



**CO₂ GAZININ UZAKLAŞTIRILABİLMESİ İÇİN SORBENT
GELİŞTİRİLMESİ**

Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ŞUBAT 2015

Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU tarafından hazırlanan “CO₂ Gazının Uzaklaştırılabilmesi İçin Sorbent Geliştirilmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ / OY ÇOKLUĞU ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum

.....

İkinci Danışman: Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum

.....

Başkan : Unvanı Adı SOYADI

Anabilim Dalı, Üniversite Adı

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum

.....

Üye : Unvanı Adı SOYADI

Anabilim Dalı, Üniversite Adı)

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum

.....

Üye : Unvanı Adı SOYADI

Anabilim Dalı, Üniversite Adı

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum

.....

Üye : Unvanı Adı SOYADI

Anabilim Dalı, Üniversite Adı

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum

.....

Üye : Unvanı Adı SOYADI

Anabilim Dalı, Üniversite Adı

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 26/02/2015

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

.....

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

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.

Dilşad Dolunay Eslek Koyuncu

26.02.2015

CO₂ GAZININ UZAKLAŞTIRILABİLMESİ İÇİN SORBENT GELİŞTİRİLMESİ

(Doktora Tezi)

Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Şubat 2015

ÖZET

Yüksek sıcaklık CO₂ tutulmasında kullanmak üzere yüksek aktivite gösteren, kararlı ve rejenere edilebilir yeni sorbentlerin geliştirilmesinin amaçlandığı bu çalışmada; yeni hidrotalsit türü malzemeler, Ca içerikli silika destekli sorbentler ve Mg-Ca-Si içerikli doğal minerallerle çalışmalar yürütülmüştür. Sentezlenen sorbentler ve doğal minerallerin XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, ICP-MS, TGA-DTA, CO₂-TPD, EDS, SEM ve XRF analizleri ile karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve sabit yatak reaktör sisteminde CO₂ tutulması deneyleri %4 CO₂+He gaz karışımı ile 100-700 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Mg-Al hidrotalsit türü malzemeler birlikte çöktürme, hidrotermal, sol-jel ve kompleksleştirme yöntemleriyle hazırlanmıştır. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan Mg-Al sorbenti 300°C'de CO₂ tutulmasında en iyi aktiviteyi gösteren sorbent olmuştur. Yeni hidrotalsit türü malzemelerin (Mg-Fe ve Mg-Mn) sentezi birlikte çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilmiş ve malzemeler CO₂ tutulması için test edilmiştir. Hazırlanan yeni Mg-Fe ve Mg-Mn malzemelerin tabakalı hidrotalsit türü yapıya sahip olduğu yapılan XRD analizleriyle belirlenmiştir. Mg içerikli sorbentlerde yüzey bazik özelliğinin CO₂ tutulması için önemli bir etken olduğu belirlenmiştir. Ca içerikli sorbentlerle yürütülen çalışmada farklı çöktürücü ajanlar (Na₂CO₃ ve K₂CO₃) kullanılarak Ca-Al sorbentleri (3Ca1Al-CPS) hazırlanmıştır. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinde silisyumun etkisini gözlemlemek amacıyla farklı silisyum kaynakları (tetraetilortosilikat-TEOS, sodyum silikat ve SiO₂) kullanılarak Ca-Al-Si sorbentleri hazırlanmıştır. Bu sorbentler içerisinde 3Ca1Al1Si-CPS-TEOS sorbentinin CO₂ tutulmasında en iyi aktivite gösterdiği belirlenmiş ve yapısında alüminyum içermeyen 3Ca1Si-TEOS sorbenti de hazırlanmıştır. Ca içerikli sorbentlerde XRD analizi ile belirlenen esas yapı CaO olmakla birlikte Ca-Al (Ca₁₂Al₁₄O₃₃, Ca₃Al₂O₆) ve Ca-Si (Ca₂SiO₄) karışık oksit yapıları da gözlenmiştir. Mg-Ca-Si içerikli doğal minerallerle yürütülen çalışmada Kütahya yöresinden alınan manyezit-MgCO₃ minerali ile Denizli/Acıpayam-Yolçatı mevkiinden alınan huntit-CaMg₃(CO₃)₄ ve hidromanyezit-Mg₅(CO₃)₄(OH)₂.4H₂O mineralleri kullanılarak 550°C sıcaklıkta CO₂ tutma deneyleri gerçekleştirilmiştir. En yüksek CO₂ tutma kapasitesi diğer minerallere göre daha yüksek CaO içeriğine sahip olan huntit minerali ile 3,8 mmol CO₂/g sorbent olarak elde edilmiştir. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃, 3Ca1Si-CPS-TEOS ve huntit-CaMg₃(CO₃) sorbentleriyle CO₂ tutma-rejenerasyon döngü çalışmaları gerçekleştirilmiştir. On CO₂ tutma-rejenerasyon döngüsü sonrası huntit-CaMg₃(CO₃) minerali en yüksek tutma kapasitesi gösteren sorbent olmuştur. Bununla birlikte CO₂ tutma kapasitesi daha düşük olan 3Ca1Si-TEOS sorbenti CO₂ tutma kapasitesini %80 oranında korumuştur. Çalışmanın son bölümünde, deaktivasyon modeli ile CO₂ uzaklaştırılması için hız parametreleri (başlangıç reaksiyon ve deaktivasyon hız sabitleri) belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.080
Anahtar Kelimeler : CO₂ gazının uzaklaştırılması, hidrotalsit türü malzemeler, huntit
Sayfa Adedi : 187
Danışman : Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
İkinci Danışman : Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ

DEVELOPMENT OF SORBENT FOR REMOVAL OF CO₂

(Ph.D. Thesis)

Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

February 2015

ABSTRACT

In this study, new hydrotalcite-type materials, Ca-containing silica supported sorbents and Mg-Ca-Si based natural minerals were investigated to develop stable and regenerable sorbents with high activity for the high temperature sorption of CO₂. Synthesized sorbents and natural minerals were characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption, ICP-MS, TGA-DTA, CO₂-TPD, EDS, SEM and XRF analysis and tested in a fixed bed reactor system using feed stream containing 4% CO₂ in He and at temperatures between 100-700 °C. Mg-Al hydrotalcite-like materials were synthesized by co-precipitation, hydrothermal, sol-gel and complexation methods. Among these sorbents, Mg-Al sorbent prepared by co-precipitation method showed the highest activity for CO₂ sorption at 300 °C. New hydrotalcite-like materials (Mg-Fe, Mg-Mn) were synthesized by co-precipitation method and tested for CO₂ sorption. Layered hydrotalcite-like structure was determined by XRD analysis of new Mg-Fe and Mg-Mn hydrotalcite-like materials. It was determined that the surface basicity is a very important factor for CO₂ sorption with Mg based sorbents. In studies conducted with Ca-containing sorbents, Ca-Al sorbents (3Ca1Al-CPS) were prepared using different precipitating agents (Na₂CO₃ and K₂CO₃). In order to observe the effect of silica in the 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbent, Ca-Al-Si sorbents were synthesized using different silica sources (tetraethyl orthosilicate-TEOS, sodium silicate and SiO₂). Among these Ca-Al-Si sorbents, it was determined that 3Ca1Al1Si-CPS-TEOS sorbent showed the best activity for CO₂ sorption and aluminium-free 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbent was prepared. In the XRD analysis of Ca-containing sorbents CaO was the main phase and also Ca-Al (Ca₁₂Al₁₄O₃₃, Ca₃Al₂O₆) and Ca-Si (Ca₂SiO₄) mixed oxide structures were observed. In studies conducted with natural Mg-Ca-Si based minerals CO₂ sorption experiments carried out by using magnesite-MgCO₃ from the Kütahya region, huntite-CaMg₃(CO₃)₄ and hydromagnesite-Mg₅(CO₃)₄(OH)₂.4H₂O from the Denizli/Acıpayam-Yolçatı site. The highest sorption capacity was obtained as 3,8 mmol CO₂/g sorbent with the huntite mineral having the highest content of CaO. CO₂ sorption-regeneration cycles were performed for 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃, 3Ca1Si-CPS-TEOS and huntite-CaMg₃(CO₃)₄ sorbents. After ten CO₂ sorption-regeneration cycles huntite showed the highest CO₂ sorption capacity. However, 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbent having lower CO₂ sorption capacity maintained its capacity as about 80 % of original value. In the last part of the study, rate parameters (initial sorption and deactivation rate constants) were determined by using deactivation model for the sorption of CO₂.

Science Code : 912.1.080
 Key Words : Removal of CO₂, hydrotalcite-like materials, huntite
 Page Number : 187
 Supervisor : Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
 Co-Supervisor : Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim süresince tüm bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, beni yönlendiren, sabırla eğiten çok değerli tez danışmanı hocam Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ'ye ve yine değerli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, sıkıştığım her an beni dinleyen, yardımını esirgemeyen çok değerli tez danışmanı hocam Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarım boyunca bana zaman ayırarak değerli yorumlarıyla çalışmama yön veren hocalarım sayın Prof. Dr. Gülşen DOĞU, Prof. Dr. Timur DOĞU ve Doç. Dr. Naime Aslı SEZGİ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümlerinde cihaz imkanı sağlayan çok değerli hocam, Doç. Dr. Meltem DOĞAN'a, değerli bilgilerinden faydalandığım Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Başkan Yardımcısı Doç. Dr. Mustafa Kemal ÖZTÜRK'e çok teşekkür ederim. Doğal minerallere ulaşmamda büyük destek sağlayan Denizli/Acıpayam Yolçatı köyü muhtarı Duran ŞAHAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarına maddi destek sağlayan Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (BAP) teşekkür ederim.

Yoğun tez çalışmalarımda, manevi desteğini, sabrını esirgemeyen, canım babam Selahattin ESLEK'e, her sıkıntıma ortak olan, oğluma annelik yapan canım annem Behiye ESLEK'e, uzakta da olsa her zaman varlığını yanımda hissettiğim kardeşim Çağrı ESLEK'e, sıkıntılı günlerimde ve gecelerimde sabır ve özveri ile hep yanımda olan eşim Erdem KOYUNCU'ya, en büyük sabrı gösteren, göz bebeğim, canım oğlum Ömer Arda KOYUNCU'ya ve KOYUNCU ailesine teşekkürlerimi sunarım. Doktora çalışmalarım boyunca manevi destekleriyle hep yanımda olan arkadaşlarım Dr. Hüseyin ARBAĞ, Dr. Derya ÖZGÜR, Dr. Mehmet TAŞDEMİR, Öğr. Gör. Dr. Müjgan OKUR ve Zeynep ÖZAYDIN'a çok teşekkür ederim. Benimle aynı laboratuvarı paylaşan, iyi kötü günleri birlikte geçirdiğimiz arkadaşlarım Dr. Özge PANTA, Dr. Saliha ÇETİNYOKUŞ ve Hande MUŞTU'ya, laboratuvar çalışanlarımızdan Muammer GÜNEŞ'e, tüm Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine, çalışanlarına ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	5
2.1. CO ₂ Tutma Teknikleri ve Kullanılan Sorbentler.....	5
2.2. Hidrotalsit Türü Malzemeler.....	10
2.3. Ca İçerikli Sorbentlerle Yürütülen Çalışmalar.....	17
2.4. Doğal Minerallerle CO ₂ Tutulması.....	20
3. DENEYSEL YÖNTEM.....	23
3.1. Sorbent Sentez Yöntemleri.....	23
3.1.1. Hidrotalsit türü malzemelerin hazırlanması.....	24
3.1.2. Ca içerikli sorbentlerin hazırlanması.....	29
3.1.3. Mg-Ca-Si içerikli doğal minerallerin hazırlanması.....	30
3.2. Sorbentlerin Karakterizasyonu.....	30
3.2.1. X-ışını kırınımı (XRD) analizi.....	30
3.2.2. Brunauer, Emmett, and Teller (BET) yüzey alanı ölçümü ve gözenek özelliklerinin belirlenmesi.....	31
3.2.3. Sıcaklık programlı CO ₂ desorpsiyon analizi (CO ₂ -TPD).....	33

Sayfa

3.2.4. Termogravimetrik-diferansiyel termal analiz (TGA-DTA).....	34
3.2.5. Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS).....	35
3.2.6. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM).....	35
3.2.7. X-ışını floresans analizi (XRF).....	35
3.2.8. Endüktif eşleşmiş kütle plazma spektroskopisi (ICP-MS).....	35
3.3. Yüksek sıcaklık CO ₂ tutma test sistemi.....	36
4. CO ₂ TUTMA KAPASİTESİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ VE DEAKTİVASYON MODELİ ÇALIŞMASI.....	41
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....	43
5.1. Yeni Hidrotalsit Türü Malzemelerle Yürütülen Çalışmalar.....	44
5.1.1. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan hidrotalsit türü malzemelerle yürütülen çalışmalar.....	45
5.1.2. Farklı sentez yöntemleriyle hazırlanan Mg-Al hidrotalsit türü malzemeler	70
5.2. Ca İçerikli Sorbentlerle Yürütülen Çalışmalar.....	78
5.2.1. 3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃ sorbentiyle yürütülen çalışmalar.....	79
5.2.2. 3Ca1Al-CPS-K ₂ CO ₃ sorbenti ile yürütülen çalışmalar.....	91
5.2.3. 3Ca1Al-CPS sorbentinde silisyum etkisinin incelenmesine ilişkin çalışmalar.....	96
5.3. Mg, Ca ve Si İçerikli Doğal Minerallerle Yürütülen Çalışmalar.....	108
5.4. Manyezit-MgCO ₃ Mineraliyle Düşük Sıcaklıkta Yürütülen CO ₂ Tutma Çalışmaları.....	122
5.5. CO ₂ Tutulması - Sorbent Rejenerasyonu Döngüleri.....	123
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	129
KAYNAKLAR.....	133
EKLER.....	141
EK-1. Bragg yasası ve x-ışını difraksiyonu.....	142

Sayfa

EK-2. Scherrer yasası kullanılarak kristal boyutunun hazırlanmasına ilişkin örnek hesaplama.....	144
EK-3. Kromatografik yöntemler ve gaz kromatograf cihazının çalışma prensibi.....	145
EK-4. “Breakthrough” eğrileri yardımıyla CO ₂ tutma kapasitesinin hesaplanması.....	148
EK-5. Mg-Al hidrotalsit türü malzeme için yürütülen ön deneylere ait sonuçlar.....	151
EK-6. Sorbentlerin XRD analizinden elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması.	155
EK-7. 3Mg1Al-HTS sorbentinde hidrotermal işlem sıcaklığının belirlenmesi için yürütülen ön deney sonuçları.....	174
EK-8. Al-O-CPS sorbentinin 550 °C sıcaklıktaki “breakthrough” eğrisi.....	176
EK-9. Sorbentlerin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek çapı dağılımı eğrileri.....	177
EK-10. Lineer olmayan regrasyon analizi için kullanılan SigmaPlot 12.0 programından alınan örnek sonuç raporu.....	182
EK-11. Termodinamik denge dönüşüm grafikleri.....	183
ÖZGEÇMİŞ.....	185

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. CO ₂ gazı emisyonunun sektörel dağılımı.....	2
Çizelge 2.1. Bazı hidrotalsit türü malzemeler ve kristalografik özellikleri.....	11
Çizelge 2.2. Hidrotalsit türü malzemelerle yürütülen diğer CO ₂ tutma çalışmaları.....	16
Çizelge 2.3. Ca içerikli sorbentlerle yürütülen diğer CO ₂ tutma çalışmaları.....	19
Çizelge 3.1. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan hidrotalsit benzeri malzemeler ve özellikleri.....	28
Çizelge 3.2. Farklı sentez yöntemleri ile hazırlanan 3Mg1Al malzemeleri	28
Çizelge 3.3. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan Ca içerikli sorbentlerin özellikleri.....	29
Çizelge 3.4. Hidrotalsit türü malzeme ve Ca içerikli sorbentlerin hazırlanmasında kullanılan metal tuzu kaynakları.....	29
Çizelge 3.5. Doğal mineral sorbentler ve temin edildiği yer.....	30
Çizelge 3.6. Hazırlanan sorbentler ve yürütülen karakterizasyon çalışmaları.....	36
Çizelge 3.7. Yüksek sıcaklık CO ₂ tutma sisteminde kullanılan GC cihazının çalışma şartları.....	39
Çizelge 5.1. Sorbentlerin adlandırılmasında kullanılan kısaltmalar ve anlamları.....	44
Çizelge 5.2. UC-3Mg1Al-CPS sorbentinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür değerleriyle karşılaştırılması.....	46
Çizelge 5.3. Mg-O-CPS, 3Mg1Al-CPS ve Al-O-CPS sorbentlerinin XRD analizi sonuçları.....	56
Çizelge 5.4. 3Mg1Al-CPS, Mg-O-CPS ve Al-O-CPS sorbentlerinin BET analizi sonuçları.....	57
Çizelge 5.5. 3Mg1Al-CPS hidrotalsit türü malzeme ile Mg-O-CPS ve Al-O-CPS sorbentlerinin CO ₂ tutma kapasiteleri	60
Çizelge 5.6. 1Mg1Fe-CPS, 3Mg1Fe-CPS ve 6Mg1Fe-CPS sorbentlerinin XRD ve N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçları.....	63

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.7. 3Mg1Fe-CPS, 6Mg1Fe-CPS ve Mg-O-CPS sorbentlerinin CO ₂ tutma kapasitesi değerleri ve deaktivasyon hız parametreleri.....	65
Çizelge 5.8. 3Mg1Mn-CPS sorbentinin kalsinasyon öncesi ve sonrası XRD ve BET analizi sonuçları.....	67
Çizelge 5.9. 3Mg1Al-CPS, 3Mg1Fe-CPS ve 3Mg1Mn-CPS sorbentlerinin CO ₂ tutma kapasitelerinin karşılaştırılması	70
Çizelge 5.10. Farklı yöntemlerle hazırlanan 3Mg1Al sorbentlerinin XRD analizi sonuçları.....	72
Çizelge 5.11. Farklı yöntemlerle hazırlanan 3Mg1Al sorbentlerinin BET analizi sonuçları.....	73
Çizelge 5.12. Farklı yöntemlerle hazırlanan 3Mg1Al (Mg/Al:3) sorbentlerinin CO ₂ tutma kapasitesi değerleri ve tutma deneyi sonrası yüzey alanları...	77
Çizelge 5.13. CaO katı fazının CO ₂ gazı ile reaksiyonunda farklı sıcaklıklarda hesaplanan dengedeki CO ₂ tutma kapasitesi değerleri.....	79
Çizelge 5.14. 3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃ sorbentinin kalsinasyon öncesi ve sonrası karakterizasyon sonuçları.....	84
Çizelge 5.15. 3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃ sorbentinin farklı sıcaklıklardaki CO ₂ tutma kapasiteleri.....	87
Çizelge 5.16. 3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃ sorbentinin 650 °C’de gerçekleştirilen deney sonrası N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçları.....	88
Çizelge 5.17. Farklı çöktürücüler kullanılarak hazırlanan 3Ca1Al-CPS sorbentlerinin CO ₂ tutma kapasitesinin karşılaştırılması	95
Çizelge 5.18. Si içerikli sorbentler ve EDS analizine göre hesaplanan metal oranları...	96
Çizelge 5.19. Si içerikli sorbentlerin kalsinasyon öncesi ve sonrası XRD desenlerinden elde edilen sonuçlar.....	99
Çizelge 5.20. Farklı Si kaynakları kullanılarak hazırlanan 3Ca1Al1Si-CPS sorbentlerinin CO ₂ tutma kapasiteleri.....	104
Çizelge 5.21. 3Ca1Al1Si-CPS-TEOS sorbentinin farklı sıcaklıklardaki CO ₂ tutma kapasiteleri.....	105
Çizelge 5.22. 3Ca1Si-CPS-TEOS ve 3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃ sorbentlerinin CO ₂ tutma kapasitesinin karşılaştırılması.....	107

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.23. Manyezit, hidromanyezit ve huntit minerallerinin XRF analiziyle belirlenen kimyasal analiz değerleri.....	108
Çizelge 5.24. Doğal mineraller ve XRD analizi ile belirlenen katı fazları.....	110
Çizelge 5.25. 900 °C’de ısıtıl işlem gören huntit ve manyezit minerallerinin XRD ve BET analizi sonuçları.....	114
Çizelge 5.26. 900 °C sıcaklıkta 3 saat ısıtıl işlem gören manyezit, hidromanyezit ve huntit minerallerinin CO ₂ tutma kapasiteleri	116
Çizelge 5.27. 900 °C ve 950 °C sıcaklıklarda 3 saat ısıtıl işlem gören huntit (CaMg ₃ (CO ₃) ₄) mineralinin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçları.....	118
Çizelge 5.28. Huntit ve Huntit-950 minerallerinin CO ₂ tutma kapasiteleri.....	119

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. 1958-2014 (Temmuz) döneminde Mauna Loa Gözlemevi'nde ölçülen aylık ortalama atmosferik CO ₂ birikimindeki değişimler	2
Şekil 1.2. CO ₂ gazının oluştuğu ve kullanıldığı prosesler	3
Şekil 2.1. CO ₂ emisyon kaynakları.....	5
Şekil 2.2. Yanma sonrası, yanma öncesi ve oksî-yakıt teknikleriyle CO ₂ gazının ayrılması.....	7
Şekil 2.3. Hidrotalsit türü malzemelerin yapısı	11
Şekil 2.4. Hidrotalsit malzeme sentezinde sıcaklık ve metal oranına göre hidrotalsit yapının oluşum grafiği	14
Şekil 2.5. Hidrotalsit türü malzemelerin uygulama alanları.....	15
Şekil 3.1. Birlikte çöktürme yöntemiyle malzeme sentezinin şematik görünümü.....	24
Şekil 3.2. Sol-jel yöntemiyle sorbent sentezinin şematik görünümü.....	25
Şekil 3.3. Kompleksleştirme metodu ile sorbent sentezinin şematik gösterimi.....	27
Şekil 3.4. Hidrotermal yöntemle malzeme sentezinin şematik görünümü.....	28
Şekil 3.5. Yüksek sıcaklık CO ₂ tutma test sistemi.....	38
Şekil 5.1. 3Mg1Al-CPS sorbentinin kalsinasyon işlemi öncesi XRD deseni.....	45
Şekil 5.2. UC-3Mg1Al-CPS sorbentinin hava ortamında TGA-DTA analizi grafiği....	46
Şekil 5.3. UC-3Mg1Al-CPS sorbentinin N ₂ ortamında TGA-DTA analizi grafiği.....	47
Şekil 5.4. Aynı şartlarda hazırlanan Mg-Al hidrotalsit benzeri malzemelerin 600 °C'de kalsinasyon sonrası XRD desenleri	48
Şekil 5.5. Mg-O-CPS sorbentinin kalsinasyon öncesi XRD desenleri.....	50
Şekil 5.6. Mg-O-CPS sorbentinin kalsinasyon öncesi TGA-DTA analizi.....	50
Şekil 5.7. Mg-O-CPS sorbentinin kalsinasyon öncesi ve sonrasındaki XRD desenleri...	52
Şekil 5.8. Al-O sorbentinin kalsinasyon öncesi XRD desenleri.....	54
Şekil 5.9. UC-Al-O-CPS sorbentinin TGA-DTA grafiği (N ₂ ortamında).....	55

Şekil	Sayfa
Şekil 5.10. Al-O-CPS sorbentinin 600 °C’de kalsinasyon sonrası XRD desenleri.....	55
Şekil 5.11. Kalsine edilmiş 3Mg1Al-CPS, Mg-O-CPS ve Al-O-CPS sorbentlerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	57
Şekil 5.12. Kalsine edilmiş 3Mg1Al-CPS, Mg-O-CPS ve Al-O-CPS sorbentlerinin BJH-desorpsiyon gözenek çapı dağılımı eğrileri.....	58
Şekil 5.13. 3Mg1Al-CPS hidrotalsit türü malzeme ile Mg-O-CPS ve Al-O-CPS sorbentlerinin breakthrough eğrileri.....	59
Şekil 5.14. 3Mg1Fe ve 1Mg1Fe sorbentlerinin kalsinasyon öncesi XRD desenleri.....	61
Şekil 5.15. Farklı oranlarda hazırlanan Mg-Fe-CPS sorbentlerinin kalsinasyon sonrası XRD desenleri.....	62
Şekil 5.16. 6Mg1Fe-CPS ve Mg-O-CPS sorbentlerinin CO ₂ -TPD analizi grafiği.....	63
Şekil 5.17. 3Mg1Fe-CPS, 6Mg1Fe-CPS ve Mg-O-CPS sorbentlerinin breakthrough eğrileri.....	65
Şekil 5.18. 3Mg1Mn-CPS malzemesinin kalsinasyon öncesi ve sonrasında XRD desenleri.....	66
Şekil 5.19. 3Mg1Mn-CPS hidrotalsit türü malzemenin breakthrough eğrisi.....	68
Şekil 5.20. 3Mg1Al-CPS, 3Mg1Fe-CPS ve 3Mg1Mn-CPS sorbentlerinin CO ₂ -TPD analizi sonuçları.....	69
Şekil 5.21. 3Mg1Al-CPS, 3Mg1Fe-CPS ve 3Mg1Mn-CPS sorbentlerinin breakthrough eğrilerinin karşılaştırılması.....	69
Şekil 5.22. 3Mg1Al-HTS ve 3Mg1Al-CPS sorbentlerinin kalsinasyon işlemi öncesi XRD desenleri.....	71
Şekil 5.23. Farklı yöntemlerle hazırlanan 3Mg1Al sorbentlerinin XRD desenleri.....	72
Şekil 5.24. Farklı yöntemlerle hazırlanan 3Mg1Al sorbentlerinin CO ₂ -TPD grafikleri..	74
Şekil 5.25. Farklı yöntemlerle hazırlanan Mg-Al sorbentlerinin breakthrough eğrileri...	77
Şekil 5.26. CaO katı fazının CO ₂ gazı ile reaksiyonuna ait termodinamik denge eğrisi...	78
Şekil 5.27. 3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃ sorbentinin kalsinasyon öncesi XRD desenleri.....	80
Şekil 5.28. 3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃ sorbentinin TGA-DTA analizi sonuçları.....	81

Şekil	Sayfa
Şekil 5.29. 3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃ sorbentinin 900 °C’de kül fırınında 3 saat kalsinasyonu sonrası XRD desenleri.....	83
Şekil 5.30. 3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃ sorbentinin farklı sıcaklıklardaki “breakthrough” eğrileri.....	85
Şekil 5.31. 3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃ sorbenti ile 650 °C’de gerçekleştirilen tutma deneyinin 25., 100. ve 175. dakikalarında alınan XRD desenleri.....	88
Şekil 5.32. 3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃ sorbentinin deney öncesi ve 650 °C’de deney sonrası BJH-desorpsiyon gözenek çapı dağılımı eğrileri.....	89
Şekil 5.33. 3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃ sorbentinin 550 ve 650 °C sıcaklıklardaki tutma deneyi sonrası XRD desenleri.....	90
Şekil 5.34. 3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃ sorbentinin 550 °C’de tutma deneyi sonrası hava ortamında TGA-DTA analizi sonuçları.....	91
Şekil 5.35. 3Ca1Al-CPS-K ₂ CO ₃ sorbentinin kalsinasyon işlemi öncesi XRD desenleri.	92
Şekil 5.36. 3Ca1Al-CPS-K ₂ CO ₃ sorbentinin kalsinasyon sonrası XRD desenleri.....	92
Şekil 5.37. Farklı çöktürücüler kullanılarak hazırlanan 3Ca1Al-CPS sorbentlerinin CO ₂ -TPD analizi grafikleri.....	94
Şekil 5.38. Farklı çöktürücüler kullanılarak hazırlanan 3Ca1Al-CPS sorbentlerinin “breakthrough” eğrileri.....	95
Şekil 5.39. 3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃ ve 3Ca1Al-CPS-K ₂ CO ₃ sorbentlerinin CO ₂ tutma deneyi sonrası alınan XRD desenleri	96
Şekil 5.40. Farklı Si kaynaklarıyla hazırlanan 3Ca1Al1Si-CPS sorbentlerinin kalsinasyon öncesi XRD desenleri	97
Şekil 5.41. 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentinin kalsinasyon öncesi XRD desenleri.....	98
Şekil 5.42. Farklı Si kaynakları kullanılarak hazırlanan 3Ca1Al1Si-CPS sorbentlerinin 900 °C’de 3 saat kül fırınında kalsinasyon sonrası XRD desenleri.....	98
Şekil 5.43. 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentinin 900 °C’de 3 saat kalsinasyonu sonrası XRD desenleri.....	99
Şekil 5.44. 3Ca1Al1Si-CPS sorbentlerinin CO ₂ -TPD analizi grafikleri.....	103
Şekil 5.45. Farklı Si kaynakları kullanılarak hazırlanan 3Ca1Al1Si-CPS sorbentlerinin “breakthrough” eğrileri	104

Şekil	Sayfa
Şekil 5.46. 3Ca1Al1Si-CPS-TEOS sorbentinin farklı sıcaklıklarda elde edilen “breakthrough” eğrileri.....	105
Şekil 5.47. 3Ca1Al1Si-TEOS sorbentinin 550 °C’de tutma deneyi öncesi ve sonrası XRD desenleri	106
Şekil 5.48. 3Ca1Si-CPS-TEOS ve 3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃ sorbentlerinin “breakthrough” eğrilerinin karşılaştırılması.....	107
Şekil 5.49. Huntit, Hidromanyezit ve Manyezit minerallerinin ısıtılma işlem öncesi XRD desenleri.....	109
Şekil 5.50. Huntit (CaMg ₃ (CO ₃) ₄) mineralinin ısıtılma işlem öncesi TGA-DTA analizi....	111
Şekil 5.51. Hidromanyezit (Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ •4H ₂ O) mineralinin ısıtılma işlem öncesi TGA-DTA analizi.....	112
Şekil 5.52. Manyezit (MgCO ₃) mineralinin ısıtılma işlem öncesi TGA-DTA analizi.....	112
Şekil 5.53. Huntit (CaMg ₃ (CO ₃) ₄), hidromanyezit (Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ •4H ₂ O) ve manyezit (MgCO ₃) minerallerinin 900 °C sıcaklıkta 3 saat ısıtılma işlemi sonrası XRD desenleri.....	113
Şekil 5.54. 900 °C sıcaklıkta 3 saat ısıtılma işlem gören manyezit, hidromanyezit ve huntit minerallerinin breakthrough eğrileri.....	116
Şekil 5.55. Manyezit (MgCO ₃) mineralinin tutma deneyi sonrası TGA-DTA grafikleri.....	117
Şekil 5.56. Huntit (CaMg ₃ (CO ₃) ₄) mineralinin tutma deneyi sonrası TGA-DTA grafikleri.....	118
Şekil 5.57. Huntit ve Huntit-950 minerallerinin “breakthrough” eğrileri.....	119
Şekil 5.58. 950 °C sıcaklıkta ısıtılma işlem gören huntit mineralinin reaksiyon öncesi ve sonrası alınan XRD desenleri.....	120
Şekil 5.59. Huntit-950 mineralinin farklı sıcaklıklarda elde edilen “breakthrough” eğrileri.....	121
Şekil 5.60. Manyezit-MgCO ₃ mineraliyle düşük sıcaklıklarda elde edilen “breakthrough” eğrileri	122
Şekil 5.61. Manyezit-MgCO ₃ mineralinin 35-400 °C sıcaklık aralığındaki CO ₂ tutma kapasitesi değerleri.....	123
Şekil 5.62. 3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃ sorbentiyle 10 döngüde elde edilen “breakthrough” eğrileri	124

Şekil	Sayfa
Şekil 5.63. 3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃ sorbentinin döngülerdeki CO ₂ tutma kapasiteleri....	124
Şekil 5.64. 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentiyle 10 döngüde elde edilen “breakthrough” eğrileri	125
Şekil 5.65. 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentinin döngülerdeki CO ₂ tutma kapasiteleri	126
Şekil 5.66. Huntit-950 (CaMg ₃ (CO ₃) ₄) mineraliyle 10 döngüde elde edilen “breakthrough” eğrileri.....	126
Şekil 5.67. Huntit-950 (CaMg ₃ (CO ₃) ₄) mineralinin döngülerdeki CO ₂ tutma kapasiteleri	127
Şekil 5.68. Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃ , 3Ca1Si-CPS-TEOS ve CaMg ₃ (CO ₃) ₄ -huntit sorbentleriyle 10 döngüde elde edilen CO ₂ tutma kapasitelerinin karşılaştırılması.....	128

