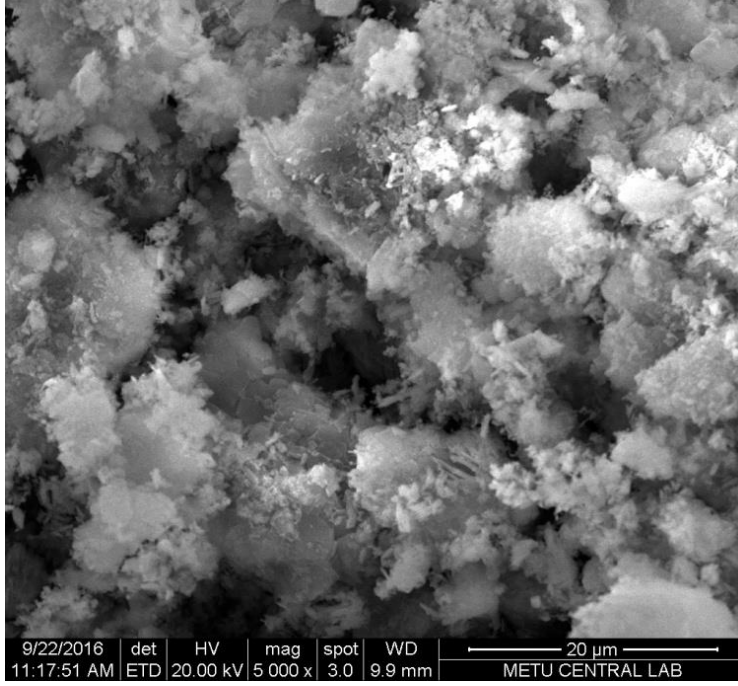
pikinin orta kuvvette bazik özelliği, 400°C sıcaklıktan sonra elde edilen CO<sub>2</sub> desorpsiyon piklerinin ise kuvvetli bazik özelliği ifade ettiği belirtilmiştir [56]. Yine literatürde Ca esaslı sorbentlerle yapılan bir çalışmada 400°C sıcaklıktan sonra elde edilen CO<sub>2</sub> desorpsiyon piklerinin kuvvetli bazik özelliği ifade ettiği belirtilmiştir [51]. Sorbentlerin CO<sub>2</sub>-TPD profillerine bakıldığında HM-D ve HM-DS sorbentlerinde hem 400-500°C sıcaklık aralığında hem de 500-650°C sıcaklık aralığında, HM ve HM-S sorbentlerinde ise yalnızca 500-650°C sıcaklık aralığında kuvvetli bazik özelliği ifade eden CO<sub>2</sub> desorpsiyon pikleri görülmüştür. HM-D ve HM-DS sorbentlerinin HM ve HM-S sorbentlerine göre daha yüksek yüzey bazik özelliği gösteren sorbentler olduğu belirlenmiştir. Bu durumda yıkama işlemi ile yüzey bazik özelliğin arttığı söylenebilir.



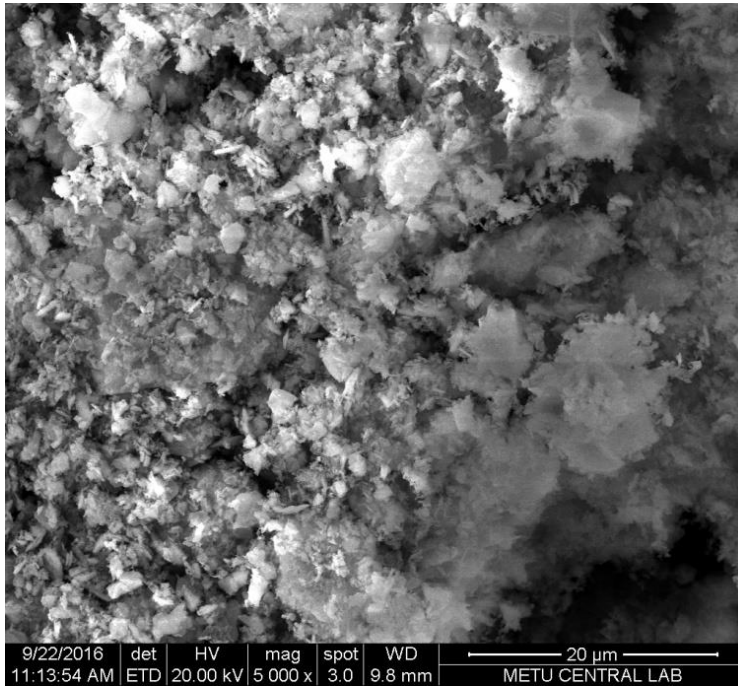
Şekil 4.13. HM, HM-D, HM-S ve HM-DS sorbentlerinin CO<sub>2</sub>-TPD profilleri

Hazırlanan sorbentlerin morfolojisinin belirlenmesi amacıyla SEM analizi gerçekleştirilmiştir. HM, HM-D, HM-S ve HM-DS sorbentlerinin 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafları sırasıyla Resim 4.1, Resim 4.2, Resim 4.3 ve Resim 4.4'te verilmiştir. HM ve HM-D sorbentinin farklı partikül boyutlarında bir görünüme sahip olduğu görülmüştür. Bunun yanında HM sorbentinde büyük partiküllerin varlığı dikkati çekmektedir. Sadece sitrik asitle muamele edilen sorbentte (HM-S) uzun ince görümlü lifli yapılar görülmüştür. Gerçekleştirilen N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon analizi ile HM-S sorbentinin en

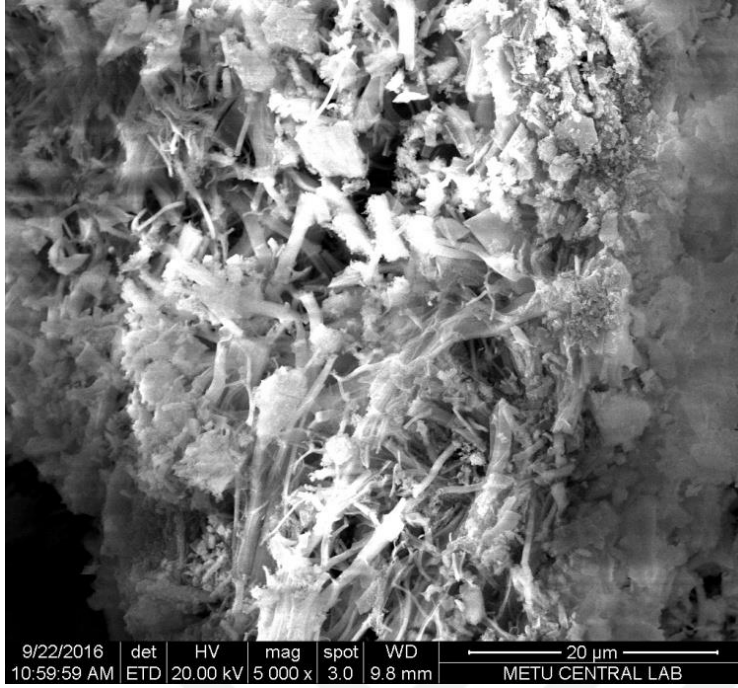
yüksek yüzey alanına sahip sorbent olduğu belirlenmişti. N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon analizi ile SEM analizi sonuçları birbirini destekler niteliktedir. Önce deiyonize su ile yıkanan ardından sitrik asit ile muamele edilerek hazırlanan sorbentte (HM-DS) ise tabaka şeklindeki partiküllerin olduğu gözlenmiştir.



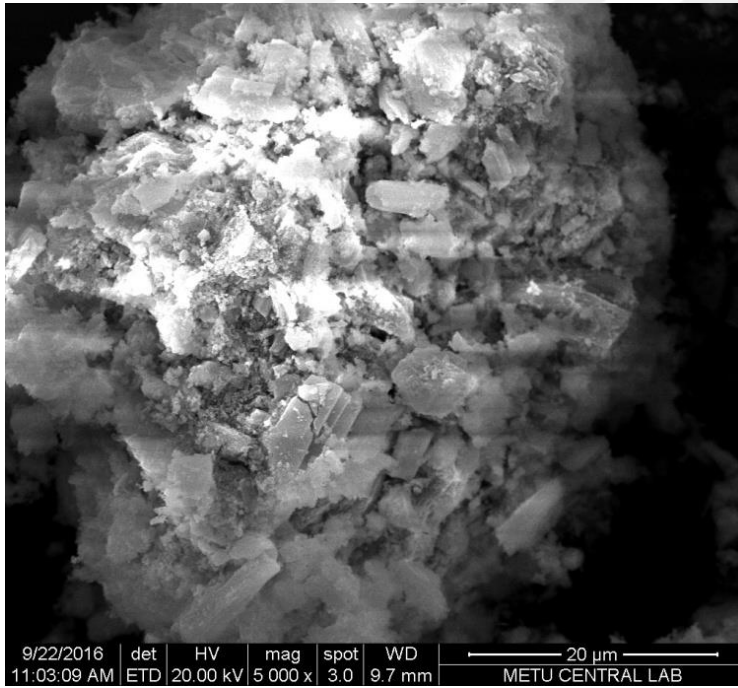
Resim 4.1. HM sorbentinin SEM fotoğrafı



Resim 4.2. HM-D sorbentinin SEM fotoğrafı



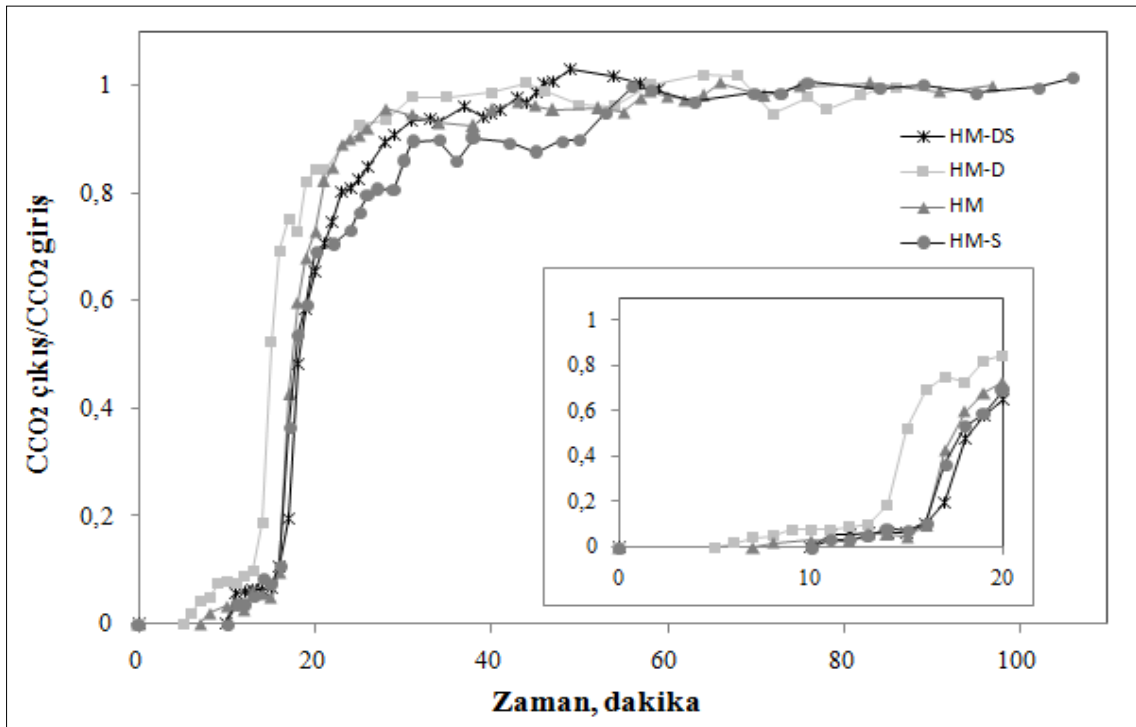
Resim 4.3. HM-S sorbentinin SEM fotoğrafı



Resim 4.4. HM-DS sorbentinin SEM fotoğrafı

Hazırlanan HM, HM-D, HM-S ve HM-DS sorbentlerinin CO<sub>2</sub> tutma deneyleri ilk olarak 550°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.14'te sorbentlerin "breakthrough" eğrileri verilmiştir. Eğrilerin Ca içerikli sorbentlerde görülen "breakthrough" eğrisi davranışı sergilediği görülmüştür. Eğriler değerlendirildiğinde, tüm sorbentlerde reaksiyon hızının

benzer olduğu söylenebilmektedir. Ayrıca eğrilerin dik olduğu gözlenmiştir. Bu durum reaksiyon hızının yüksek olduğunu ifade etmektedir. HM-D sorbentinde CO<sub>2</sub> gazı çıkışının diğer sorbentlere göre daha erken gerçekleştiği ve HM-S sorbentinin daha geç doyduğu gözlenmiştir. Sorbentin “breakthrough” eğrilerine göre hesaplanan CO<sub>2</sub> tutma kapasiteleri Çizelge 4.8’de verilmiştir. HM-D sorbentinin CO<sub>2</sub> tutma kapasitesinin diğer sorbentlere göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. HM, HM-S ve HM-DS sorbentlerinin ise CO<sub>2</sub> tutma kapasiteleri birbirine yakın bulunmuştur.