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Quantachrome Monosorb model sorptometre cihazı.....	32
Resim 3.2. QuantoChrome ChemBet 3000 TPR/TPD cihazı.....	34
Resim 5.1. 3Mg1Al-CPS sorbentinin SEM fotoğrafları.....	49
Resim 5.2. Mg-O-CPS sorbentinin kalsinasyon öncesi SEM fotoğrafları	52
Resim 5.3. Mg-O-CPS sorbentinin kalsinasyon sonrası SEM fotoğrafları.....	53
Resim 5.4. 3Mg1Mn-CPS sorbentinin SEM fotoğrafları.....	67
Resim 5.5. 3Mg1Al-CPS sorbentinin SEM fotoğrafları.....	74
Resim 5.6. 3Mg1Al-CS sorbentinin SEM fotoğrafları.....	75
Resim 5.7. 3Mg1Al-SG sorbentinin SEM fotoğrafları.....	75
Resim 5.8. 3Mg1Al-HTS sorbentinin SEM fotoğrafları.....	76
Resim 5.9. 3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃ sorbentinin SEM ve haritalama görüntüleri.....	84
Resim 5.10. 3Ca1Al-K ₂ CO ₃ -CPS sorbentinin SEM fotoğrafları.....	93
Resim 5.11. UC-3Ca1Al1Si-TEOS-CPS sorbentinin SEM ve haritalama görüntüleri...	100
Resim 5.12. 3Ca1Al1Si-CPS-TEOS sorbentinin 900 °C’de 3 saat kül fırınında kalsinasyonu sonrası SEM ve haritalama görüntüleri.....	101
Resim 5.13. 3Ca1Al1Si-SiO ₂ -CPS sorbentinin 900 °C’de 3 saat kül fırınında kalsinasyonu sonrası SEM ve haritalama görüntüleri.....	101
Resim 5.14. 3Ca1Al1Si-CPS-Na silikat sorbentinin 900 °C’de 3 saat kül fırınında kalsinasyonu sonrası SEM ve haritalama görüntüleri.....	102
Resim 5.15. 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentinin 900 °C’de 3 saat kül fırınında kalsinasyonu sonrası SEM ve haritalama görüntüleri.....	102
Resim 5.16. Huntit (CaMg ₃ (CO ₃) ₄) mineralinin 900 °C’de ısıtıl işlem sonrası SEM fotoğrafları.....	114
Resim 5.17. Hidromanyezit (Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ •4H ₂ O) mineralinin 900 °C’de ısıtıl işlem sonrası SEM fotoğrafları.....	115
Resim 5.18. Manyezit mineralinin 900 °C’de ısıtıl işlem sonrası SEM fotoğrafları.....	115

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
a	Kristal yapıda atomlar arası yatay uzaklık, nm
a_d	Deaktivasyon hız terimi
c	Kristal yapıda atomlar arası dikey uzaklık, nm
C	Reaktant gaz çıkış konsantrasyonu, mol/cm ³
C₀	Reaktant gaz giriş konsantrasyonu, mol/cm ³
⁰C	Derece selsiyus
d	X-ışınlarının saçıldığı düzlemler arası mesafe, nm
d_p	Partikül çapı, nm
g	Miktar, gram
k₀	Başlangıçtaki reaksiyon hız sabiti, cm ³ g ⁻¹ dakika
k_d	Deaktivasyon hız sabiti, dakika
mL	Mililitre
nm	Nanometre
V_p	Toplam gözenek hacmi, cm ³ /g
V_{mp}	Mikrogözenek hacmi, cm ³ /g
P	Adsorpsiyon basıncı, kPa
P₀	Adsorbatın yoğunlaşma basıncı, kPa
Q	Gazın hacimsel akış hızı, cm ³ /dakika
W	Sorbent ağırlığı, g
X_{CO2e}	Denge dönüşümü
λ	X-ışını dalga boyu, nm
Θ	Kırınım açısı, derece
β	XRD deseninde metale ait en yüksek pik uzunluğunun yarısındaki pik genişliği, FWHM (Full width at half maximum), radyan
Kısaltmalar	Açıklama
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyes-Halenda

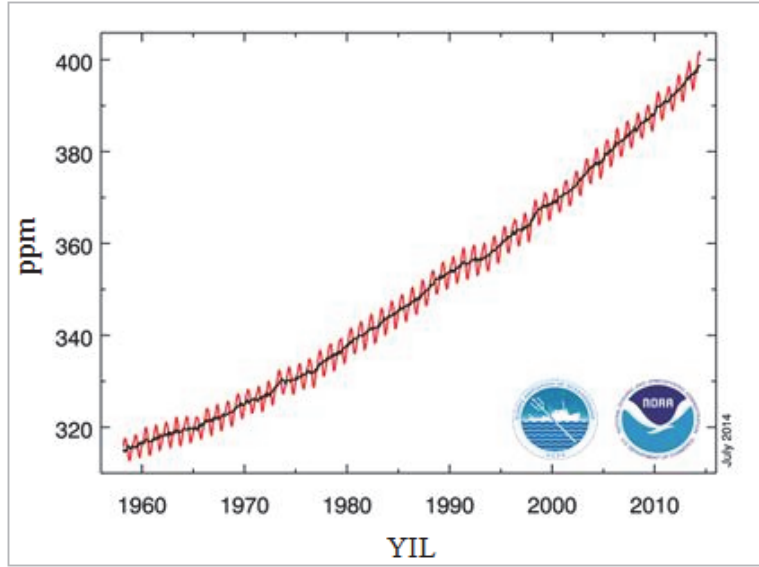
Kısaltmalar	Açıklama
CO₂-TPD	Sıcaklık programlı CO ₂ desorpsiyon
EDS	Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi
GC	Gaz kromatograf
ICP-MS	Endüktif eşleşmiş kütle plazma spektroskopisi
PSA	Pressure swing adsorption
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TGA-DTA	Termogravimetrik-diferansiyel termal analiz
TSA	Temperature swing adsorption
VSA	Vacuum swing adsorption
XRF	X-ışını floresans
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

İnsanların çeşitli faaliyetleri sonucu meydana gelen üretim ve tüketim aktiviteleri sırasında ortaya çıkan atıklarla hava tabakası kirlenerek, yeryüzündeki hayatı olumsuz yönde etkilemektedir. Düşük kalorili ve kükürt oranı yüksek kömürlerin yaygın olarak kullanılması ve yanlış yakma tekniklerinin uygulanması, nüfus artışı ve gelir düzeyinin yükselmesine paralel olarak sayısı hızla artan motorlu taşıtlardan çıkan egzoz gazları hava kirliliğinde önemli bir faktör oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra sanayi tesislerinin kuruluşunda yanlış yer seçimi, çevrenin korunması açısından gerekli tedbirlerin alınmaması (baca filtresi, arıtma tesisi olmaması vb.), uygun teknolojilerin kullanılmaması, enerji üreten yakma ünitelerinde vasıfsız ve yüksek kükürtlü yakıtların kullanılması hava kirliliğinin giderek artmasına neden olmaktadır.

Karbon dioksit (CO_2), metan (CH_4), diazot monoksit (N_2O) hidroflorokarbonlar (HFCs), perflorokarbonlar (PFCs) ve kükürt heksaflorid (SF_6) gibi gazlar havada kirlilik yaratan ve dünyadaki doğal sera etkisini kuvvetlendiren en önemli gazlardandır. Yapılan araştırmalar 1850 yılından itibaren CO_2 gazı miktarının dünya atmosferinde %25 oranında arttığını göstermiştir. Bu artışın temel nedenleri; fosil yakıt kullanımı nedeniyle CO_2 salınımının giderek artması ve fotosentez yoluyla CO_2 gazını kullanan bitki örtüsünün bilinçsizce yok edilmesidir.

Yüz yılı aşkın süredir CO_2 gazının doğal sera etkisini kuvvetlendiren gazlar içinde önemli bir paya sahip olduğu bilinmekte ve düzenli olarak ölçümler 1958 yılından itibaren Mauna Loa Gözlemevi'nde yapılmaktadır [1]. Şekil 1.1'de Mauna Loa Gözlemevi'nde (*Earth System Research Laboratory, Mauna Loa, Hawai*) 1958 yılından beri yapılan atmosferik CO_2 birikimi ölçümleri grafiksel olarak verilmiştir. Dünya atmosferinde 1958 yılından beri yapılmakta olan ölçümlere göre, yerküre atmosferindeki CO_2 birikimi çok hızlı bir biçimde artmaktadır. Yayımlanan ölçüm sonuçlarına göre sanayi öncesinde yaklaşık 280 ppm ve 1958 yılında yaklaşık 315 ppm olan atmosferdeki yıllık ortalama CO_2 birikimi, 2014 yılında yaklaşık 400 ppm'e ulaşmıştır [2].



Şekil 1.1. 1958-2014 (Temmuz) döneminde Mauna Loa Gözlemevi'nde ölçülen aylık ortalama atmosferik CO₂ birikimindeki değişimler [2]

Türkiye İstatistik Kurumu'nun sera gazları ile ilgili olarak 24 Haziran 2011 tarihinde yayımlanan 131 sayılı 2009 yılı *Ulusal Sera Gazı Emisyon Envanteri Raporu*'nda 2009 yılı emisyonlarında CO₂ eşdeğeri olarak en büyük payı %75 ile enerji kaynaklı emisyonlar alırken, ikinci sırayı %9 ile atık ve endüstriyel işlemlerin aldığı, tarımsal faaliyetlerin ise %7'lik bir paya sahip olduğu belirtilmiştir (Çizelge 1.1). Ayrıca CO₂ emisyonunda 1990 yılına göre, enerji sektöründe %114, endüstriyel işlemlerde ise %91 artış gözlemlendiği bildirilmiştir. 2009 yılında toplam CO₂ emisyonlarının yaklaşık olarak %91'inin enerji üretiminden, %9'unun endüstriyel işlemlerden kaynaklandığı bildirilmiştir [3].

Çizelge 1.1. CO₂ gazı emisyonunun sektörel dağılımı [3]

YIL	1990	2000	2009
<i>Enerji (%)</i>	<i>89,63</i>	<i>91,85</i>	<i>90,64</i>
1. Çevrim ve Enerji Sektörü	24,06	34,06	34,27
2. Sanayi	26,55	26,56	18,42
3. Ulaştırma	18,36	15,51	15,62
4. Diğer Sektörler	20,66	15,72	22,33
<i>Endüstriyel İşlemler (%)</i>	<i>10,37</i>	<i>8,15</i>	<i>9,36</i>
1. Mineral Üretimi	9,71	8,04	9,36
2. Kimya Endüstrisi	0,58	0,07	(*)
3. Maden Üretimi	0,08	0,05	(*)

(*) 5429 sayılı Kanun gereği gizlilik ilkesine göre istatistiki birim sayısı üçten az olduğu için birimlere ilişkin bilgiler verilememiştir.

CO₂ gazı sera etkisini artırarak küresel ısınmaya neden olan kirletici bir gaz olmanın yanı sıra, karbon kaynağı olarak ekonomik bir değere sahiptir. Bazı kimyasalların üretiminde,

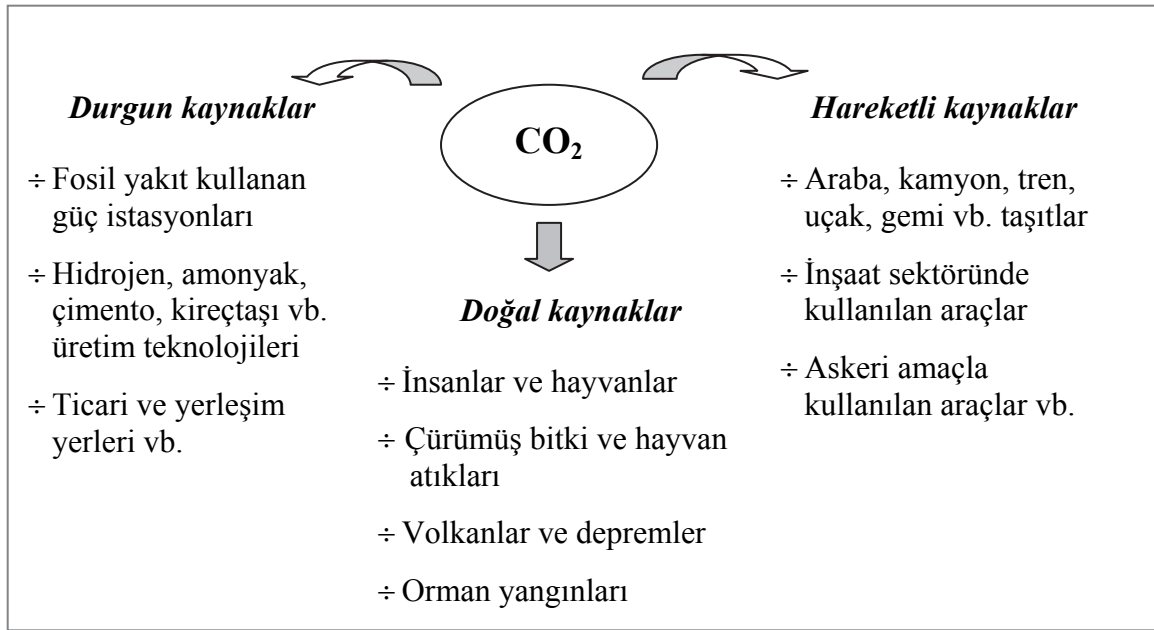
CO₂ gazının tutulmasında solventlerle ayırma, sorbentlerle tutma, kriyojenik ayırma ve membranla ayırma yöntemleri uygulanmaktadır. CO₂ gazının solventlerle absorpsiyonu ticari olarak uygulanan bir yöntemdir. Bu yöntemde genellikle amin çözeltileri kullanılmakta ve düşük sıcaklıkta CO₂ gazının sıvı faza absorpsiyonu sağlanmaktadır. Baca gazının soğutulması işlemi yüksek maliyetli bir işlemdir. Ayrıca korozif özelliğe sahip olan amin çözeltilerinin geri kazanımı için kullanılacak distilasyon kolonları da yüksek maliyet gerektirmektedir. Bu nedenle araştırmalar CO₂ gazını yüksek sıcaklıkta tutabilecek teknikler üzerine yoğunlaşmıştır. Bu amaçla yürütülen doktora çalışmasında yapısal olarak kararlı, yüksek sıcaklıkta yüksek CO₂ tutma kapasitesine sahip, rejenere edilebilir, yeni sorbentlerin bulunmasına ilişkin çalışmalar yürütülmüştür. Bu kapsamda yeni hidrotalsit türü malzemeler, Ca içerikli silika destekli sorbentler ve Mg-Ca-Si içerikli doğal minerallerle çalışılmıştır. Yeni hidrotalsit türü malzeme çalışmasında, en bilinen hidrotalsit türü malzeme olan Mg-Al hidrotalsit türü malzemede Al yerine Fe ve Mn metalleri kullanılarak Mg-Fe ve Mg-Mn hidrotalsit türü sorbentler birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. Ayrıca Mg-Al hidrotalsit türü malzeme, hidrotermal, sol-jel ve kompleksleştirme yöntemleriyle de hazırlanarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Ca içerikli sorbentlerle yürütülen çalışmada, farklı çöktürücü ajanlar (Na₂CO₃ ve K₂CO₃) kullanılarak 3Ca1Al-CPS sorbentleri hazırlanmıştır. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinde silisyumun ve silisyum kaynağının etkisini gözlemlemek amacıyla farklı silisyum kaynakları (tetraetilortosilikat-TEOS, sodyum silikat ve SiO₂) kullanılarak 3Ca1Al1Si-CPS sorbentleri ve TEOS kullanılarak 3Ca1Si-TEOS sorbenti hazırlanmıştır. Mg-Ca-Si içerikli doğal minerallerle yürütülen çalışmada, Kütahya yöresinden alınan manyezit-MgCO₃ minerali ile Denizli/Acıpayam-Yolçatı mevkiinden alınan huntit-CaMg₃(CO₃)₄ ve hidromanyezit-Mg₅(CO₃)₄(OH)₂.4H₂O mineralleri kullanılmıştır. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃, 3Ca1Si-CPS-TEOS ve huntit-CaMg₃(CO₃) sorbentleriyle CO₂ tutma-rejenerasyon döngü çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan sorbentler için yürütülen karakterizasyon çalışmalarında; XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, ICP-MS, TGA-DTA, CO₂-TPD, EDS, SEM ve XRF analizleri gerçekleştirilmiştir. Sorbentler %4 CO₂+He gaz karışımı ile 300-700 °C sıcaklık aralığında sabit yatak reaktör sisteminde CO₂ tutulması için test edilmiştir. Deneysel verilere deaktivasyon modeli uygulanarak kinetik hız parametreleri (başlangıç reaksiyon hız sabiti ve deaktivasyon sabiti) değerlendirilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Çalışma kapsamında yapılan kaynak araştırması; CO₂ tutma teknikleri ve kullanılan sorbentler, hidrotalsit türü malzemeler, Ca içerikli sorbentlerle yürütülen çalışmalar ve doğal minerallerle CO₂ tutulması olmak üzere dört kısımda ele alınmıştır.

2.1. CO₂ Tutma Teknikleri ve Kullanılan Sorbentler

CO₂ gazı, fosil yakıt kullanan enerji güç sistemleri, hidrojen, amonyak, çimento, kireçtaşı vb. üretim prosesleri, fermentasyon ve kimyasal oksidasyon prosesleri gibi uygulamalarda açığa çıkmakla birlikte doğal olarak da deprem ve volkan gibi doğal afetlerden dolayı atmosfere salınmaktadır. Şekil 2.1’de bazı CO₂ emisyon kaynakları verilmiştir.



Şekil 2.1. CO₂ emisyon kaynakları

CO₂ emisyonu azaltma teknikleri arasında enerji veriminin geliştirilmesi, yenilenebilir enerji kaynakları kullanımı, nükleer enerji kullanımı ve karbondioksitin tutulup depolanması gibi teknikler sayılabilir. Bu teknikler karbondioksit emisyonunu sınırlayıcı nitelikte olsa bile her birinin ekonomik, teknik ve sosyal sınırlamaları mevcuttur. Artan nüfusla orantılı olarak CO₂ emisyonunun hızla artması, bu teknikler içerisinde CO₂ gazının tutulması yönteminin daha hızlı ve etkin bir yöntem olarak uygulanmasına olanak sağlamaktadır.

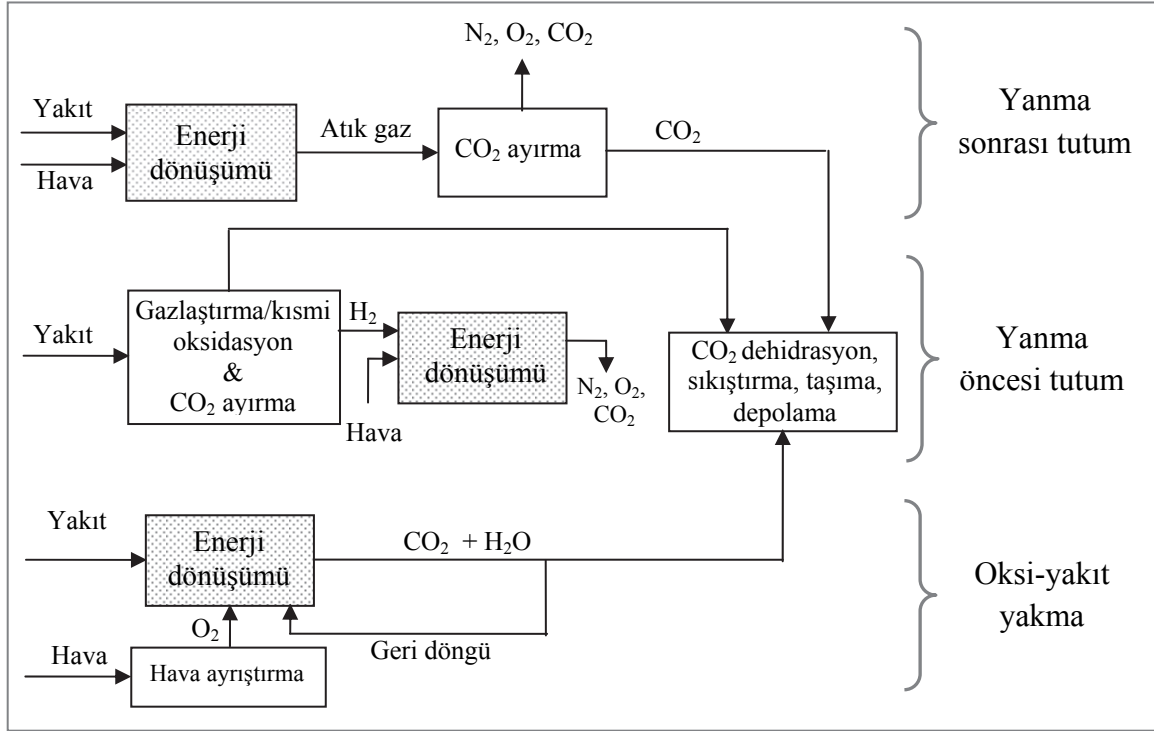
CO₂ gazı, yanma öncesi tutum (pre-combustion), yanma sonrası tutum (post combustion) ve oksî-yakıt yakma (oxy-fuel combustion) olmak üzere üç farklı teknikle tutulmaktadır (Şekil 2.2).

Yanma sonrası tutum daha çok bilinen kömür/gaz yakma sistemlerinde uygulanan bir yöntemdir [6]. Sistemde çıkış gazı hacimce % 4-14 CO₂ gazı içermektedir [7]. Bu yöntemde oluşan CO₂ gazı, solventlerle tutularak (genellikle sulu amin çözeltisi; monoetanolamin vb.) sistemden uzaklaştırılmaktadır. Ancak bu yöntemde çözeltinin rejenerasyonu için enerji gereksiniminin yüksek olması, monoetanolaminin oksidasyonu ile oluşan bozunma ürünlerinin absorpsiyon kolonlarında korozyona neden olması gibi dezavantajlar mevcuttur. Ayrıca bu proses yüksek verimde karbondioksit tutulması gerçekleştirebilmek için çok büyük absorpsiyon kolonu gerektirmektedir. Bu nedenle bilimsel çalışmalar monoetanolamine alternatif olabilecek teknikler üzerine yoğunlaşmıştır [8].

Yanma öncesi tutum Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim sistemlerinde (IGCC) kullanıma uygun bir tekniktir. Yöntemin amacı karbon içerikli yakıtların karbonsuz hale getirilmesidir. Bu yöntemde ilk olarak kızgın kömür üzerinden buhar geçirilerek sentez gazı (CO+H₂) elde edilir. Çevrim reaktöründe CO gazı CO₂ gazına dönüştürülür ve ayrıştırılarak uzaklaştırılır. Böylece elde edilen hidrojen zengin gaz kombine çevrim sistemine gönderilerek elektrik enerjisi üretilir [9]. Bu tür sistemlerde CO₂ gazı absorpsiyon, adsorpsiyon veya membran sistemleriyle uzaklaştırılabilmektedir. Bu yöntemin avantajı yüksek konsantrasyonda ve basınçta CO₂ gazı elde edilmesidir. Böylece CO₂ tutumu daha küçük bir sistemle ve farklı solventler kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. Bununla birlikte sistemin yatırım maliyetinin yüksek olması önemli bir dezavantajdır [7].

Oksî-yakıt yakma prosesinde saf oksijen kullanılmakta ve yanma ürünleri olarak hacimce %80'in üzerinde CO₂ ve H₂O elde edilmektedir. Proseste ilk olarak hava saflaştırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu sistemde oluşan CO₂ gazı kriyojenik ayırma veya membranlar kullanılarak ayrılmaktadır. Sistemde saf oksijenle yakma yapılması havayla yakmaya oranla daha yüksek sıcaklık gerektirmesine neden olmaktadır. Sistemde N₂ gazının sisteme gönderilmemesi nedeniyle NO_x gazının oluşmaması diğer sistemlere göre önemli bir avantajdır. Sistemde bulunan hava ayrıştırma ünitesi önemli bir maliyete neden olmaktadır.

Bununla birlikte CO_2 gazının uzaklaştırılmasında kullanılan kriyojenik distilasyon yönteminin enerji gereksinimi yüksektir. Literatürde yapılan çalışmalarda CO_2 uzaklaştırma maliyetini azaltmak amacıyla çalışmalar yürütülmüştür. Kriyojenik distilasyon ve membran sistemini içeren hibrit sistemlere ait çalışmalar bulunmaktadır [7].



Şekil 2.2. Yanma sonrası, yanma öncesi ve oksji-yakıt teknikleriyle CO_2 gazının ayrılması [7]

CO_2 gazının sorbentlerle tutulmasında Kademeli Basınç Adsorpsiyonu (Pressure swing adsorption-PSA), Kademeli Vakum Adsorpsiyonu (Vacuum swing adsorption-VSA) ve Kademeli Sıcaklık Adsorpsiyonu (Temperature swing adsorption-TSA) yöntemleri en çok uygulanan yöntemlerdir. Bu yöntemlerin farkı adsorpsiyon-desorpsiyon basamaklarında basınç veya sıcaklık değişiminin uygulanmasıdır [7].

PSA yöntemi, 1960'lerde uygulanmaya başlanmış olan, oksijen, azot ve hidrojen üretiminde ve saflaştırılmasında çok yaygın uygulama alanına sahip bir gaz saflaştırma teknolojisidir. Yöntemin esası aktif karbon ve zeolitler gibi bazı maddelerin bazı gazları adsorblama ve desorplama kapasitelerine dayanır. Yüksek basınçta gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemini atmosferik basınçta gerçekleştirilen desorpsiyon işlemi takip etmektedir. Adsorbent doldurulmuş birbirine bağlı kolonların basınçları ardarda yükseltilip

alçaltılarak saflaştırılacak gaz akımında süreklilik sağlanır. Yöntemde CO_2 , CO , N_2 veya su gibi safsızlıklar içeren gaz karışımı basınçla ilk kolona verilir, safsızlıklar adsorbent tanecikleri tarafından tutulurken saf hidrojen kolonun tepesinden çıkar. Sonra kolon basıncı düşürülerek adsorbentlerin tuttuğu safsızlıklar serbest bırakılır; az miktarda hidrojen gazı ile atık gazlar ikinci döngü için diğer kolona gönderilir [10].

VSA yönteminde adsorpsiyon işlemi ortam sıcaklık ve basıncında gerçekleştirilirken desorpsiyon işleminde düşük basınçlara inilmektedir. Besleme akımında çok az miktarda bulunabilecek su buharı VSA prosesinin veriminin büyük ölçüde azalmasına ve CO_2 tutma kapasitesinin düşmesine neden olmaktadır. Bununla birlikte bu proseste besleme akımında saflaştırma yapmadan CO_2 , SO_2 ve NO_x içeren akımın sisteme gönderilebilmesi prosesin avantajlarından biridir. Prosesin vakum şartlarında işletilmesi, CO_2 gazının yüksek oranda geri kazanımını sağlamaktadır [7]. PSA ve VSA sistemleri basınç yükseltip azaltma işlemleri içerdiğinden enerji maliyeti yüksektir. Bu nedenle rejenerasyon için alternatif yöntem olarak sıcaklık değişiminin uygulandığı TSA yöntemi uygulanmaktadır.

TSA bir gaz akımından safsızlıkları ayırmada uygulanan diğer bir adsorbsiyon metodudur. Yöntemde safsızlıklarla doyurulmuş adsorbentin rejenerasyonu, adsorbentin sıcak bir gazla ısıtılması şeklinde gerçekleştirilir. Yüksek sıcaklıklarda adsorbentin maddeleri tutma kapasitesi düşeceğinden önceden adsorpladığı safsızlıkları bırakır ve rejenere olur, yeni bir adsorblama işlemine hazır olması için sistemin soğutulması gerekir [10]. Bu yöntem etkin bir saflaştırma işlemi olmasına karşın ısıtma soğutma işlemlerinin zaman alması yöntemin dezavantajıdır.

Çalışmalar CO_2 gazının tutulmasında kullanılabilecek, yüksek tutma kapasitesine sahip, kolay rejenere edilebilen, hızlı adsorpsiyon-desorpsiyon kinetiği gösteren, kararlı, kolay bulunabilir ve ucuz sorbentin bulunması şeklinde yürütülmektedir. Literatürde, yapılan çalışmalarda CO_2 adsorpsiyonunda zeolitler [11,12], karbon esaslı sorbentler [13], metal oksit sorbentler [14], kalsiyum esaslı sorbentler [15], silisyum esaslı sorbentler (MCM-41 [16], SBA-16 [14], SBA-15 [17] vb.) ve hidrotalsit türü malzemelerin kullanıldığı görülmüştür. Bu sorbentlerden hidrotalsit türü malzemeler ve Ca esaslı sorbentlerin özellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilir sorbentler olduğu belirtilmektedir.

Bu sorbentlere ilişkin literatürde yapılan çalışmalar ilerleyen bölümde detaylı olarak ele alınacaktır.

Zeolitler ve karbon esaslı sorbentlerin CO₂ gazının fiziksel olarak tuttuğu belirtilmiştir [6]. Siriwardane, Shen ve Fisher (2003), üç farklı doğal zeolit (Na-çabazit, Na-klinoptilolit ve K-klinoptilolit) kullanarak 25 °C ve 20 atm basınçta CO₂ tutma deneyleri gerçekleştirmişlerdir. En yüksek Na içeriği ve yüzey alanına sahip olan Na-çabazit en yüksek CO₂ tutma kapasitesi göstermiştir. Beş farklı zeolitle (4A, 5A, 13X, APG-II ve WE-G 592) ve 120 °C sıcaklıkta yürüttükleri bir başka çalışmada ise ortam sıcaklığında gerçekleştirilen deneylere göre daha düşük CO₂ tutma kapasitesi elde etmişlerdir. En yüksek CO₂ tutma kapasitesini en yüksek gözenek çapına ve Na/Si oranına sahip olan 13X ve WE-G 592 ile elde etmişlerdir. Sorbentlerin CO₂ tutma kapasitelerini 1 atm ve 20 atm basınçta yaklaşık 0,7 mol/kg ve 1,2 mol/kg olarak bulmuşlardır [11]. Zhang, Xu, Wang ve Li (2010) CO₂ adsorpsiyonunu sulu amonyak çözeltisiyle aktive edilmiş aktif karbonla gerçekleştirmişlerdir. Yüzey aktivasyonu ile aktif karbondaki bazik grupların arttığını ve asidik grupların azaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca aktive edilmemiş aktif karbona göre CO₂ tutma kapasitesinde %28 artış olduğu ve 3,75 mmol/g CO₂ tutma kapasitesi elde edildiği görülmüştür [18].

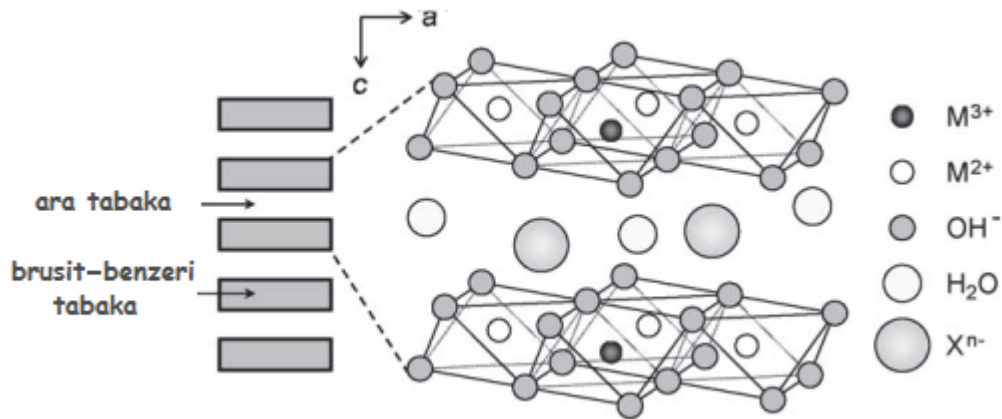
Literatür çalışmalarında silisyum içerikli sorbentler genellikle bir amin çözeltisiyle fonksiyonlaştırılarak kullanılmıştır. Wei, Liao, Xiao, Zhang ve Shi (2010), ticari MCM-41 malzemesini emdirme yöntemiyle üç farklı amin çözeltisi (diethentriamin-DETA, triethentetraamin-TETA ve 2-amino-2-metil-1-propanol-AMP) kullanarak modifiye etmiş ve sonuçlarını karşılaştırmışlardır. CO₂ tutma deneylerini sabit yatak reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Diğer aminlere göre daha fazla amino grup içeren TETA ile fonksiyonlaştırılan malzeme 60 °C sıcaklıkta en yüksek CO₂ tutma kapasitesini göstermiştir (2,22 mmol/g) [19]. Knöfel ve diğerleri (2007) sentezledikleri SBA-16 sorbentini diamin çözeltisi kullanarak fonksiyonlaştırmışlardır. Aminle muamale edilen sorbentte CO₂ gazıyla etkileşimin daha güçlü olduğu sonucuna ulaşmışlardır [14]. Liu, Zhou, Fu, Sun, Su ve Zhou (2007) SBA-15 malzemesini trietanolaninle (TEA) modifiye etmişler ve CH₄+CO₂ karışımından CO₂ gazını ayırmak için kullanmışlardır. TEA çözeltisinin, SBA-15 malzemesinin mezogözenekli yapısını bozmadığını ve CO₂ seçiciliğine önemli ölçüde katkı sağladığını belirlemişlerdir. Modifikasyonun CO₂ tutma

kapasitesini yaklaşık yedi kat artırdığı ve modifiye sorbentin rejenere edilebilir olduğu görülmüştür [17].

2.2. Hidrotalsit Türü Malzemeler

Anyonik killer yapılarında değişebilir anyonları içeren, katyonik killere göre doğada mineral olarak daha çok bulunan ve sentezlenebilen tabakalı karışık hidroksitlerdir. Çift tabakalı hidroksitler olarak bilinen hidrotalsit türü malzemeler anyonik kil grubuna dahil olan ve bazik özelliğe sahip minerallerdir. Hidrotalsit türü malzemelerin kalsinasyonu ile elde edilen oksit yapıları; yüksek yüzey alanı, bazik özellik, termal kararlılık ve literatürde “memory effect” olarak bilinen özellikleri nedeniyle birçok uygulamada tercih edilen malzemelerdir. “Memory effect” özelliği hidrotalsit malzemenin kalsinasyonu ile elde edilen oksit yapısının, su ve anyon ortamında tekrar hidrotalsit yapısına dönmesi şeklinde açıklanmaktadır. Hidrotalsit türü malzemelerin bu özelliği özellikle sudaki organik/inorganik anyonların uzaklaştırılması gibi saflaştırma uygulamalarında malzemenin tekrar tekrar kullanımı açısından önem taşımaktadır. Erickson, Bostrom ve Frost (2005) hazırladıkları Zn-Al hidrotalsit türü malzeme ile “memory effect” etkisini çalışmışlardır. Üre yöntemiyle hazırladıkları ve 300 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle kalsine ettikleri bu malzemede hidrotalsit yapısının tamamen bozulduğunu, su ve seyreltik karbonat çözeltisiyle muamele edildiğinde ise malzemenin yeniden tabakalı hidrotalsit yapısına döndüğünü XRD analizleri ile doğrulamışlardır [20].