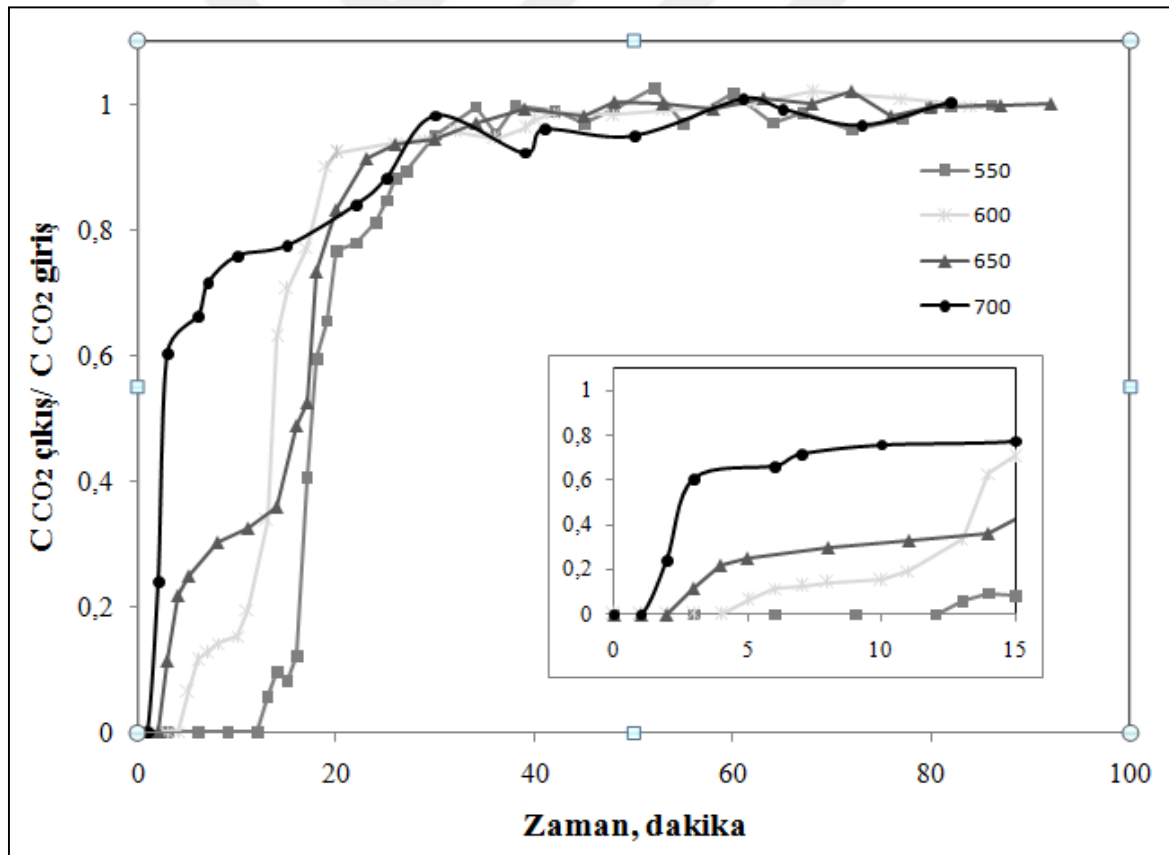
Şekil 4.14. HM, HM-D, HM-S ve HM-DS sorbentlerinin “breakthrough” eğrileri (500°C, %4 CO<sub>2</sub>+He, 30 cm<sup>3</sup>/dk)

Çizelge 4.8. HM, HM-D, HM-S ve HM-DS sorbentlerin CO<sub>2</sub> tutma kapasiteleri

Sorbent	Sıcaklık (°C)	Deneysel CO <sub>2</sub> tutma kapasitesi (mmol-CO <sub>2</sub> /g-sorbent)
HM	550	1,70
HM-D		1,41
HM-S		1,67
HM-DS		1,76

Çalışmanın devamında HM-S sorbenti ile farklı sıcaklıklarda CO<sub>2</sub> tutma deneyleri yürütülmüş ve sıcaklığın CO<sub>2</sub> tutma kapasitesi üzerine etkisi incelenmiştir. Şekil 4.15’de HM-S sorbentin farklı sıcaklıklarda elde edilen “breakthrough” eğrileri verilmiştir.

Sorbentin beklenildiği gibi iki basamaklı "breakthrough" eğrisi davranışı sergilediği görülmüştür. Elde edilen eğriler incelendiğinde sıcaklık artışı ile CO<sub>2</sub> çıkışının daha erken ve daha yüksek konsantrasyonlarda olduğu görülmektedir. 550°C sıcaklıkta CO<sub>2</sub> gazının ilk çıkışı 14. dakikada gerçekleşirken 700°C sıcaklıkta 2. dakikaya düşmektedir. Bu durumun nedeni 700°C sıcaklıkta CaO partiküllerinin yüzeyde CO<sub>2</sub> gazı ile çok hızlı bir şekilde reaksiyona girerek CaCO<sub>3</sub> tabakası oluşturduğu bu nedenle de gazın CaO partiküllerine difüzyonunun engellediği şeklinde daha önceki bölümlerde açıklanmıştır. Reaksiyon sonrasında dik "breakthrough" eğrileri elde edilmiştir. Bu durum reaksiyon hızının yüksek olduğunu ifade etmektedir. Çizelge 4.9'da HM-S sorbentinin farklı sıcaklıklarda "breakthrough" eğrilerine göre hesaplanan tutma kapasiteleri verilmiştir. HM-S sorbenti, en yüksek CO<sub>2</sub> tutma kapasitesine 1,67 mmol CO<sub>2</sub>/g-sorbent ile 550°C sıcaklıkta ulaşmıştır.

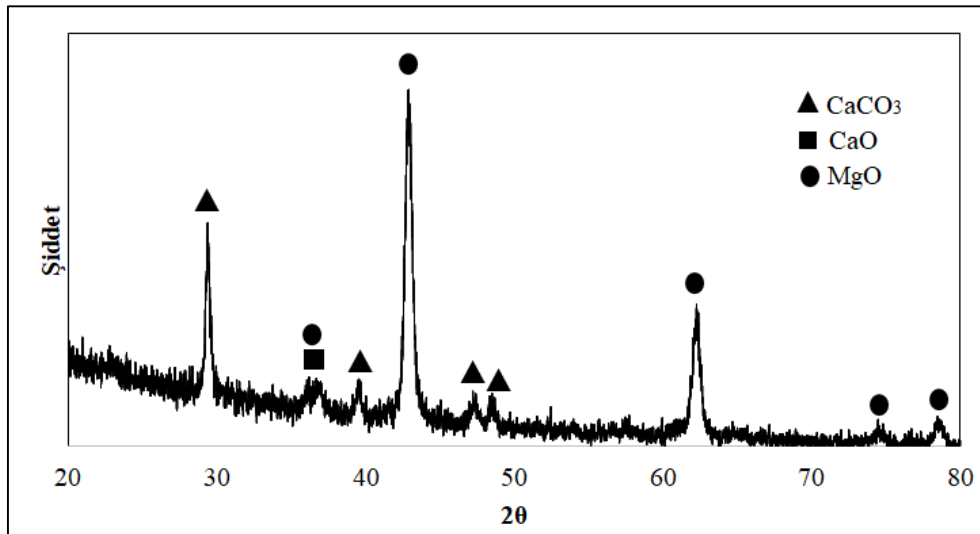


Şekil 4.15. HM-S sorbentinin farklı sıcaklıklardaki "breakthrough" eğrileri (%4 CO<sub>2</sub>+He, 30 cm<sup>3</sup>/dk)

Çizelge 4.9. HM-S sorbentinin farklı sıcaklıktaki tutma kapasiteleri

Sorbent	Sıcaklık (°C)	Deneysel CO <sub>2</sub> tutma kapasitesi (mmol-CO <sub>2</sub> /g-sorbent)
HM-S	550	1, 67
	600	1, 37
	650	1, 43
	700	0, 54

Çalışmanın devamında CO<sub>2</sub> tutma deneyi sonrasında sorbentte meydana gelen yapısal değişimlerin belirlenmesi amacıyla 550°C sıcaklıkta gerçekleştirilen deney sonrası numunenin XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.16'da sorbentin XRD desenleri verilmiştir. XRD desenlerinden elde edilen değerlerin literatür değerleri ile karşılaştırılması EK-3'te verilmiştir. Sorbentin XRD desenlerine bakıldığında deney sonrasında sorbent yapısında MgO, CaCO<sub>3</sub> ve CaO fazlarının bulunduğu belirlenmiştir. Sorbentin XRD desenlerinde MgO fazının yapıda inert faz olarak kaldığı ve sorbentin beklendiği gibi esas olarak MgO ve CaCO<sub>3</sub> yapılarından oluştuğu belirlenmiştir. CaO'nun karakteristik ana piki ile MgO'nun karakteristik pikinin çakıştığı gözlenmiştir. Sorbentteki MgO ve CaCO<sub>3</sub>'ün kristal boyutu değerleri "Scherrer" denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. CaO'nun karakteristik ana piki ( $2\theta:37,4^\circ$ ) ve MgO'nun karakteristik piki ile çakıştığı için CaO kristal boyutu hesabında hesaplanamamıştır. MgO fazının kristal boyutu, reaksiyon öncesi (18 nm) ve reaksiyon sonrası (15 nm) birbirine yakın bulunmuştur. CaCO<sub>3</sub>'ün kristal boyutu ise 21 nm olarak hesaplanmıştır.

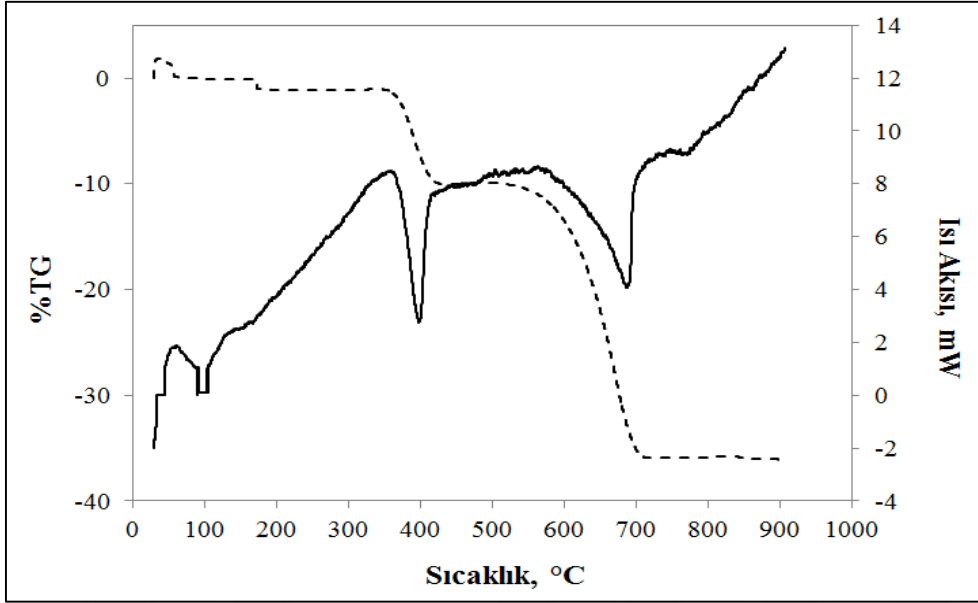


Şekil 4.16. 550°C sıcaklıkta gerçekleştirilen deney sonrası HM-S sorbentinin XRD desenleri

#### 4.2. Sol-Jel "Pechini" Yöntemi ile Hazırlanan CaO Sorbenti ile Yürütülen Çalışmalar

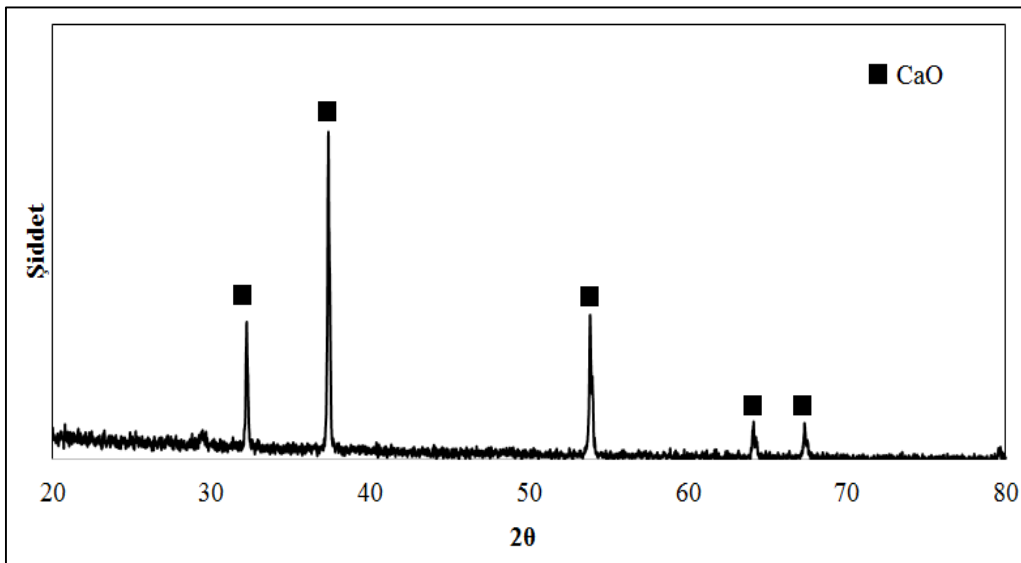
Yürütülen çalışma kapsamında CaO-S sorbenti Sol-jel "Pechini" yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezde eş molar kalsiyum nitrat ve sitrik asit çözeltileri kullanılmıştır [29]. Sorbentin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla deney öncesi ve sonrası TGA-DTA, XRD ve N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Sorbentin CO<sub>2</sub> tutma çalışmaları dolgulu kolon reaktör sisteminde 550, 600, 650 ve 700°C sıcaklık aralığında toplam 30cm<sup>3</sup>/dk akış hızında %4 CO<sub>2</sub>-He gaz karışımı ile gerçekleştirilmiştir.

CaO-S sorbentinin termal davranışının belirlenmesi amacıyla kalsine edilmemiş malzemenin TGA-DTA analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz, 30-1000°C sıcaklık aralığında 10°C/dk ısıtma hızında kuru hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.17'de sorbentin TGA-DTA grafiği verilmiştir. CaO-S sorbenti üç aşamada bozunmuş ve yapıda yaklaşık %36'lık kütle kaybı meydana gelmiştir. Sorbentte yaklaşık 750°C sıcaklıktan sonra önemli bir kütle kaybı gözlenmemiştir. DTA analizi sonuçlarında 100°C, 397°C ve 689°C sıcaklıkta endotermik değişime ait pikler gözlenmiştir. TGA-DTA analiz sonuçları literatürle karşılaştırıldığında 100°C sıcaklıkta yapıdan kaba nemin uzaklaştığı, 450°C sıcaklığa kadar gerçekleşen yaklaşık %10'luk kütle kaybının yapıda olması muhtemel organik asit komplekslerinin veya organik asitin bozunmasını ifade ettiği belirlenmiştir. 450-700°C sıcaklık aralığındaki %26'lık kütle kaybının ise CaCO<sub>3</sub> yapısının bozunmasını ifade ettiği belirlenmiştir [52-55]. Sorbentin kalsinasyon sonrası yapısında CaO fazının oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 4.17. CaO-S sorbentinin TGA-DTA analizi

Sentezlenen sorbentin katı fazının ve kristal boyunun belirlenmesi amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Şekil 4.18'de sorbentin CO<sub>2</sub> tutma deneyi öncesi XRD desenleri verilmiştir. Sorbentin yalnızca CaO fazından oluştuğu belirlenmiştir. TGA-DTA analizi sonucunda sorbent yapısında CaO fazının olabileceği belirtilmişti. Elde edilen XRD sonuçları, TGA-DTA analizini doğrular niteliktedir. EK-3'te sorbentin XRD desenlerinden elde edilen veriler ve literatür değerleri ile karşılaştırılması verilmiştir. Sorbentteki CaO'nun kristal boyutu "Scherrer" denklemi ile hesaplanmıştır. Hesaplama sonucunda CaO'nun kristal boyutu 49nm olarak bulunmuştur.