Brusit ($Mg(OH)_2$) benzeri tabakalar içeren hidrotalsit türü malzemelerin yapısal formülü $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[(A^{n-})_{x/y} \cdot yH_2O]^{x-}$ şeklinde ifade edilmektedir. Burada M^{2+} (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} vb.) ve M^{3+} (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} vb.) hidroksit tabakalarındaki oktahedral pozisyonlarındaki iki ve üç değerlikli katyonlardır. Bu malzemelerde, brusit benzeri tabakalarda malzeme yapısında bulunan +3 değerlikli katyonlar kısmen +2 değerlikli katyonlarla yer değiştirerek hidrotalsit yapının tabakalarını oluşturmaktadır. Bu şekilde oluşan yük fazlalığı ise ara tabakalardaki anyon (A^{n-} : CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- vb.) ve su molekülleriyle dengelenmektedir. Hidrotalsit malzemelerde “x” değeri 0.17-0.33 arasında değişmektedir [21]. Şekil 2.2’de bu malzemelerin yapısı şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.3. Hidrotalsit türü malzemelerin yapısı [22]

Hidrotalsit türü malzeme yapısına sahip olan mineraller yapılarında bulundurdıkları metale, anyona ve kristalografik parametrelerin farklılığına göre farklı isimler almaktadırlar. Çizelge 2.1’de bazı hidrotalsit benzeri malzemeler ve kristalografik özellikleri verilmiştir [21].

Çizelge 2.1. Bazı hidrotalsit türü malzemeler ve kristalografik özellikleri [21]

Mineral Adı	Kimyasal formülü	Kristalografik parametreler		Simetri
		a, Å ⁰	c, Å ⁰	
Hidrotalsit	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O	3,054	22,81	3R
Manasseite	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O	3,10	15,6	2H
Pyroaurite	Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4,5H ₂ O	3,109	23,41	3R
Sjögrenite	Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4,5H ₂ O	3,113	15,61	2H
Stichtite	Mg ₆ Cr ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O	3,10	23,4	3R
Barbertonite	Mg ₆ Cr ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O	3,10	15,6	2H
Takovite	Ni ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .OH.4H ₂ O	3,025	22,59	3R
Reevesite	Ni ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4,5H ₂ O	3,08	22,77	3R
Desautelsite	Mg ₆ Mn ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O	3,114	23,39	3R
Meixnerite	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₈ .4H ₂ O	3,046	22,93	3R

Wang ve diğerleri (2011), Mg-Al hidrotalsit türü malzemenin (Mg/Al: 3/1) sentezinde anyon etkisini incelemiştir. Sentezlerinde CO₃²⁻, HCO₃⁻, NO₃⁻ ve SO₄²⁻ anyonlarını kullanmışlardır. Kullanılan anyon türünün malzemenin termal kararlılığını, morfolojisini, yüzey alanını ve dolayısıyla da CO₂ tutma kapasitesini etkilediğini belirtmişlerdir. Malzemelerin XRD desenlerinde çift tabakalı hidroksit yapısının oluştuğunu ve anyonların boyutlarının farklı olmasından dolayı tabakalar arası mesafe değerlerinde bir miktar değişiklik olduğunu gözlemlemiştir. 400 °C sıcaklıkta Ar atmosferinde 5 saat kalsinasyon sonrası alınan XRD desenlerinde Mg₃Al₂(OH)₁₆CO₃.4H₂O malzemesi dışında diğer

malzemelerin esas yapı olarak MgO-periclaase yapısını içerdiğini $\text{Mg}_3\text{Al}_1\text{-SO}_4^{2-}$ malzemesinin ise 500 °C sıcaklıkta kalsine edildiğinde MgO-periclaase yapısına dönüştüğünü belirtmişlerdir. En yüksek tutma kapasitesini CO_3^{2-} anyonuyla hazırladıkları Mg-Al hidrotalsit malzeme ile 0,53 mmol/g olarak elde etmişlerdir [22]. Rozov ve diğerleri (2010), Mg-Al-Fe hidrotalsit-pyroaurite malzemeleri N_2 ortamında, pH: 11,4 değerinde ve 23 °C sıcaklıkta hazırlamışlardır. Sentezde $\text{Mg}/(\text{Al}+\text{Fe}):3$ değerinde sabit tutarak sadece Fe mol oranını 0,0-1,0 aralığında değiştirmişlerdir. Malzemelerin XRD desenlerinde çift tabakalı Mg-Al-Fe hidrotalsit-pyroaurite yapısının elde edildiği görülmüştür [23].

Hidrotalsit türü malzemeler birlikte çöktürme, hidrotermal ve iyon değiştirme yöntemleriyle hazırlanabilmektedir. Hidrotalsit yapının oluşumunda en önemli konu kation ve anyon oranının doğru seçilmesidir. Bu oran, $0,2 \leq \text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+}+\text{M}^{3+}) \leq 0,4$ ve $1/n \leq \text{A}^{n-}/\text{M}^{3+} \leq 1$ şeklinde belirtilmiştir [21]. Devam eden paragraflarda bu sentez yöntemleriyle ilgili bilgi ve yapılan çalışmalar özetlenmektedir.

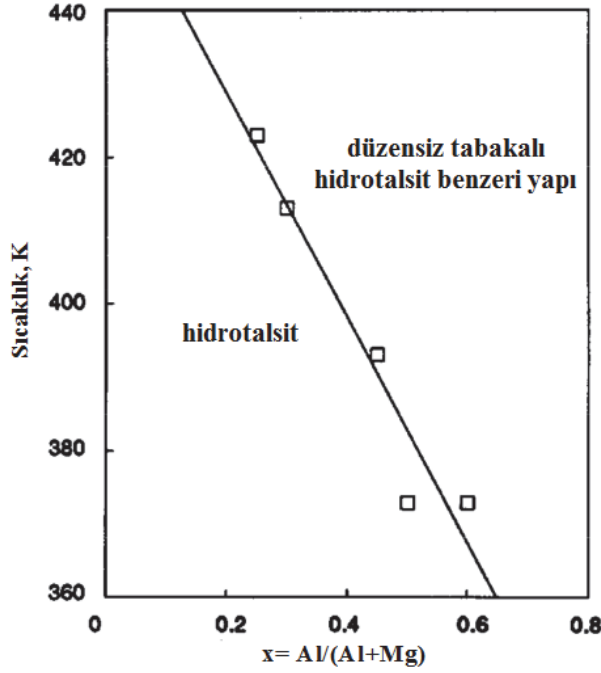
Birlikte çöktürme yöntemiyle hidrotalsit türü malzeme sentezi üç farklı şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemler ardışık çöktürme, sabit pH değerinde düşük aşırı doyunlaştırma ve sabit pH değerinde yüksek aşırı doyunlaştırma yöntemleridir. Ardışık çöktürme yönteminde; metal tuzu çözeltisi üzerine çöktürücü ilavesi gerçekleştirilir. Bu yöntem artan pH yöntemi olarak da bilinmektedir. Sabit pH değerinde düşük aşırı doyunlaştırma yönteminde metal tuzu ve çöktürücü çözeltileri aynı kaba yavaşça ilave edilerek pH değerinin sabit kalması sağlanır. Bu yöntem genellikle pH: 7-10 aralığında ve 60-80 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir. Sabit pH değerinde yüksek aşırı doyunlaştırmada ise çöktürücü çözeltisi üzerine metal tuzu çözeltisinin ilavesi söz konusudur.

Seron ve Delorme (2008), Mg-Al hidrotalsit türü malzemenin birlikte çöktürme ile değişen pH yöntemiyle hazırlanmasında pH değerinin, kristalinite ve kimyasal kompozisyona etkisini incelemişlerdir. Sentezde çöktürücü ($\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$) çözeltisini Mg-Al metal tuzu çözeltisine damla damla ilave etmişler ve farklı pH değerlerinde çöken katının analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Malzemenin XRD desenlerinde çift tabakalı yapının pH: 10,0-13,2 aralığında elde edilebildiğini ve bu pH aralığında pH arttıkça kristalinitenin arttığını belirtmişlerdir [24]. Wang ve diğerleri (2011) pH: 6,5-14 aralığında Mg-Al hidrotalsit türü malzeme sentezini çalışmışlardır. $\text{pH} \leq 7$ durumunda malzemede tabakalı yapının

oluşmadığı ve AlOOH amorf yapının oluştuğu belirtilmiştir. $\text{pH} \geq 8$ durumunda karakteristik hidrotalsit piklerinin oluştuğunu ve pH değeri arttıkça kristalinitenin arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca teorik değeri 3 olan Mg/Al oranı $\text{pH}:8$ değerinde 1,5 ve $\text{pH}:9$ değerinde 2,3 olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin teorik değerden çok düşük olduğunu ancak $\text{pH} \geq 10$ durumunda Mg/Al oranının teorik değere yaklaştığını belirlemişlerdir. Bununla birlikte hidrotalsit yapının oluştuğu malzemeler içinde optimum yüzey alanı değerini $\text{pH}:10$ değerinde ve $110 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulmuşlardır [22].

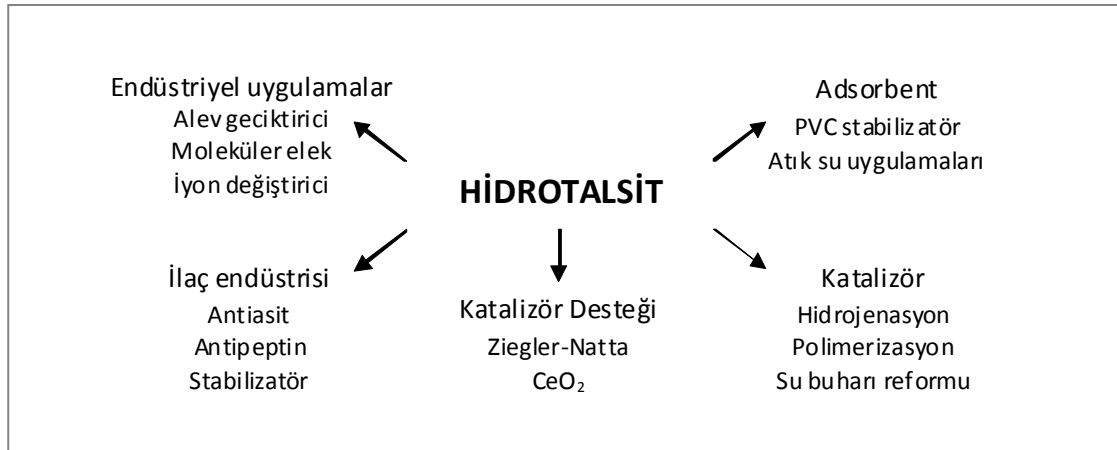
Hidrotermal yöntem, hidrotalsit türü malzeme sentezinde uygulanan ve daha çok yüksek kristaliniteye sahip malzeme elde etmek için uygulanan bir yöntemdir. Bu yöntem 100°C 'den düşük veya daha yüksek sıcaklıklarda uygulanabilmektedir. Ancak bu tür malzemelerde Al oranı ve sıcaklık arttıkça düzenli tabakalı yapının bozulması söz konusudur. Şekil 2.4'te sıcaklık ve metal oranına bağlı tabakalı hidrotalsit yapının oluşum grafiği verilmiştir. Düzenli tabakalı yapıya sahip hidrotalsit türü malzeme sentezi için uygun sentez şartlarının seçilmesi önemli bir konudur.

Hidrotermal yöntemle sentez şartlarına ilişkin yürütülen çalışmada hidrotalsit türü malzemeyi $120\text{-}200^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ve 2-18 saat arası değişen hidrotermal işlem sürelerinde hazırlamış ve sonuçları değerlendirmişlerdir. Hidrotermal işlem sıcaklığı ve süresi arttıkça malzemelerin XRD pik şiddetlerinde artış olduğunu belirtmişlerdir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda (180°C , 200°C) gerçekleştirilen deneylerde hidrotermal işlem süresindeki artış, pik şiddetlerini ve kristal boyutunu önemli ölçüde artırmıştır. Kristal boyutunun 2-4 saat gerçekleştirilen hidrotermal işlemde hızlı bir şekilde arttığı, 4. saatten sonra ise işlem süresinin kristal boyutunun değişiminde daha az etkili olduğu belirtilmiştir. Aynı şekilde 160°C 'den yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde 4. saate kadar yüzey alanı değerinde hızlı bir düşüş gözlenmiştir [25].



Şekil 2.4. Hidrotalsit malzeme sentezinde sıcaklık ve metal oranına göre hidrotalsit yapının oluşum grafiği [25]

Hidrotalsit türü malzemelerin; katalizör, katalizör destek malzemesi, iyon değiştirici ve endüstriyel sorbent olarak uygulamaları mevcuttur. Ni, Chen, Fang, Wang ve Yu (2009), NO_x gazının tutulmasında kullanmak üzere birlikte çöktürme yöntemiyle Ni/Al, Mg/Ni/Al ve Zn/Mg/Ni/Al hidrotalsit türü malzeme sentezini gerçekleştirmişlerdir. Mg ve Zn ilavesinin adsorpsiyon kapasitesinde önemli artış sağladığını belirtmişlerdir. Hazırlanan sorbentlerin, ticari aktif karbona göre daha iyi adsorpsiyon kapasitesi gösterdiğini belirtmişlerdir [26]. Bir başka çalışmada ise CO_3^{2-} , Cl^- ve SO_4^{2-} anyonlarıyla farklı metal oranlarında hazırlanan Mg-Al hidrotalsit türü malzemeler fenolün hidrojenasyon reaksiyonunda test edilmiştir [27]. Hidrotalsit türü malzemelerin; olefin epoksidasyonu, piridin oksidasyonu, etilbenzenin stirene dehidrojenasyonu, asetik asitten aseton üretimi vb. reaksiyonlarda da katalizör olarak kullanımına ait çalışmalar bulunmaktadır [28, 29, 30]. Hidrotalsit türü malzemelerin uygulama alanları Şekil 2.5'te özetlenmiştir [21].



Şekil 2.5. Hidrotalsit türü malzemelerin uygulama alanları [21]

Hidrotalsit türü malzemeler, bazık özelliklerinden dolayı CO₂ tutulmasında aktif sorbentler olarak da dikkati çekmektedir. Fıçıcılar ve Doğu (2006), CO₂ gazı tutulmasını iki rejenere edilebilir sorbent olan hidrotalsit ve aktifleştirilmiş trona ile sabit yatak akışlı reaktörde sırasıyla 400-527 °C ve 80-152 °C sıcaklık aralıklarında, 50 cm³/dakika toplam akış hızında çalışmışlardır. 550 °C’de aktive edilen hidrotalsitin su buharı yokluğunda 452 °C’de 0,70 mmol/g CO₂ adsorpsiyon kapasitesi gösterdiğini bulmuşlardır. Deaktivasyon modelinin, CO₂ “breakthrough” eğrisiyle uyum gösterdiğini belirlemişler ve bu modeli adsorpsiyon ve deaktivasyon hız sabitlerinin değerlendirilmesi için kullanmışlardır. Hidrotalsit malzemenin yüzey alanının kalsinasyon işlemi ile 8,1 m²/g değerinden 172,9 m²/g değerine arttığını belirtmişlerdir. Çalışmanın sonucunda hidrotalsit malzemenin yüksek sıcaklıkta CO₂ uzaklaştırılması için uygun bir malzeme olduğunu, fazla su buharı varlığında breakthrough kapasitesinde düşüş gözlemlendiğini, aktif tronanın ise su buharı varlığında 100 °C’den düşük sıcaklıklarda etkin adsorbent olduğunu belirtmişlerdir [31].

Literatürde hidrotalsit türü malzemelerle yürütölen CO₂ tutma çalışmalarında, kimyasal modifikasyonla hidrotalsit türü malzemenin tutma kapasitesinin artırılabilirdiğı belirtilmiştir [6]. Harrison ve diğerleri (2008) tarafından yürütölen çalışmada ticari Mg-Al hidrotalsit türü malzeme yapısına K₂CO₃ eklenip 500 °C’de kalsine edilerek kimyasal modifikasyon gerçekleştirilmiştir. CO₂ tutma kapasitesinin sıcaklık arttıkça azaldığını, CO₂ basıncıyla arttığını, 1,5 atm CO₂ basıncında 300 °C’de maksimum değere (1 mmol/g) ulaşıldığını ve CO₂ tutulmasının fiziksel ve kimyasal tutunma şeklinde gerçekleştiğini belirtmişlerdir [15]. Hidrotalsit türü malzemeye farklı oranlarda K₂CO₃ emdirilerek yürütölen bir başka çalışmada optimum K₂CO₃ miktarı kütlece %20 olarak belirlenmiştir [32]. Çalışmada en

yüksek tutma kapasitesi Mg/Al: 2 olan ve %20 K₂CO₃ içeren malzeme ile 450 °C ve 800 mm Hg basınçta 0,77 mmol CO₂/g sorbent olarak elde edilmiştir. Oliviera, Grande ve Rodrigues (2008) hidrotalsitin kimyasal modifikasyonunu K ve Cs ile gerçekleştirmişlerdir. K ve Cs karbonatlar kütlece %20 olacak şekilde yapıya emdirme yöntemiyle eklenmiş ve malzemeler 400 °C sıcaklıkta 4 saat kalsine edilmiştir. Saf hidrotalsit malzeme için 676 K sıcaklıkta CO₂ tutma kapasitesi 0,10 mmol CO₂/g sorbent bulunurken Cs içeren sorbentlerde bu değerin 0,44 mmol CO₂/g sorbent değerine ulaştığı belirtilmiştir. Bununla birlikte K'un Cs'a göre daha iyi sonuç verdiği ve en yüksek CO₂ tutma kapasitesinin K içeren sorbent ile 0,76 mmol CO₂/g sorbent olarak bulunduğu görülmüştür [33]. Wang ve diğerleri (2011) kütlece %20 K₂CO₃ emdirdikleri Mg-Al-CO₃²⁻ hidrotalsit türü malzemeyi Ar akımında, 400 °C sıcaklıkta 5 saat kalsine ederek K içerikli Mg-Al hidrotalsit türü malzemeyi hazırlamışlardır. Mg-Al-CO₃²⁻ sorbentinin CO₂ tutma kapasitesinin 0,53 mmol/g olduğunu, K yüklenmiş sorbentte ise 0,85 mmol/g değerine ulaşıldığını belirlemişlerdir [22]. K ve Na içerikli hidrotalsit türü malzemelerin (Mg/Al: 3/1) çalışıldığı diğer bir çalışmada da 300 °C sıcaklık ve 0,4 bar CO₂ basıncında (N₂ ile toplam basınç 1,34 bar) en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 1,21 mmol/g olarak bulunmuşlardır [34]. Çizelge 2.2.'de hidrotalsit malzemelerle yürütülen diğer çalışmalar özetlenmiştir.

Çizelge 2.2. Hidrotalsit türü malzemelerle yürütülen diğer CO₂ tutma çalışmaları

Çalışma	Sorbent ve Hazırlama Yöntemi	Tutma Deneyi Şartları	Açıklama
Aschenbrenner ve diğerleri, (2010) [35]	Ni-Mg-Al (1:1:1) Ni-Mg-Al-Fe (1:1:0,7:0,3) Hidrotalsit/Alümina Hidrotalsit/Boehmite Silika Birlikte çöktürme	TGA %99,8 CO ₂ +N ₂ 5-15 mg sorbent tablet şeklinde 20-600 °C 50 cm ³ /dakika	Ni-Mg-Al sorbenti 20 °C'de en yüksek CO ₂ adsorpsiyon kapasitesi (1,58 mmol/g) göstermiştir. Hidrotalsitin alümina ve silikaya göre yüksek sıcaklıklarda kullanıma daha uygun olduğu belirtilmiştir.
Lee, Verdooren, Caram, Sircar (2007) [36]	K-Hidrotalsit Na ₂ O-Alümina Emdirme	400 ve 520 °C 250 ve 300 °C 300 atm.cm ³ /dakika %40-60 CO ₂ +N ₂	CO ₂ tutulmasının tersinir olduğu ve adsorpsiyon-desorpsiyon kinetiğinin hızlı olduğu belirtilmiştir. Rejenerasyon için az miktarda su buharı kullanılmıştır.
Martunus ve diğerleri (2011) [34]	Hidrotalsit-K Hidrotalsit-Na Mg/Al:3/1 Yakma-kristallendirme-emdirme	300-500 °C 60 mg sorbent 20 mL/dakika 0,4 bar CO ₂ + N ₂ (toplam P= 1,34 bar)	En yüksek tutma kapasitesi 300 °C'de %18,5 K ve %1,5 Na içeren K-Na-HT sorbentiyle 1,21mmol/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 2.2.(devam) Hidrotalsit türü malzemelerle yürütülen diğer CO₂ tutma çalışmaları

Çalışma	Sorbent ve Hazırlama Yöntemi	Tutma Deneyi Şartları	Açıklama
Leon, Diaz, Bennici, Vega, Ordonez ve Auroux (2010) [37]	Mg-Al Hidrotalsit (HT) (Mg/Al: 3/1) K-HT ve Na- HT Birlikte çöktürme	Adsorpsiyon TGA ile %99,99 CO ₂ 0,1 MPa, 323-373 K, 20mL/dakika CO ₂ Desorpsiyon N ₂ , 723-973 K, 5 °C/dakika	Hazırlama yöntemlerinin bazik bölgelerin bazikliğini artırdığını fakat tutma kapasitesinde önemli bir artış sağlamadığını ve malzemenin rejenerasyonunu zorlaştırdığını belirtmişlerdir.
Othman, Rasid ve Fernando (2006) [38]	Hidrotalsit (Mg/Al:3/1) Birlikte çöktürme	30-300 °C, 1 atm Saf CO ₂ 60 g sorbent, 833 cm ³ /dakika dikey adsorpsiyon kolonu	400 °C'de işlem gören hidrotalsit malzeme zeolit üzerine kaplandığında zeolitin CO ₂ tutma kapasitesinde önemli ölçüde artış olduğunu gözlemlemişlerdir. En yüksek tutma kapasitesi hidrotalsit kaplanmış zeolitle 30 °C sıcaklıkta yaklaşık 7 mmol/g bulunmuştur.
Ding ve Alpay (2001) [39]	K-Hidrotalsit Emdirme	12,7 mm iç çaplı dikey kolon reaktör % 5,81 CO ₂ +He ve %19,93 CO ₂ +He, 481 K ve 575 K 1,25 g silindirik pellet sorbent 0-1 bar CO ₂ kısmi basıncında ve hacimce %30'a varan su buharı konsantrasyonu	%30 su buharı içeren gaz karışımı kullanıldığında bile CO ₂ tutma kapasitesi 0,8 mol CO ₂ /kg sorbent bulunmuştur.
Dijk, Walspurger, Cobden, Brink, Vos (2011) [40]	Hidrotalsit K-Hidrotalsit Mg/Al: 2,9 Emdirme	Adsorpsiyon: CO ₂ +H ₂ O+H ₂ S+He (%24+%34+2000ppm H ₂ S), 400 °C, 5 bar, 6,5 g sorbent Ön işlem: 400 °C, 5 bar, 12 saat N ₂ + 2 saat (N ₂ +%34 H ₂ O) Rejenerasyon: H ₂ O buharı ortamında	K ₂ CO ₃ ilavesi ile bazik özelliğin artırılabilirdiği belirtilmiştir. K emdirilmiş malzemenin aynı anda CO ₂ ve H ₂ S gazlarının tutulmasına olanak sağladığı belirlenmiştir.

2.3. Ca İçerikli Sorbentlerle Yürütülen Çalışmalar

Ca içerikli sorbentler literatür çalışmalarında özellikle yüksek sıcaklıkta CO₂ gazının tutulmasında etkin sorbentler olarak belirtilmektedir. CaO içerikli sorbentlerin rejenera edilebilir sorbentler olması CO₂ tutulması çalışmalarında etkin olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Kireçtaşı (CaCO₃) ve dolomit (Ca,Mg(CO₃)₂) gibi Ca içerikli doğal malzemeler yüksek CO₂ tutma kapasitesi, iyi absorpsiyon/desorpsiyon kinetikleri ve ucuz olmaları nedeniyle ticari uygulamalarda tercih edilen sorbentlerdir. Ancak bu doğal

malzemelerin tekrar eden döngülerde yüksek sıcaklıkta sinterleşmesi nedeniyle CO₂ tutma kapasiteleri hızla düşmektedir [41]. Çalışmalar Ca içerikli sorbentlerin sinterleşme özelliklerini azaltmak üzere yoğunlaşmıştır.

Literatürde yapılan çalışmalarda CaO içerikli sorbentler sol-jel [42], birlikte çöktürme [43] ıslak karıştırma yöntemi [41] vb. yöntemlerle veya CaCO₃ içerikli doğal minerallerin kalsinasyonu ile elde edilmektedir [42]. Angeli, Martavaltzi ve Lemonidou (2014), kompleksleştirici ajan olarak trietanolamin (TEA) kullanarak sol-jel yöntemiyle CaO-Ca₃Al₂O₆ sorbentini hazırlamışlardır. Hazırladıkları sorbentin 0,45 g/g olan CO₂ tutma kapasitesinin 45 döngü sonra bile değişmediğini belirlemişlerdir. Sorbentin rejenerasyonunu 950 °C sıcaklıkta gerçekleştirmişler ve 100 döngü sonra ilk kapasitenin %40'ına ulaşmışlardır. Çalışmada, sentezde TEA kullanılmasının Ca ve Al'un homojen dağılımını sağladığı belirtilmiştir. Ayrıca sentez sırasında TEA'nın parçalanarak yapıdan uzaklaşması sonucu mercan görünümünde yapı elde edilmiştir. Sorbentin 950 °C sıcaklıkta rejener edilmesinin gözenek yapısını bozduğunu, bununla birlikte su buharı kullanarak düşük sıcaklıkta rejener etmenin sinterleşmeyi azaltacağını belirtmişlerdir [42]. Islak karıştırma yöntemiyle farklı Ca ve Al metal tuzlarının (kalsiyum format, kalsiyum asetat monohidrat, kalsiyum propiyanat, kalsiyum sitrat tetrahidrat, kalsiyum laktat pentahidrat, kalsiyum glukonat monohidrat, alüminyum nitrat nonahidrat, alüminyum klorit heksahidrat, alüminyum asetat dihidrat) kullanıldığı diğer bir çalışmada aktif faz olan CaO fazının yanı sıra yapıda kullanılan metal tuzuna bağlı olarak inert Al₂O₃, Ca₁₂Al₁₄O₃₃ veya Ca₉Al₆O₁₈ fazlarının oluştuğu belirlenmiştir. Kalsiyum sitrat ve alüminyum nitratin kullanıldığı kütlece %80 CaO içeren CaO-Ca₉Al₆O₁₈ sorbenti en yüksek performansı gösteren sorbent olarak belirlenmiştir. Bu sorbentin %59 olan CO₂ dönüşümü 28 döngü sonra %51'e düşmüştür [44].

CaO fazının yüksek sıcaklıkta sinterleşmesini önlemek için yapıda inert faz oluşumunu sağlamanın yanı sıra SiO₂ ve TiO₂ gibi bağlayıcılar kullanılarak CaO kristallerinin birbirinden uzaklaşmasına ilişkin çalışmalar da bulunmaktadır [43, 45]. Bağlayıcı olarak TiO₂'in kullanıldığı çalışmada ilk olarak Ca-Al-CO₃ malzemesi hazırlanmış daha sonra TiO₂ malzemesi yapıya eklenmiştir. TiO₂ eklenen malzemenin yüzey alanında ve döngülerdeki kararlılığında Ca-Al-CO₃ malzemesine göre önemli ölçüde artış gözlenmiştir. Ca-Al-CO₃-TiO₂ sorbentinde 10 döngü sonra %80 dönüşüm elde edilirken, Ca-Al-CO₃ sorbentinde %35 dönüşüm elde edilmiştir. Bağlayıcı olarak SiO₂'in kullanıldığı bir başka

çalışmada molar Ca/Si oranı 2 olacak şekilde yapıya Ca eklenmiş ve 50 döngü sonra %65 dönüşüm elde edilmiştir [46].

Dou, Song, Liu ve Feng (2010), pellet haline getirdikleri CaO sorbentini 400-550 °C sıcaklıkta ve atmosferik basınçta CO₂ tutulması için test etmişlerdir. En yüksek CO₂ tutma kapasitesini 550 °C sıcaklıkta elde etmişlerdir. Yapıya kütlece %40 oranında MgO ilave edildiğinde aynı sıcaklıkta çok düşük dönüşüm elde edildiği belirtilmiştir. Çalışmada CaO sorbentinin yüzey alanı 6 m²/g bulunmuştur [46]. Çizelge 2.3'te Ca içerikli sorbentlerle yürütülen diğer literatür çalışmaları özetlenmiştir.

Çizelge 2.3. Ca içerikli sorbentlerle yürütülen diğer CO₂ tutma çalışmaları

Makale	Sorbent	Sentez	Test şartları ve sistem	Açıklama
Yu, Wang, Hsu ve Chyou (2011) [47]	Ca-Al-CO ₃ (Ca/Al:1-20)	Hidrotermal	TGA 5-50 mL/dakika Adsorpsiyon: 650-750 °C Saf CO ₂ Rejenerasyon : 750 °C, N ₂ ile 50 mL/dakika	Ca/Al: 1-5 sorbentleri ortalama %49, Ca/Al: 7-20 sorbentleri ortalama %70 CaO içermektedir. 40 döngü sonra kalsiyum asetat tuzuyla hazırlanan %95, kalsiyum nitratla hazırlanan %80 dönüşüm vermiştir. Asetat tuzuyla hazırlanan malzeme 100 döngü sonra %90 dönüşüme sahip bulunmuştur.
Mastin, Aranda ve Meyer (2011) [41]	CaO/Ca ₃ Al ₂ O ₆	Sitrat yöntemi (Sitrik asit ve etilen glikol ile)	TGA ile Adsorpsiyon: CaO/Ca ₃ Al ₂ O ₆ için %85 CO ₂ , %15 H ₂ O, 800 °C Rejenerasyon : %85 CO ₂ , 15%H ₂ O 925°C	Kütlece %60 CaO fazı içeren CaO/Ca ₃ Al ₂ O ₆ malzemesi 12 mmol/g sorbent kapasite göstermiştir. Sinterleşmeden dolayı 10-20 döngü sonra aktivitesini kaybetmiştir. % 20 CaO fazı içeren malzeme ise 115 döngü sonra bile 6,6 mmol/g tutma kapasitesini korumuştur.
Kierzkowska, Poulikakos, Broda ve Muller (2013) [48]	Ca-Al	Birlikte çöktürme	TGA ile %40 CO ₂ +N ₂ , 750 °C, 30 mL/dakika, 0,05 g sorbent	pH: 9,7'de hazırlanan CaAl - ac - Na ₂ CO ₃ sorbentinin yüzey alanı ve (3 m ² /g) gözenek hacmi (0,01 cm ³ /g), CaAl - nit - (NH ₄) ₂ CO ₃ sorbentine göre (48 m ² /g, 0,27 cm ³ /g) düşük bulunmuştur. En yüksek tutma kapasitesi CaAl-nit-(NH ₄) ₂ CO ₃ -pH9,7 ile 30 döngü sonra 0,36 g CO ₂ /g olarak elde edilmiştir.

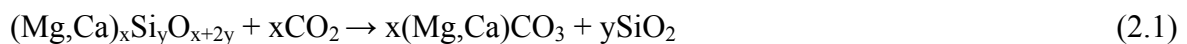
Çizelge 2.3. (devam) Ca içerikli sorbentlerle yürütülen diğer CO₂ tutma çalışmaları

Makale	Sorbent	Sentez	Test şartları ve sistem	Açıklama
Zhiming, PanXu, Xie, Cheng ve Yuan (2013) [49]	Kütlece %20 Ca ₉ Al ₆ O ₁₈ - %80 CaO	Islak karıştırma	TGA ile 10 mg sorbent, 500-700 °C, P _{CO2} : 0,005,015MPa. 50 mL/dakika	Sorbent 50 döngüye kadar yüksek CO ₂ tutma kapasitesi ve kararlılık göstermiştir. Bu durum inert Ca ₉ Al ₆ O ₁₈ fazının oluşmasıyla açıklanmaktadır.
Zhang, Peng, Sun, Li ve Yu (2013) [50]	CaO-Al ₂ O ₃	Sitrat yöntemi	TGA ile 11-12 mg sorbent 600 °C, %20 CO ₂ +N ₂ 200 mL/dakika	%9 Al ₂ O ₃ içeren CaO-Al ₂ O ₃ sorbentinde, Ca ₃ Al ₂ O ₆ inert fazının oluşması sinterleşmeyi azaltmıştır. Sorbentin CO ₂ tutma kapasitesi, reaksiyon kinetiği ve döngülerdeki kararlılığı CaO sorbentine göre daha yüksek bulunmuştur.
Xie, Zhou, Qi, Cheng ve Yuan (2012) [51]	CaO-Ca ₉ Al ₆ O ₁₈	Islak karıştırma	Ads.: 650 °C, 50 mL/dakika, %15 CO ₂ +N ₂ Rej.: 800 °C, 50mL/dakika N ₂	Sorbentin ilk döngüde 0,58 olan CO ₂ tutma kapasitesi 50 döngü sonra 0,48 olarak bulunmuştur.