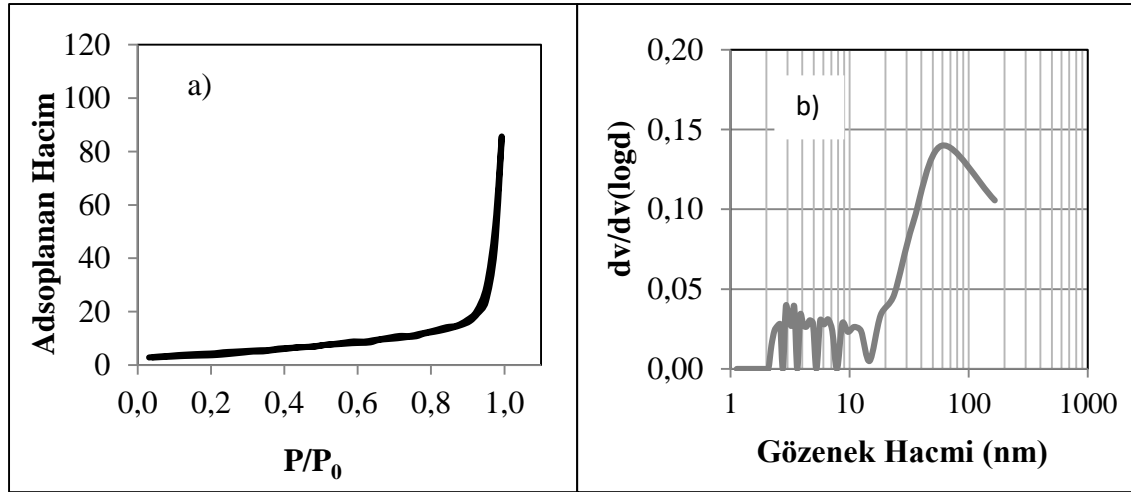


Şekil 4.18. CaO-S sorbentinin XRD desenleri

Sorbentin yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacmi gibi özelliklerinin belirlenmesi amacıyla  $N_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon analizi gerçekleştirilmiştir. Sorbentin farklı basınçlarda belirlenen  $N_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve BJH (Barret-Joiner-Halenda) yöntemi ile belirlenen gözenek çap dağılımı Şekil 4.19'da verilmiştir. Sorbentin  $N_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine Tip-III izoterm davranışı gösterdiği belirlenmiştir [56].

Literatürde Tip-III izoterm davranışı gösteren sorbentlerde gözenek yapısının daha çok makro gözeneklerden oluştuğu belirtilmiştir [57]. Sorbentin gözenek çap dağılımı grafiği (Şekil 4.20-b) incelendiğinde sorbentin homojen olmayan gözenek yapısına sahip olduğu ve daha çok makro gözeneklerden oluştuğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumlu bulunmuştur.

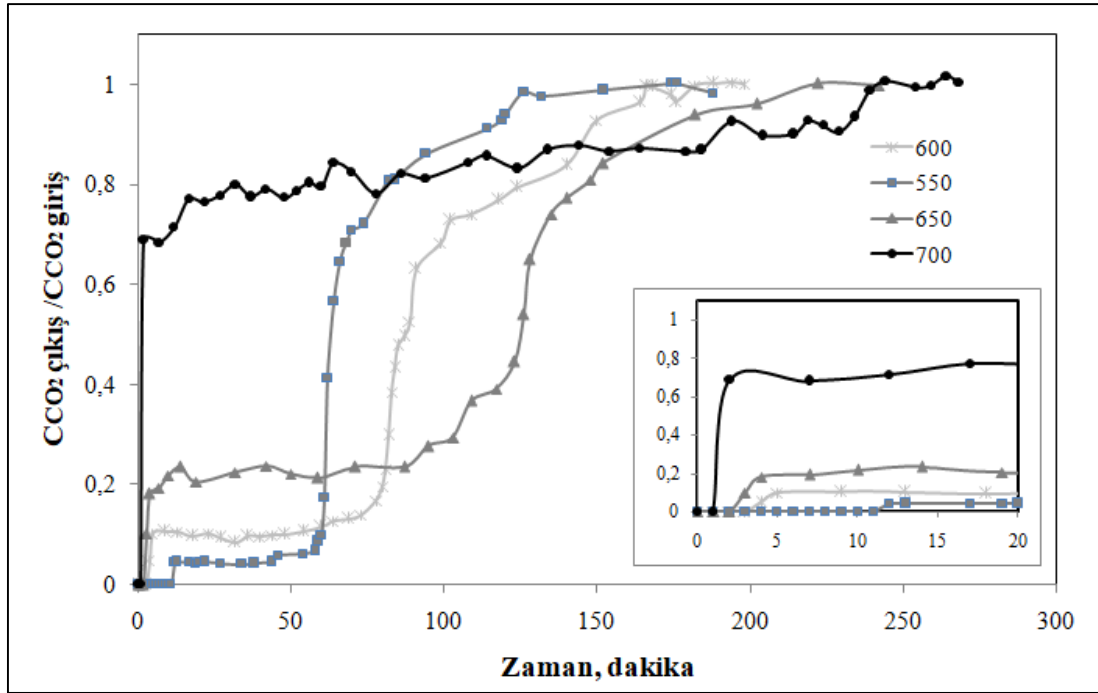
Sorbentin yüzey alanı BET izotermine göre  $P/P_0:0-0,30$  bağıl basınç aralığındaki desorpsiyon verileri dikkate alınarak belirlenmiştir. Sorbentin yüzey alanı  $14 \text{ m}^2/\text{gram}$ , gözenek hacmi  $0,14 \text{ cm}^3/\text{gram}$  olarak bulunmuştur.



Şekil 4.19. CaO-S sorbentinin a)  $N_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, b) gözenek çap dağılımı

Çalışmanın devamında CaO-S sorbentinin 550, 600, 650 ve 700 °C sıcaklıklarda  $CO_2$  tutma performansı dolgu kolon reaktör sisteminde test edilmiştir. Şekil 4.20'de sorbentin farklı sıcaklıklarda elde edilen "breakthrough" eğrileri verilmiştir. Eğrilerin Ca içerikli sorbentlerde görülen iki basamaklı "breakthrough" eğrisi davranışı gösterdiği

belirlenmiştir. Sıcaklık arttıkça doygunluk zamanı artmaktadır. Örneğin 700°C sıcaklıkta 250. dakika iken 550°C sıcaklıkta 125. dakikadır. Ayrıca beklenildiği gibi sıcaklık artışı ile CO<sub>2</sub> çıkışının daha erken ve daha yüksek konsantrasyonlarda olduğu gözlenmiştir. Literatürde CO<sub>2</sub> gazının ilk çıktığı zaman "Breakthrough" zamanı olarak ifade edilmektedir [49]. Sıcaklık arttıkça "breakthrough" zamanı düşmektedir. 550, 600, 650 ve 700°C sıcaklıklarda CO<sub>2</sub> gazının ilk çıkışı sırasıyla 11., 4., 3. ve 2. dakikada olmaktadır.



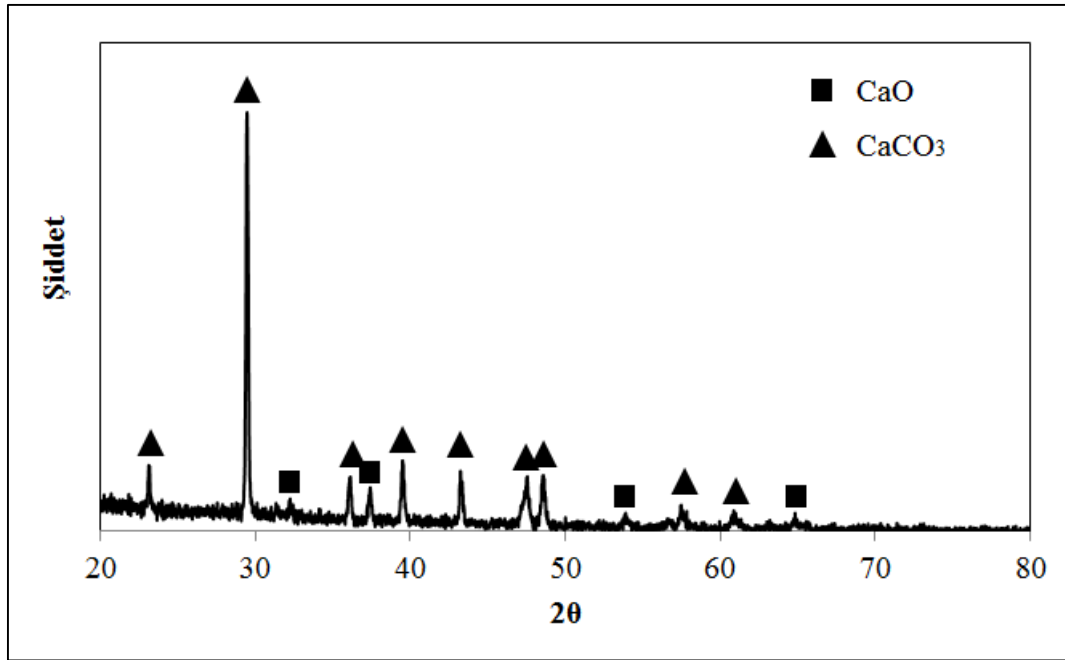
Şekil 4.20. CaO-S sorbentinin farklı sıcaklıklardaki "breakthrough" eğrileri (%4 CO<sub>2</sub>-He, 30 cm<sup>3</sup>/dk)

Çizelge 4.10'da elde edilen "breakthrough" eğrilerinden yararlanarak hesaplanan CO<sub>2</sub> tutma kapasiteleri ve sorbent performansı verilmiştir. CaO fazından oluşan CaO-S sorbenti en yüksek CO<sub>2</sub> tutma kapasitesine 9,27 mmol-CO<sub>2</sub>/g-sorbent ile 650°C sıcaklıkta ulaşmıştır.

Çizelge 4. 10. CaO-S sorbentinin farklı sıcaklıklardaki CO<sub>2</sub> tutma kapasiteleri

Sorbent	Sıcaklık (°C)	Deneysel CO <sub>2</sub> tutma kapasitesi (mmol-CO <sub>2</sub> /g-sorbent)	Teorik CO <sub>2</sub> tutma kapasitesi (mmol-CO <sub>2</sub> /g-sorbent)	Sorbent Performansı (%)
CaO-S	550	6, 23	17, 6	35
	600	8, 10	16, 7	49
	650	9, 27	13, 8	67
	700	3, 77	4, 52	83

CO<sub>2</sub> tutma deneyi sonrasında sorbentte meydana gelen yapısal değişimlerin belirlenmesi amacıyla 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen deney sonrası numunenin XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.21'de sorbentin XRD desenleri verilmiştir. XRD desenlerinden elde edilen değerlerin literatür değerleri ile karşılaştırılması EK-3'te verilmiştir. Sorbentin XRD desenlerine bakıldığında deney sonrası yapının beklendiği gibi CaCO<sub>3</sub> fazından oluştuğu belirlenmiştir. Ayrıca yapıda CaO fazının da bulunduğu görülmektedir. Sorbentteki CaO ve CaCO<sub>3</sub> fazının kristal boyutları "Scherrer" denklemi ile sırasıyla 18nm ve 54nm olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon sonrasında CaO'nun kristal boyutunun düştüğü belirlenmiştir.

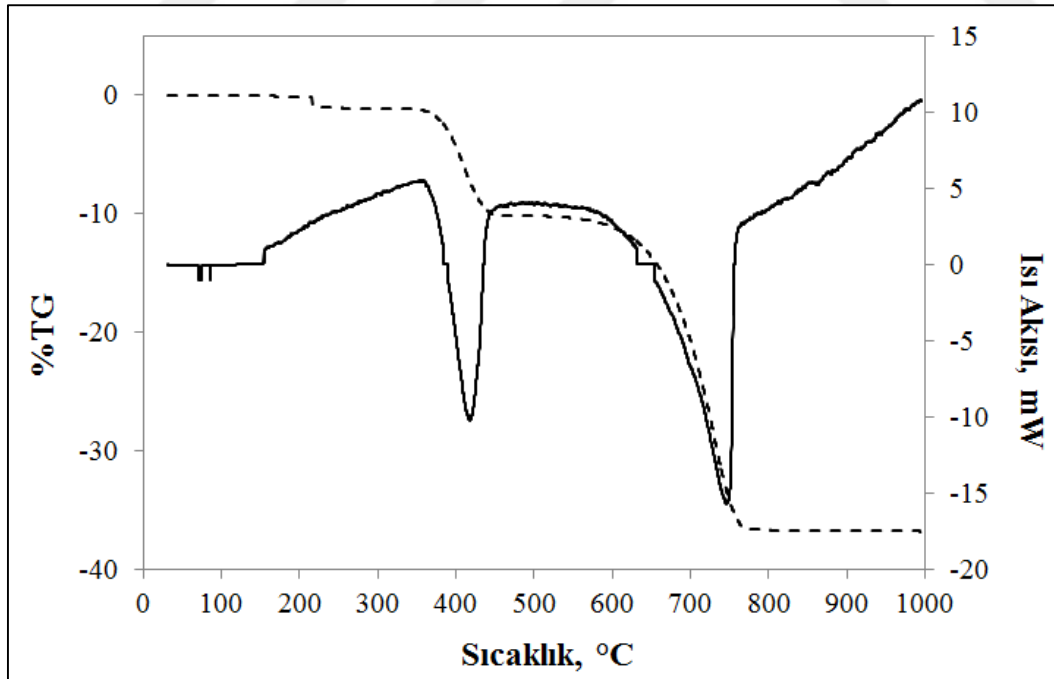


Şekil 4.21. 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen deney sonrası CaO-S sorbentin XRD desenleri

### 4.3. Kompleksleştirme Yöntemi ile Hazırlanan CaO-K Sorbenti ile Yürütülen Çalışmalar

Yüksek lisans çalışması kapsamında kompleksleştirme yöntemi ile CaO-K sorbenti sentezlenmiştir. Sentezde eş molar (2M) kalsiyum nitrat ve sitrik asit çözeltileri kullanılmıştır. Sentezlenen sorbentin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla deney öncesi/sonrası TGA-TDA, XRD, N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon ve CO<sub>2</sub>-TPD karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Sorbentin CO<sub>2</sub> tutma deneyleri 550, 600, 650 ve 700°C sıcaklık aralığında dolgulu kolon reaktör sisteminde 30 cm<sup>3</sup>/dk akış hızında %4 CO<sub>2</sub>-He gaz karışımı ile gerçekleştirilmiştir.

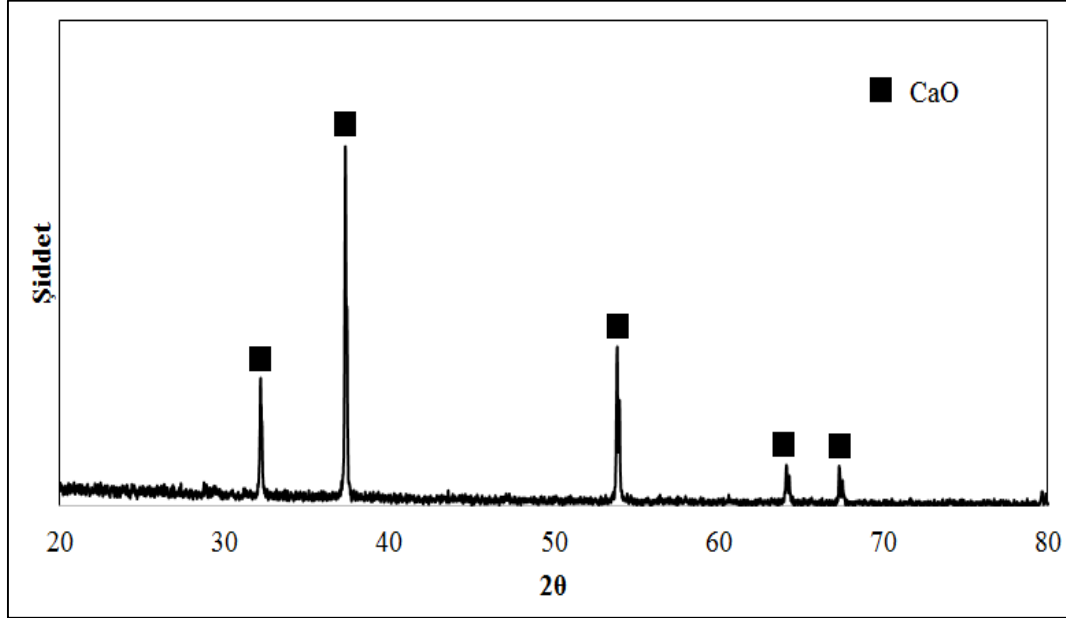
CaO-K sorbentinin termal davranışının belirlenmesi amacıyla kalsine edilmemiş malzemenin TGA-DTA analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz, 30-1000°C sıcaklık aralığında 10°C/dk ısıtma hızında kuru hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.22'de sorbentin TGA-DTA grafiği verilmiştir. Sorbentin 850°C sıcaklıkta gerçekleştirilen kalsinasyon işleminden sonra, sorbent yapısında olması muhtemel sitrk asit ve sitrik asit komplekslerinin yapıdan uzaklaşarak CaO fazının oluşması beklenmektedir. TGA-DTA analiz sonucuna göre, CaO-K sorbenti üç aşamada bozunmuş ve yapıda yaklaşık %38'lik kütle kaybı meydana gelmiştir. 800°C sıcaklıktan sonra yapıda önemli bir kütle kaybı gözlenmemiştir. DTA analizi sonuçlarında 142°C, 412°C ve 740°C sıcaklıkta endotermik değişime ait pikler gözlenmiştir. TGA-DTA analiz sonuçları literatürle karşılaştırıldığında yaklaşık olarak 250°C sıcaklığa kadar yapıdan kaba nemin uzaklaştığı belirlenmiştir. 250-450°C sıcaklık aralığında yaklaşık %10'luk kütle kaybı, 450-800°C sıcaklık aralığında ise yaklaşık %28'lik kütle kaybının olduğu belirlenmiştir. Literatürle değerlendirildiğinde meydana gelen kütle kayıplarının sırasıyla yapıda olması muhtemel organik asit komplekslerinin veya organik asitin bozunmasını ve CaCO<sub>3</sub> yapısının bozunmasını ifade ettiği belirlenmiştir [52-55].



Şekil 4.22. CaO-K sorbentinin TGA-DTA analizi

Sentezlenen sorbentin katı fazının ve kristal boutunun belirlenmesi için XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.23'te CaO-K sorbentinin CO<sub>2</sub> tutma deneyi öncesi XRD

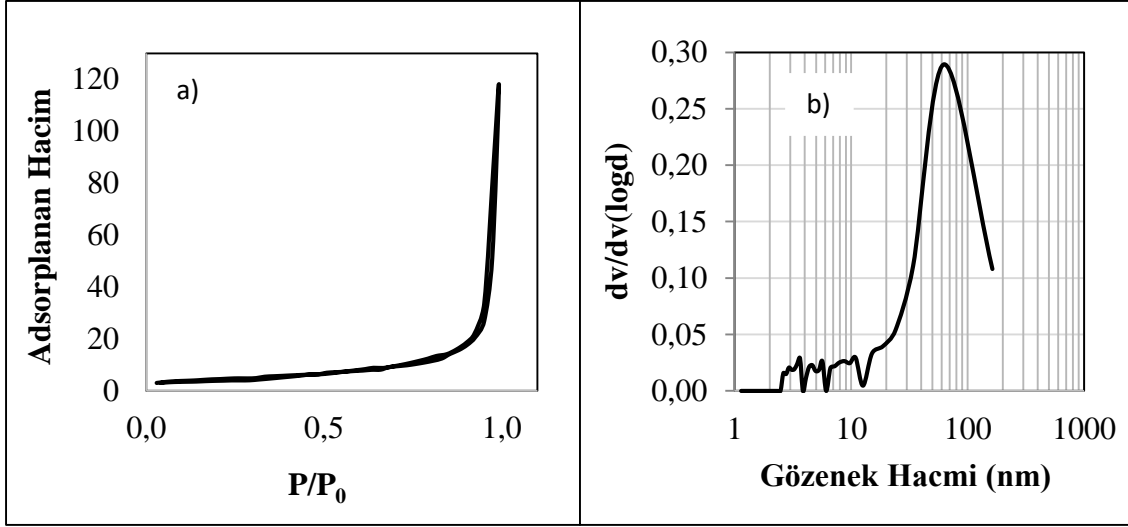
desenleri verilmiştir. Elde edilen veriler literatür değerleri ile karşılaştırıldığında sorbent yapının sadece CaO fazından oluştuğu belirlenmiştir. EK-3'te XRD desenlerinden elde edilen değerlerin literatür değerleri ile karşılaştırılması verilmiştir. CaO fazının kristal boyutu "Scherrer" denklemi ile 52 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.23. CaO-Ksorbentinin XRD desenleri (kalsinasyon sıcaklığı: 850°C, kalsinasyon süresi: 5 saat)

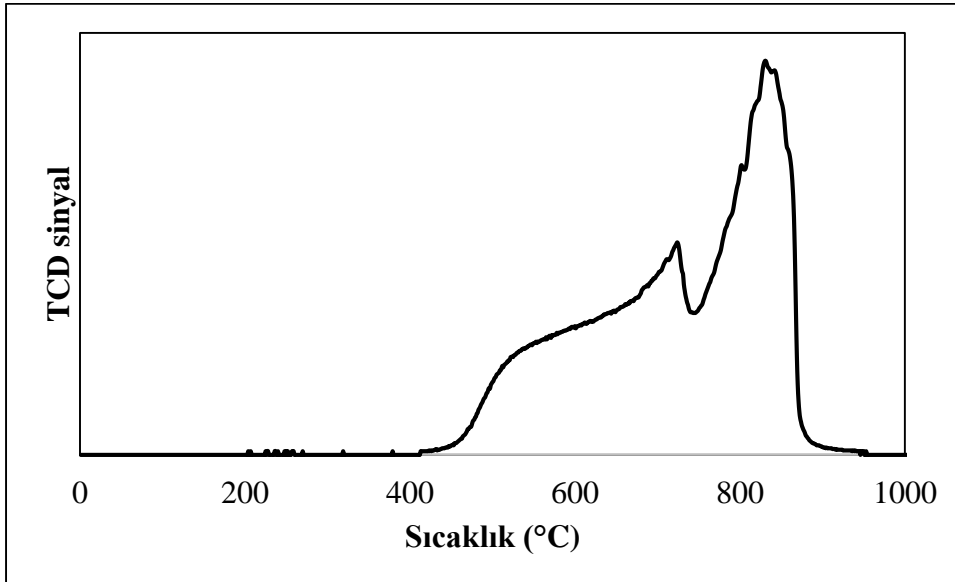
Sentezlenen CaO-K sorbentinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon analizi ile yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek çapı gibi özellikleri belirlenmiştir. Sorbentin farklı basınçlarda belirlenen N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve BJH (Barret-Joiner-Halenda) yöntemi ile belirlenen gözenek çapı dağılımı Şekil 4.24'te verilmiştir. Sorbentin N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine Tip-III izoterm davranışı gösterdiği ve makro gözeneklerden oluştuğu belirlenmiştir [57]. Sorbentin gözenek çap dağılım grafiğine (Şekil 4.24-b) bakıldığında da sorbentlerin homojen olmayan gözenek çap dağılımına ve çoğunlukla makro gözenek yapısına sahip olduğu görülmektedir.

Sorbentin yüzey alanı BET izotermine göre P/P<sub>0</sub>:0-0,30 bağıl basınç aralığındaki desorpsiyon verileri dikkate alınarak belirlenmiştir. Sorbentin yüzey alanı 15 m<sup>2</sup>/gram, gözenek hacmi 0,19 cm<sup>3</sup>/gram olarak bulunmuştur.



Şekil 4.24. CaO-K sorbentinin a)  $N_2$  adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi b) Gözenek çap dağılımı

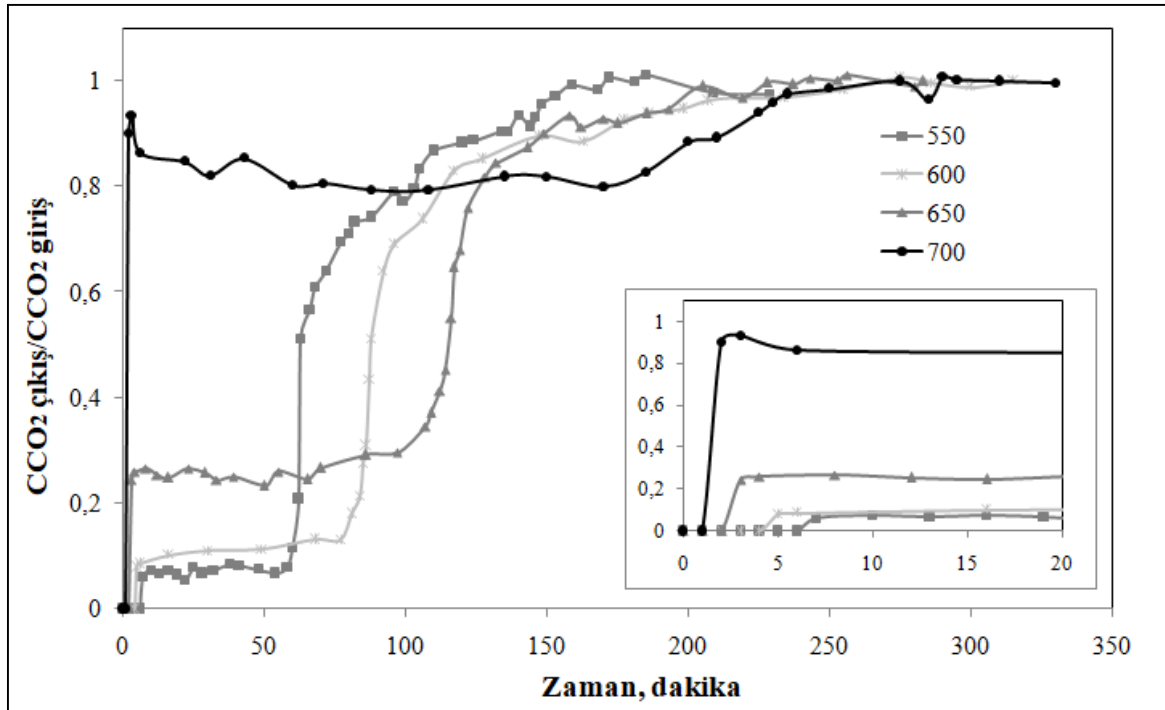
CaO-Ksorbentininyüzey bazikliğinin belirlenmesi amacıyla  $CO_2$ -TPD analizi yapılmıştır. Sorbentin  $CO_2$ -TPD profili şekil 4.25'de verilmiştir.  $CO_2$ -TPD profiline bakıldığında 400-900°C sıcaklık aralığında uzanan bölgede 726°C ve 834°C sıcaklıklarda maksimumu veren  $CO_2$  desorpsiyon pikleri görülmüştür. Literatür ile karşılaştırıldığında yüksek sıcaklık bölgesinde görülen bu pikler sorbentin kuvvetli bazik özellik gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.25. CaO-K sorbentinin  $CO_2$ -TPD profili

Çalışmanın devamında kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen CaO-K sorbentinin 550, 600, 650 ve 700°C sıcaklıklarda  $CO_2$  tutma performansları dolgu kolon reaktör

sisteminde test edilmiştir. Şekil 4.26'da CaO-K sorbentinin farklı sıcaklıklarda elde edilen "breakthrough" eğrileri verilmiştir. Eğrilerin beklenildiği gibi iki basamaktan oluştuğu ve sıcaklık arttıkça CO<sub>2</sub> çıkışı daha erken ve daha yüksek konsantrasyonlarda olduğu belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklık arttıkça doygunluk zamanı artmaktadır. Örneğin 700°C sıcaklıkta 300. dakika iken 550°C sıcaklıkta 170. dakikadır. Literatürde CO<sub>2</sub> gazının ilk çıktığı zaman "breakthrough" zamanı olarak ifade edilmektedir [49]. Sıcaklık arttıkça "breakthrough" zamanı düşmektedir. 550, 600, 650 ve 700°C sıcaklıklarda CO<sub>2</sub> gazının ilk çıkışı sırasıyla 6., 4., 2. ve 1. dakikada olmaktadır. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumlu bulunmuştur.