2.4. Doğal Minerallerle CO₂ Tutulması

Yüksek sıcaklıkta CO₂ tutulmasında en büyük problem tekrar eden döngülerde sorbentin aktivite kaybına uğramasıdır. Bu durum yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen rejenerasyon işleminde sorbentin sinterleşmesinin bir sonucudur. Sinterleşmenin azaltılması için sorbentteki inert fazın artırılmasının etkili bir çözüm olacağı düşünülmektedir [52]. Mg, Ca ve Si içerikli doğal minerallerin CO₂ tutma özelliklerinin olması, ucuz ve kolay bulunabilir olması ve içerdikleri inert faz nedeniyle tekrar eden döngülerde saf CaO mineraline göre çok fazla aktivite kaybına uğramaması çalışmaların bu yönde ilerlemesine neden olmuştur [53]. Ayrıca bu doğal minerallerin çevre ve insan sağlığı açısından zararlı bileşenler içermemesi önemli bir avantajdır. Mg esaslı mineraller düşük, Ca esaslı mineraller ise yüksek sıcaklık uygulamalarında etkin sorbentler olarak belirtilmiştir.

Maroto-Valer, Fauth, Kuchta, Zhang ve Andresen (2005), Mg, Ca ve Si içerikli mineral kayaçlarının CO₂ gazını Eş. 2.1 ile verilen reaksiyona göre tutarak yapılarında kararlı mineral karbonatlar olarak tuttuğunu belirtmişlerdir [53].



Prigione, Hanchen, Werner, Baciocchi ve Mazzotti (2009), olivin (Mg_2SiO_4), serpentin ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) ve wollastonit (CaSiO_3) minerallerinin CO_2 gazını kararlı metal karbonat ve silika olarak yapılarında bulundurduklarını belirtmişlerdir [54]. Maroto-Valer ve diğerleri de MgO açısından zengin olan olivin (Mg_2SiO_4) ve serpentin ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) minerallerinin CO_2 tutulmasında kullanılabilecek sorbentler olduğunu belirtmişlerdir [53]. Olivin minerali doğada zamanla serpentin mineraline dönüştüğünden, serpentin minerali daha kolay bulunabilen bir mineraldir. Bu minerallerin ortam şartlarında (25°C) CO_2 tutma kapasiteleri çok düşük olduğundan, ısıtma işlemi veya asitle muamele edilerek CO_2 tutma kapasiteleri artırılmaktadır. Bu amaçla yürütülen çalışmalarda mineraller önce asitte çözülür ve yapıya su ilave edilerek hidroksit yapıları elde edilmektedir. Ancak bu prosesin enerji ve su gereksinimi yüksektir. Bu nedenle Na_2CO_3 gibi alkali karbonatlarla muamele ederek metal karbonat oluşumunun sağlanmasına ilişkin çalışmalar yürütülmüştür [55]. Minerallerle CO_2 tutulması, genellikle CO_2 gazının olduğu prosesten boru hatlarıyla mineralin maden yatağı yakınına ulaştırılması şeklinde gerçekleştirilmektedir. Mineral karbonat oluşumunun ardından mineraldeki CO_2 geri kazanılarak kullanılmaktadır [56].

Literatür çalışmalarında kalsit- CaCO_3 , dolomit- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ve huntit- $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ minerallerinin yüksek sıcaklıkta sinterleşmeye karşı dayanıklı olabileceği belirtilmiştir [57]. Özellikle dolomit ve huntit minerallerinin yapısında bulunan MgO fazının 400°C 'den yüksek sıcaklıklarda inert faz olarak kalacağı ve CO_2 gazı ile reaksiyona girmeyeceği bu nedenle de tekrar eden CO_2 tutma-rejenerasyon döngülerinde aktivitesini koruyabileceği belirtilmektedir [58]. Gallucci, K., Stendardo, S., Foscolo, P.U. (2008), sentez gazından hidrojen üretimi prosesinde CO_2 gazı tutulmasını dolomit mineraliyle çalışmışlardır. Deneyleri TGA cihazı ile saf CO_2 kullanarak 800°C sıcaklıkta gerçekleştirmişlerdir. İlk deneyde $0,54 \text{ mol CO}_2/100 \text{ g dolomit}$ tutma kapasitesi değeri elde etmişlerdir. 1000°C sıcaklıkta rejenerasyon işleminin ardından gerçekleştirdikleri ikinci deneyde tutma kapasitesi değeri $0,48 \text{ mol CO}_2/100 \text{ g dolomit}$ değerine düşmüştür [58]. Herce, Stendardo ve Cortes (2015), dolomit mineralini üç farklı yöntemle kalsine ederek CO_2 tutma özelliklerini incelemişlerdir. Birinci yöntemde malzemeyi N_2 atmosferinde, ikinci yöntemde ise $50\% \text{CO}_2 + 50\% \text{N}_2$ atmosferinde 900°C sıcaklığa kadar kalsine etmişlerdir. Üçüncü yöntemde ise $50\% \text{CO}_2 + 50\% \text{N}_2$ atmosferinde 900°C sıcaklıkta kalsine ettikleri malzemeye N_2 gazı göndererek izotermal kalsinasyon gerçekleştirmişlerdir. Üçüncü yöntemle daha düzgün gözenek özelliklerine sahip malzeme elde edilmiştir. Üç farklı şartta

hazırlanan dolomit için ilk CO₂ tutma deneyinde aynı tutma kapasitesi değerini elde etmişler ve kalsinasyon şartlarının dolomitin tutma kapasitesi üzerinde etkili olmadığını belirtmişlerdir. Bununla birlikte üçüncü yöntemle hazırlanan malzemede 10 döngü boyunca kararlı aktivite gözlenmiştir [59]. Thompson, Loring, Rosso ve Wang (2013), forsterit (Mg₂SiO₄) ve antigorit [Mg₃Si₂O₅(OH)₄], mineralleriyle 35 °C sıcaklık ve 100 bar basınçta çalışmalar yürütmüşlerdir. Antigorit yapısının serpentin mineralinin polimorfu olduğu bilinmektedir. Forsterit mineralinde ilk 6 saat içerisinde MgCO₃ oluşumu gözlemlenirken antigorit mineralinde 24 saat içinde karbonat oluşumu gözlenmemiştir. Reaksiyon süresi sonunda toplam mineral dönüşümü forsterit mineralinde 2 kat yüksek bulunmuştur. Antigorit mineralinde reaksiyon hızının çok yavaş olmasının bu mineralin polimerleşmiş silikat tabakaları içermesinden kaynaklandığı belirtilmiştir [60].

Yapılan literatür araştırması sonucunda; yüksek sıcaklıkta CO₂ gazının tutulmasında Mg-Al hidrotalsit türü malzemeler, CaO içerikli sorbentler ve bazı doğal minerallere (genellikle dolomit ve kireçtaşı) ilişkin çalışmaların yürütüldüğü belirlenmiştir. Mg-Al hidrotalsit türü malzemelerle yürütülen çalışmalarda genellikle yüzeyin bazik bir çözeltiyle (Na, K gibi) veya amin çözeltisiyle modifiye edilmesi ve sorbentin CO₂ tutma kapasitesinin artırılması söz konusudur. Daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilen ve yüksek CO₂ tutma kapasitesi gösteren CaO içerikli sorbentlerde ise en önemli konunun CO₂ tutma-sorbent rejenerasyonu döngülerinde CaO partiküllerinin sinterleşmesi nedeniyle sorbentin deaktivasyonu olduğu belirtilmiştir. CaO içerikli sorbentlerle yürütülen çalışmalarda genellikle yapıya başka bir metalin veya destek malzemesinin (TiO₂, Al₂O₃ gibi) eklenmesi ile sinterleşmenin azaltılması söz konusudur. Yüksek sıcaklıkta CO₂ tutulmasında kullanılabilecek, rejenere edilebilir sorbentin geliştirilmesinin amaçlandığı bu çalışmada da farklı metallerle (Mg-Fe ve Mg-Mn) yeni hidrotalsit türü malzemeler hazırlanarak Mg-Al hidrotalsit türü malzemeye alternatif olabilecek sorbentlerin geliştirilmesi için çalışılmıştır. CaO içerikli sorbentlerde sinterleşmenin azaltılması için yapıya Al ve Si ilave edilerek Ca-Si ve Ca-Al-Si sorbentleri geliştirilmiştir. Doğal minerallerle yürütülen çalışmalarda daha önce CO₂ tutulmasında çalışılmayan, ülkemizin Batı Anadolu Bölgesinde yüksek rezervlere sahip Mg, Ca ve Si içerikli huntit, manyezit ve hidromanyezit mineralleri ile çalışmalar yürütülmüştür.

3. DENEYSEL YÖNTEM

Yürütülen doktora çalışmasında yüksek sıcaklık CO₂ tutulmasında kullanmak üzere kararlı, yüksek tutma kapasitesine sahip ve rejenere edilebilir sorbentlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla yeni hidrotalsit türü malzemeler, Ca içerikli silika destekli sorbentler ve Mg-Ca-Si içerikli doğal minerallere ilişkin çalışmalar yürütülmüştür.

Yeni hidrotalsit türü malzeme çalışmasında, Mg-Al, Mg-Fe ve Mg-Mn hidrotalsit türü sorbentler birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. Ayrıca Mg-Al hidrotalsit türü malzeme, hidrotermal, sol-jel ve kompleksleştirme yöntemleriyle de hazırlanarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Ca içerikli sorbentlerle yürütülen çalışmada, farklı çöktürücü ajanlar (Na₂CO₃ ve K₂CO₃) kullanılarak birlikte çöktürme yöntemiyle 3Ca1Al-CPS sorbentleri hazırlanmıştır. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinde silisyum kaynağının etkisini gözlemlemek amacıyla farklı silisyum kaynakları (tetraetilortosilikat-TEOS, sodyum silikat ve SiO₂) kullanılarak 3Ca1Al1Si-CPS sorbentleri ve TEOS kullanılarak 3Ca1Si-TEOS sorbenti hazırlanmıştır. Mg-Ca-Si içerikli doğal minerallerle yürütülen çalışmada, Kütahya yöresinden alınan manyezit-MgCO₃ minerali ile Denizli/Acıpayam-Yolçatı mevkiinden alınan huntit-CaMg₃(CO₃)₄ ve hidromanyezit-Mg₅(CO₃)₄(OH)₂.4H₂O mineralleri kullanılmıştır. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃, 3Ca1Si-CPS-TEOS ve huntit-CaMg₃(CO₃) sorbentleriyle CO₂ tutma-rejenerasyon döngü çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan sorbentler için yürütülen karakterizasyon çalışmalarında; XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, ICP-MS, TGA-DTA, CO₂-TPD, EDS, SEM ve XRF analizleri gerçekleştirilmiştir. Sorbentler %4 CO₂+He gaz karışımı ile 100-700 °C sıcaklık aralığında sabit yatak reaktör sisteminde CO₂ tutulması için test edilmiştir. Deneysel verilere deaktivasyon modeli uygulanarak kinetik hız parametreleri (başlangıç reaksiyon hız sabiti ve deaktivasyon sabiti) değerlendirilmiştir.

3.1. Sorbent Sentez Yöntemleri

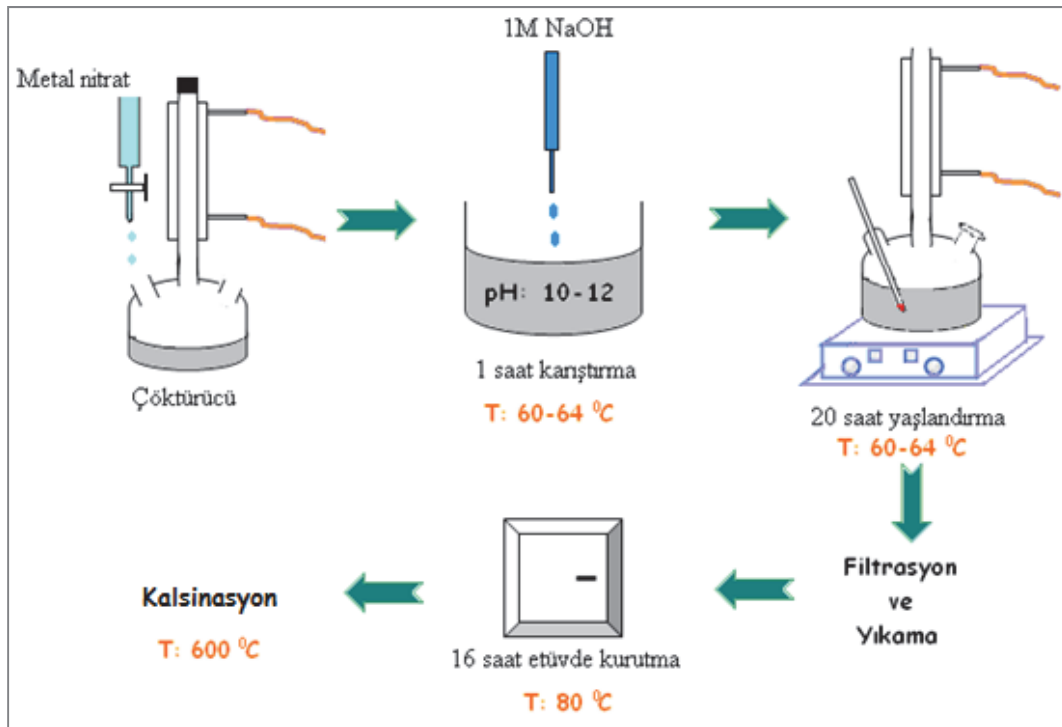
Bu bölümde çalışma kapsamında hazırlanan yeni hidrotalsit türü malzemeler, Ca içerikli silika destekli sorbentler ve Mg-Ca-Si içerikli doğal minerallerin sentez yöntemleri hakkında detaylı bilgi verilmiştir.

3.1.1. Hidrotalsit türü malzemelerin hazırlanması

Birlikte çöktürme yöntemiyle malzeme sentezi

Birlikte çöktürme yöntemiyle malzeme sentezinde Tsyganok ve diğerleri tarafından uygulanan yöntem esas alınmıştır [61]. Çalışma kapsamında, Mg-Al, Mg-Fe ve Mg-Mn hidrotalsit türü malzemeler hazırlanmıştır. Birlikte çöktürme yöntemi ile malzeme hazırlanmasındaki temel basamaklar aşağıda verilmektedir. Sentezin şematik görünümü Şekil 3.1’de verilmiştir.

- ✓ 2 M metal nitrat ve 1 M çöktürücü çözeltileri hazırlanır. 60-64 °C sıcaklık çöktürücü çözeltisi üzerine metal nitrat çözeltisi damla damla ilave edilir.
- ✓ Karışımın pH değeri (10-12) ayarlanır (yürütülen çalışmada pH=10), 20 saat yaşlandırma işlemi gerçekleştirilir.
- ✓ Karışıma filtrasyon işlemi uygulanır ve katı kısım yıkama suyunun pH değeri 7-8 ‘e düşene kadar deiyonize su ile yıkanır.
- ✓ Elde edilen katıya 80 °C’de 16 saat etüvde kurutma ve 600 °C sıcaklıkta, 50 mL/dakika He akımında kalsinasyon işlemleri uygulanır.



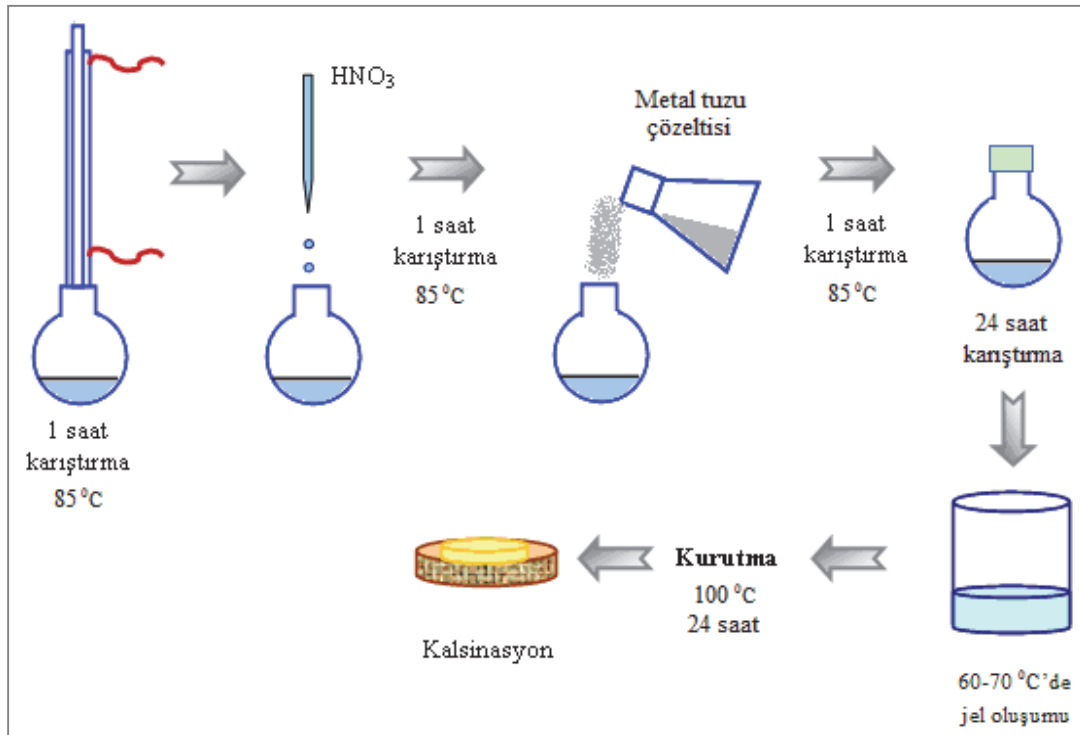
Şekil 3.1. Birlikte çöktürme yöntemiyle malzeme sentezinin şematik görünümü

Sol-jel yöntemiyle malzeme sentezi

Sol-jel yöntemiyle malzeme hazırlanmasındaki temel basamaklar aşağıda verilmektedir:

- ✓ Alüminyum triizopropilat çözeltisi (Merck) balon jode, “reflux” ortamında 80-85 °C’de 1 saat karıştırılır. Nitrik asit (HNO₃) eklenir ve 1 saat karıştırılır.
- ✓ Oluşan çözeltiye, 1,3 Bütandiol (Merck, %99) çözücüsü ile hazırlanan Mg metal tuzu çözeltisi eklenerek 1 saat karıştırılır. Devamında ısıtıcı kapatılarak malzeme 24 saat ortam sıcaklığında karışmaya bırakılır.
- ✓ Malzeme geniş bir kaba alınarak 60-70 °C’de jel oluşumu gerçekleştirilir. Elde edilen jel 100 °C’de 24 saat etüvde kurutulur. Oluşan katı kırılarak kül fırınında 600 °C’de 24 saat kalsine edilir.

Şekil 3.2’de sol-jel yöntemiyle sorbent sentezinin basamakları şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.2. Sol-jel yöntemiyle sorbent sentezinin şematik görünümü

Kompleksleştirme yöntemiyle malzeme sentezi

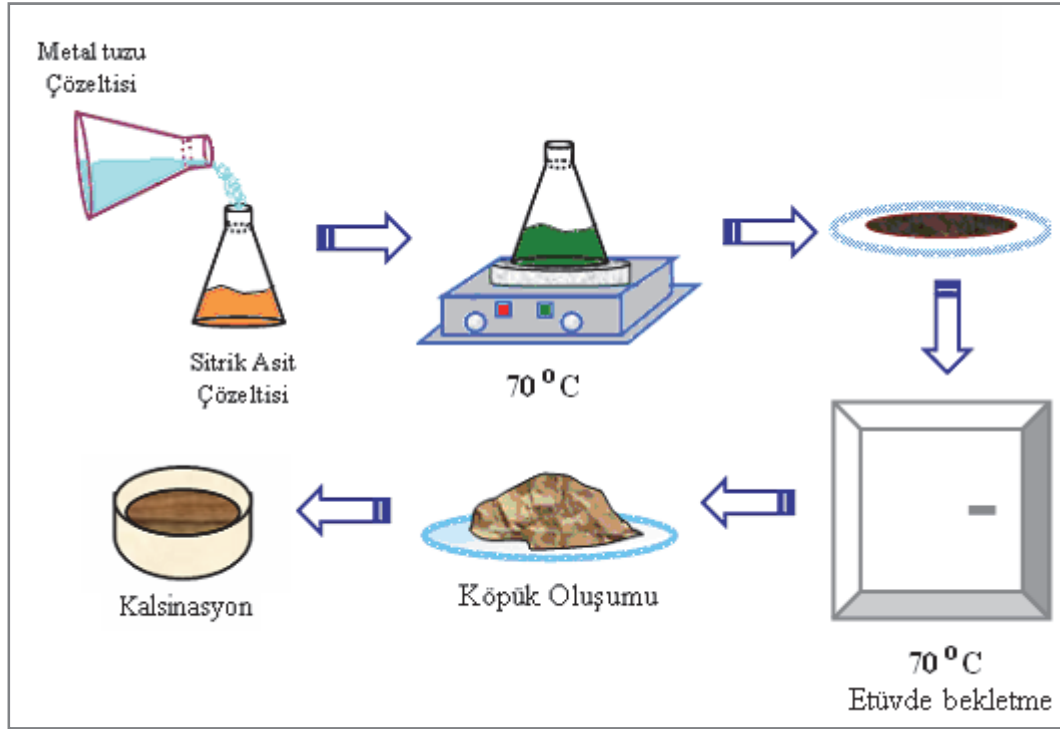
Kompleksleştirme metodu, yapısında en az bir hidroksil veya karboksil grubu bulunan polifonksiyonal bir organik asit ile metal tuzlarının kompleks oluşturarak metal oksit veya karışım metal oksitlerinin elde edilmesi olarak açıklanabilir [62]. Kompleksleştirme yöntemiyle malzeme sentezi üç basamaktan oluşmaktadır.

I. Basamak → Metal tuzları ve sitrik asit çözeltileri eşmolar olarak hazırlanır. Hazırlanan çözeltiler, manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 70 °C’de karıştırılarak, sitrik asitin metal komplekslerinin oluşumu gerçekleştirilir. Çözeltinin viskozitesi artana kadar karıştırma işlemine devam edilir. Bu aşamada elde edilen malzeme homojen görünümlüdür.

II. Basamak → Viskozitesi artan malzeme saat camına alınarak 70 °C’deki etüvde katı köpük oluşana kadar bekletilir. Katı köpüğün oluşması için geçen zaman madde miktarına bağlı olup bir gün veya daha uzun olabilmektedir. Bu aşamada metal karbonat oluşumunun gerçekleşmesi beklenmektedir.

III. basamak → Elde edilen katı köpük kırılarak kül fırınında, 600 °C’de 8 saat kalsine edilir. Kalsinasyon basamağı metal oksit yapının oluşumu açısından önem taşımaktadır.

Kompleksleştirme metodunun şematik gösterimi Şekil 3.3’de verilmektedir. Sentezlerde metal tuzu olarak $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck, %100) ve $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Merck, %95) kullanılmıştır. Hazırlanan sorbent 600 °C’de 8 saat kül fırınında kalsine edilmiştir.



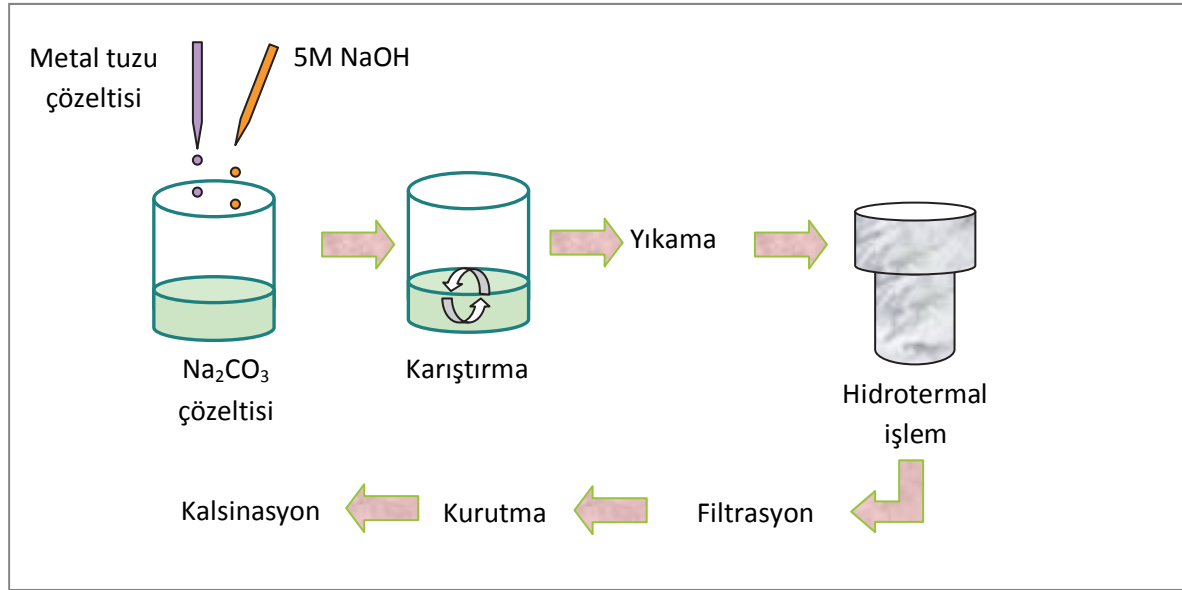
Şekil 3.3. Kompleksleştirme metodu ile sorbent sentezinin şematik gösterimi

Hidrotermal yöntemle malzeme sentezi

Hidrotermal yöntemle malzeme sentez basamakları aşağıda verilmiştir:

- ✓ Çöktürücü (Na_2CO_3) ve metal tuzu çözeltileri hazırlanır. Metal tuzu çözeltisi çöktürücü çözeltisi üzerine damla damla ilave edilirken 5M NaOH ile çözeltinin pH değeri 10'da sabit tutulur.
- ✓ 1 saat karıştırıldıktan sonra filtre edilip ılık suyla yıkama suyunun pH değeri 7-8 değerine düşene kadar yıkama yapılır.
- ✓ Yıkama işleminin ardından elde edilen katı tartılır, üzerine su eklenip otoklava alınır. İstenilen sıcaklıkta ve sürede hidrotermal işlem uygulanır.
- ✓ Hidrotermal işlem sonrasında elde edilen katı filtre edilip kurutulur, kalsinasyon işlemi uygulanır.

Şekil 3.4'te hidrotermal yöntemle malzeme sentezinin basamakları şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.4. Hidrotermal yöntemle malzeme sentezinin şematik görünümü

Çizelge 3.1’de, Na_2CO_3 (Merck) kullanılarak birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan hidrotalsit benzeri malzemelerin özellikleri ve Çizelge 3.2’de farklı sentez yöntemleriyle hazırlanan 3Mg1Al malzemeler verilmiştir.

Çizelge 3.1. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan hidrotalsit benzeri malzemeler ve özellikleri

Sorbent	$\text{M}^{+2}/\text{M}^{+3}$
Mg-O-CPS	-
Al-O-CPS	-
1Mg3Al-CPS	1/3
1Mg1Al-CPS	1/1
3Mg1Al-CPS	3/1
1Mg1Fe-CPS	1/1
3Mg1Fe-CPS	3/1
6Mg1Fe-CPS	6/1
3Mg1Mn-CPS	3/1

Çizelge 3.2. Farklı sentez yöntemleri ile hazırlanan 3Mg1Al malzemeleri (molar Mg/Al: 3)

Sorbent	Hazırlama metodu
3Mg1Al-CPS	Birlikte çöktürme
3Mg1Al-HTS	Hidrotermal
3Mg1Al-CS	Kompleksleştirme
3Mg1Al-SG	Sol-jel

3.1.2. Ca içelikli sorbentlerin hazırlanması

Çalışma kapsamında hazırlanan Ca-Al, Ca-Al-Si ve Ca-Si sorbentleri birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. Birlikte çöktürme yöntemiyle malzeme hazırlanmasındaki temel basamaklar Bölüm 3.1.1’de verilmiştir.

Si içelikli Ca-Al-Si ve Ca-Si sorbentlerinin sentezinde belirtilen yöntemden farklı olarak ilk olarak Ca ve Al tuzları birlikte çöktürülmüştür. Sentez yönteminde belirtilen yaşlandırma, filtrasyon ve yıkama basamakları uygulanmış ve elde edilen katı süspansiyon haline getirilmiştir. İstenen miktarda Si kaynağı bu süspansiyona eklenerek 62 saat karıştırma yapılmıştır. Elde edilen kıvamlı karışımın suyu 80 °C sıcaklıkta uzaklaştırılarak katı malzeme elde edilmiştir. Ca içelikli sorbentler 900 °C sıcaklıkta kül fırınında 3 °C/dakika ısıtma hızında ve 3 saat süreyle kalsine edilmiştir. Çizelge 3.3’ te birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan Ca içelikli sorbentlerin özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.3. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan Ca içelikli sorbentlerin özellikleri

Sorbent	$M^{+2}/(M^{+3}+M^{+4})$	Çöktürücü Ajan	Silisyum Kaynağı
3Ca1Al-CPS- Na ₂ CO ₃	3/1	Na ₂ CO ₃	-
3Ca1Al-CPS- K ₂ CO ₃	3/1	K ₂ CO ₃	-
3Ca1Si-CPS-TEOS	3/1	Na ₂ CO ₃	TEOS
3Ca1Al1Si-CPS-TEOS	3/2	Na ₂ CO ₃	TEOS
3Ca1Al1Si-CPS-SiO ₂	3/2	Na ₂ CO ₃	SiO ₂
3Ca1Al1Si-CPS-Na silikat	3/2	Na ₂ CO ₃	Na silikat

Hidrotalsit türü malzeme ve Ca içelikli sorbentlerin sentezinde kullanılan metal tuzu kaynakları Çizelge 3.4’te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Hidrotalsit türü malzeme ve Ca içelikli sorbentlerin hazırlanmasında kullanılan metal tuzu kaynakları

Metal	Metal tuzu kaynağı
Mg	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (Merck, %100)
Al	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (Merck, %95)
Fe	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (Merck, %95)
Mn	(CH ₃ COO) ₂ Mn.4H ₂ O (Merck, %99)
Ca	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O (Merck, %100)
Si	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si-TEOS (Merck, %99), SiO ₂ (Aldrich, %99,5), Na silikat çözeltisi (Merck)

3.1.3. Mg-Ca-Si içerikli doğal minerallerin hazırlanması

Çalışma kapsamında ülkemizin Batı Anadolu bölgesinden temin edilen doğal mineraller ile de CO₂ uzaklaştırma testleri gerçekleştirilmiştir. Doğal mineraller ve özellikleri Çizelge 3.5'te verilmiştir. Doğal mineraller için kalsinasyon işlemi dışında herhangi bir ön işlem uygulanmamıştır. Kalsinasyon işlemi kül fırında, 3 °C/dakika ısıtma hızında, 900-950 °C sıcaklıklarda ve 3 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.5. Doğal mineral sorbentler ve temin edildiği yer

Mineral Adı	Temin Edildiği Yer
Manyezit-MgCO ₃	Kütahya
Hidromanyezit Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ •4H ₂ O	Denizli/Acıpayam-Yolçatı
Huntit-CaMg ₃ (CO ₃) ₄	Denizli/Acıpayam-Yolçatı

3.2. Sorbentlerin Karakterizasyonu

Çalışmada sentezlenen malzemelerin fiziksel ve yapısal özelliklerini belirleyebilmek için karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Hazırlanan sorbentler için yürütülen karakterizasyon çalışmalarında X-ışını kırınım desenleri (XRD), tek nokta yüzey alanı ölçümü, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri, Endüktif Eşleşmiş Kütle Plazma Spektroskopisi (ICP-MS), Termogravimetrik-Diferansiyel Termal analiz (TGA-DTA), Sıcaklık Programlı CO₂ Desorpsiyon (CO₂-TPD), Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-ışını Floresans Spektrometresi (XRF) analizleri yapılmıştır. Bu bölümde karakterizasyon teknikleri ile ilgili bilgi verilmektedir.

3.2.1. X-ışını kırınımı (XRD) analizi

Hazırlanan sorbentlerin katı fazının, kristal boyutunun belirlenebilmesi amacıyla yapılan XRD analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvar'da bulunan Rigaku Ultima-IV X-ışını Kırınım Cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Cihazın X-ışını kaynağı Cu K α 'dır ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). Ölçümler 0,02° adım aralığı ile ve 2 derece/dakika tarama hızında gerçekleştirilmiştir. XRD analizinden elde edilen veriler "Bragg" yasasıyla [63] değerlendirilmiş ve literatür verileriyle karşılaştırılarak katı faz tanımlaması yapılmıştır.