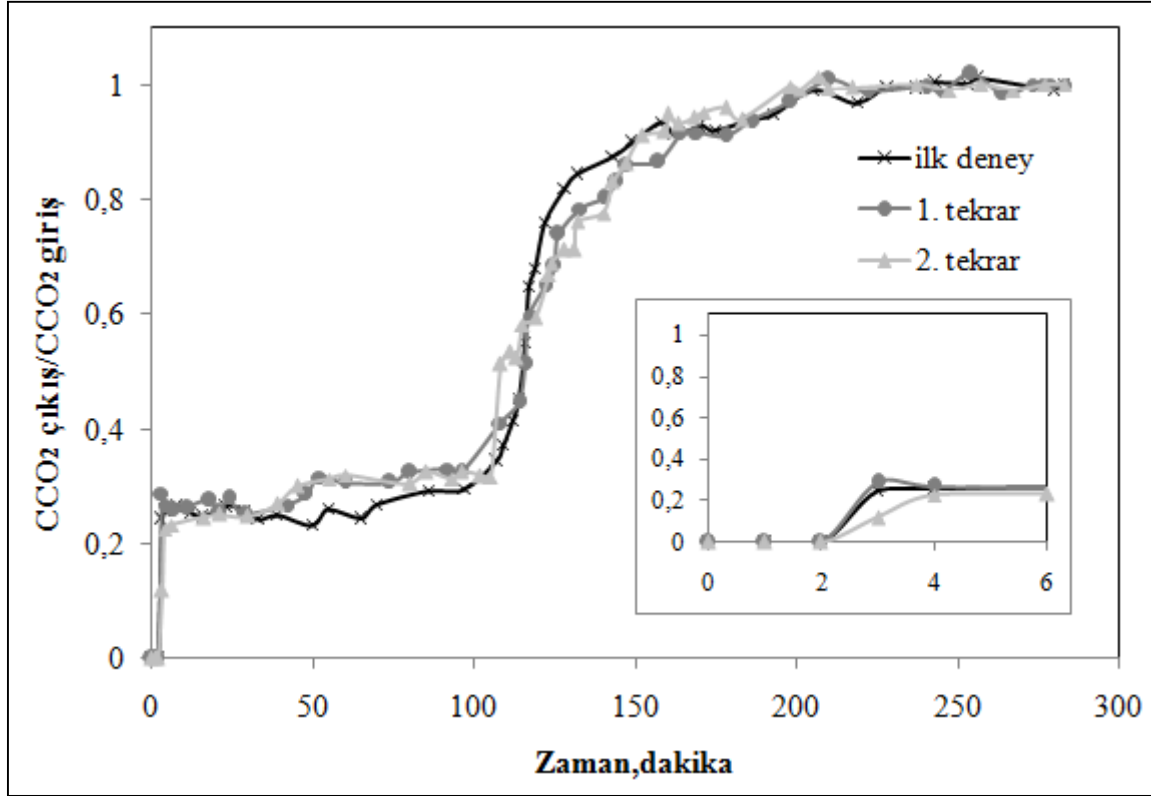
Şekil 4.26. CaO-K sorbentinin farklı sıcaklıklardaki "breakthrough" eğrileri (%4 CO<sub>2</sub>+He, 30 cm<sup>3</sup>/dk)

Çizelge 4.11'de sorbentin "breakthrough" eğrisinden yararlanılarak hesaplanan CO<sub>2</sub> tutma kapasite değerleri ve sorbent performansı verilmiştir. Sadece CaO fazından oluşan CaO-K sorbenti en yüksek CO<sub>2</sub> tutma kapasitesine 8,34 mmol-CO<sub>2</sub>/g-sorbent ile 650 °C sıcaklıkta ulaşmıştır.

Çizelge 4.11. CaO-K sorbentinin farklı sıcaklıklardaki CO<sub>2</sub> tutma kapasiteleri

Sorbent	Sıcaklık (°C)	Deneysel CO <sub>2</sub> tutma kapasitesi (mmol-CO <sub>2</sub> /g-sorbent)	Teorik CO <sub>2</sub> tutma kapasitesi (mmol-CO <sub>2</sub> /g-sorbent)	Sorbent Performansı (%)
CaO-K	550	6, 61	17, 6	38
	600	8, 26	16, 7	49
	650	8, 34	13, 8	60
	700	3, 53	4, 52	78

Çalışma kapsamında yüksek CO<sub>2</sub> tutma kapasitesine sahip, yapısal olarak kararlı ve rejenere edilebilir sorbent sentezlenmesi amaçlanmıştır. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentin CO<sub>2</sub> tutma deneylerinde tekrar edilebilirliğinin test edilmesi amacıyla 650 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen deney, 2 kere tekrar edilmiştir. Deneyler, %4 CO<sub>2</sub>+He gaz karışımı ile toplam 30cm<sup>3</sup>/dk akış hızında dolgulu kolon reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.27'de tekrar deneyi sonrası elde edilen "breakthrough" eğrileri verilmiştir. CaO-K sorbentinin "breakthrough" eğrilerinde önemli bir kayma görülmemiştir. Her tekrar sonrasında sorbentin CO<sub>2</sub> tutma kapasitesi hesaplanmıştır. Hesaplanan CO<sub>2</sub> tutma kapasite değerleri Çizelge 4.12'de verilmiştir. "Breakthrough" eğrileri ve CO<sub>2</sub> tutma kapasiteleri beraber değerlendirildiğinde sorbentin CO<sub>2</sub> tutma performansında çok fazla değişim olmadığı gözlenmiştir. Bu sonuç kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan CaO-K sorbenti ile CO<sub>2</sub> tutma deneylerinin tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir.

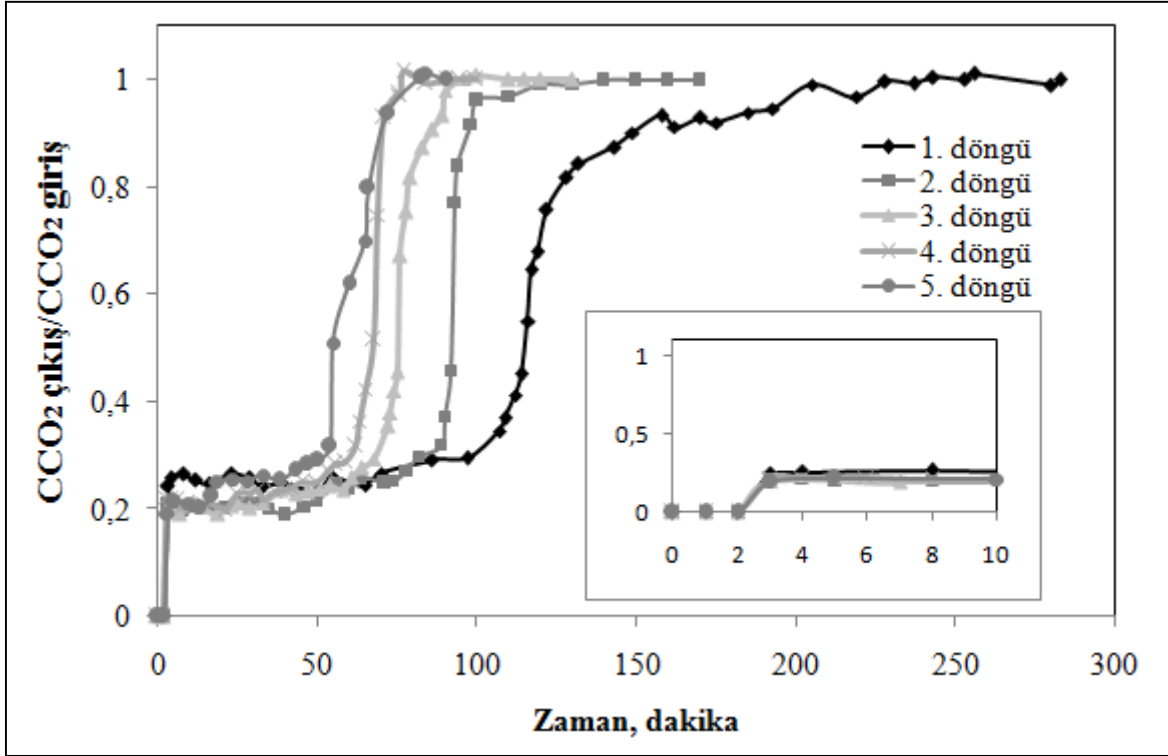


Şekil 4.27. CaO-K sorbentinin tekrar deneyi sonrası elde edilen "breakthrough" eğrileri (%4 CO<sub>2</sub>+He, 30 cm<sup>3</sup>/dk, 650°C)

Çizelge 4.12. CaO-K sorbentinin 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen tekrar deneylerinden elde edilen CO<sub>2</sub> tutma kapasiteleri

Sorbent	Sıcaklık (°C)	Deney sayısı	Deneysel CO <sub>2</sub> tutma kapasitesi (mmol-CO <sub>2</sub> /g-sorbent)
CaO-K	650	İlk deney	8,34
		1. tekrar	8,25
		2. tekrar	8,30

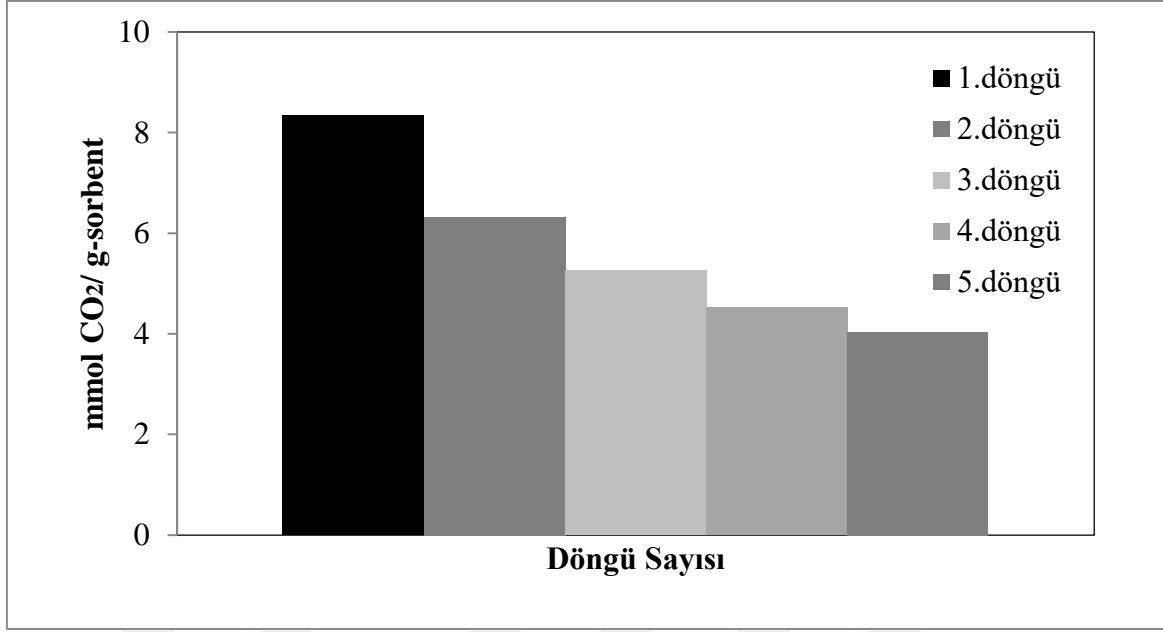
CaO-K sorbentinin döngü performansı test edilmiştir. Sorbentin CO<sub>2</sub> tutma (adsorpsiyon)-rejenerasyon döngü deneyleri, 650°C sıcaklıkta %4 CO<sub>2</sub>+He gaz karışımı ile toplam 30cm<sup>3</sup>/dk akış hızında dolgulu kolon reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Her adsorpsiyon deneyi sonrasında sorbent, 850°C sıcaklıkta 1 saat 50 cm<sup>3</sup>/dk akış hızında He gaz akımında rejenere edilmiştir. Şekil 4.28'da sorbentin 5 CO<sub>2</sub> tutma- rejenerasyon döngü deneyi sonrası elde edilen "breakthrough" eğrileri verilmiştir. Döngülerde CO<sub>2</sub> gazının ilk çıkışının yani "breakthrough" zamanının aynı olduğu (2.dakika) görülmüştür. Aynı zamanda "breakthrough" eğrilerinin sola doğru kaydığı ve sorbentin daha erken doyduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.28. CaO-K sorbentinin 5 döngüde elde edilen "breakthrough" eğrileri (%4 CO<sub>2</sub>+He, 30 cm<sup>3</sup>/dk, 650°C)

650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen döngü deneyi sonrası sorbentin "breakthrough" eğrisinden yararlanılarak hesaplanan CO<sub>2</sub> tutma kapasite değerleri Çizelge 4.13'te verilmiştir. Aynı zamanda Şekil 4.29'da sorbentin CO<sub>2</sub> tutma kapasite değerleri grafiksel olarak gösterilmiştir. 5 döngü sonrasında CaO-K sorbenti başlangıçtaki aktivitesinin yaklaşık %50'sini korumuştur. CaO içerikli sorbentlerde en büyük problem sinterleşmedir. Bu durum tekrar eden CO<sub>2</sub> tutma-rejenerasyon döngülerde aktivite kaybına neden olmaktadır [58]. CaO-K sorbentinde de CO<sub>2</sub> tutma-rejenerasyon döngü sonrasında gerçekleşen aktivite kaybının sorbentin sinterleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

CaO-K sorbentinin sadece CaO fazından oluştuğu gerçekleştirilen XRD analizi ile belirlenmişti. Literatürde CaO fazından oluşan sorbentle yapılan bir çalışmada sorbentin CO<sub>2</sub> tutma performansı %15 CO<sub>2</sub> içeren gaz karışımı ile 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. 1. döngü sonrasında sorbetin CO<sub>2</sub> tutma kapasitesinin ani bir düşüş gösterdiği ve 5 döngü sonrasında yaklaşık %50 oranında düştüğü belirtilmiştir [58]. Literatürle karşılaştırıldığında CaO-K sorbentinin ilk döngüde daha iyi performans gösterdiği 5 döngü sonrasında ise literatür değerlerine ulaştığı belirlenmiştir.



Şekil 4.29. CaO-K sorbentinin döngülerdeki CO<sub>2</sub> tutma kapasitesi (%4 CO<sub>2</sub>+He, 30 cm<sup>3</sup>/dk, 650°C)

Çizelge 4.13. CaO-K sorbentinin 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen döngü deneylerinden elde edilen CO<sub>2</sub> tutma kapasiteleri

Sorbent	Sıcaklık (°C)	Döngü sayısı	Deneysel CO <sub>2</sub> tutma kapasitesi (mmol-CO <sub>2</sub> /g-sorbent)
CaO-K	650	1	8,34
		2	6,32
		3	5,26
		4	4,53
		5	4,04

Sonuç olarak yürütülen Yüksek Lisans çalışması kapsamında yüksek sıcaklıkta CO<sub>2</sub> gazını tutmak amacıyla doğal malzeme olarak kireç taşı ve hidromanyezit mineralinden ayrıca metal tuzu kullanılarak “Sol-jel pechini” ve kompleksleştirme yöntemleri ile sorbentler hazırlanmıştır. Hazırlanan sorbentlerin hedeflendiği gibi CaO fazından oluştuğu XRD analizleri ile belirlenmiştir. Sorbentlerin CO<sub>2</sub> tutma deneyleri 550, 600, 650 ve 700°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir ve sorbentlerin yüksek sıcaklıkta aktif sorbentler olduğu belirlenmiştir. Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan CaO-K sorbentinin CO<sub>2</sub> tutma deneylerindeki tekrar edilebilirliği ve CO<sub>2</sub> tutma-rejenerasyon döngü performansı test edilmiştir. Sorbentin CO<sub>2</sub> tutma deneylerinin tekrar edilebilir olduğu ve 5 CO<sub>2</sub> tutma-rejenerasyon döngü sonrasında ilk deneye göre aktivitesinin yaklaşık %50'sini koruduğu belirlenmiştir.



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yürütülen Yüksek Lisans çalışması kapsamında yüksek sıcaklıkta CO<sub>2</sub> gazının uzaklaştırılması için yüksek CO<sub>2</sub> tutma kapasitesine sahip, düşük maliyetli, yapısal olarak kararlı CaO içerikli sorbent geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla kireç taşından KT-H ve KT-K sorbentleri, hidromanyezit mineralinden HM, HM-D, HM-S ve HM-DS sorbentleri, “Sol-jel pechini” ve kompleksleştirme yöntemi ile sırasıyla CaO-S ve CaO-K sorbentleri hazırlanmıştır. Çalışmanın devamında sorbentlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Çalışmanın son bölümünde sorbentlerin CO<sub>2</sub> tutma performansları, 550, 600, 650 ve 700°C sıcaklık aralığında dolgu kolon reaktör sisteminde test edilmiştir.

Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

- Hazırlanan sorbentlerinin katı fazlarının belirlenmesi amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Sorbentlerin esas olarak CaO fazından oluştuğu belirlenmiştir.
- Hidromanyezit mineralinden hazırlanan sorbentler 600°C sıcaklıkta N<sub>2</sub> ortamında ve 900°C sıcaklıkta kuru hava ortamında olmak üzere iki basamakta kalsine edilmiştir. İlk basamak sonrası (600°C) alınan numunelerin XRD desenlerine bakıldığında MgO yapısının oluştuğu belirlenmiştir.
- KT-K, HM, HM-S, HM-D ve HM-DS ve CaO-K sorbentinin yüzey bazikliğinin belirlenmesi amacıyla CO<sub>2</sub>-TPD analizi gerçekleştirilmiştir. Sorbentlerin yüksek yüzey bazikliğine sahip oldukları belirlenmiştir.
- HM, HM-S, HM-D, HM-DS, CaO-K ve CaO-S sorbentlerinin yüzey alanı ve gözenek hacminin belirlenmesi amacıyla N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon analizi gerçekleştirilmiştir. CaO-K ve CaO-S sorbentlerinin, Tip-III izotermi ile uyumlu olduğu ve makro gözeneklerden oluştuğu belirlenmiştir. Hidromanyezit mineralinden hazırlanan HM, HM-D, HM-S ve HM-DS sorbentlerinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinde az miktarda gözenek kondenzasyonu gözlenmiştir.
- Birim saat başına gram sorbent üzerinden geçen gaz miktarını ifade eden boşluk hızı (GHSV) 2118 sa<sup>-1</sup>@ STD olarak hesaplanmıştır. Hesaplama EK-5’te verilmiştir.
- Hidromanyezit mineralinden hazırlanan sorbentlerinin 550°C sıcaklıkta CO<sub>2</sub> tutma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tüm sorbentlerde reaksiyon hızının benzer olduğu görülmüştür. HM-D sorbentinde CO<sub>2</sub> gazının ilk çıkışının diğer sorbentlere göre daha

erken gerçekleştiği, HM-S sorbentinin ise daha geç doyduğu belirlenmiştir. HM-D sorbentinin CO<sub>2</sub> tutma kapasitesinin diğer sorbentler göre daha düşük olduğu HM, HM-S ve HM-DS sorbentlerinin CO<sub>2</sub> tutma kapasiteleri birbirine yakın olduğu belirlenmiştir.

- ICP analizi ile HM, HM-D, HM-S ve HM-DS sorbentlerindeki % CaO içeriği ortalama %14 olarak bulunmuştur.
- KT-K, HM-S, CaO-S ve CaO-K sorbentlerinin 550, 600, 650 ve 700 °C sıcaklıklarda CO<sub>2</sub> tutma performansı test edilmiştir. Tüm sorbentlerde sıcaklık artışı ile CO<sub>2</sub> çıkışının daha erken ve daha yüksek konsantrasyonlarda olduğu belirlenmiştir. KT-K sorbenti en yüksek CO<sub>2</sub> tutma kapasitesine 8,65 mmol-CO<sub>2</sub>/g-sorbent ile 600°C sıcaklıkta, HM-S sorbenti en yüksek CO<sub>2</sub> tutma kapasitesine 1,67 mmol-CO<sub>2</sub>/g-sorbent ile 550°C sıcaklıkta, CaO-K ve CaO-S sorbentleri ise en yüksek CO<sub>2</sub> tutma kapasitesine sırasıyla 9,27 ve 8,34 mmol-CO<sub>2</sub>/g-sorbent ile 650°C sıcaklıkta ulaşmıştır.
- CO<sub>2</sub> tutma deneyi sonrası sorbent yapısında meydana gelen yapısal değişimin belirlenmesi amacıyla XRD analizi yapılmıştır. KT-K, HM-S, CaO-S sorbentlerinin beklenildiği gibi esas olarak CaCO<sub>3</sub> yapısından oluştuğu görülmüştür. Ayrıca HM-S sorbentinin yapısında bulunan MgO fazının yapıda inert faz olarak kaldığı belirlenmiştir.
- CaO-K sorbentin CO<sub>2</sub> tutma deneylerindeki tekrar edilebilirliği incelenmiştir. 2 tekrar deneyi sonrasında sorbentin CO<sub>2</sub> tutma deneylerinde tekrar edilebilir olduğu belirlenmiştir.
- CaO-K sorbentinin CO<sub>2</sub> tutma-rejenerasyon döngü performansı test edilmiştir. 5 döngü sonrasında sorbentin ilk deneye göre aktivitesini yaklaşık %50 oranında koruduğu görülmüştür.

Çalışmanın sonunda doğal hidromanyezit mineralinin CO<sub>2</sub> tutma çalışmalarında umut vadeden bir malzeme olduğu belirlenmiştir. Yapısındaki inert MgO fazı ile tekrar eden döngülerde iyi performans göstereceği düşünülmektedir. Bununla birlikte kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentin yapısına MgO, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi oksitler, emdirme, kompleksleştirme ya da birlikte çöktürme gibi yöntemlerle eklenerek döngü performansının arttırılabileceği önerilmektedir.

## KAYNAKLAR

1. 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: 29.10.2018.
2. Samanta, A., Zhao, A., Shimizu, G.K.H., Sarkar, P. ve Gupta, R. (2012). Post combustion CO<sub>2</sub> capture using solid sorbents: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(4), 1438-1463.
3. Türkeş, M. (2008). İklim değişikliğiyle savaşım, Kyoto protokolü ve Türkiye. *Mülkiye*, 32 (259), 103-133.
4. İnternet: Turkey Ministry of Foreign Affairs. *Paris anlaşması.* <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.mfa.gov.tr%2Fparis-anlasmasi.tr.mfa&date=2018-10-29>, Son Erişim Tarihi: 29.10.2018.
5. Wang, M., Lawal, A., Stephenson, P., Sidders, J. ve Ramshaw, C. (2011). Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A state-of-the art review. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(9), 1609-1624.
6. Pires, J.C.M., Martins, F.G., Alvim-Ferraz, M.C.M. ve Simoes, M. (2011). Recent developments on carbon capture and storage: An overview. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(9), 1446-1460.
7. İnternet: The Intergovernmental Panel on Climate Change. *CO<sub>2</sub> kaynakları.* <http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fwww.ipcc.ch%2Fpdf%2Freports-nonUN-translations%2Fturkish%2Fcapture-dioxide-storage-tr%2Fc3%2Fcapture-co2-tr.pdf&date=2018-10-29>, Son Erişim Tarihi: 29.10.2018.
8. Pirngruber, G.D., Cassiano-Gaspar, S., Louret, S., Chaumonnot, A. ve Delfort, B. (2009). Amines immobilized on a solid support for postcombustion CO<sub>2</sub> capture- A preliminary analysis of the performance in a VSA or TSA process based on the adsorption isotherms and kinetic data, *Energy Procedia*, 1(1), 1335-1342.
9. Song, C. (2006). Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. *Catalysis Today*, 115(1-4), 2-32.
10. Doğu, T., Varışlı, D. (2007). Alcohols as alternatives to petroleum for environmentally clean fuels and petrochemicals. *Turkish Journal of Chemistry*, 31(5), 551 – 567.
11. Chen C., Park D. W. ve Ahn W. S. (2014). CO<sub>2</sub> capture using zeolite 13X prepared from bentonite. *Applied Surface Science*, 292, 63– 67.
12. Zhao, L., Chen, Y., Wang, B., Sun C., Chakraborty, S., Ramasubramanian, K., Dutta, P. K. ve Ho, W.S.W. (2016). Multilayer polymer/zeolite Y composite membrane structure for CO<sub>2</sub> capture from flue gas. *Journal of Membrane Science*, 498, 1-13.

13. Somy A., Mehrnia R. M., Amrei H. D., Ghanizadeh A., Safari M., (2009). Adsorption of Carbon Dioxide Using Impregnated Activated Carbon Promoted By Zinc. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3(3), 249-254.
14. Pramod, C.V., Upendara, K., Mohana, V., Sarmab, D.S., Dharc, G. M., Prasada, P.S.S., Rajua, B.D. ve Raoa, K.S.R. (2015). Hydrotalcite-SBA-15 composite material for efficient carbondioxide capture. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 12, 109–115.
15. Halabi, M. H., Croon, M.H.J.M., Schaaf, J., Cobden, P.D. ve Schouten, J.C. (2012). High capacity potassium-promoted hydrotalcite for CO<sub>2</sub> capture in H<sub>2</sub> production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(5), 4516-4525.
16. Le, M. U. T., Lee, S. Y. ve Park, S. J. (2014). Preparation and characterization of PEI-loaded MCM-41 for CO<sub>2</sub> capture. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(23), 12340-12346.
17. Son, W. J., Choi, J. S. ve Ahn, W. S. (2008). Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 113(1-3), 31-40.
18. Seggiani, M., Puccini, M. ve Vitolo, S. (2011). High-temperature and low concentration CO<sub>2</sub> sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> based sorbent: study of the used silica and doping method effects. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(4), 741-748.
19. Park, H. K., Bae, M. W., Yoon, O. S. ve Kim, S. G. (2012). CO<sub>2</sub> sorption by dry sorbent prepared from CaO-SiO<sub>2</sub> resources. *Chemical Engineering Journal*, 195, 158-164.
20. Hassanzadeh, A., Abbasian, J. (2010). Regenerable MgO- based sorbents for high-temperature CO<sub>2</sub> removal from syngas: 1. Sorbent development, evaluation and reaction modeling. *Fuel*, 89(6), 1287-1297.
21. Hammami, R., Dhouib, A., Fernandez, S. ve Minot, C. (2008). CO<sub>2</sub> adsorption on (0 0 1) surfaces of metal monoxides with rock-salt structure. *Catalysis Today*, 139(3), 227-233.
22. Yang, N., Ning, P., Li, K. ve Wang, J. (2018). MgO-based adsorbent achieved from magnesite for CO<sub>2</sub> capture in simulate wet flue gas. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 86, 73-80.
23. Zubbri, N. A., Mohamed, A. R., & Mohammadi, M. (2018). Parametric study and effect of calcination and carbonation conditions on the CO<sub>2</sub> capture performance of lithium orthosilicate sorbent. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(3), 631-641.
24. Seggiani, M., Stefanelli, E., Puccini, M., Vitolo, S. (2018). CO<sub>2</sub> sorption/desorption performance study on K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-doped Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-based pellets. *Chemical Engineering Journal*, 339, 51–60.
25. Arstad, B., Lind, A., Andreassen, K. A., Pierchala, J., Thorshaug, K. ve Blom, R. (2014). *In-situ* XRD studies of dolomite based CO<sub>2</sub> sorbents. *Energy Procedia*, 63, 2082 – 2091.

26. Wang, N., Feng, Y., Liu, L. ve Guo, X. (2018). Effects of preparation methods on the structure and property of Al-stabilized CaO-based sorbents for CO<sub>2</sub> capture. *Fuel Processing Technology*, 173, 276–284.
27. Kim, S. M., Kierzkowska, A. M., Broda, M. ve Müller, C. R. (2017). Sol-gel synthesis of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-stabilized CaO for CO<sub>2</sub> capture. *Energy Procedia*, 114, 220 – 229.
28. Chen, H., Wang, F., Zhao, C. ve Khalili, N. (2017). The effect of fly ash on reactivity of calcium based sorbents for CO<sub>2</sub> capture. *Chemical Engineering Journal*, 309, 725–737.
29. Akgornpeak, A., Witoon, T., Mungcharoen, T. ve Limtrakul, J. (2014). Development of synthetic CaO sorbents via CTAB-assisted sol-gel method for CO<sub>2</sub> capture at high temperature. *Chemical Engineering Journal*, 237, 189-198.
30. Santos, E. T., Alfonsín, C., Chambel, A. J. S., Fernandes, A., Dias, A. S., Pinheiro, C. I. C. ve Ribeiro, M. F. (2012). Investigation of stable synthetic sol-gel CaO sorbent for CO<sub>2</sub> capture. *Fuel*, 94, 624-628.
31. Kierzkowska, A. M., Poulikakos, L. V., Broda, M. ve Müller, C. R. (2013). Synthesis of calcium-based, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized sorbents for CO<sub>2</sub> capture using aco-precipitation technique. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 15, 48–54.
32. Martavaltzi, C. S., Lemonidou, A. A. (2008). Development of new CaO based sorbent materials for CO<sub>2</sub> removal at high temperature. *Microporous and Mesoporous Materials*, 110, 119-127.
33. Hu, Y., Liu, W., Peng, Y., Yang, Y., Sun, J., Chen, H., Zhou, Z. ve Xu, M. (2017). One-step synthesis of highly efficient CaO-based CO<sub>2</sub> sorbent pellets via gel-casting technique. *Fuel Processing Technology*, 160, 70–77.
34. Sun, J., Yang, Y., Guo, Y., Xu, Y., Li, W., Zhao, C., Liu, W. ve Lu, P. (2018). Stabilized CO<sub>2</sub> capture performance of wet mechanically activated dolomite. *Fuel*, 222, 334–342.
35. Bkour, Q., Faqir, N., Shawabkeh, R., Ul-Hamid, A. ve Bart, H. J. (2016). Synthesis of a Ca/Na-aluminosilicate from kaolin and limestone and its use for adsorption of CO<sub>2</sub>. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 973–983.
36. Wang, K., Han, D., Zhao, Hu, X., Yin, Z. ve Wu, D. (2015). Role of Mg<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>CO<sub>3</sub> on the physical– chemical properties and cyclic CO<sub>2</sub> capture performance of dolomite by two-step calcination. *Thermochimica Acta*, 614, 199–206.
37. Wang, K., Hu, X., Zhao, P. ve Yin, Z. (2016). Natural dolomite modified with carbon coating for cyclic high-temperature CO<sub>2</sub> capture. *Applied Energy*, 165, 14-21.
38. Sun, R., Li, Y., Wu, S., Liu, C., Liu, H. ve Lu, C. (2013). Enhancement of CO<sub>2</sub> capture capacity by modifying limestone with propionic acid. *Powder Technology*, 233, 8-14.
39. Castilho, S., Kiennemann, A., Pereira, M.F.C, Dias, A.P.S. (2013). Sorbents for CO<sub>2</sub> capture from biogenesis calcium wastes. *Chemical Engineering Journal*, 226, 146–153.
40. Witoon, T. (2011). Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO<sub>2</sub> sorbent. *Ceramics International*, 37(8), 3291-3298.