Bragg yasası;

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

şeklinde ifade edilmektedir. EK-1’de Bragg yasasıyla ilgili teorik bilgi verilmiştir. Ayrıca XRD verileri kullanılarak malzemedeki metal oksit fazlarının kristal boyutunu belirlemek için Scherrer yasası [64] kullanılmıştır. Scherrer yasası;

$$\left(t = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \right) \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada;

t : Kristal boyutu, nm

λ : X-ışını kaynağının dalga boyu (Cu K α = 0,15406 nm)

K : Analizde kullanılan cihazlara ve çalışılan numuneye bağlı olan birimsiz şekil faktörü (0,89 olarak alınmıştır).

β : XRD deseninde metale ait en yüksek pikin yarı genişliği (“Full width at half maximum”, FWHM), radyan

θ : Kırınım açısı, derece

ifade edilmektedir. Scherrer yasası kullanılarak yapılan örnek hesaplama EK-2’de verilmiştir.

3.2.2. Brunauer, Emmett, and Teller (BET) yüzey alanı ölçümü ve gözenek özelliklerinin belirlenmesi

Hazırlanan sorbentler için kalsinasyon öncesinde ve sonrasında tek nokta yüzey alanı ölçümü gerçekleştirilmiştir. Yüzey alanı ölçümü için, Gazi Üniversitesi Kimya Müh. Bölümü’nde bulunan Quantachrome Monosorb model sorptometre cihazı kullanılmıştır (Resim 3.1).



Resim 3.1. Quantachrome Monosorb model sorptometre cihazı

Cihaz %30N₂-%70He gaz karışımı ile çalışmaktadır. Cihazın çalışma prensibi gaz karışımındaki N₂ gazının ölçüm yapılacak yüzeyde BET izotermine göre davranış gösterdiği temeline dayanmaktadır. Analize başlamadan önce gaz karışımı ve belli bir süre sonra cihaz açılarak cihazın yatışkın konuma gelmesi sağlanır. Sonrasında hava ile cihazın kalibrasyonu yapılır. Kalibrasyonda cihaza 1 mL hava enjekte edilir ve cihazın 2,84 değerini okuması beklenir. Bu değer enjekte edilmiş olan 1 mL havanın yaratacağı yüzey alanı değeridir ($2,84 \pm 0,03 \text{ m}^2/\text{mL N}_2$). Tartımı alınan malzeme numune kabına yerleştirildikten sonra cihazın ısıtma ceketli kısmına yerleştirilerek numunenin neminin uzaklaşması sağlanır. Nemi alınan numune cihazın yüzey alanı ölçüm kısmına takılır. Yüzey alanı ölçümü yapılacağı zaman, numune kabı sıvı azot kabına daldırılır. Analiz sıcaklığı sıvı azotun sıcaklığı olan 77 K'dir. Böylece gaz akımındaki azot, katı yüzeylerinde adsorplanmış olmaktadır. Adsorpsiyon tamamlandığında sıvı azot kabı aşağı indirilir ve numune kabına sıcak hava üfleyicisinden hava üflenerek adsorplanmış olan gazın desorpsiyonu yapılır. Sorptometrenin göstergesinden desorplanan azotun m^2 olarak alan değeri okunur. Bu değer, numune ağırlığına bölünmesi ile gram başına düşen yüzey alanı değeri bulunur (m^2/g).

Hazırlanan sorbentlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon davranışları, gözenek hacmi, ortalama gözenek çapı, gözenek çap dağılımı gibi özelliklerinin belirlenmesi için Gazi Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi'nde bulunan Quantachrome Autosorb-1C model cihaz kullanılmıştır. Cihaz, 10 psig dış basınca sahip helyum ve azot gazları ile çalışmaktadır. İlk olarak boş numune kabı tartılarak içine toz numune yerleştirilir. Analize başlamadan önce, numunenin gözeneklerinin boşaltılması için 120°C sıcaklıkta degaz işlemi uygulanır. Gözeneklerin boşaltılmasından sonra numune kabı tartılır, böylece nemi giderilmiş malzemenin ağırlığı belirlenmiş olur. Her iki devar kabı sıvı azot ile doldurulur ve numune kabı cihazın analiz bölümüne yerleştirilerek analiz başlatılır.

3.2.3. Sıcaklık programlı CO₂ desorpsiyon analizi (CO₂-TPD)

Sorbentlerin yüzey bazikliğinin belirlenebilmesi için CO₂-TPD analizleri yapılmıştır. Analizler Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan QuantoChrome-ChemBet 3000 model cihazın (Resim 3.2) CO₂-TPD analizi için modifiye edilmesiyle gerçekleştirilmiştir.

Cihaz %20 CO₂ + %80 He gaz karışımı ile çalışmaktadır. CO₂-TPD analizi; gözeneklerin boşaltılması, adsorpsiyon ve desorpsiyon olmak üzere üç aşamada yapılmaktadır. İlk olarak, analizi yapılacak olan numune tartılarak “U” tüpe konur ve cihazın fırın kısmına yerleştirilir. Gözeneklerin boşaltılması amacıyla 200°C sıcaklıkta, 1 saat süreyle numune üzerinden He gazı geçirilir. %20 CO₂+%80 He gaz karışımı 20 cm³/dakika akış hızında, 50 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle numuneye gönderilerek CO₂ adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilir. Devamında, numuneye 30 cm³/dakika akış hızındaki He gazı 30 dakika süreyle gönderilerek numune yüzeyinde zayıf bağlarla tutunan CO₂ gazının süpürülmesi sağlanır. Cihaz analize hazır hale getirilir, gerekli kalibrasyonları yapılır. Son olarak fırın istenilen sıcaklığa ayarlanır ve He akışında cihaza bağlı bilgisayar aracılığıyla sıcaklık ve zamana göre desorplanan CO₂ miktarına ait veriler alınır.



Resim 3.2. QuantoChrome ChemBet 3000 TPR/TPD cihazı

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

Termogravimetri, malzemede sıcaklık artışına bağlı olarak meydana gelebilecek kütle kaybı ve/veya kazanımlarını belirlemek için kullanılır. Temelde hassas bir terazi, sıcaklık programı ile kontrol edilen bir fırın ve bir veri derleyiciden ibarettir. Malzeme, istenilen analiz ortamında ve sabit ısıtma hızında ısıtılarak kütle değişiminin sıcaklıkla değişimine ait veriler alınır. Malzemenin bozulma sıcaklığı, malzemedeki nem, yapısında bulunan organik-inorganik madde miktarları gibi özelliklerin tanımlanmasında kullanılır. TGA-DTA eşzamanlı bir tekniktir. Artan sıcaklığa veya zamana bağlı olarak numunelerin kütle değişimi (TGA) ve referans ile örnek arasındaki sıcaklık farkı (DTA) aynı anda ölçülmektedir. Bu sayede malzemelerin, transformasyon, buharlaşma, süblimleşme, dekompozisyon, dekarbonasyon, dehidrosilasyon, dehidrasyon, metallerin oksidasyonu vb. özellikleri değerlendirilmektedir. Çalışmada gerçekleştirilen analizler, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvar'da bulunan "Setaram Labsys Termogravimetri Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi" ile yaptırılmıştır. Analizler hava/N₂ ortamında, 45 mL/dakika gaz akışında, 25-1200 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dakika ısıtma hızında yürütülmüştür.

3.2.5. Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS)

EDS analizi, sorbentlerin yapısındaki metallerin atomik konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. EDS analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.6. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Sentezlenen sorbentlerin morfolojik yapısının belirlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskopisi analizi gerçekleştirilmiştir. SEM analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. SEM analizleri, pirinç veya alüminyum numune tutucu üzerine karbon bantla tutturulan numune ile 20 kV voltajda gerçekleştirilmiştir.

3.2.7. X-ışını floresans analizi (XRF)

XRF analizi ile doğal minerallerin kimyasal analizi yapılmıştır. Analizler Maden Tetkik Arama Kurumu'nda bulunan Thermo-ARL marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesinde nemin uzaklaştırılması için numuneler 105 °C'de kurutulmuştur.

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

3Mg1Al-CPS sorbentinde metal konsantrasyonunu belirleyebilmek için yapılan ICP-MS analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer DRC II model ICP-MS cihazı ile yapılmıştır. Analiz öncesinde katı numune %10 HNO₃ çözeltisinde çözülmüştür.

Hazırlanan sorbentler için yürütülen karakterizasyon çalışmaları Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Hazırlanan sorbentler ve yürütülen karakterizasyon çalışmaları

Sorbent	Karakterizasyon çalışmaları						
	XRD	N ₂ ads.-des.	TGA-DTA	SEM	EDS	ICP-MS	XRF
Hidrotalsit türü malzemeler							
Mg-O-CPS	√	√	√	√	-	-	-
Al-O-CPS	√	√	√	-	-	-	-
3Mg1Al-CPS	√	√	√	√	√	√	-
1Mg1Fe-CPS	√	√	-	√	√	-	-
3Mg1Fe-CPS	√	√	-	√	√	-	-
6Mg1Fe-CPS	√	√	-	√	√	-	-
3Mg1Mn-CPS	√	√	-	√	√	-	-
3Mg1Al-HTS	√	√	-	√	√	-	-
3Mg1Al-CS	√	√	-	√	√	-	-
3Mg1Al-SG	√	√	-	√	√	-	-
Ca içerikli malzemeler							
3Ca1Al-CPS- Na ₂ CO ₃	√	√	√	√	√	-	-
3Ca1Al-CPS-K ₂ CO ₃	√	-	-	√	√	-	-
3Ca1Si-CPS-TEOS	√	√	-	√	√	-	-
3Ca1Al1Si-CPS-TEOS	√	√	√	√	√	√	-
3Ca1Al1Si-CPS-SiO ₂	√	√	-	√	√	-	-
3Ca1Al1Si-CPS-Na silikat	√	√	-	√	√	-	-
Mg-Ca-Si içerikli doğal mineraller							
Huntit-CaMg ₃ (CO ₃) ₄	√	√	√	√	-	-	√
Hidromanyezit-Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ •4H ₂ O	√	√	√	√	-	-	√
Manyezit-MgCO ₃	√	√	√	√	-	-	√

3.3. Yüksek sıcaklık CO₂ tutma test sistemi

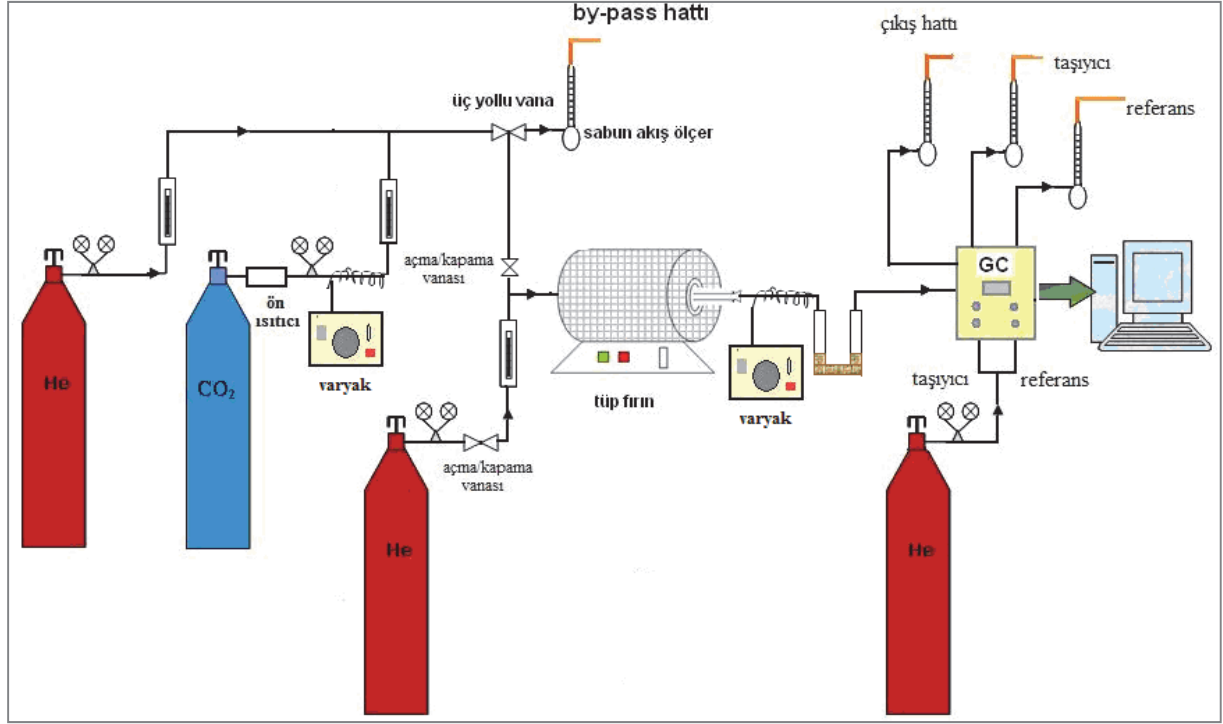
Çalışma kapsamında, yüksek sıcaklık CO₂ tutma deney sistemi kurularak hazırlanan sorbentler bu sistemde test edilmiştir. CO₂ tutma deneyleri dolgulu kolon çıkışındaki CO₂ konsantrasyonunun zamana karşı değişimlerini içeren “breakthrough” eğrileri ile değerlendirilmiştir. Yüksek sıcaklık CO₂ tutma deney sistemi (Şekil 3.5); gaz karışımı hazırlama bölümü, CO₂ tutulmasının gerçekleştiği bölüm, çıkış gazının analiz edildiği gaz analiz bölümü olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır.

Gaz karışımı hazırlama bölümü; CO₂ ve He gaz tüplerini ve gaz akış ölçerleri içermektedir. Sistemde bulunan üç yollu vananın yönü “by-pass” hattındayken sırasıyla CO₂ ve He gazlarının akış hızları çıkışa bağlanan sabun akış ölçerle kontrol edilerek ayarlanmaktadır. İstenen gaz karışımı hazırlandıktan sonra üç yollu vana ile hazırlanan bu gaz karışımı

sisteme verilerek gazın sorpsiyon test sistemine akışı sağlanmaktadır. Bu bölümde bulunan diğer He gazı, deney öncesinde numunedeki gözeneklerin boşaltılması (nem, CO₂) için kullanılmaktadır. Her deney öncesinde numune belli bir sıcaklığa ısıtılarak He gazı geçirilip numunedeki nem ve CO₂ uzaklaştırılmaktadır. Ayrıca CO₂ gazının düzenli bir şekilde akmasını sağlamak için tüp çıkışı yaklaşık 85 °C sıcaklığa ısıtılmaktadır.

CO₂ tutulmasının gerçekleştiği bölüm; istenen sıcaklığın ayarlandığı tüp fırını ve sorbentlerin yerleştirildiği reaktörü içermektedir. Reaktör olarak 6mm iç çaplı ve 70 cm uzunluğunda quartz cam boru kullanılmaktadır. Sorbentler cam reaktörün orta kısmına, her iki tarafından yüksek sıcaklığa dayanıklı cam pamuğu ile desteklenerek yerleştirilmektedir. Reaktör çıkış hattı su buharı yoğunlaşmasını engellemek için yaklaşık 110 °C'ye ısıtılmaktadır.

Deney sisteminin son kısmı olan gaz analizi bölümünde gaz analizinin gerçekleştirildiği gaz kromatograf cihazı, bu cihazda referans ve taşıyıcı gaz olarak kullanılan gaz tüpü ve gaz analiz verilerinin görüntülediği bilgisayar bulunmaktadır. Gaz analizlerinin gerçekleştirildiği gaz kromatograf cihazında taşıyıcı ve referans gaz olarak He gazı kullanılmaktadır. GC cihazı TCD (Termal İletkenlik Dedektörü) içermektedir. EK-3'te GC cihazının çalışma prensibi ile ilgili teorik bilgi verilmiştir. Yüksek sıcaklık CO₂ adsorpsiyon deney sisteminin şematik görünümü Şekil 3.5' te verilmiştir.



Şekil 3.5. Yüksek sıcaklık CO₂ tutma test sistemi

Yüksek sıcaklık CO₂ adsorpsiyon test sisteminde takip edilmesi gereken deneysel basamaklar aşağıda sıralanmıştır:

- ✓ Referans ve taşıyıcı gaz açılır. GC cihazının dedektör ve fırın sıcaklıkları istenen değere ayarlanır.
- ✓ Sırasıyla CO₂ ve He gazları açılarak besleme gaz karışımı “by-pass” hattında hazırlanır.
- ✓ İnert dolgu malzemesi içeren reaktör sisteme yerleştirilerek hazırlanan gaz karışımı sisteme gönderilir ve zamana karşı kromatogram alınır. (boş sistemden kaynaklanan kaybı dikkate almak için)
- ✓ Tartımı alınan numune cam reaktörün orta kısmına iki tarafından desteklenerek yerleştirilir.
- ✓ Hazırlanan dolgulu kolon reaktör tüp fırına yerleştirilerek bağlantıları yapılır. Temizlik amacıyla kullanılan He gazı açılır. Eğer kalsinasyon işlemi sistemde gerçekleştirilecekse; He gazı 600 °C sıcaklıkta yaklaşık 50 cm³/dakika gaz akış hızında 1,5 saat süreyle numuneden geçirilir. Kalsinasyon işlemi sistemde gerçekleştirilmeyecekse; numune kalsinasyon sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta 30 dakika süreyle degaz yapılır.

- ✓ Sistemden bir süre daha He gazı geçirilerek tüp fırının istenilen sorpsiyon sıcaklığına soğuması için beklenir.
- ✓ Temizlik He gazı açma/kapama vanası ile kapatılır. By-pass hattında hazırlanan CO₂+He gaz karışımı akışı üç yollu vana ile sistem yönüne çevrilir ve deney başlatılır.
- ✓ Belli aralıklarda çıkış gazı, enjeksiyon vanası yardımıyla GC'ye gönderilerek zamana karşı kromatogramlar alınır.
- ✓ Sistem kapatılırken;
 - ⇒ Gaz karışımı “by-pass” hattı yönüne çevrilir ve tüp fırın kapatılır.
 - ⇒ Besleme gazları ve temizlik He gazı kapatılır.
 - ⇒ GC sıcaklık ayar düğmeleri kapatılır ve GC'den bir süre daha gaz geçirilir.
 - ⇒ Dedektör soğuduktan sonra GC için kullanılan He gazı kapatılır.

Çizelge 3.7'de deney sisteminde kullanılan GC cihazının çalışma şartları verilmiştir.

Çizelge 3.7. Yüksek sıcaklık CO₂ tutma sisteminde kullanılan GC cihazının çalışma şartları

Parametre	Değer
Taşıyıcı Gaz Akış Hızı	60 cm ³ /dakika
Referans Gaz Akış Hızı	60 cm ³ /dakika
Dedektör Sıcaklığı	130 °C
Fırın Sıcaklığı	130 °C
Köprü Akımı, mA	100 mA

4. CO₂ TUTMA KAPASİTESİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ VE DEAKTİVASYON MODELİ ÇALIŞMASI

Çalışmada hazırlanan sorbentler sabit yatak reaktör sisteminde CO₂ gazı tutulması için test edilmiştir. Sorbentlerin CO₂ tutma kapasiteleri yatak çıkışında zamana karşı CO₂ konsantrasyonu verilerini içeren “breakthrough” eğrileriyle değerlendirilmiştir.

Gaz-katı reaksiyonlarında zehirlenme, karbon oluşumu, mekanik bozunma, termal bozunma-sinterleşme ve katı partikül etrafında ürün tabakası birikimi nedeniyle aktivitede düşüş meydana gelmektedir. Bu durum katının deaktive olması şeklinde açıklanmaktadır. CO₂ tutma reaksiyonlarında genellikle yüksek sıcaklıkta sinterleşme ve ürün tabakası birikimi söz konusudur. Bu durumda sorbentin yüzey alanı, gözenek özellikleri gibi fiziksel özellikleri değişime uğramaktadır [65].

Çalışmada kullanılan katı sorbent ile CO₂ gazı arasında meydana gelen gaz-katı reaksiyonunun hız parametrelerinin belirlenebilmesi amacıyla deneysel verilere deaktivasyon modeli uygulanmıştır. Yaşyerli [66] tarafından verilen deaktivasyon modelinde yatağın sözde yataşkın (pseudo steady-state) durumda olduğu kabulü yapılarak denklemler çıkarılmıştır. Dolgulu kolonda kütle transfer dirençleri ve eksenel dağılımın olmadığı izotermal şartların sağlandığı varsayımı yapılarak reaktant gaz madde denkliği;

$$-Q \frac{dC_A}{dW} - k_0 C_A a_d = 0 \quad (4.1)$$

şeklinde ifade edilmiştir [66]. Burada;

- C_A = Reaktant gaz çıkış konsantrasyonu, mol/cm³
- Q = Gazın hacimsel akış hızı, cm³/dakika
- W = Sorbent ağırlığı, g
- k_0 = Başlangıçtaki reaksiyon hız sabiti, cm³g⁻¹ dakika⁻¹
- a_d = Deaktivasyon hız terimi

Çalışmada, katının aktivitesinin zamanla değişimi;

$$-\frac{da_d}{dt} = k_d C_A^n a_d^m \quad (4.2)$$

şeklinde verilmiştir. Bu denklemde; k_d (dakika⁻¹), deaktivasyon hız sabiti, n ve m ise üstel katsayılarıdır. Yaşyerli ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada $n=0$ ve $m=1$ için deaktivasyon modelinin sıfıncı çözümünde,

$$C_A = C_{A0} \exp \left[-\frac{k_0 W}{Q} \exp(-k_d t) \right] \quad (4.3)$$

eşitliği elde edilmiştir [66]. Bu eşitlikte C_{A0} , giriş konsantrasyonudur. Bu denklemin çözümünde, konsantrasyonun deaktivasyondan etkilenmediği düşünülmüştür. Ancak deaktivasyon hızının konsantrasyona bağlı olduğu bilindiğinden deaktivasyon modelinde birinci düzeltme yapılmış ve $n=1$, $m=1$ için denklem aşağıdaki şekilde düzenlenmiştir [66].

$$C_A = C_{A0} \exp \left[\frac{\left[1 - \exp \left(\frac{k_0 W}{Q} (1 - \exp(-k_d t)) \right) \right]}{[1 - \exp(-k_d t)]} \exp(-k_d t) \right] \quad (4.4)$$

Deaktivasyon modeli eşitliği, katalitik olmayan gaz-katı reaksiyonları için dolgulu kolonda madde denkliğinden yola çıkılarak geliştirilen ve reaksiyon hız parametrelerinin (başlangıç reaksiyon hız sabiti ve deaktivasyon sabiti) değerlendirildiği bir eşitliktir. Yürütülen çalışmada hazırlanan sorbentler, sürekli akış sabit yatak reaktör sisteminde CO₂ tutulması için test edilmiştir. CO₂ tutma deneyinde, termal bozunma-sinterleşme, katı partikül etrafında ürün tabakası birikimi, CO₂ tutulması nedeniyle gözenek özelliklerinin değişimi vb. nedenlerle zamanla katının deaktive olması söz konusudur. Deneysel verilere lineer olmayan regrasyon yöntemi kullanılarak Eş. 4.4 ile verilen model denkliği uygulanmış ve başlangıç reaksiyon hız sabiti ve deaktivasyon sabiti parametreleri (k_0 , k_d) değerlendirilmiştir.

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Yürütülen doktora tez çalışmasında yeni hidrotalsit türü malzemeler, Ca içerikli silika destekli sorbentler ve Mg-Ca-Si içerikli doğal minerallere ilişkin çalışmalar yürütülmüştür.

Hidrotalsit türü malzemelerle yürütülen çalışmada ilk olarak Mg/Al: 3 olan 3Mg1Al-CPS hidrotalsit türü malzeme birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. Ayrıca sadece Mg ve Al içeren Mg-O-CPS ve Al-O-CPS sorbentleri çöktürme yöntemiyle hazırlanarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Sentez yönteminin Mg-Al içerikli malzeme özellikleri üzerine etkisini gözlemleyebilmek için birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan 3Mg1Al-CPS sorbenti hidrotermal, kompleksleştirme ve sol-jel yöntemleriyle de hazırlanmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Çalışmanın devamında Mg-Al hidrotalsit türü malzeme yapısında +3 değerlikli katyon olan Al yerine Fe metali kullanılarak birlikte çöktürme yöntemiyle farklı Mg/Fe oranlarında (Mg/Fe: 1/1, 3/1, 6/1) yeni Mg-Fe hidrotalsit türü malzemeler hazırlanmıştır. Bunun yanı sıra Mn metali kullanılarak 3Mg1Mn-CPS hidrotalsit türü malzemesi de hazırlanmış ve çalışma sonuçları 3Mg1Al-CPS ve 3Mg1Fe-CPS sorbentleriyle karşılaştırılmıştır. Hazırlanan hidrotalsit türü malzemeler için karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve 300 °C sıcaklıkta CO₂ tutma deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Ca içerikli sorbentlerle yürütülen çalışmada ilk olarak birlikte çöktürme yöntemiyle, çöktürücü ajan olarak Na₂CO₃ kullanılarak 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbenti hazırlanmıştır. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbenti için 400-700 °C sıcaklık aralığında CO₂ tutma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çöktürücü etkisini gözlemlemek amacıyla çöktürücü ajan olarak K₂CO₃ kullanılarak 3Ca1Al-CPS-K₂CO₃ sorbenti hazırlanmıştır. Çalışmanın devamında 3Ca1Al-CPS sorbentinde silisyumun etkisini gözlemlemek amacıyla farklı silisyum kaynakları (tetraetil ortosilikat (TEOS), sodyum silikat ve SiO₂) kullanılarak 3Ca1Al1Si-CPS sorbentleri sentezlenmiştir. Ayrıca birlikte çöktürme yöntemiyle Al içermeyen 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbenti de hazırlanmıştır. Hazırlanan sorbentler için karakterizasyon çalışmaları yürütülmüş ve sorbentler yüksek sıcaklık CO₂ tutma sisteminde 400-700 °C sıcaklık aralığında test edilmiştir.

Mg-Ca-Si içerikli doğal minerallerle yürütülen çalışmada Kütahya yöresinden alınan manyezit-MgCO₃ ve Denizli/Acıpayam-Yolçatı mevkiinden alınan huntit-CaMg₃(CO₃)₄ ve

hidromanyezit- $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ minerallerinin CO_2 uzaklaştırılmasında sorbent özellikleri araştırılmıştır. Malzemelerin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. 550°C sıcaklıkta en yüksek CO_2 tutma kapasitesi gösteren huntit- $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ minerali ile $400\text{-}700^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ve en düşük tutma kapasitesi gösteren manyezit- MgCO_3 minerali ile düşük sıcaklıklarda ($100\text{-}400^\circ\text{C}$) CO_2 tutma deneyleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

Çalışmanın son kısmında deneysel verilere deaktivasyon modeli uygulanarak kinetik hız parametreleri (başlangıç reaksiyon hız ve deaktivasyon sabitleri) değerlendirilmiştir.

Bu bölümde çalışmada elde edilen sonuçlar alt başlıklar halinde verilmektedir. Sorbentlerin adlandırılmasında kullanılan kısaltmalar Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Sorbentlerin adlandırılmasında kullanılan kısaltmalar ve anlamları

Kısaltma	Anlamı
UC	Kalsinasyon öncesi malzemeyi ifade eder.
CPS	Malzemenin birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlandığını ifade eder.
CS	Malzemenin kompleksleştirme yöntemiyle hazırlandığını ifade eder.
HTS	Malzemenin hidrotermal yöntemle hazırlandığını ifade eder.
SG	Malzemenin sol-jel yöntemiyle hazırlandığını ifade eder.
TEOS	Si içerikli sorbentlerde kullanılan Si kaynağını ifade eder.
Na silikat	
SiO_2	
Na_2CO_3	Birlikte çöktürme yönteminde kullanılan çöktürücüyü ifade eder.
K_2CO_3	

5.1. Yeni Hidrotalsit Türü Malzemelerle Yürütülen Çalışmalar

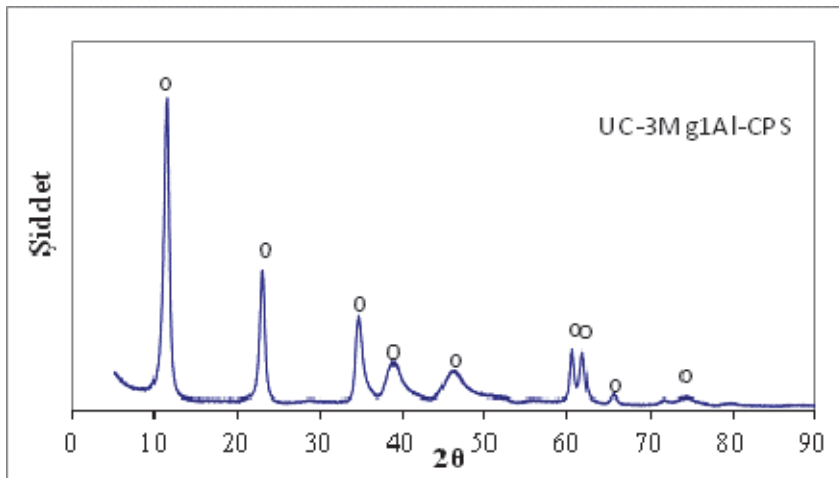
Mg-Al, Mg-Fe ve Mg-Mn hidrotalsit türü malzemeler farklı metal oranlarında, birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanarak kalsinasyon öncesi ve sonrası karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Mg-Al hidrotalsit türü malzeme sol-jel, kompleksleştirme ve birlikte çöktürme yöntemleriyle de hazırlanmıştır. Hazırlanan sorbentler için CO_2 tutma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde hidrotalsit türü malzemelerle yürütülen çalışma sonuçları alt başlıklar halinde ve detaylı olarak verilmiştir.

5.1.1. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan hidrotalsit türü malzemelerle yürütülen çalışmalar

Doktora tez çalışmasında Mg-Al, Mg-Fe ve Mg-Mn hidrotalsit türü malzemeler birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. Çalışmanın başlangıcında Mg-Al hidrotalsit türü malzemelerin sentezi, karakterizasyon çalışmaları ve CO₂ tutma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla yürütülen ön deneylerde farklı molar Mg/Al oranlarında (1/3, 1/1) Mg-Al hidrotalsit türü malzemeler birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanarak karakterizasyon çalışmaları ve CO₂ tutma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ön deney sonuçları EK-5'te verilmiştir. Bu bölümde Mg/Al: 3/1 olan 3Mg1Al-CPS hidrotalsit türü malzemeye ait sonuçlar verilmiştir. Ayrıca sadece Mg ve Al içeren Mg-O-CPS ve Al-O-CPS sorbentleri çöktürme yöntemiyle hazırlanarak sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Mg-Al hidrotalsit türü malzemelerin karakterizasyon çalışması sonuçları

Şekil 5.1'de 3Mg1Al-CPS sorbentinin kalsinasyon işlemi öncesi XRD desenleri ve Çizelge 5.2'de XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür değerleriyle karşılaştırılması verilmiştir. Hidrotalsit malzemeler; $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ formülüyle ifade edilen çift tabakalı hidroksitler olarak bilinmektedir. Literatür çalışmalarında, $2\theta = 11,3^\circ, 22,9^\circ$ ve $34,6^\circ$ değerlerinde görülen piklerin düzenli tabakalı yapının göstergesi olduğu belirtilmiştir [61]. Şekil 5.1' de görüldüğü gibi 3Mg1Al-CPS sorbenti kalsinasyon işlemi öncesinde hidrotalsit [22] yapısına ait pikleri içermektedir.