41. Yancheshmeh, M.S., Radfarnia, H.R. ve Iliuta, M.C. (2016). High temperature CO<sub>2</sub> sorbents and their application for hydrogen production by sorption enhanced steam reforming process. *Chemical Engineering Journal*, 283, 420–444.
42. Liu, X., Shi, J., He, L., Ma, X. ve Xu, S. (2017). Modification of CaO-based sorbents prepared from calcium acetate for CO<sub>2</sub> capture at high temperature. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25(5), 572–580.
43. Naeem, M.A., Armutlulu, A., Kierzkowska, A. ve Müller, C.R. (2017). Development of high-performance CaO-based CO<sub>2</sub> sorbents stabilized with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or MgO. *Energy Procedia*, 114, 158 – 166.
44. Mohammadi, M., Lahijani, P. ve Mohamed, A.R. (2014). Refractory dopant-incorporated CaO from waste eggshell as sustainable sorbent for CO<sub>2</sub> capture: Experimental and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*, 243, 455-464.
45. Peng, W., Xu, Z., Luo, C. ve Zhao, H. (2015). Tailor-Made Core–Shell CaO/TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Architecture as a High-Capacity and Long-Life CO<sub>2</sub> Sorbent. *Environ. Science Technology*, 49(13), 8237–8245.
46. Wang, S., Fan, S., Fan, L., Zhao, Y. ve Ma, X. (2015). Effect of cerium oxide doping on the performance of CaO-based sorbents during calcium looping cycles. *Environmental Science & Technology*, 49(8), 5021-5027.
47. Eslek Koyuncu, D.D. (2015). *CO<sub>2</sub> Gazının uzaklaştırılabilmesi için sorbent geliştirilmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
48. Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S. (1997). *Enstrümental analiz yöntemleri*. Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları, A-64, 126-147.
49. Phromprasit, J., Powell, J. ve Assabumrungrat, S. (2016). Metals (Mg, Sr and Al) modified CaO based sorbent for CO<sub>2</sub> sorption/desorption stability in fixed bed reactor for high temperature application. *Chemical Engineering Journal*, 284, 1212-1223.
50. Li, Q., Zhang, W., Zhao, N., Wei, W. ve Sun, Y.(2006). Synthesis of cyclic carbonates from urea and diols over metal oxides. *Catalysis Today*, 115, 111-116.
51. Marsal, A., Rossinyol, E., Bimbela, F., Tellez, C., Coronas, J., Cornet, A. ve Morante, J. R. (2005). Characterisation of LaOCl sensing materials using CO<sub>2</sub>-TPD, XRD, TEM and XPS. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 109(1), 38-43.
52. Hollingbery, L.A., Hull, T.R. (2012). The thermal decomposition of natural mixture of huntite and hydromagnesite. *Thermochimica Acta*, 528, 45-52.
53. Mansour, S. A. (1994). Thermal decomposition of calcium citrate tetrahydrate. *Thermochimica Acta*, 233(2), 243-256.
54. Staszczuk, P., Pekalska, J. (2003). Methods of preparation of magnesium organic compounds from natural dolomite. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 37, 149-158.

55. Mali, A., Ataie, A. (2004). Influence of the metal nitrates to citric acid molar ratio on the combustion process and phase constitution of barium hexaferrite particles prepared by sol-jel combustion method. *Ceramics International*, 30(7), 1979-1983.
56. Verziu, M., Cojocaru, B., Hu, J., Richards, R. , Ciuculescu, C., Filip, P. ve Parvulescu, V.I. (2007). Sunflower and rapeseed oil transesterification to biodiesel over different nanocrystalline MgO catalysts. *Green Chemistry*, 10(4), 373–381.
57. Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J. ve Siemieniewska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619.
58. Hu, Y., Liu, W., Yang, Y., Sun, J., Zhou, Z ve Xu, M. (2017). Enhanced CO<sub>2</sub> Capture Performance of limestone by Industrial Waste Sludge. *Chemical Engineering Technology*, 40(12), 2322-2328.





**EKLER**

## EK-1. Gaz kromatograf cihazının çalışma prensibi

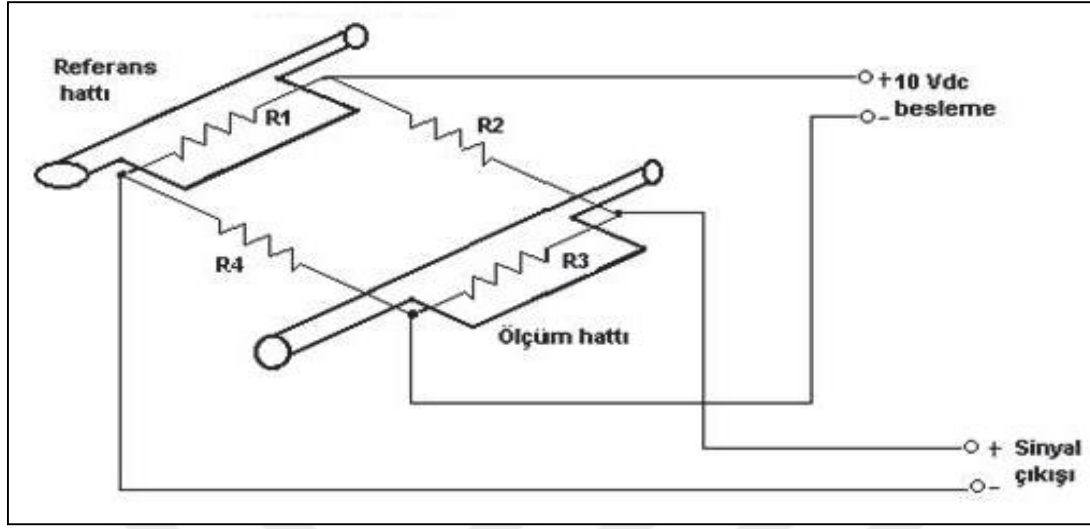
Gaz kromatografisi, gaz halinde bulunan veya kolayca buharlaşabilen bileşenlerin birbirinden ayrılması amacıyla kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde hareketli faz ve sabit faz (kolon dolgu maddesi ) kullanılmaktadır. Hareketli faz helyum, azot, hidrojen veya argon gibi bir gaz olup buna taşıyıcı gaz adı verilmektedir. Sabit faz ise silika, alüminyum vb. gibi katı bir maddeden oluşmaktadır. Analiz edilecek numune, içinde sabit faz bulunan bir kolonun ucundagönderilir ve hareketli faz ile kolonun öteki ucuna sürüklenerek taşınır. Karışımdaki bileşenlerin kolon içindeki ilerleme hızlarının farklı olması ayrışmayı sağlamaktadır.

Gaz kromatograf cihazı, taşıyıcı gaz, enjeksiyon ünitesi, kolon, dedektör ve bilgisayar kısmından oluşmaktadır. Analiz edilecek gaz karışımı, enjeksiyonla sisteme gönderilir. Taşıyıcı gaz, gaz karışımını kolona iletir. Fiziksel özelliklerine göre ayrılan gaz bileşenleri dedektör ile algılanarak bilgisayarda kaydedilir. Kolon ve dedektör, sıcaklığı ayarlanabilen bir fırın içinde bulunmaktadır.

Gaz kromatograf cihazlarında, termal iletkenlik dedektörü (TCD), nitrojen fosfor dedektörü (NPD), elektron yakalama dedektörü (ECD) ve alev iyonizasyon dedektörü (FID) olmak üzere dört çeşit dedektör kullanılabilir. Bunlardan termal iletkenlik dedektörünün kullanımı oldukça yaygındır. Bu dedektör, gaz akımındaki değişen termal iletkenliği algılamaktadır. Bu dedektörde, wheatstone köprüsü kullanılmaktadır. Şekil 1.1'de örnek bir wheatstone köprüsü verilmektedir.

Gaz halindeki bileşenlerin termal iletkenliği genellikle taşıyıcı gazın iletkenliğinden düşük olmaktadır. Kolondan ayrılarak dedektöre gelen gazlar, ölçüm hattında iletkenlikleri daha düşük olduğu için R3 direncini düşürürler. Böylece direnç sadece taşıyıcı gazın geçtiği dirence göre daha fazla ısınır. Oluşan bu sıcaklık farkı köprüdeki elektrik akımının dengesinin bozulmasına neden olur ve köprü dengesinden gaz miktarı ile orantılı olarak bir akım geçer. Köprünün elektriksel olarak dengesi referans ve ölçüm hattına aynı oranda taşıyıcı gazın girmesi ile sağlanmaktadır [47-48].

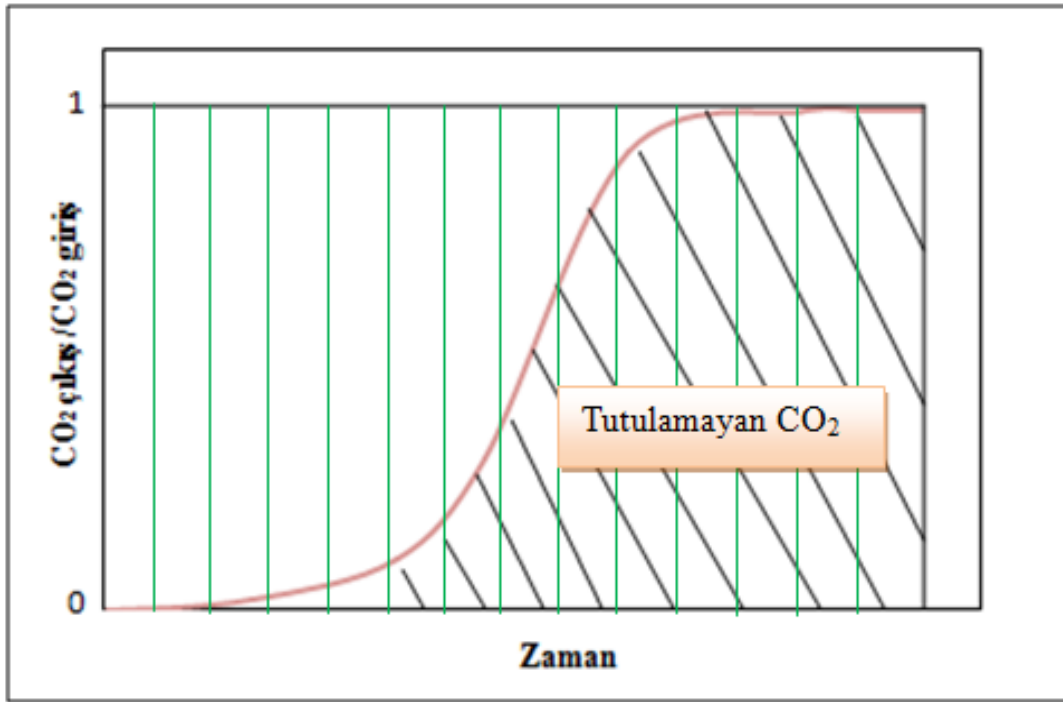
## EK-1 (devam) Gaz kromotograf cihazının çalışma prensibi



Şekil 1.1. Wheatstone köprüsü

EK-2. "Breakthrough" eğrisi kullanılarak sorbentin CO<sub>2</sub>tutma kapasitesinin hesaplanması

"Breakthrough" eğrisi çıkış konsantrasyonunun zamanla değişimi olarak ifade edilmektedir. Şekil1.1'de tipik bir "breakthrough" eğrisi verilmiştir. Eğri altında kalan alan tutulamayan CO<sub>2</sub> miktarını vermektedir. Toplam alandan eğrinin altında kalan alan çıkartıldığında sorbent tarafından tutulan CO<sub>2</sub> miktarı bulunmaktadır.



Şekil 2.1. Örnek "Breakthrough" eğrisi

Aşağıda HM sorbenti için örnek CO<sub>2</sub> tutma kapasitesi hesaplaması verilmiştir.

#### HM sorbenti için CO<sub>2</sub> Tutma Kapasitelerinin Hesaplanması;

- *Toplam konsantrasyon, ideal gaz yasası formülünden çalışılan ortam şartlarına göre hesaplanmıştır;*

ideal gaz yasası:  $C_T = \frac{P}{RT}$

$P = 0,9079 \text{ atm}, \quad R = 0,082 \frac{\text{Lxatm}}{\text{molxK}}, \quad T = T_{ort} + 273K$

EK-2. (devam) "Breakthrough" eğrisi kullanılarak sorbentin CO<sub>2</sub> tutma kapasitesinin hesaplanması

$$C_T = \frac{0,9079}{0,082 \times (26 + 273)} = 0,0370 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$= 0,0370 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{1\text{L}}{1000\text{cm}^3} = 3,7 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

➤ Kolona giren besleme gaz karışımının %4, 01'i CO<sub>2</sub> gazıdır. Besleme gazındaki CO<sub>2</sub> konsantrasyonu;

$$C_{CO_2 \text{ giriş}} = (3,7 \times 10^{-5}) \times (0,0401) = 1,484 \times 10^{-6} \text{mol/cm}^3$$

➤ Kolona deney süresince giren CO<sub>2</sub> miktarı;

Kolona deney süresince giren CO<sub>2</sub> miktarı: (toplam alan) x Q x C<sub>CO<sub>2</sub> giriş</sub>

$$\text{Toplam alan} = \left\{ \int_0^{180} \frac{CO_{2\text{çıkış}}}{CO_{2\text{giriş}}} dt \right\} = 97 \text{ dakika}$$

Q: Toplam akış hızı: 30 cm<sup>3</sup>/dakika

$$\text{Kolona deney süresince giren CO}_2 \text{ miktarı} = (97 \text{ dakika}) \times 30 \frac{\text{cm}^3}{\text{dakika}} \times 1,484 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

$$= 4,318 \times 10^{-3} \text{mol} = 4,318 \text{ mmol}$$

➤ Tutulamayan CO<sub>2</sub> miktarı;

Tutulamayan CO<sub>2</sub> miktarı= (eğrinin altında kalan alan) x Q x C<sub>CO<sub>2</sub> giriş</sub>

Eğrinin altında kalan alan Simpson 1/3 yöntemi kullanılarak hesaplanmış ve 77 dakika olarak bulunmuştur.

$$\text{Tutulamayan CO}_2 \text{ miktarı} = (77 \text{ dakika}) \times 30 \frac{\text{cm}^3}{\text{dakika}} \times 1,484 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

$$= 3,428 \times 10^{-3} \text{mol} = 3,428 \text{ mmol}$$

EK-2. (devam) "Breakthrough" eğrisi kullanılarak sorbentin CO<sub>2</sub> tutma kapasitesinin hesaplanması

➤ *Sorbentin CO<sub>2</sub> tutma kapasitesi*

Sorbentin tutma kapasitesi hesaplanırken boşluk hacmi dikkate alınmalıdır. Bu amaçla aynı yatak boyunda dolgulu kolon reaktör hazırlanmıştır. Sorbent olarak aynı partikül boyutuna sahip inert malzeme kullanılmıştır. Gerçekleştirilen deney sonrasında boşluk hacminden kaynaklanan 0,04 mmol kayıp olduğu belirlenmiştir. Bu değer sorbentin CO<sub>2</sub> tutma kapasitesinden çıkarılarak sorbentin CO<sub>2</sub> tutma kapasitesi hesaplanmıştır.