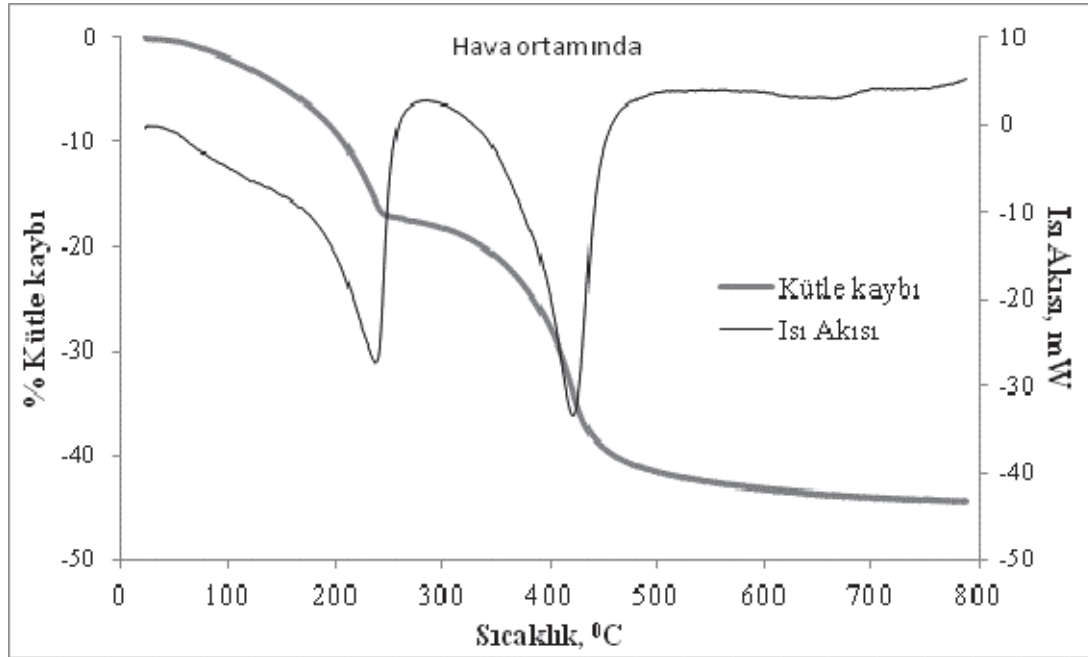


Şekil 5.1. 3Mg1Al-CPS sorbentinin kalsinasyon işlemi öncesi XRD deseni
 • $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ - hidrotalsit

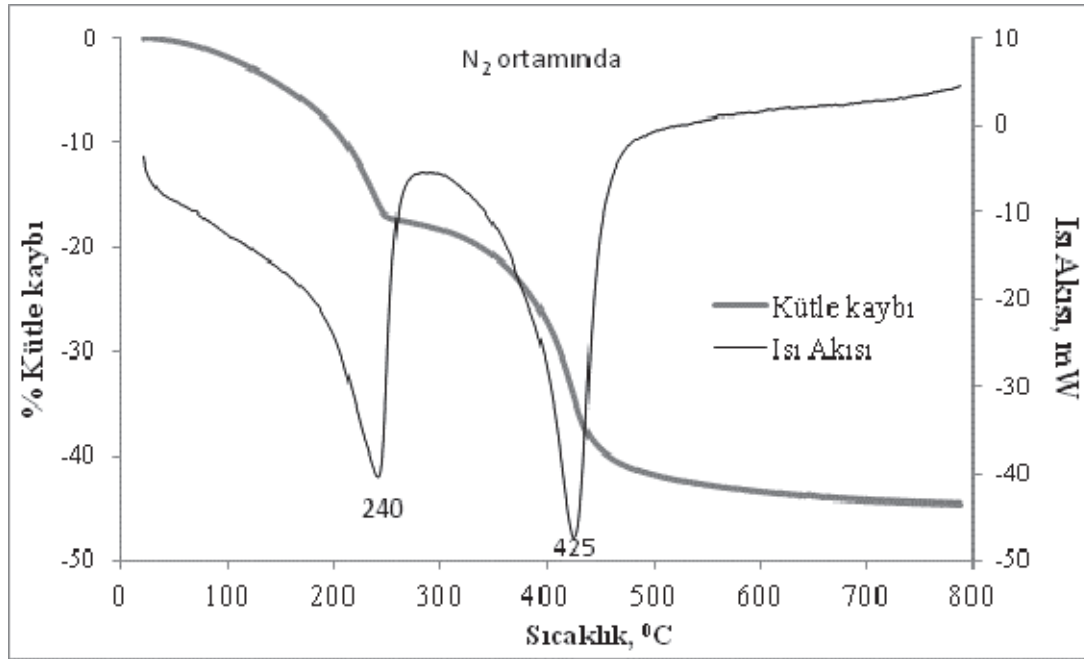
Çizelge 5.2. UC-3Mg1Al-CPS sorbentinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür değerleriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür		
UC-3Mg1Al-CPS			$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ Hidrotalsit [22-700]		
2 θ	d (Å)	I/I0	2 θ	d (Å)	I/I0
11,3	7,798	100	11,3	7,84	100
22,9	3,880	41	22,8	3,90	60
34,6	2,592	35	34,5	2,60	40
38,7	2,327	24	38,6	2,33	25
45,7	1,982	21	45,6	1,99	30
60,5	1,529	12	60,1	1,54	35
61,8	1,499	14	61,9	1,498	25
65,6	1,421	2	65,8	1,419	8
74,4	1,274	6	75,1	1,265	6

3Mg1Al-CPS sorbentinin termal davranışını gözlemleyerek kalsinasyon sıcaklığını belirlemek için kalsine edilmemiş malzeme ile TGA-DTA analizi yapılmıştır. Analizler hava ve N₂ ortamlarında, 25-800 °C sıcaklık aralığında ve 10 °C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'te UC-3Mg1Al-CPS sorbentinin TGA-DTA analizinden elde edilen sonuçlar verilmiştir.



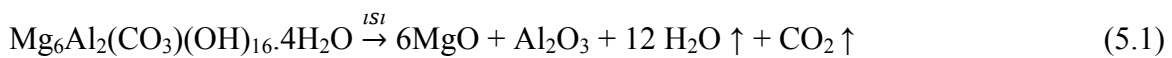
Şekil 5.2. UC-3Mg1Al-CPS sorbentinin hava ortamında TGA-DTA analizi grafiği



Şekil 5.3. UC-3Mg1Al-CPS sorbentinin N₂ ortamında TGA-DTA analizi grafiği

Her iki analiz ortamında yapılan deneylerde önemli bir farklılık olmamakla birlikte sadece DTA pik şiddetlerinde değişim olduğu görülmektedir. Sorbentin TGA analizinde ilk basamakta %17 ikinci basamakta %27 olmak üzere toplam %44 kütle kaybı gerçekleşmiştir.

Mg-Al içerikli hidrotalsit türü malzemenin termal bozunma reaksiyonu aşağıda verilmiştir [67].

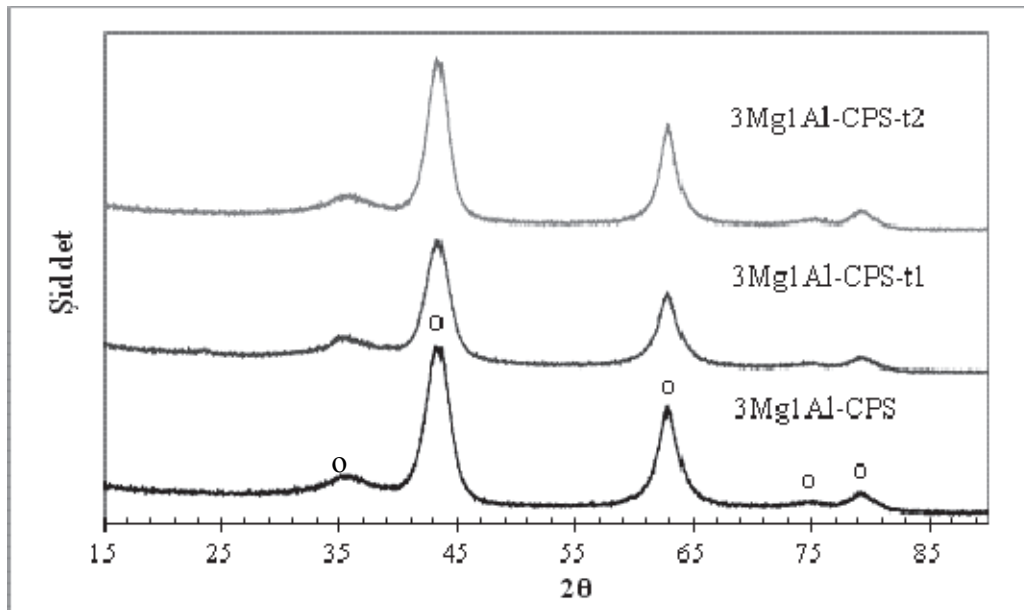


Mg-Al hidrotalsit türü malzemenin TGA analizinden elde edilen kütle kaybını değerlendirmek için Eş. 5.1 dikkate alınarak teorik kütle kaybı %43 olarak hesaplanmıştır. Bu değer TGA sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmektedir. Literatür çalışmalarında Mg-Al hidrotalsit türü malzemenin TGA analizinde gerçekleşen kütle kayıpları; 70-190 °C sıcaklık aralığında ara tabakadaki suyun uzaklaşması, 190-280 °C sıcaklık aralığında Al' a bağlanan OH⁻ gruplarının yapıdan uzaklaşması, 280-405 °C sıcaklık aralığında Mg' a bağlanan OH⁻ gruplarının yapıdan uzaklaşması, 405-580 °C sıcaklık aralığında ise yapıdan CO₃²⁻ uzaklaşması (dekarbonasyondan) şeklinde açıklanmaktadır [68, 69]. 3Mg1Al-CPS sorbentinin DTA verileri yaklaşık 240 °C ve 425 °C sıcaklıklarda endotermik değişimlere

ait pikler içermektedir. Literatür çalışmaları değerlendirilerek malzemenin DTA analizinde 240 °C ve 425 °C sıcaklıklarda görülen piklerin sırasıyla yapıdan OH⁻ ve CO₃²⁻ gruplarının uzaklaşmasını ifade ettiği belirlenmiştir.

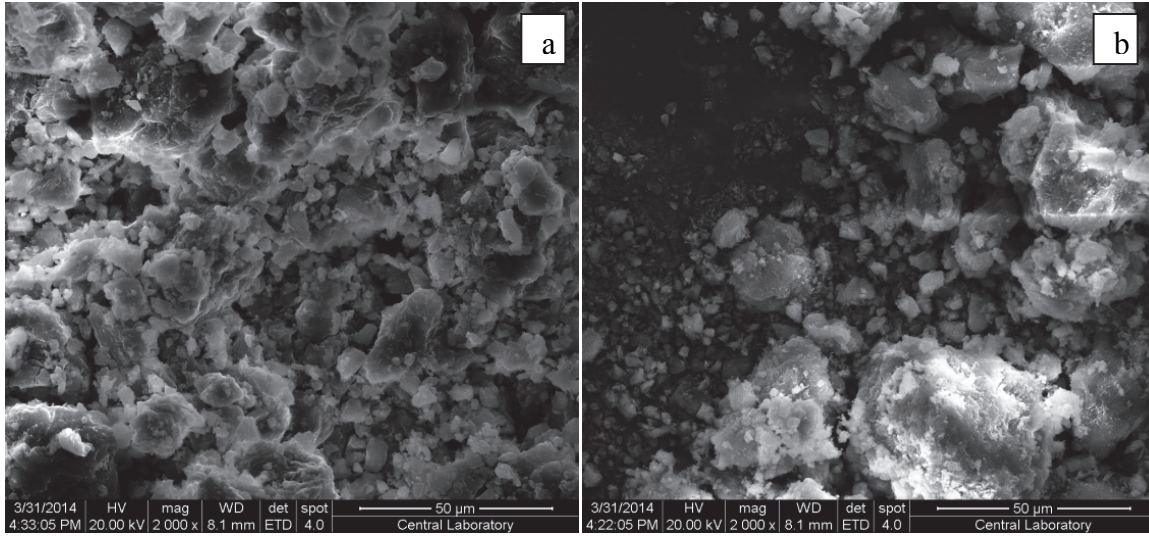
TGA-DTA sonuçları değerlendirilerek hidrotalsit türü malzemeler için kalsinasyon şartları inert ortamda (He ortamı) ve 600 °C olarak belirlenmiştir. Hazırlanan sorbentler 600 °C sıcaklıkta 50 cm³/dakika He akımında ve 1,5 saat süreyle kalsine edilmiştir.

3Mg1Al-CPS sorbentinin sentez tekrarlanabilirliğini göstermek amacıyla 3Mg1Al-CPS malzemesi aynı şartlarda üç kez sentezlenmiştir. Şekil 5.4'te kalsine edilmiş 3Mg1Al-CPS sorbentlerinin XRD desenleri verilmiştir. 3Mg1Al-CPS sorbentlerinde esas yapının Mg(Al)O-periclase yapısı olduğu görülmektedir. XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür değerleriyle karşılaştırılması EK-6'da verilmiştir.



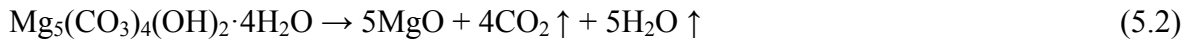
Şekil 5.4. Aynı şartlarda hazırlanan Mg-Al hidrotalsit benzeri malzemelerin 600 °C'de kalsinasyon sonrası XRD desenleri ○ Mg(Al)O-periclase

3Mg1Al-CPS sorbentinin kalsinasyon öncesi ve 600 °C sıcaklıkta kalsinasyon sonrası SEM fotoğrafları Resim 5.1'de verilmiştir. Kalsine edilmiş 3Mg1Al-CPS sorbentinin düzenli bir partikül boyutuna sahip olmadığı görülmektedir. 3Mg1Al-CPS malzemesinde molar Mg/Al oranının belirlenebilmesi için yapılan ICP-MS analizinde sentez çözeltisinde 3 olan Mg/Al oranı 2,98 olarak bulunmuştur.

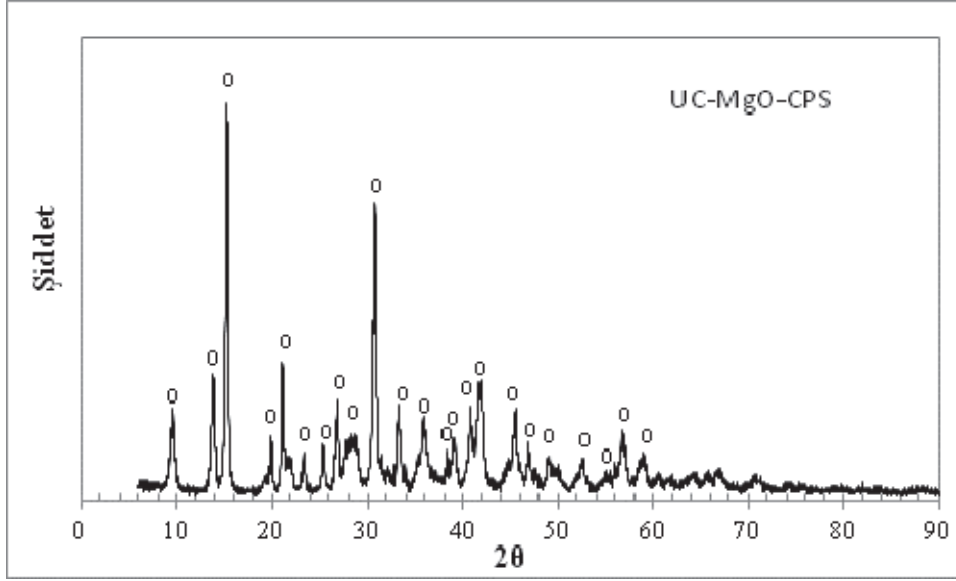


Resim 5.1. 3Mg1Al-CPS sorbentinin SEM fotoğrafları (2000 büyütme)
(a) kalsinasyon öncesi (b) kalsinasyon sonrası

Çalışmada, sonuçlarını 3Mg1Al-CPS sorbentiyle karşılaştırmak üzere çöktürme yöntemiyle sadece Mg içeren Mg-O-CPS sorbenti hazırlanmıştır. Mg-O-CPS sorbentinin kalsinasyon öncesi XRD desenleri Şekil 5.5’te verilmiştir. Mg-O-CPS sorbenti kalsinasyon işlemi öncesinde hidromanyezit- $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [70] yapısına ait pikler içermektedir. EK-6’da Mg-O-CPS sorbentinin kalsinasyon öncesi XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılması verilmiştir. Kimyasal formülü $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}[\text{OH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) şeklinde ifade edilen hidromanyezit yapısındaki malzemeler, magnezyum karbonat hidrat minerali olarak da bilinmektedir. Hidromanyezit yapısı 220-550 °C sıcaklık aralığında termal bozunmaya uğrayarak MgO-periclaise yapısına dönüşmektedir. Hidromanyezitin termal bozunma reaksiyonu,

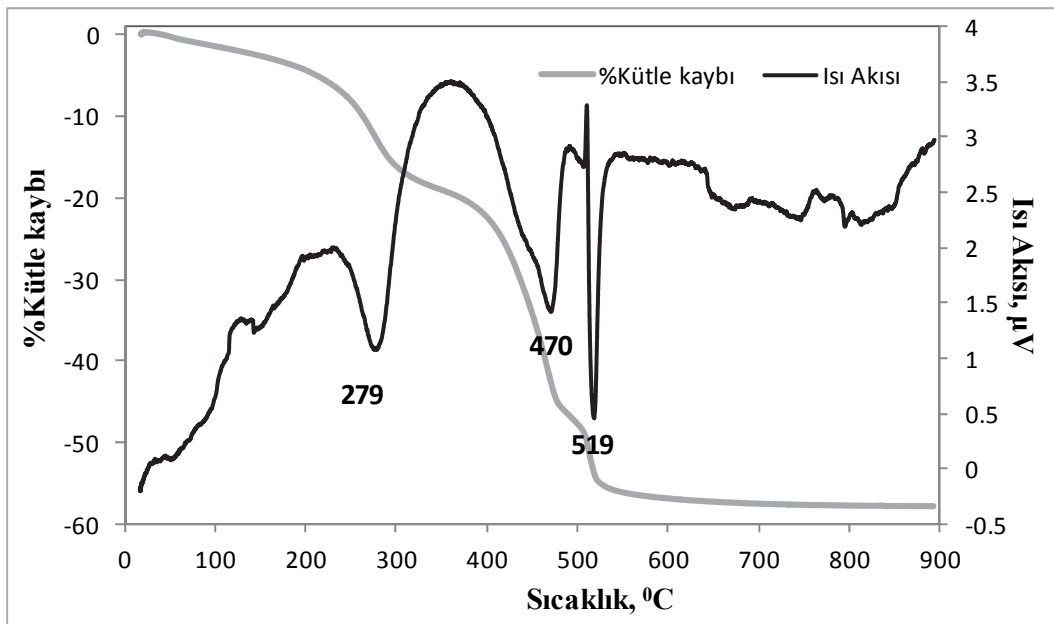


şeklindedir. Literatürde hidromanyezit mineralinin doğada, $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$ kimyasal formülü ile belirtilen “huntit” mineraliyle birlikte karışım halinde bulunduğu ve Türkiye’nin, dünyanın en büyük huntit-hidromanyezit kaynaklarına sahip olduğu belirtilmiştir [71]. Tez çalışmasının ilerleyen bölümlerinde (Mg-Ca-Si içerikli doğal minerallerle CO_2 tutulması) Denizli-Acıpayam yöresinden alınan doğal minerallerle yürütülen çalışma sonuçları verilmiştir.



Şekil 5.5. Mg-O-CPS sorbentinin kalsinasyon öncesi XRD desenleri
o $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - Hidromanyezit

Kalsinasyon öncesi XRD analizi ile hidromanyezit- $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ yapısına sahip olduğu belirlenen Mg-O-CPS sorbentinin termal davranışını belirlemek için TGA-DTA analizi yapılmıştır. Analiz $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızında, N_2 atmosferinde ve $25-900^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Mg-O-CPS sorbentinin kalsinasyon öncesi TGA-DTA analiz sonuçları Şekil 5.6'da verilmiştir. Mg-O-CPS sorbentinin TGA analizinde üç aşamada ve toplam % 57,5 kütle kaybı gerçekleşmiştir.



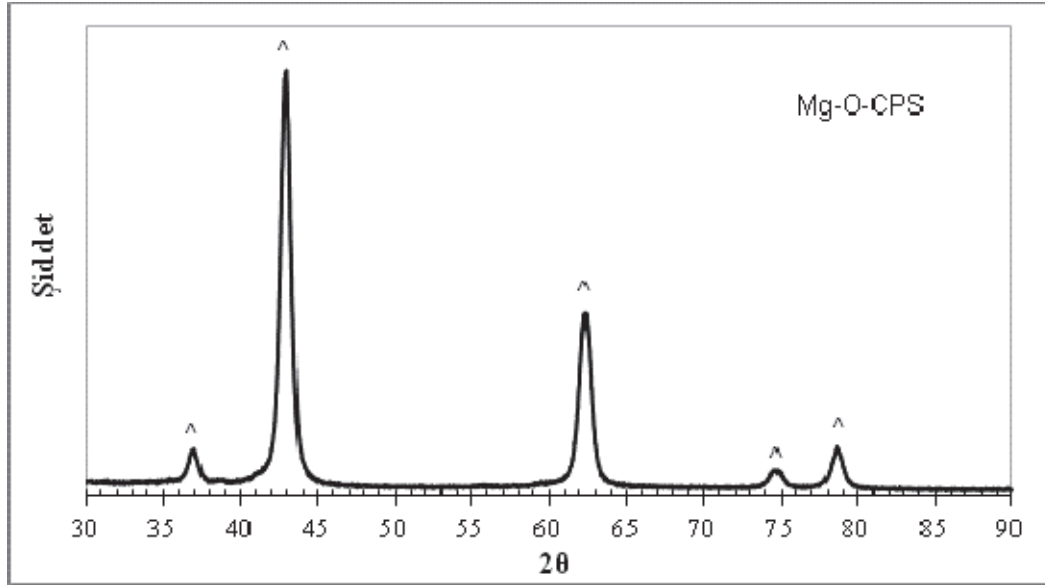
Şekil 5.6. Mg-O-CPS sorbentinin kalsinasyon öncesi TGA-DTA analizi

Sorbentin DTA verileri 279 °C, 470 °C ve 519 °C sıcaklıklarda maksimum vermiştir. Hollingbery ve Hull (2012), tarafından yapılan çalışmada hidromanyezit- $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}[\text{OH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ yapısının termal parçalanmasında 275 °C, 465 °C ve 520 °C sıcaklıklarda sırasıyla kristal suyunun ve hidroksit iyonunun yapıdan ayrıldığı, devamında karbonat iyonunun parçalanmasıyla CO_2 çıkışının gerçekleştiği belirtilmiştir. Çalışmada hidromanyezit malzemesi 700 °C sıcaklığa kadar toplam %56 kütle kaybına uğramıştır [71]. Diğer bir çalışmada da hidromanyezit yapısının 150-350 °C aralığında gerçekleşen %15,4'lük kütle kaybının yapıdan suyun uzaklaşması ve 350-600 °C aralığında gerçekleşen %41,5 'lik kütle kaybının yapıdan hidroksit ve karbonat iyonlarının uzaklaşmasını ifade ettiği belirtilmiştir [70].

Literatürle karşılaştırıldığında, Mg-O-CPS sorbentinin 350 °C sıcaklığa kadar gerçekleşen yaklaşık %20 kütle kaybının yapıdan suyun uzaklaşmasını, 350-600 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen %37,5 kütle kaybının ise hidroksit ve karbonat iyonlarının uzaklaşmasını ifade ettiği düşünülmektedir. DTA analizinden alınan veriler Hollingbery ve Hull tarafından yapılan çalışma sonuçlarıyla tutarlıdır [71].

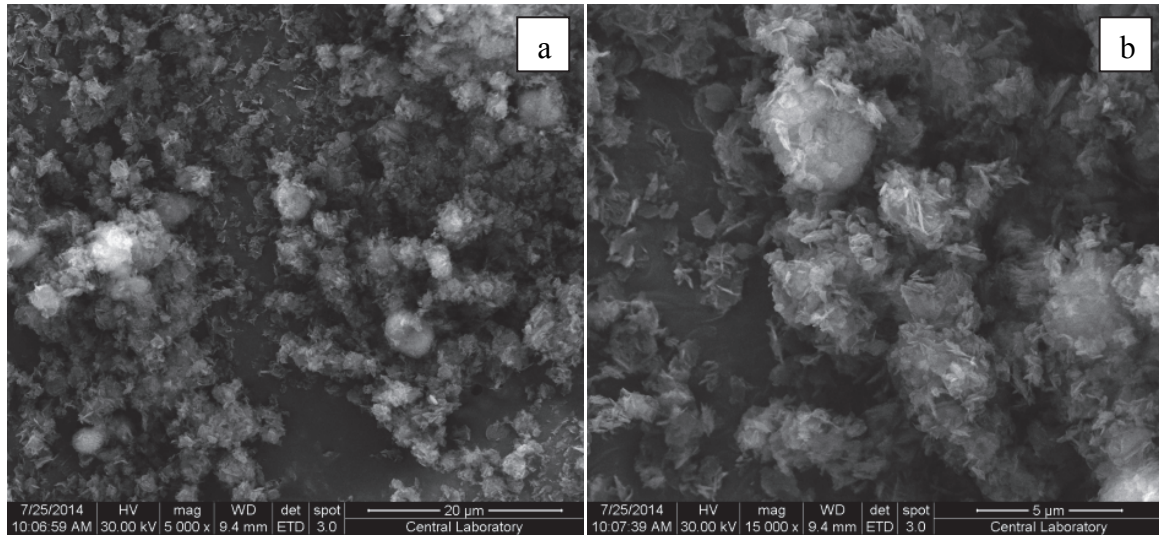
TGA-DTA analizi sonucunda Mg-O-CPS sorbentinin kalsinasyon şartları inert ortamda ve 600 °C olarak belirlenmiştir. Mg-O-CPS sorbenti 50 cm³/dakika He akımında ve 600 °C sıcaklıkta 1,5 saat süreyle kalsine edilmiştir.

Şekil 5.7'de kalsine edilmiş Mg-O-CPS sorbentinin XRD desenleri verilmiştir. Mg-O-CPS sorbentinin MgO “periclase” (4-0829) yapısına ait karakteristik pikleri içerdiği görülmektedir. Mg-O-CPS sorbentinin kalsinasyon işlemi sonrası XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılması EK-6'da verilmiştir.

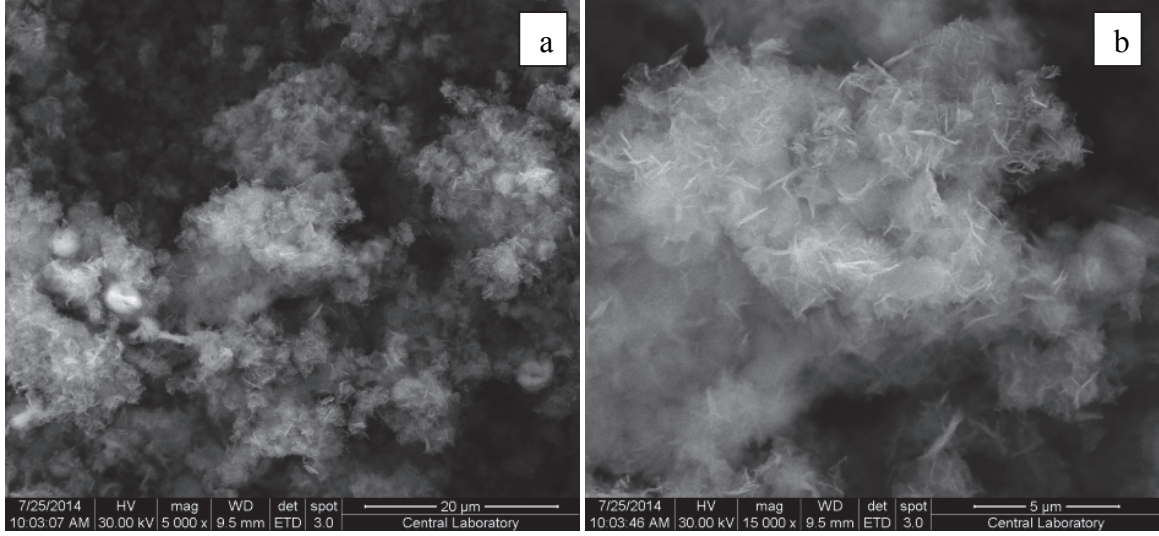


Şekil 5.7. Mg-O-CPS sorbentinin kalsinasyon öncesi ve sonrasındaki XRD desenleri
^ MgO-periclase

Resim 5.2 ve Resim 5.3'te Mg-O-CPS sorbentinin kalsinasyon işlemi öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları verilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonrasında MgO-periclase yapısına sahip olduğu belirlenen Mg-O-CPS sorbentinin SEM fotoğrafında pamuğumsu görünüm dikkati çekmektedir.



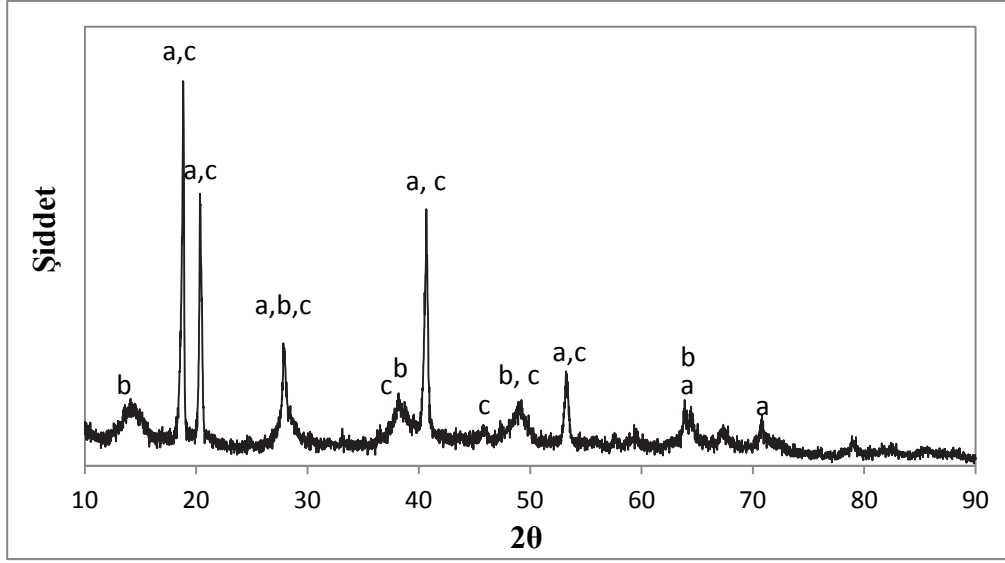
Resim 5.2. Mg-O-CPS sorbentinin kalsinasyon öncesi SEM fotoğrafları (UC-Mg-O-CPS)
(a) 5 000 büyütme (b) 15 000 büyütme



Resim 5.3. Mg-O-CPS sorbentinin kalsinasyon sonrası SEM fotoğrafları (a) 5 000 büyütme (b) 15 000 büyütme

Yapısında sadece Al içeren Al-O-CPS sorbenti çöktürme yöntemiyle hazırlanarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Al-O-CPS sorbentinin kalsinasyon işlemi öncesi alınan XRD desenleri Şekil 5.8’de verilmiştir. Al-O-CPS sorbenti kalsinasyon işlemi öncesinde $\text{Al}(\text{OH})_3$ -bayerite yapısı esas olmakla birlikte, $\text{Al}(\text{OH})_3$ -gibbsite ve γ - AlOOH -boehmite yapılarını içerdiği belirlenmiştir. Sorbentin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür değerleriyle karşılaştırılması EK-6’da verilmiştir.

Literatürde $\text{Al}(\text{OH})_3$ -bayerite yapısının düşük sıcaklıklara ısıtıldığında kristal suyunu bırakarak γ - AlOOH -boehmite yapısına dönüştüğü belirtilmiştir [72]. Al-O-CPS sorbentinin çöktürme yöntemiyle hazırlanmasında gerçekleştirilen kurutma işlemi 80°C sıcaklıkta yapıldığından kalsine edilmemiş Al-O-CPS sorbentinde bir miktar γ - AlOOH -boehmite yapısının oluşması beklenen bir durumdur.



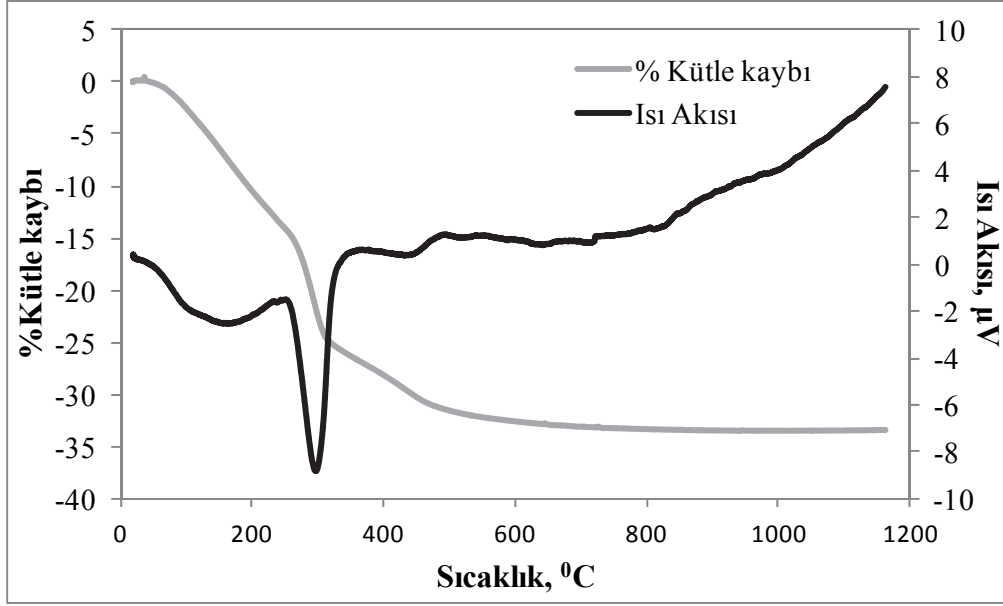
Şekil 5.8. Al-O sorbentinin kalsinasyon öncesi XRD desenleri a Al(OH)_3 -bayerite b $\gamma\text{-AlOOH}$ -boehmite c Al(OH)_3 -gibbsite

XRD analiziyle esas olarak Al(OH)_3 -bayerite yapısını içerdiği belirlenen Al-O-CPS sorbentinin termal davranışı belirlemek için TGA-DTA analizi yapılmıştır. Kalsine edilmemiş Al-O-CPS sorbentinin TGA-DTA grafiği Şekil 5.9’da verilmiştir. Analiz 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızında, N_2 atmosferinde ve 20-1150 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Al-O-CPS sorbentinin TGA verilerinde 1150 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa kadar yaklaşık %34 kütle kaybı gerçekleştiği görülmektedir. UC-Al-O-CPS sorbentinin XRD desenlerinde, esas olarak Al(OH)_3 -bayerite yapısına ait pikler elde edilmiştir. Al(OH)_3 -bayerite yapısının termal bozunma reaksiyonu,



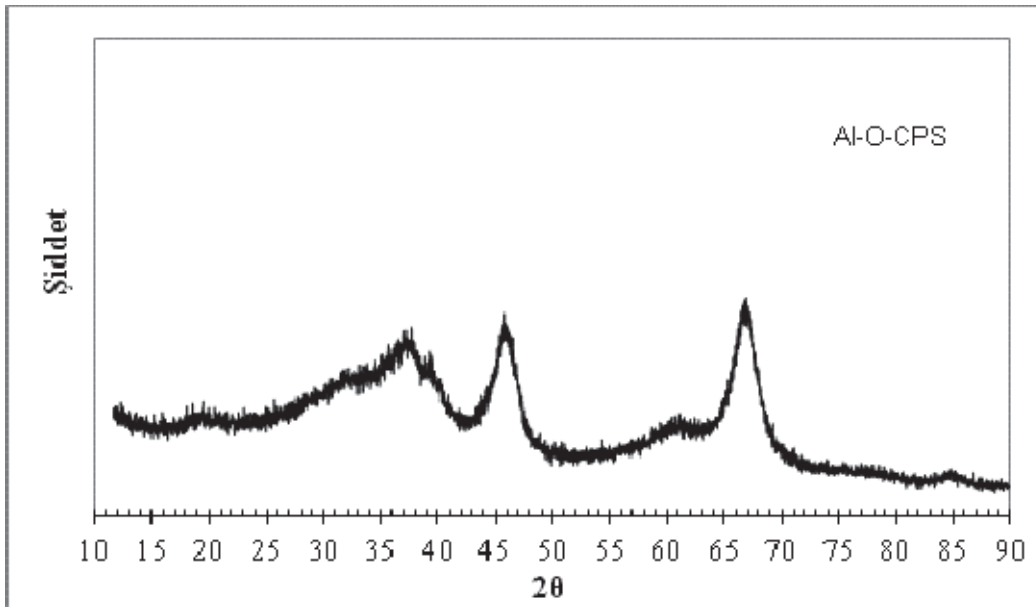
şeklindedir. Bu reaksiyona (Eş. 5.3) göre teorik kütle kaybı %34,6 olarak hesaplanmıştır. Gerçekleştirilen TGA analizi sonucu teorik değerle tutarlıdır.

Sorbentin DTA verilerinde yaklaşık 150 $^{\circ}\text{C}$ ve 290 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda endotermik pikler elde edilmiştir. Bu değişimlerin Al(OH)_3 -bayerite yapısının dehidrasyonunu ifade ettiği belirlenmiştir. Al(OH)_3 -bayerite yapısı ısıtıldığında, yapısındaki suyunu bırakarak $\alpha\text{-Al(OH)}_3 \rightarrow \gamma\text{-AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ şeklinde dönüşüme uğramaktadır [72].



Şekil 5.9. UC-Al-O-CPS sorbentinin TGA-DTA grafiği (N₂ ortamında)

Sonuçları Mg-Al-CPS hidrotalsit türü malzemelerle karşılaştırılacağından Al-O-CPS sorbenti 600 °C sıcaklıkta 50 cm³/dakika He akımında 1,5 saat süreyle kalsine edilmiştir. Al-O-CPS sorbentinin 600 °C sıcaklıkta kalsinasyonu sonrası elde edilen XRD desenleri Şekil 5.10 'da ve XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür değerleriyle karşılaştırılması EK-6'da verilmiştir. Al-O malzemesi γ -Al₂O₃ [73] yapısına ait pikler içermektedir.



Şekil 5.10. Al-O-CPS sorbentinin 600 °C'de kalsinasyon sonrası XRD desenleri

Çizelge 5.3’ te çöktürme yöntemiyle hazırlanan 3Mg1Al-CPS, Mg-O-CPS ve Al-O-CPS sorbentlerinin kalsinasyon işlemi öncesi ve sonrası XRD analizi sonuçları verilmiştir. Malzemelerin “d”, tabakalar arası boşluk değerlerinin kalsinasyon işlemi sonrasında azaldığı görülmektedir. Bu azalmanın hidrotalsit yapısı gösteren 3Mg1Al-CPS sorbentinde daha fazla olduğu dikkati çekmektedir. Hidrotalsit türü malzemeler, tabakalı yapıya sahiptir. Tabakalar arasında su ve anyon (CO_3^{2-}) içerirler. Isıl işlemle 3Mg1Al-CPS sorbentinin tabakalararası boşluktaki su ve CO_3^{2-} anyonlarının uzaklaşması ile tabakalararası boşluk değerinin düşmesi beklenen bir durumdur. Literatür çalışmalarında birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan, kalsine edilmemiş Mg-Al hidrotalsit türü malzemenin (Mg/Al:3) tabakalararası boşluk değeri 0,77 nm olarak bulunmuştur [74, 75]. Bununla birlikte ısıtıl işlem sıcaklığı arttıkça su ve anyonun yapıdan uzaklaşması nedeniyle hidrotalsit benzeri malzemenin tabakalar arası boşluk değeri gitgide azalmaktadır [76, 77]. 400 °C sıcaklıktan itibaren yapının MgO-periclase yapısına dönüşmeye başladığı ve bu nedenle tabakalararası mesafenin 0,21 nm değerine ulaştığı belirtilmiştir [77]. Basile, Fornasari, Gazzano ve Vaccari (2000), Mg-Al hidrotalsit türü malzemenin kalsinasyon öncesi ve 650 °C sıcaklıkta kalsinasyon sonrası kristal boyutu değerlerini sırasıyla 7,5 nm ve 3,6 olarak belirtmişlerdir [78]. 3Mg1Al-CPS sorbentinin kristal boyutunun literatürle benzer olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.3. Mg-O-CPS, 3Mg1Al-CPS ve Al-O-CPS sorbentlerinin XRD analizi sonuçları

Sorbent*	Katı faz	$d_{(100)}$ ** nm	Kristal Boyutu *** nm
UC-Mg-O-CPS	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - Hidromanyezit	0,58	28,6
UC-3Mg1Al-CPS	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ - Hidrotalsit	0,78	9,8
UC-Al-O-CPS	$\text{Al}(\text{OH})_3$ -bayerit	0,47	36,2
	γ - AlOOH -boehmite		3,5
Mg-O-CPS	MgO-periclase	0,21	11,0
3Mg1Al-CPS	MgO-periclase	0,21	3,6
Al-O-CPS	γ - Al_2O_3	0,14	3,9

*"UC" terimi kalsinasyon öncesi numuneyi ifade etmektedir.

**Malzemenin X-ışını kırınım desenlerinden elde edilen düzlemler arası boşluk değeri

***Malzemenin X-ışını kırınım desenleri verilerinden "Scherrer" denklemiyle hesaplanan kristal boyutu

Çizelge 5.4’ te çöktürme yöntemiyle hazırlanan 3Mg1Al-CPS, Mg-O-CPS ve Al-O-CPS sorbentlerinin BET analizi sonuçları verilmiştir. 3Mg1Al-CPS sorbentinin kalsinasyon işlemi sonrasında gözenek çapı, gözenek hacmi ve yüzey alanı değerleri artmaktadır.

Basile ve diğerleri (2000) Mg-Al hidrotalsit türü malzemenin kalsinasyon öncesi ve 650 °C sıcaklıkta kalsinasyon sonrası yüzey alanı değerlerini sırasıyla 94 m²/g ve 174 m²/g olarak belirtmişlerdir. Literatürle tutarlı sonuçlar elde edildiği görülmektedir [78]. Hazırlanan sorbentler içerisinde Al-O-CPS en yüksek yüzey alanına sahip malzemedir (245 m²/g).

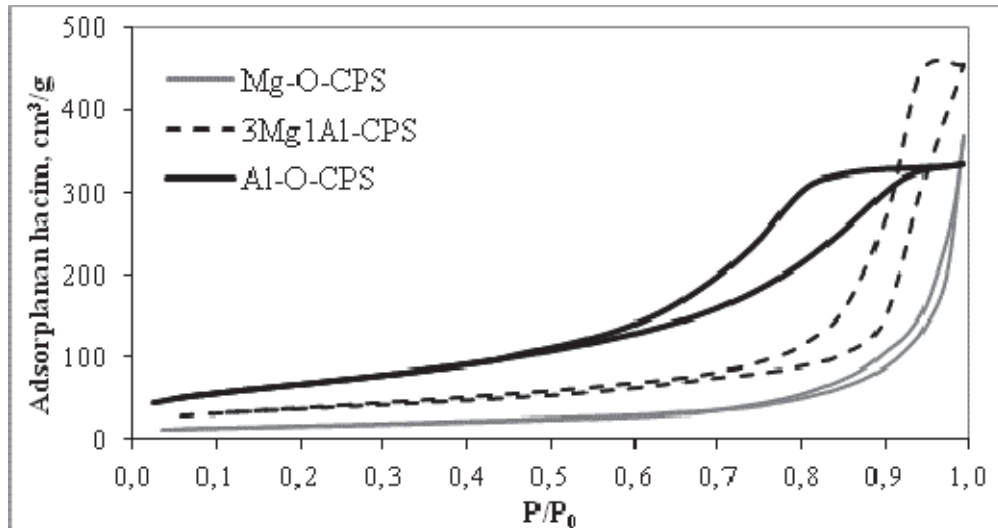
Çizelge 5.4. 3Mg1Al-CPS, Mg-O-CPS ve Al-O-CPS sorbentlerinin BET analizi sonuçları

Sorbent*	Çoklu nokta yüzey alanı m ² /g	Ortalama gözenek çapı** d _p , nm	Gözenek hacmi** V _p , cm ³ /g
Mg-O-CPS	63	-	0,58
UC-3Mg1Al-CPS	98	17,6	0,55
3Mg1Al-CPS	133	23,0	0,71
Al-O-CPS	245	9,4	0,54

*"UC" terimi kalsinasyon öncesi numuneyi ifade etmektedir.

**BJH desorpsiyon verilerinden bulunan değerler

Kalsine edilmiş 3Mg1Al-CPS, Mg-O-CPS ve Al-O-CPS sorbentlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 5.11’ de verilmiştir. Al-O-CPS ve Mg-O-CPS sorbentlerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine bakıldığında 3Mg1Al-CPS sorbentine göre adsorpladıkları N₂ gazı hacim değerlerinin az olduğu görülmektedir. Çizelge 5.4’te görüldüğü gibi bu sorbentlerin gözenek hacmi değerleri diğerinden küçüktür.

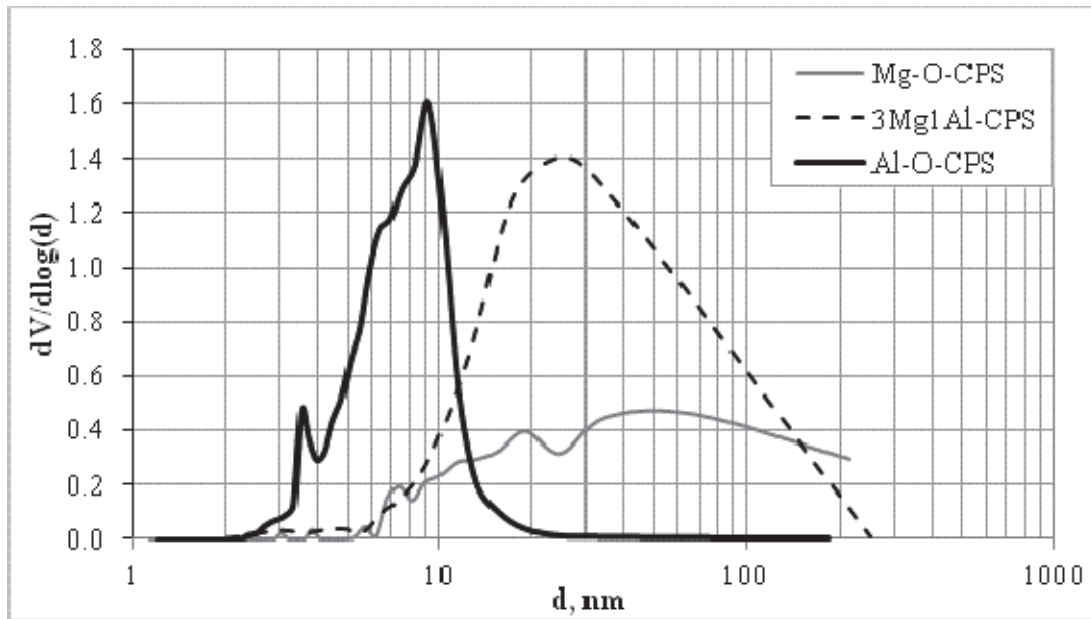


Şekil 5.11. Kalsine edilmiş 3Mg1Al-CPS, Mg-O-CPS ve Al-O-CPS sorbentlerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

3Mg1Al-CPS ve Al-O-CPS sorbentleri IUPAC sınıflandırmasına göre Tip-IV türü izoterm davranışı göstermiştir. 3Mg1Al-CPS sorbenti H1 türü histerisis göstermiştir (Şekil 5.12).

Bu tür malzemeler, iyi tanımlanmış silindir benzeri gözenek boşluklarına veya düzenli sayılabilecek küresel taneciklerin topaklanması özelliğine sahiptir. Al-O-CPS sorbentleri H2 türü histerisis tipi göstermiştir. Bu tür malzemelerde gözenek boyut dağılım ve şekli tam olarak açıklanamamakla birlikte karmaşık ve birbirine bağlı gözenek yapıları olduğu bilinmektedir [79]. Mg-O-CPS sorbenti IUPAC sınıflandırmasına göre Tip-II türü izoterm davranışı ve H3 tipi histerisis göstermiştir. Bu tip histerisis, yüksek P/P_0 değerlerinde malzemede herhangi bir adsorpsiyon sınırlaması olmadığı ve malzemenin plaka şeklinde partiküller ve yarık şeklinde gözenekler içerdiğinin göstergesidir [79]. Ayrıca bu tip histerisis gösteren malzemelerde açık makro gözenekler mevcuttur [80]. Mg-O-CPS sorbentinin yüzey alanı değerinin diğer sorbentlere göre düşük olmasının nedeni makro gözenekler içermesi ile açıklanabilir.

3Mg1Al-CPS, Mg-O-CPS ve Al-O-CPS sorbentlerinin gözenek çapı dağılımı eğrileri Şekil 5.12' de verilmiştir.



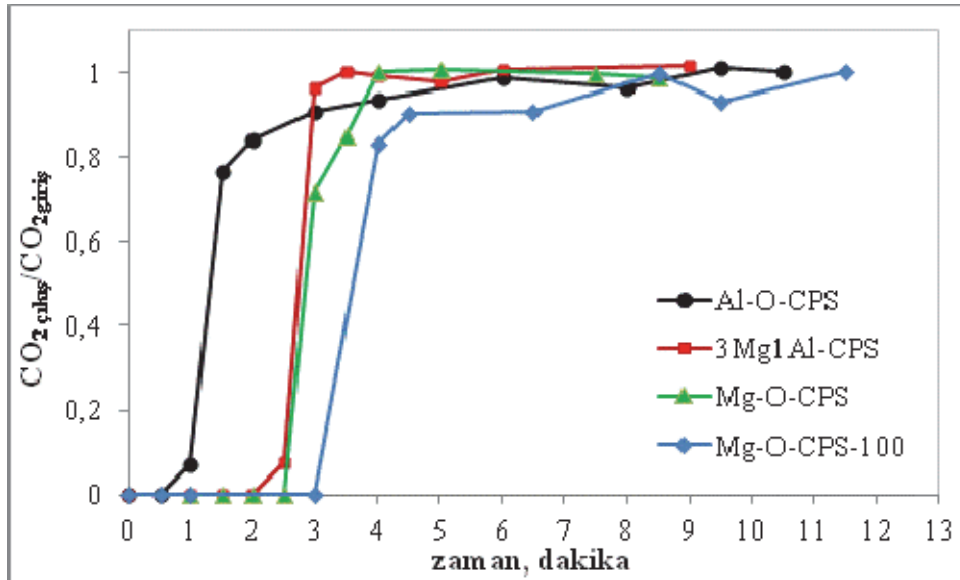
Şekil 5.12. Kalsine edilmiş 3Mg1Al-CPS, Mg-O-CPS ve Al-O-CPS sorbentlerinin BJH-desorpsiyon gözenek çapı dağılımı eğrileri

Mg-Al içerikli sorbentlerle gerçekleştirilen CO₂ tutma deneyleri

Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan ve 600 °C sıcaklıkta kalsine edilen 3Mg1Al-CPS, Mg-O-CPS ve Al-O-CPS sorbentleri için CO₂ tutma çalışmaları yürütülmüştür. Deneyler

%4 CO₂+He gaz karışımı ile 30 cm³/dakika toplam akış hızında, 0,5 g sorbent kullanılarak ve 300 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Mg-O-CPS sorbenti için 100 °C sıcaklıkta da CO₂ tutma deneyi gerçekleştirilerek sonuçlar değerlendirilmiştir. Şekil 5.13'te bu sorbentlerin zamana karşı CO₂ çıkış değerlerini içeren “breakthrough” eğrileri verilmiştir. Mg oranı arttıkça eğrinin sağa kaydığı görülmektedir. Çizelge 5.5'te bu eğrilerden yararlanılarak hesaplanan CO₂ tutma kapasiteleri verilmiştir. Bu sonuçlar, CO₂ gazının tutulmasında MgO fazının aktif faz olduğunu ve Al₂O₃ fazının CO₂ gazını çok az tuttuğunu göstermektedir. Ayrıca Mg-O-CPS sorbentinin düşük sıcaklıkta (100 °C) CO₂ tutma kapasitesinin arttığı görülmektedir. Mg-O-CPS sorbenti için 100 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen deney MgO-CPS-100 şeklinde belirtilmiştir. EK-4'te sorbentlerin CO₂ tutma kapasitelerinin hesaplanmasına ait örnek hesaplama verilmektedir.

3Mg1Al-CPS ve Mg-O-CPS sorbentlerinin XRD desenlerinde MgO-periclase yapısına ait pikler gözlenmişti. ICP-MS analizi ile 3Mg1Al-CPS sorbentinin kütlece %70 oranında MgO içerdiği belirlenmiştir. 3Mg1Al-CPS sorbentinin CO₂ tutma özelliği değerlendirilirken Al₂O₃ fazının CO₂ gazını çok az tuttuğu ve sorbentin %70 oranında MgO içerdiği de dikkate alınmalıdır.



Şekil 5.13. 3Mg1Al-CPS hidrotalsit türü malzeme ile Mg-O-CPS ve Al-O-CPS sorbentlerinin breakthrough eğrileri (%4CO₂+He, 0,5 g, 30 cm³/dakika, 300 °C)

Çizelge 5.5. 3Mg1Al-CPS hidrotalsit türü malzeme ile Mg-O-CPS ve Al-O-CPS sorbentlerinin CO₂ tutma kapasiteleri (300 °C)

Sorbent	CO ₂ tutma deney sıcaklığı, °C	CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ /g sorbent
Al-O-CPS	300	0,07
3Mg1Al-CPS	300	0,17
Mg-O-CPS	300	0,19
Mg-O-CPS-100	100	0,27

Mg-Al hidrotalsit türü yapının ve MgO fazının CO₂ gazını tutmasının fiziksel ve kimyasal olarak gerçekleştiği düşünülmektedir. Hidrotalsit türü malzemelerde CO₂ tutulmasının değerlendirildiği bir çalışmada, MgO fazının karbonasyon reaksiyonunun düşük sıcaklıkta ihmal edilebilir seviyede olduğu, yüksek sıcaklıkta ise reaksiyonun termodinamik dengeye ulaştığı belirtilmiştir [81]. Bir başka çalışmada ise MgO karbonasyonunun oda sıcaklığında çok yavaş gerçekleştiği, sıcaklık arttıkça hızlandığı, ancak yüksek sıcaklıklarda da dengeye ulaşıldığından kimyasal bağlanmanın gerçekleşmediği belirtilmiştir [82]. MgO fazının CO₂ gazı ile karbonasyon reaksiyonu,



şeklinde gerçekleşmektedir. Zevenhoven, Teir ve Eloneva 400 °C sıcaklığa kadar bu reaksiyonun (Eş. 5.4) gerçekleşmesinin mümkün olduğunu belirtmiştir [83]. Fagerlund, Highfield ve Zevenhoven (2012) verilen reaksiyonun denge sıcaklığını belirlemek için aşağıda verilen empirik formülü (Eş. 5.5) geliştirmişlerdir [84].

$$T_{denge} = \frac{13636}{\ln\left(\frac{1}{P_{CO_2}}\right) + 20,01} - 273,15 \quad (5.5)$$

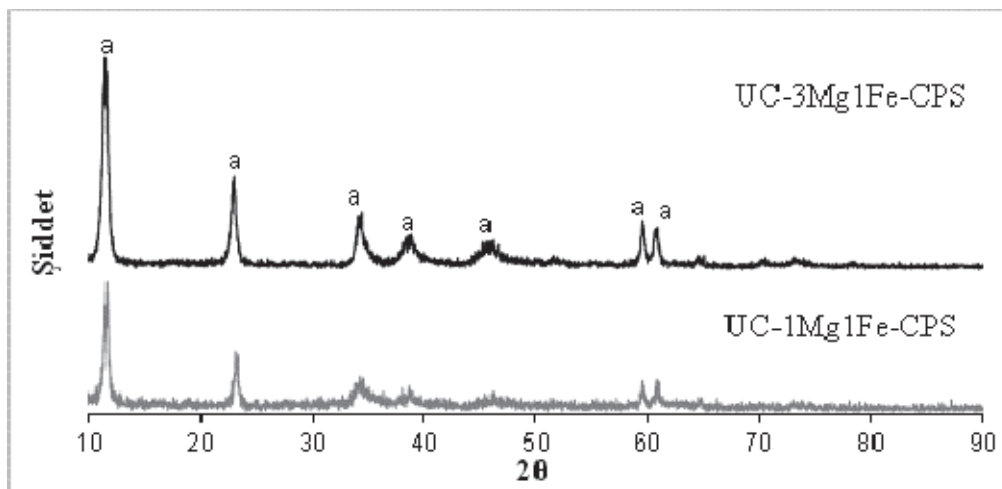
Burada; P_{CO2} (bar), CO₂ gazının kısmi basıncıdır. T_{denge} sıcaklığı, çalışılan şartlarda karbonasyon reaksiyonunun gerçekleşebileceği maksimum sıcaklığı ifade etmektedir. Yürütülen çalışma şartları kullanılarak Eşitlik 5.5 ile denge sıcaklığı yaklaşık 320 °C olarak hesaplanmıştır. Literatür çalışmaları değerlendirilerek çalışılan sıcaklıklarda (100 °C ve 300 °C) kimyasal tutunmanın da gerçekleştiği düşünülmüştür.

Mg-Al hidrotalsit türü malzeme yapısında +3 değerlikli katyon olan Al yerine Fe metali kullanılarak yeni sorbentler hazırlanmış ve CO₂ tutma kapasitesine olan etkisi incelenmiştir. Farklı metallerle hazırlanan Mg-Fe içerikli hidrotalsit benzeri sorbentler ile gaz fazında SO_x tutulmasına ilişkin çalışmalar literatürde bulunmaktadır [85, 86]. Ancak Mg-Fe içerikli hidrotalsit benzeri sorbentlerle CO₂ tutulması hakkında çalışma bulunmamaktadır.

Mg-Fe hidrotalsit türü malzemelerin karakterizasyon çalışması sonuçları

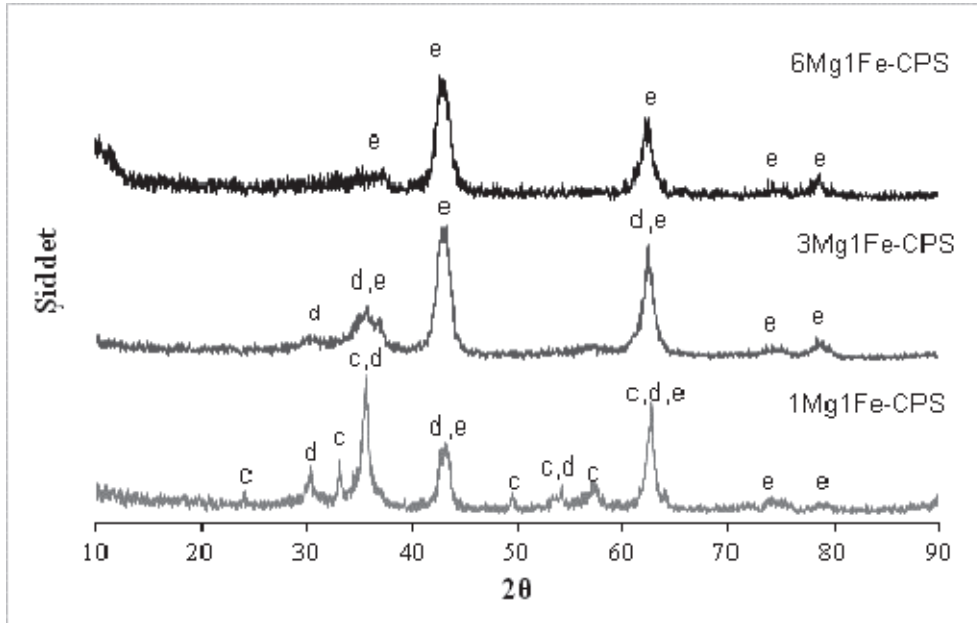
Mg-Fe içerikli sorbentler birlikte çöktürme yöntemiyle ve farklı Mg/Fe oranlarında (Mg/Fe: 1/1, 3/1, 6/1) hazırlanmıştır.

Şekil 5.14'te 1Mg1Fe-CPS ve 3Mg1Fe-CPS sorbentlerinin kalsinasyon öncesi XRD desenleri verilmiştir. Sorbentlerin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür değerleriyle karşılaştırılması EK-6'da verilmiştir. Kalsinasyon öncesinde 1Mg1Fe-CPS ve 3Mg1Fe-CPS sorbentleri "Pyroaurite" yapısını içermektedir. "Pyroaurite- $Mg_6Fe^{+3}_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ " yapısı (M_I)₆(M_{II})₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O yaklaşık formülü ile hidrotalsit benzeri yapıya sahiptir. Bu sonuçlar tabakalı yapıya sahip olan hidrotalsit benzeri Mg-Fe malzemelerinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Bu malzemelerde 2θ= 11,5, 23,1 ve 33,9 değerlerinde gözlenen piklerin düzenli tabakalı yapının göstergesi olduğu belirtilmiştir [61].



Şekil 5.14. 3Mg1Fe ve 1Mg1Fe sorbentlerinin kalsinasyon öncesi XRD desenleri
a- $Mg_6Fe^{+3}_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ -Pyroaurite

Mg-Fe-CPS sorbentleri 600 °C sıcaklıkta 50 cm³/dakika He akımında ve 1,5 saat süreyle kalsine edilmiştir. Şekil 5.15’da Mg-Fe-CPS sorbentlerinin kalsinasyonu sonrasında XRD desenleri verilmiştir. Mg oranı arttıkça MgO piklerinin belirginleştiği dikkati çekmektedir. 1Mg1Fe-CPS sorbenti esas olarak MgFe₂O₄ (17-465) ve α-Fe₂O₃ (13-534) yapılarını içermektedir. 1Mg1Fe-CPS sorbentinde 2θ: 43,2 ve 2θ: 62,7’deki piklerin şiddetleri MgFe₂O₄ yapısına göre daha düşük beklenirken daha yüksek şiddette belirlenmiştir. Bu artış, bu piklerin MgO-periclase yapısının 2θ: 42,9 ve 2θ: 62,3’deki pikleriyle çakışması şeklinde açıklanabilir. 3Mg1Fe-CPS sorbentinin XRD desenlerinde, MgO (4-0829) piklerinin yanı sıra MgFe₂O₄ (17-465) yapısına ait pikler de görülmüştür. Bununla birlikte Mg/Fe:6/1 olan 6Mg1Fe-CPS sorbentinin XRD desenlerinde sadece MgO-periclase (4-0829) yapısına ait pikler gözlenmektedir. Sorbentlerin XRD analizinden elde edilen verilerin literatür değerleriyle karşılaştırılması EK-6’da verilmiştir.



Şekil 5.15. Farklı oranlarda hazırlanan Mg-Fe-CPS sorbentlerinin kalsinasyon sonrası XRD desenleri c α-Fe₂O₃, d MgFe₂O₄, e MgO-periclase

Mg-Fe-CPS sorbentlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ve gözenek çapı dağılımı eğrileri EK-9’da verilmiştir. Çizelge 5.6’da farklı Mg/Fe oranlarında hazırlanan 1Mg1Fe-CPS, 3Mg1Fe-CPS ve 6Mg1Fe-CPS sorbentlerinin XRD ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçları verilmiştir. Mg oranı arttıkça yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve gözenek hacmi değerlerinin arttığı görülmektedir. 6Mg1Fe-CPS sorbenti en yüksek yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip malzemedir.

Çizelge 5.6. 1Mg1Fe-CPS, 3Mg1Fe-CPS ve 6Mg1Fe-CPS sorbentlerinin XRD ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçları

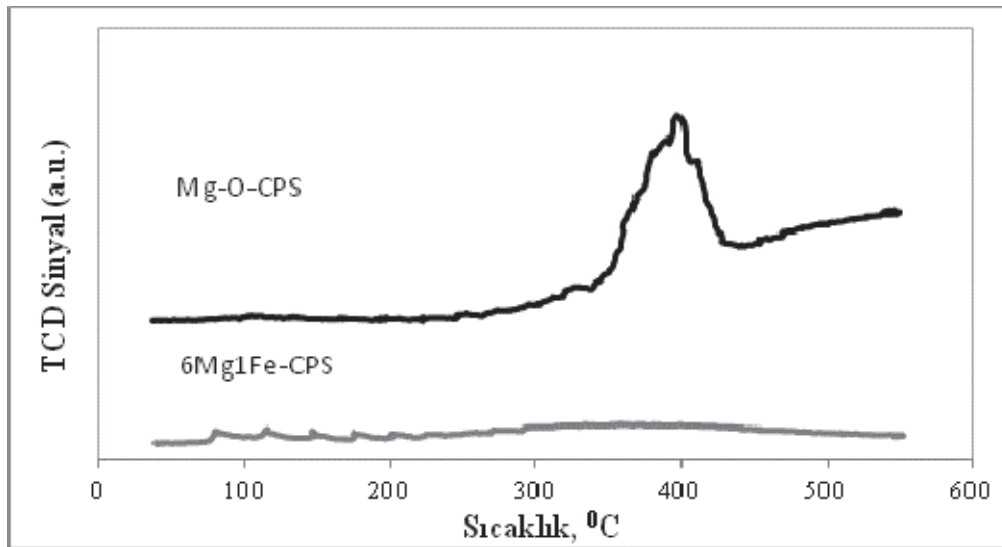
Sorbent	Katı faz	Kristal boyutu* nm	$d_{(100)}$ ** nm	Ortalama gözenek çapı*** d_p , nm	Gözenek hacmi*** V_p , cm ³ /g	Çoklu nokta yüzey alanı, m ² /g
1Mg1Fe-CPS	MgFe ₂ O ₄	10,1	0,25	28	0,68	65
	α -Fe ₂ O ₃	23,0				
3Mg1Fe-CPS	MgFe ₂ O ₄	2,9	0,21	25	0,81	98
	MgO	6,1				
6Mg1Fe-CPS	MgO	10,9	0,21	5 & 30	0,86	117

*Malzemenin X-ışını kırınım desenleri verilerinden "Scherrer" denklemiyle hesaplanan kristal boyutu

**Malzemenin X-ışını kırınım desenlerinden elde edilen düzlemler arası boşluk değeri

***BJH desorpsiyon grafiğinden okunan değerler

Şekil 5.16'da Mg-O-CPS ve 6Mg1Fe-CPS sorbentlerinin CO₂-TPD analizi sonuçları karşılaştırılmıştır. Mg-O-CPS sorbentinin 6Mg1Fe-CPS sorbentine göre daha yüksek bazik özellik gösterdiği görülmektedir. Mg-O-CPS sorbenti yaklaşık 400 °C sıcaklıkta yüksek şiddette CO₂ desorpsiyon piki vermiştir. CO₂-TPD analizi ile MgO malzemesinin bazik özelliğinin belirlendiği bir çalışmada, CO₂-TPD grafiğinin üç bölge şeklinde değerlendirilebileceği belirtilmiştir. 20-160 °C aralığındaki desorpsiyon piki zayıf bazikliği, 160-400 °C arasında görülen pik orta derecede bazikliği ve 400 °C'den yüksek sıcaklıklarda elde edilen pik kuvvetli bazikliği ifade etmektedir [87]. Literatür çalışmaları değerlendirildiğinde, Mg-O-CPS sorbentinin hem orta hem de düşük derecede bazik özellikteki sitelere sahip olduğu söylenebilir.