Sorbentin tuttuğu CO<sub>2</sub> miktarı: 4,318- 3,428- 0,04= 0,85 mmol

Sorbent kapasitesi = 0,85/0,5= 1,7 mmol-CO<sub>2</sub>/ g-sorbent

EK-3. Sorbentlerin XRD analizi ile elde edilen verilerin ve literatür değerleriyle karşılaştırılması

Çizelge 3.1. KT-H sorbentinin CO<sub>2</sub> tutma deneyi öncesi XRD analizi ile elde edilen deneysel verilerin literatür değerleri ile karşılaştırılması

Numune						Literatür		
KT-H			KT-K			CaO [4-777]		
2θ	d	I/I0	2θ	d	I/I0	2θ	d	I/I0
32,3	2,77	38	32,3	2,77	38	32,2	2,78	34
37,5	2,40	100	37,4	2,34	100	37,4	2,40	100
53,9	1,70	48	53,9	1,70	48	53,9	1,70	45
64,2	1,45	11	64,2	1,45	13	64,2	1,45	10
67,4	1,39	12	67,5	1,39	13	67,3	1,39	5

EK-3. (devam) Sorbentlerin XRD analizi ile elde edilen verilerin ve literatür değerleriyle karşılaştırılması

Çizelge 3.2. KH-K sorbentinin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen CO<sub>2</sub> tutma deneyi sonrası XRD analizi ile elde edilen verilerin literatür değerleriyle karşılaştırılması

Numune (KT-K)												Literatür					
550°C			600°C			650°C			700°C			CaO [4-777]			CaCaO <sub>3</sub> [5-568]		
2θ	d	I/I0	2θ	d	I/I0	2θ	d	I/I0	2θ	d	I/I0	2θ	d	I/I0	2θ	d	I/I0
23,1	3,84	6	23,3	3,82	61	23,3	3,82	77	22,7	3,91	82	-	-	-	23,0	3,86	12
29,6	3,01	83	29,6	3,02	100	29,7	3,01	100	29,3	3,05	91	-	-	-	29,4	3,04	100
32,46	2,76	40	32,3	2,77	64	32,5	2,75	79	32,1	2,79	91	32,2	2,78	34	31,4	2,85	3
36,1	2,48	6	36,1	2,48	61	36,3	2,47	77	35,8	2,51	83	-	-	-	36,0	2,50	14
37,5	2,40	100	37,5	2,40	71	37,6	2,39	86	37,3	2,41	100	37,4	2,40	100	-	-	-
39,6	2,27	10	39,7	2,27	63	39,7	2,27	78	39,2	2,30	84	-	-	-	39,4	2,29	18
43,4	2,08	8	43,4	2,08	64	43,5	2,08	77	43,1	2,10	83	-	-	-	43,2	2,10	18
47,2	1,92	9	47,4	1,92	64	47,5	1,92	78	46,8	1,94	83	-	-	-	47,1	1,92	5
48,4	1,88	6	48,5	1,88	62	48,7	1,87	78	48,3	1,88	84	-	-	-	48,5	1,88	17
54,0	1,70	40	53,9	1,70	66	54,1	1,69	79	53,7	1,71	90	53,9	1,70	45	-	-	-
64,2	1,45	10	64,5	1,44	58	65,4	1,43	77	64,0	1,45	85	64,2	1,45	10	64,7	1,44	5
67,4	1,39	11	67,0	1,40	58	67,3	1,39	75	67,2	1,39	84	67,3	1,39	5	-	-	-

EK-3. (devam) Sorbentlerin XRD analizi ile elde edilen verilerin ve literatür değerleriyle karşılaştırılması

Çizelge 3.3. HM, HM-D, HM-S ve HM-DS sorbentlerinin CO<sub>2</sub> tutma deneyi öncesi XRD analizi ile elde edilen verilerin literatür değerleri ile karşılaştırılması

Numune												Literatür					
HM			HM-D			HM-S			HM-DS			CaO [4-777]			MgO [4-0829]		
2θ	d	I/I0	2θ	d	I/I0	2θ	d	I/I0	2θ	d	I/I0	2θ	d	I/I0	2θ	d	I/I0
-	-	-	-	-	-	32,1	2,79	82	32,2	2,78	84	32,2	2,78	34	-	-	-
36,6	2,45	3	37,1	2,42	65	37,4	2,40	88	37,4	2,40	91	37,4	2,40	100	36,9	2,43	10
43,0	2,10	100	42,9	2,11	100	42,9	2,11	100	42,9	2,11	100	-	-	-	42,9	2,11	100
-	-	-	53,6	1,71	58	53,8	1,70	84	53,9	1,70	87	53,9	1,70	45	-	-	-
62,4	1,49	51	62,4	1,49	82	62,1	1,49	89	62,3	1,49	88	-	-	-	62,3	1,49	52
-	-	-	-	-	-	63,8	1,46	80	64,0	1,45	80	64,2	1,45	10	-	-	-
-	-	-	-	-	-	67,1	1,39	81	67,1	1,39	79	67,3	1,39	5	-	-	-
74,5	1,27	4	74,4	1,27	59	74,3	1,28	81	74,5	1,27	80	-	-	-	74,7	1,27	4
78,6	1,22	14	78,6	1,22	64	78,2	1,22	82	78,6	1,22	82	-	-	-	78,6	1,22	12

EK-3. (devam) Sorbentlerin XRD analizi ile elde edilen verilerin ve literatür değerleriyle karşılaştırılması

Çizelge 3.4. HM-S sorbentinin 550°C sıcaklıkta gerçekleştirilen deney sonrası XRD analizi ile elde edilen verilerin literatür değerleri ile karşılaştırılması

Numune			Literatür								
HM-S			CaO [4-777]			MgO [4-0829]			CaCaO <sub>3</sub> [5-568]		
2θ	d	I/I0	2θ	d	I/I0	2θ	d	I/I0	2θ	d	I/I0
-	-	-	-	-	-	-	-	-	23,0	3,86	12
-	-	-	32,2	2,78	34	-	-	-	-	-	-
29,4	3,04	62	-	-	-	-	-	-	29,4	3,04	100
37,0	2,43	21	37,4	2,40	100	36,9	2,43	10	36,0	2,50	14
-	-	-	-	-	-	-	-	-	39,4	2,29	18
42,9	2,11	100	-	-	-	42,9	2,11	100	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	43,2	2,10	18
-	-	-	-	-	-	-	-	-	47,1	1,92	5
47,4	1,92	18	-	-	-	-	-	-	47,5	1,91	17
48,5	1,88	17	-	-	-	-	-	-	48,5	1,88	17
52,5	1,74	13	53,9	1,70	45	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	56,6	1,63	4
-	-	-	-	-	-	-	-	-	57,4	1,60	8
-	-	-	-	-	-	-	-	-	60,7	1,53	5
62,3	1,49	41	-	-	-	62,2	1,45	10	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	63,1	1,47	2
-	-	-	64,2	1,45	10	-	-	-	64,7	1,44	5
-	-	-	67,3	1,39	5	-	-	-	-	-	-
74,5	1,24	10	-	-	-	74,7	1,27	4	-	-	-
78,5	1,22	11	-	-	-	78,6	1,22	12	-	-	-

EK-3. (devam) Sorbentlerin XRD analizi ile elde edilen verilerin ve literatür değerleriyle karşılaştırılması

Çizelge 3.5. CaO-S sorbentinin CO<sub>2</sub> tutma deneyi öncesi XRD analizi ile elde edilen verilerin literatür değerleri ile karşılaştırılması

Numune			Literatür		
CaO-S			CaO [4-777]		
2θ	d	I/I0	2θ	d	I/I0
32, 2	2, 78	42	32, 2	2, 78	34
37, 4	2, 40	100	37, 4	2, 40	100
53, 8	1, 70	45	53, 9	1, 70	45
64, 1	1, 45	10	64, 2	1, 45	10
67, 3	1, 39	10	67, 3	1, 39	5

EK-3. (devam) Sorbentlerin XRD analizi ile elde edilen verilerin ve literatür değerleriyle karşılaştırılması

Çizelge 3.6. CaO-S sorbentinin 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen deney sonrası XRD analizi ile elde edilen verilerin literatür değerleri ile karşılaştırılması

Numune			Literatür					
CaO-S			CaO [4-777]			CaCaO <sub>3</sub> [5-568]		
2θ	d	I/I0	2θ	d	I/I0	2θ	d	I/I0
23,1	3,85	15	-	-	-	23,0	3,86	12
29,4	3,04	100	-	-	-	29,4	3,04	100
32,2	2,78	7	32,2	2,78	34	-	-	-
36,0	2,49	13	-	-	-	36,0	2,50	14
37,4	2,40	11	37,4	2,40	100	-	-	-
39,5	2,28	17	-	-	-	39,4	2,29	18
43,2	2,10	16	-	-	-	43,2	2,10	18
-	-	-	-	-	-	47,1	1,92	5
47,5	1,91	14	-	-	-	47,5	1,91	17
48,5	1,88	13	-	-	-	48,5	1,88	17
53,7	1,71	4	53,9	1,70	45	-	-	-
-	-	-	-	-	-	56,6	1,63	4
57,4	1,60	7				57,4	1,60	8
60,7	1,52	5				60,7	1,53	5
-	-	-	-	-	-	63,1	1,47	2
64,7	1,44	4	64,2	1,45	10	64,7	1,44	5
-	-	-	67,3	1,39	5	-	-	-

EK-3. (devam) Sorbentlerin XRD analizi ile elde edilen verilerin ve literatür değerleriyle karşılaştırılması

Çizelge 3.7. CaO-K sorbentinin CO<sub>2</sub> tutma deneyi öncesi XRD analizi ile elde edilen verilerin literatür değerleri ile karşılaştırılması

Numune			Literatür		
CaO-K			CaO [4-777]		
2θ	d	I/I0	2θ	d	I/I0
32,2	2,78	34	32,2	2,78	34
37,3	2,40	100	37,4	2,40	100
53,8	1,70	44	53,9	1,70	45
64,1	1,45	11	64,2	1,45	10
67,3	1,39	10	67,3	1,39	5

EK-4. "Scherrer" denklemi kullanılarak örnek bir kristal boyutu hesaplaması

KT-K sorbentinin kristal boyutu daha önce Eş-3.2'de verilen "Scherrer" denklemi ile hesaplanmıştır.

"Scherrer" Denklemi;

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos(\theta_B)}$$

t: Toz taneciğinin çapı, nm

K: Kristalin şekline bağlı sabit

$\lambda$  : X-ışını dalga boyu, nm

B: Yarı yükseklikteki pik genişliği (FWHM), radyan

$\theta_B$ : En şiddetli pikin kırınım açısı

KT-K sorbenti için;

- $2\theta_B$ : 37, 45°  $\lambda$ : 0, 15406nm B: 0, 17° K: 0, 89

- $t = \frac{0,89 \times 0,15406}{\left(0,17 \times \frac{3,14}{180}\right) \times \cos\left(\frac{37,45}{2} \times \frac{3,14}{180}\right)}$

- t: 49 nm

## EK-5. Boşluk hızı hesabı

@STD'de (25°C, 1 atm basınç) boşluk hızı hesabı yapılmıştır.

- Toplam akış hızı ( $V_0$ ): 30 cm<sup>3</sup>/dk
- Kolon boyu: 3cm
- Kolon çapı: 6mm

⇒ Boşluk hızı= $V_0/V$ = toplam akış hızı/kolon hacmi

Kolon hacmi;

$$\begin{aligned} \Rightarrow V &= \pi r^2 h \\ &= \pi \left(\frac{0,6}{2}\right)^2 3 = 0,85 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

Boşluk hızı;

$$\Rightarrow \frac{V}{v_0} = \frac{30 \text{ cm}^3/\text{dk}}{0,85 \text{ cm}^3} = \frac{35,3}{\text{dk}} \times \frac{60 \text{ dk}}{1 \text{ sa}} = 2118 \text{ sa}^{-1} \text{ @STD}$$

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : AKSOY, Elif  
 Uyuğu : T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri : 01.03.1991, Ankara  
 Medenihali : Bekar  
 Telefon : 0(545)380 34 38  
 e-mail : aksoyy.elif@gmail.com



### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2014
Lise	Batıkent Lisesi	2009

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2017-Halen	Asaş Ambalaj Baskı Sanayi ve A.Ş	Ürün Geliştirme Ticaret Mühendisi
2016-2017	Gazi Üniversitesi	Kısmi Zamanlı Öğrenci Asistanlığı
2015-2016	Gazi Üniversitesi	Kısmi Zamanlı Öğrenci Asistanlığı

### Yabancı Dil

İngilizce

### Projeler

Aksoy, E., Yaşyerli, S., Eslek Koyuncu, D.D. (2016-2017). *Doğal mineral hidromanyezitin CO<sub>2</sub> tutma özelliklerinin geliştirilmesi*. Gazi Üniversitesi BAP 06/2016-04.

**Ulusal kongreler**

Aksoy, E., Eslek Koyuncu, D.D., Yaşyerli, S., Yaşyerli, N. (2016, Ağustos). *Doğal Hidromanyezit Mineralinin Yüksek Sıcaklıkta CO<sub>2</sub> Tutulmasında Sorbent Özellikleri*. 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-12), İzmir, Türkiye.

Aksoy, E., Yaşyerli, S. (2017, Eylül). *Hidromanyezit mineralinden MgO-CaO esaslı sorbent hazırlanması ve CO<sub>2</sub> Tutma Çalışmaları*. 29. Ulusal Kimya Kongresi, Ankara, Türkiye.

Aksoy, E., Eslek Koyuncu, D.D., Yaşyerli, S., Yaşyerli, N. (2018, Eylül). *Yüksek sıcaklıkta CO<sub>2</sub> gazınının tutulması amacıyla "sol-jel pechini" yöntemi ile CaO içerikli sorbent sentezi ve CO<sub>2</sub> tutma çalışmaları*. 13. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-13), Van, Türkiye.

**Hobiler**

Puzzle yapmak, yoga yapmak, bulmaca çözmek



*GAZİ GELECEKTİR..*