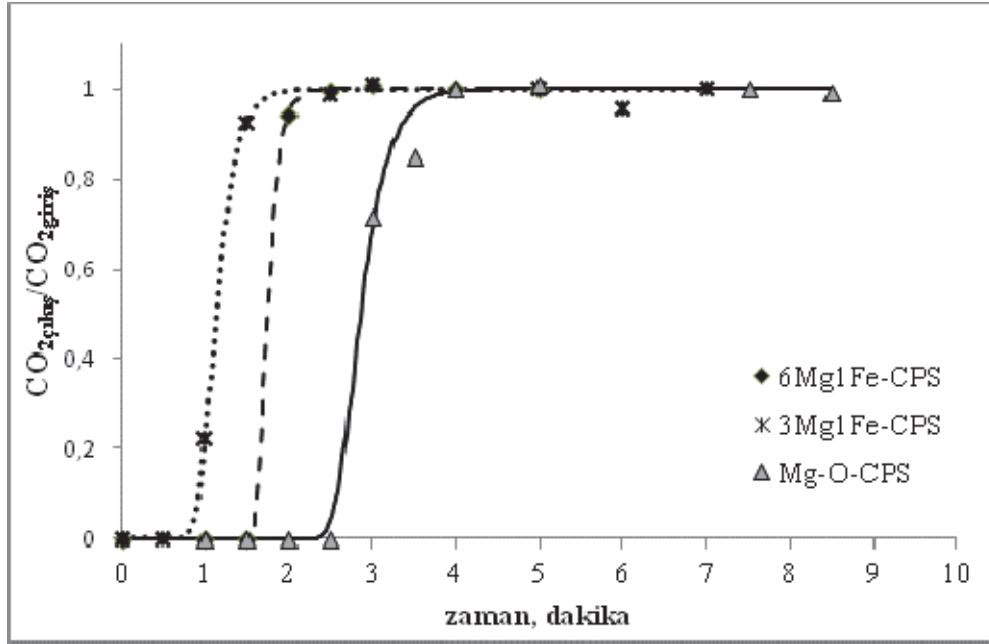
Şekil 5.16. 6Mg1Fe-CPS ve Mg-O-CPS sorbentlerinin CO₂-TPD analizi grafiği

Mg-Fe içerikli sorbentler ile gerçekleştirilen CO₂ tutma deneyleri

Çalışmada birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan 3Mg1Fe-CPS ve 6Mg1Fe-CPS sorbentleri için CO₂ tutma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler %4CO₂+He gaz karışımı ile 0,5 g sorbent kullanılarak 30 cm³/dakika toplam akış hızında ve 300 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.17’de farklı Mg/Fe oranlarında hazırlanan 3Mg1Fe-CPS ve 6Mg1Fe-CPS sorbentlerinin “breakthrough” eğrileri Bölüm 5.1.1’de sonuçları detaylı olarak verilen Mg-O-CPS sorbentiyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Mg/Fe:6/1 olan 6Mg1Fe-CPS sorbentinin 3Mg1Fe-CPS sorbentine göre CO₂ gazını daha uzun süre tuttuğu görülmektedir. CO₂ tutulmasında MgO fazının etkin faz olması bu sonucu desteklemektedir.

Çizelge 5.7’de sorbentlerin breakthrough eğrilerinden yararlanılarak hesaplanan CO₂ tutma kapasitesi değerleri verilmiştir. Daha önceki çalışmalarda birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan Mg-O-CPS sorbentinin aynı sıcaklıktaki CO₂ tutma kapasitesi 0,19 mmol CO₂/g sorbent olarak bulunmuştu. Bu değer Mg içeriği yüksek olan ve XRD analizi ile MgO yapısı içerdiği belirlenen 6Mg1Fe-CPS ile karşılaştırıldığında yapıda bulunan az miktardaki Fe metalinin CO₂ tutma kapasitesini olumsuz etkilediği söylenebilir. 6Mg1Fe-CPS ve Mg-O-CPS sorbentlerinin CO₂-TPD analizlerinde Fe’in sorbentin bazik özelliğini önemli ölçüde etkilediği belirlenmişti (Şekil 5.16). Sorbentlerin CO₂ tutma deneylerindeki reaksiyon hız parametrelerinin belirlenebilmesi amacıyla deneysel verilere deaktivasyon modeli uygulanmıştır. Model uygulanmasında SigmaPlot 12.0 programı kullanılarak lineer olmayan regrasyon yöntemi kullanılmıştır. Şekil 5.17’de çizgi ile gösterilen değerler model uygulanmasında elde edilen sonuçlardır. SigmaPlot 12.0 programından alınan sonuç raporu örneği EK-10’da verilmiştir.



Şekil 5.17. 3Mg1Fe-CPS, 6Mg1Fe-CPS ve Mg-O-CPS sorbentlerinin breakthrough eğrileri (300 °C, %4CO₂+He, 30 cm³/dakika, 0,5 g sorbent)

Çizelge 5.7’de her bir sorbent için başlangıç reaksiyon hız sabiti (k_0) ve deaktivasyon hız sabiti (k_d) değerleri verilmiştir. Sorbentlerin CO₂ tutma kapasiteleri farklı olmakla birlikte 6Mg1Fe-CPS ve Mg-O-CPS sorbentlerinin başlangıç reaksiyon hız sabiti değerleri birbirine yakındır. 6Mg1Fe-CPS sorbentinde deaktivasyonun daha hızlı olduğu söylenebilir.

Çizelge 5.7. 3Mg1Fe-CPS, 6Mg1Fe-CPS ve Mg-O-CPS sorbentlerinin CO₂ tutma kapasitesi değerleri ve deaktivasyon hız parametreleri (300 °C)

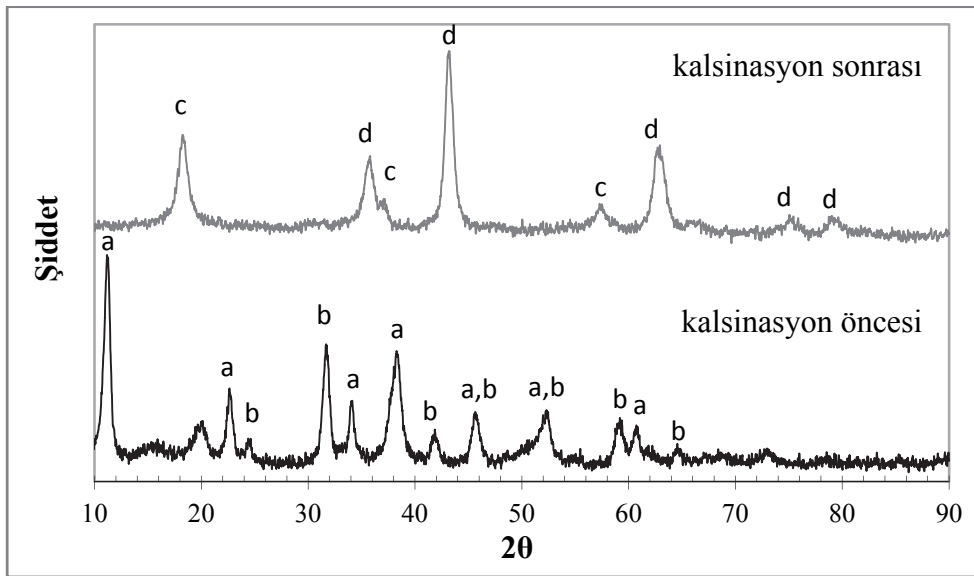
Sorbent	CO ₂ tutma kapasitesi, mmol CO ₂ /g sorbent	Başlangıç reaksiyon hız sabiti k_0 (cm ³ /g dakika)	Deaktivasyon hız sabiti k_d (dakika ⁻¹)	R ²
3Mg1Fe-CPS	0,03	$0,38 \times 10^3$	5,917	0,9983
6Mg1Fe-CPS	0,08	$1,00 \times 10^3$	9,769	0,9999
Mg-O-CPS	0,19	$0,72 \times 10^3$	4,314	0,9935

Mg-Mn hidrotalsit türü malzemelerin karakterizasyon çalışması sonuçları

Çalışma kapsamında, +3 değerlikli katyon olarak Fe metalinden daha bazik olan Mn metali kullanılarak Mg/Mn: 3 olan Mg-Mn hidrotalsit türü malzeme birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. Literatür çalışmalarında Mn içerikli hidrotalsit türü malzemeler SO₂ uzaklaştırılması [86], NO_x uzaklaştırılması [88, 89] gibi uygulamalarda dikkati

çekmektedir. Bununla birlikte CO₂ tutulmasına ilişkin herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Şekil 5.18’de 3Mg1Mn-CPS hidrotalsit türü malzemenin kalsinasyon öncesi ve sonrasında XRD desenleri verilmiştir. Kalsinasyon öncesinde, UC-3Mg1Mn-CPS malzemesi $Mg_6Mn^{3+}_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ “desautelsite” yapısına ait pikler içermektedir. Bu yapı Mg-Al hidrotalsit türü malzeme yapısına Al yerine Mn geçmesiyle oluşan çift tabakalı malzemeyi ifade etmektedir. Bu sonuç tabakalı hidrotalsit türü malzemenin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. 600 °C sıcaklıkta 50 cm³/dakika He akımında ve 1,5 saat süreyle kalsine edilen 3Mg1Mn-CPS sorbentinin XRD desenlerinde MgO-periclase yapısı esas olmak üzere Mn(OH)₂ yapısına ait pikler gözlenmiştir. Sorbentin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür değerleriyle karşılaştırılması EK-6’da verilmiştir.



Şekil 5.18. 3Mg1Mn-CPS malzemesinin kalsinasyon öncesi ve sonrasında XRD desenleri
a $Mg_6Mn^{3+}_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ -Desautelsite **b** MnCO₃ **c** Mn(OH)₂-pyrocroite
d MgO-periclase

Çizelge 5.11’de 3Mg1Mn-CPS sorbentinin kalsinasyon öncesi ve 600 °C’de kalsinasyon sonrası XRD ve BET analizi sonuçları verilmiştir. Diğer hidrotalsit türü malzemelerde olduğu gibi 3Mg1Mn-CPS sorbentinde kalsinasyon işlemi sonrasında tabakalar arası mesafenin azaldığı görülmektedir. Bununla birlikte yüzey alanı değerinde bir miktar düşüş gerçekleşmiştir. 3Mg1Mn-CPS sorbentinin gözenek çapı dağılımı eğrisi EK-9’da verilmiştir.

Çizelge 5.8. 3Mg1Mn-CPS sorbentinin kalsinasyon öncesi ve sonrası XRD ve BET analizi sonuçları

Sorbent*	Katı faz	Kristal boyutu** nm	$d_{(100)}$ *** nm	Ortalama gözenek çapı**** d_p , nm	Gözenek hacmi**** V_p , cm ³ /g	Tek nokta yüzey alanı m ² /g
UC-3Mg1Mn-CPS	Desautelsite	11,4	0,79	-	-	68
	MnCO ₃	11,8				
3Mg1Mn-CPS	MgO	9,7	0,21	50	0,73	59
	Mn(OH) ₂	5,9				

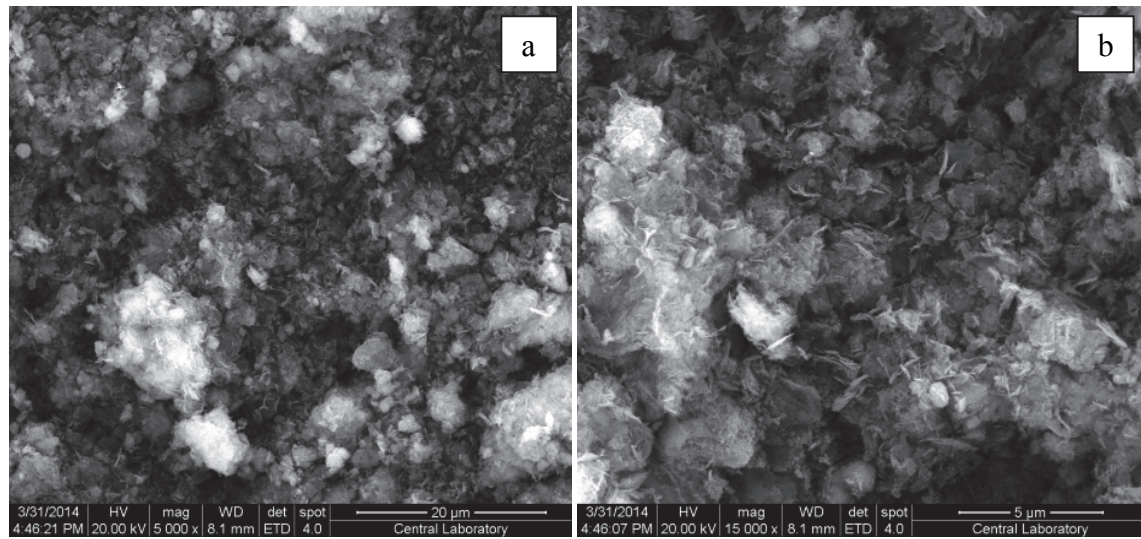
*"UC" terimi kalsinasyon öncesi malzemeyi ifade etmektedir.

**Malzemenin X-ışını kırınım desenleri verilerinden "Scherrer" denklemiyle hesaplanan kristal boyutu

***Malzemenin X-ışını kırınım desenlerinden elde edilen düzlemler arası boşluk değeri

****BJH desorpsiyon grafiğinden okunan değerler

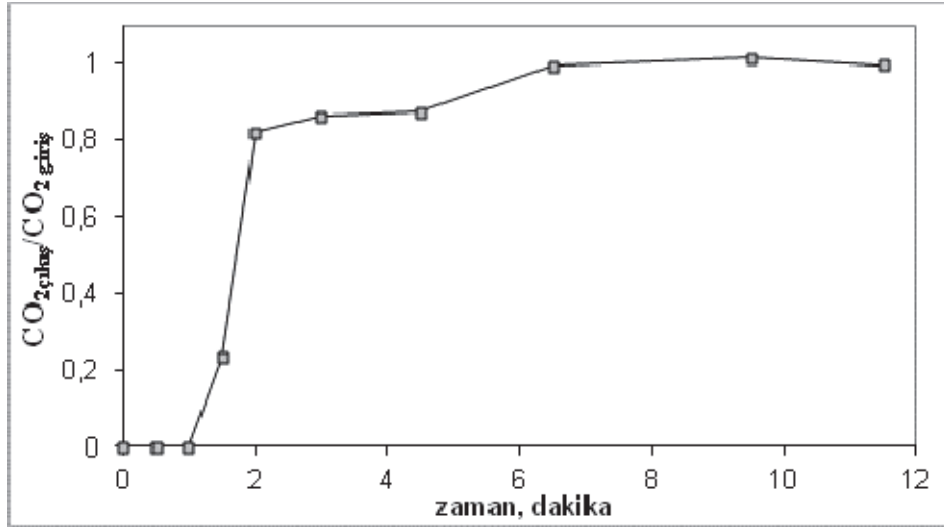
Resim 5.15'te 3Mg1Mn-CPS sorbentinin SEM fotoğrafları verilmiştir. Sorbentin düzenli bir partikül şekli olmamakla birlikte Mg-O-CPS sorbentinde olduğu gibi pamuğumsu görünüm dikkati çekmektedir. Sorbentin EDS analizinde sentezde 3 olan Mg/Mn oranı 3,6 olarak bulunmuştur.



Resim 5.4. 3Mg1Mn-CPS sorbentinin SEM fotoğrafları (a) 5 000 büyütme (b) 15 000 büyütme

3Mg1Mn-CPS sorbenti ile yürütülen CO₂ tutma deneyleri

3Mg1Mn-CPS sorbenti ile gerçekleştirilen CO₂ tutma deneyi sonuçları Şekil 5.19'da verilmiştir. 3Mg1Mn-CPS sorbentinin CO₂ tutma kapasitesi 0,09 mmol CO₂/ g sorbent olarak bulunmuştur.

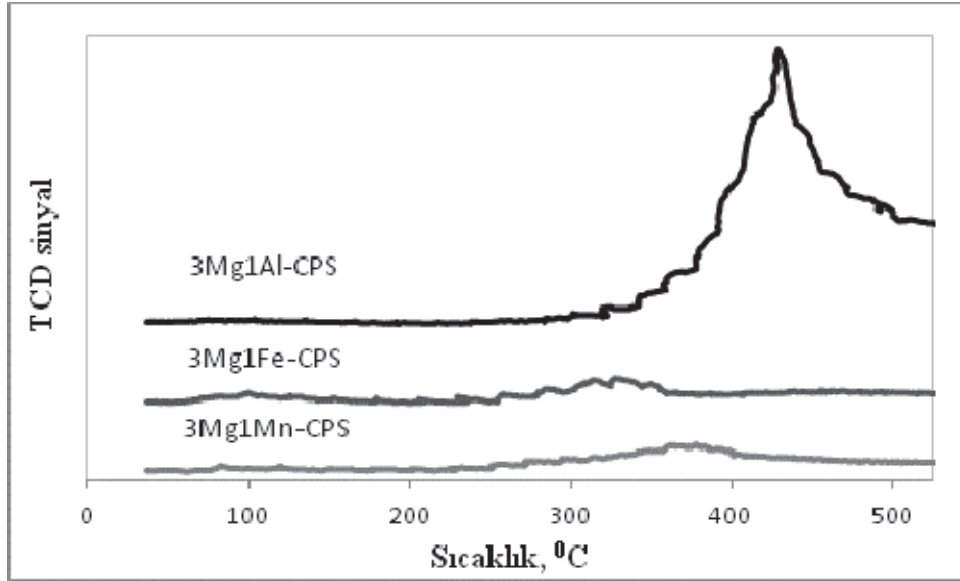


Şekil 5.19. 3Mg1Mn-CPS hidrotalsit türü malzemenin breakthrough eğrisi (%4CO₂+He, 0,5 g sorbent, 30 cm³/dakika, 300 °C)

3Mg1Al-CPS, 3Mg1Fe-CPS ve 3Mg1Mn-CPS sorbentlerinin karakterizasyon ve CO₂ tutma sonuçlarının karşılaştırılması

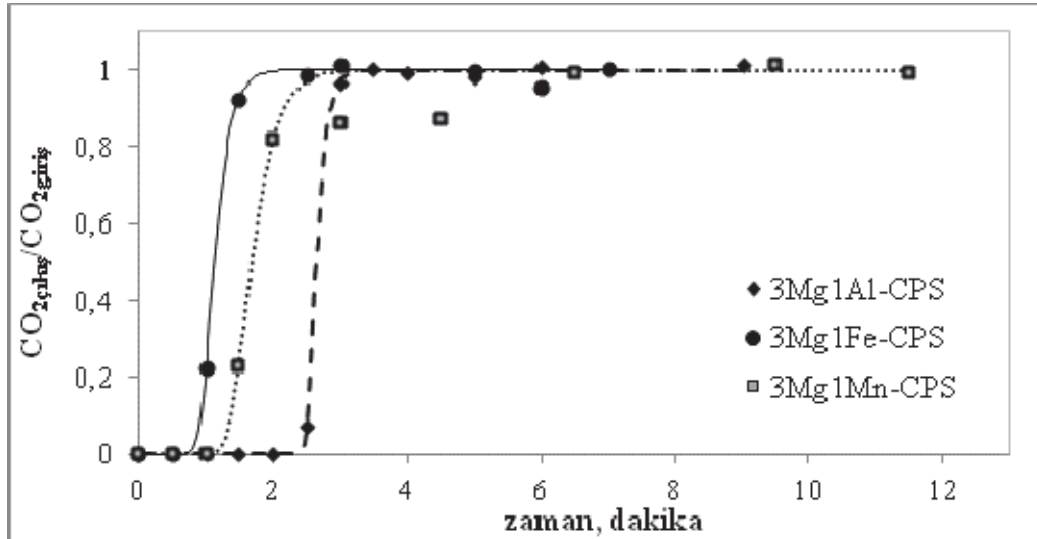
Yürütülen karakterizasyon çalışmaları ile sorbentlerde kalsinasyon sonrası “d” tabakalarası mesafe değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. MgO fazı için en küçük kristal boyutu 3Mg1Al-CPS sorbenti ile elde edilmiştir. 3Mg1Mn-CPS sorbenti diğer hidrotalsit türü sorbentler içerisinde en düşük yüzey alanına sahip malzemedir.

Yürütülen çalışmada farklı metal içerikli hidrotalsit benzeri malzemelerin (Mg-Al, Mg-Fe, Mg-Mn) bazik özelliğinin belirlenmesi için CO₂-TPD analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler 50-600 °C sıcaklık aralığında ve 10 °C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Analiz detayları Bölüm 3.2.4’te verilmiştir. Şekil 5.20’de 3Mg1Al-CPS, 3Mg1Fe-CPS ve 3Mg1Mn-CPS sorbentlerinin CO₂-TPD grafikleri verilmiştir. 3Mg1Al-CPS sorbenti yaklaşık 425 °C sıcaklıkta şiddetli ve keskin desorpsiyon piki gösterirken, 3Mg1Fe-CPS ve 3Mg1Mn-CPS sorbentleri ile sırasıyla 325 °C ve 375 °C sıcaklıklarda düşük şiddetli, yayvan CO₂ desorpsiyon pikleri elde edilmiştir. Bu durumda 3Mg1Al-CPS sorbentinin diğer iki sorbentten çok daha bazik olduğu söylenebilir. Ayrıca 3Mg1Al-CPS sorbentinde desorpsiyon pikinin daha yüksek sıcaklıkta elde edilmesi bu yapıda CO₂ gazının daha kuvvetli bağlarla tutunduğunu göstermektedir.



Şekil 5.20. 3Mg1Al-CPS, 3Mg1Fe-CPS ve 3Mg1Mn-CPS sorbentlerinin CO₂-TPD analizi sonuçları

3Mg1Al-CPS, 3Mg1Fe-CPS ve 3Mg1Mn-CPS sorbentleri ile gerçekleştirilen CO₂ tutma deneylerinden elde edilen breakthrough eğrileri ve deaktivasyon modeli sonuçları Şekil 5.21’de verilmiştir. Çizgi ile belirtilen değerler deaktivasyon modeli verileridir. Çizelge 5.9’da sorbentlerin CO₂ tutma kapasiteleri ve reaksiyon hız parametreleri verilmiştir.



Şekil 5.21. 3Mg1Al-CPS, 3Mg1Fe-CPS ve 3Mg1Mn-CPS sorbentlerinin breakthrough eğrilerinin karşılaştırılması (%4CO₂+He, 0,5 g, 30 cm³/dakika, 300 °C)

Çizelge 5.9. 3Mg1Al-CPS, 3Mg1Fe-CPS ve 3Mg1Mn-CPS sorbentlerinin CO₂ tutma kapasitelerinin karşılaştırılması (300 °C)

Sorbent	Metal oranı Sentez çözeltisi	Metal oranı EDS	CO ₂ tutma kapasitesi, mmol CO ₂ /g sorbent	Başlangıç reaksiyon hız sabit k ₀ (cm ³ /g dakika)	Deaktivasyon hız sabiti k _d (dakika ⁻¹)	R ²
3Mg1Al-CPS	3	2,6	0,17	1,36 x 10 ³	8,674	0,9997
3Mg1Fe-CPS	3	3,2	0,03	0,37 x 10 ³	3,881	0,9817
3Mg1Mn-CPS	3	3,6	0,09	0,38 x 10 ³	5,919	0,9988

Farklı metal içerikli olarak hazırlanan 3Mg1Al-CPS, 3Mg1Fe-CPS ve 3Mg1Mn-CPS sorbentleri içerisinde, en yüksek CO₂ tutma kapasitesi 3Mg1Al-CPS sorbentiyle elde edilmiştir. Kalsine edilmiş 3Mg1Al-CPS sorbentinin XRD desenlerinde Mg(Al)O-periclae yapısı gözlenmişti. Fe ve Mn içeren sorbentlerde ise sırasıyla MgO, MgFe₂O₄ ve MgO, Mn(OH)₂ yapıları belirlenmişti. Mn ve Fe sorbentlerinde bulunan MgFe₂O₄ karışık metal oksit ve Mn(OH)₂ yapıları CO₂ tutulmasında olumsuz etki yapmıştır. Sorbentlerin bazik özelliğinin belirlendiği CO₂-TPD analizlerinde (Şekil 5.20) 3Mg1Al-CPS sorbenti, çalışılan hidrotalsit türü malzemeler içinde en bazik sorbent olarak belirlenmişti. 3Mg1Al-CPS sorbentinin CO₂ tutma kapasitesinin yüksek olmasının sorbentin bazik özelliğinden de kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.1.2. Farklı sentez yöntemleriyle hazırlanan Mg-Al hidrotalsit türü malzemeler

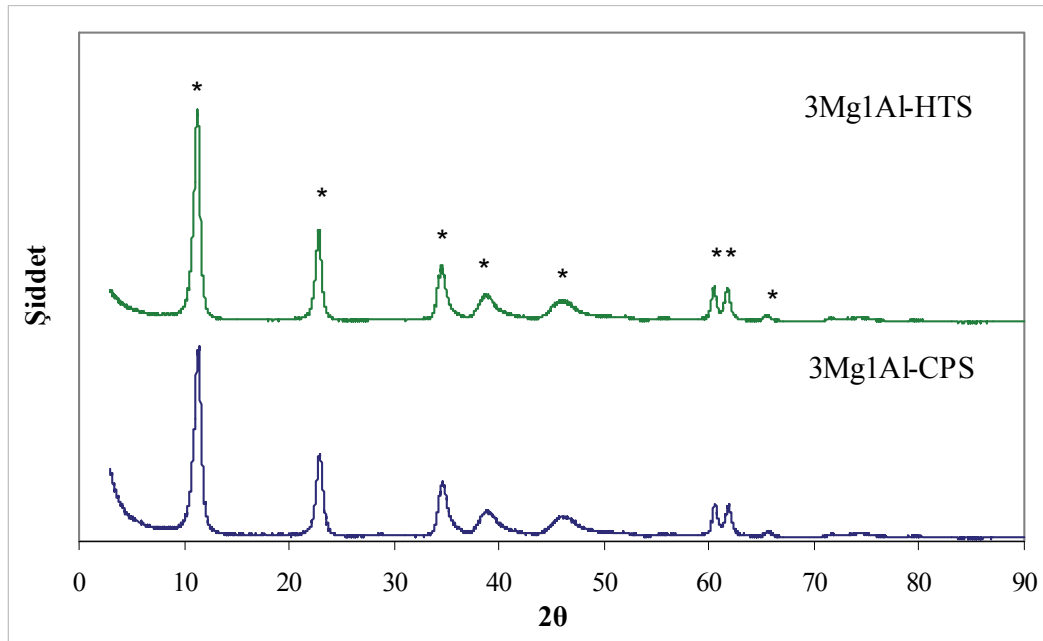
Sentez yönteminin Mg-Al içerikli malzeme özellikleri üzerine etkisini gözlemleyebilmek için Mg-Al içerikli malzemeler (Mg/Al:3); hidrotermal, kompleksleştirme ve sol-jel yöntemleriyle de hazırlanmıştır.

Farklı yöntemlerle hazırlanan 3Mg1Al sorbentlerinin karakterizasyon çalışması sonuçları

3Mg1Al sorbentinin hidrotermal yöntemle hazırlanmasında ilk olarak Hidrotermal işlem sıcaklığını belirlemek için ön deneyler yürütülmüş ve elde edilen sorbentlerin fiziksel özellikleri değerlendirilerek 100 °C sıcaklıkta 7 saat hidrotermal işlem uygulanmasına karar verilmiştir. Yürütülen ön deney sonuçları EK-7’de verilmiştir.

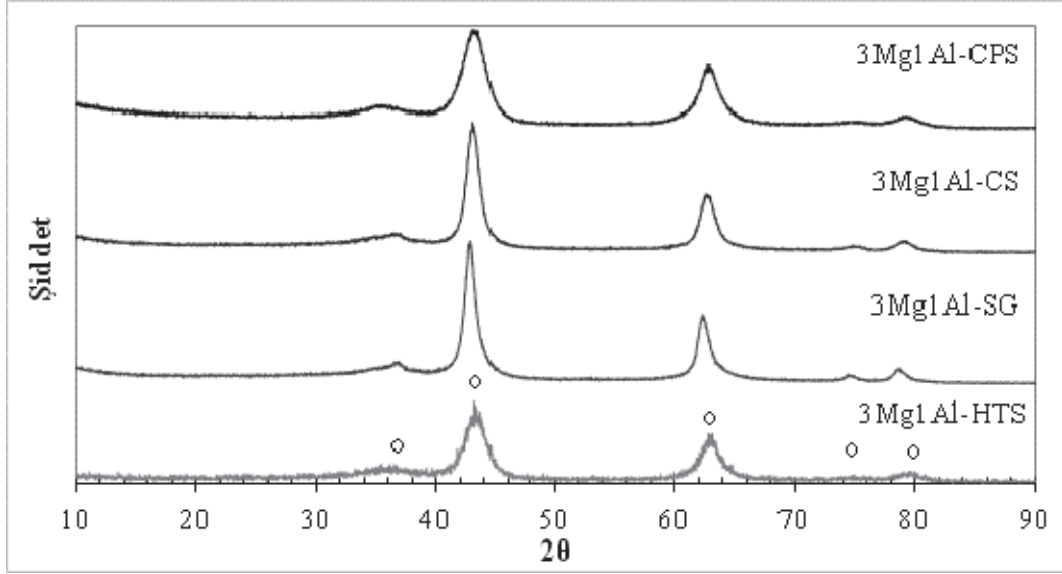
Şekil 5.22’de birlikte çöktürme ve hidrotermal yöntemlerle hazırlanan 3Mg1Al-CPS ve 3Mg1Al-HTS sorbentlerinin kalsinasyon öncesi XRD desenleri verilmiştir. 3Mg1Al-CPS

ve 3Mg1Al-HTS sorbentlerinin XRD desenlerinde $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -hidrotalsit [22-700] yapısına ait pikler gözlenmiştir. Bu sonuç birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan Mg-Al hidrotalsit yapısının hidrotermal yöntemle de sentezlenebileceğini göstermektedir. Hidrotermal yöntemle malzeme sentezinde, yüksek kristaliniteye sahip malzemelerin sentezlenebilmesi yöntemin avantajı olarak belirtilmektedir [25]. 3Mg1Al-CPS ve 3Mg1Al-HTS sorbentlerinin kalsinasyon öncesi XRD desenlerinde 3Mg1Al-HTS sorbentinin pik şiddetlerinin yüksek olması yüksek kristaliniteye sahip olması şeklinde açıklanabilir. Sorbentlerin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür değerleriyle karşılaştırılması EK-6'da verilmiştir. Farklı yöntemlerle hazırlanan 3Mg1Al sorbentleri 600 °C sıcaklıkta 50 cm³/dakika He akımında ve 1,5 saat süreyle kalsine edilmiştir.



Şekil 5.22. 3Mg1Al-HTS ve 3Mg1Al-CPS sorbentlerinin kalsinasyon işlemi öncesi XRD desenleri * $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -hidrotalsit

Şekil 5.23'te farklı yöntemlerle hazırlanan 3Mg1Al sorbentlerinin kalsinasyon işlemi sonrasında alınan XRD desenleri verilmiştir. Tüm malzemelerde yapı Mg(Al)O-periclase [4-0829] yapısıdır. Bununla birlikte pik şiddetlerinde farklılık bulunmaktadır. Sorbentlerin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür değerleriyle karşılaştırılması EK-6'da verilmiştir.



Şekil 5.23. Farklı yöntemlerle hazırlanan 3Mg1Al sorbentlerinin XRD desenleri o Mg(Al)O-periclase

3Mg1Al-CPS, 3Mg1Al-CS, 3Mg1Al-SG ve 3Mg1Al-HTS sorbentlerinin XRD analizi sonuçları Çizelge 5.10’da verilmiştir. Görüldüğü gibi sentezlenen sorbentlerin “d” tabakalararası boşluk değeri birbirine yakındır. XRD verileri kullanılarak “Scherrer” denklemiyle 3Mg1Al malzemelerinin kristal boyutu değerleri hesaplanmıştır. En küçük kristal boyutu hidrotermal yöntemle hazırlanan 3Mg1Al-HTS malzemesi ile elde edilmiştir.

Çizelge 5.10. Farklı yöntemlerle hazırlanan 3Mg1Al sorbentlerinin XRD analizi sonuçları

Sorbent*	Katı faz	$d_{(100)}$ ** nm	Kristal Boyutu*** nm
3Mg1Al-CPS	MgO-periclase	0,209	3,6
3Mg1Al-CS	MgO-periclase	0,210	6,5
3Mg1Al-SG	MgO-periclase	0,211	4,1
3Mg1Al-HTS	MgO-periclase	0,209	2,9

*CPS: birlikte çöktürme, CS: kompleksleştirme, SG: sol-jel, HTS: hidrotermal yöntemi ifade etmektedir.

**Malzemenin X-ışını kırınım desenlerinden elde edilen düzlemler arası boşluk değeri

***Malzemenin X-ışını kırınım desenleri verilerinden “Scherrer” denklemiyle hesaplanan kristal boyutu

3Mg1Al-CPS, 3Mg1Al-CS, 3Mg1Al-SG ve 3Mg1Al-HTS sorbentlerinin BET analizi sonuçları Çizelge 5.11’de verilmiştir. Hidrotermal yöntemle hazırlanan 3Mg1Al-HTS sorbentinin farklı boyutlarda gözeneklere sahip olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte en yüksek gözenek çapı ve gözenek hacmi hidrotermal yöntemle sentezlenen 3Mg1Al-HTS

malzemesi ile elde edilmiştir. Bu malzeme en yüksek yüzey alanına sahip malzemedir. Farklı yöntemlerle hazırlanan 3Mg1Al sorbentlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek çapı dağılımı eğrileri EK-9'da verilmiştir. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan 3Mg1Al-CS sorbenti en düşük gözenek hacmine ve gözenek çapına sahip malzemedir.

Çizelge 5.11. Farklı yöntemlerle hazırlanan 3Mg1Al sorbentlerinin BET analizi sonuçları

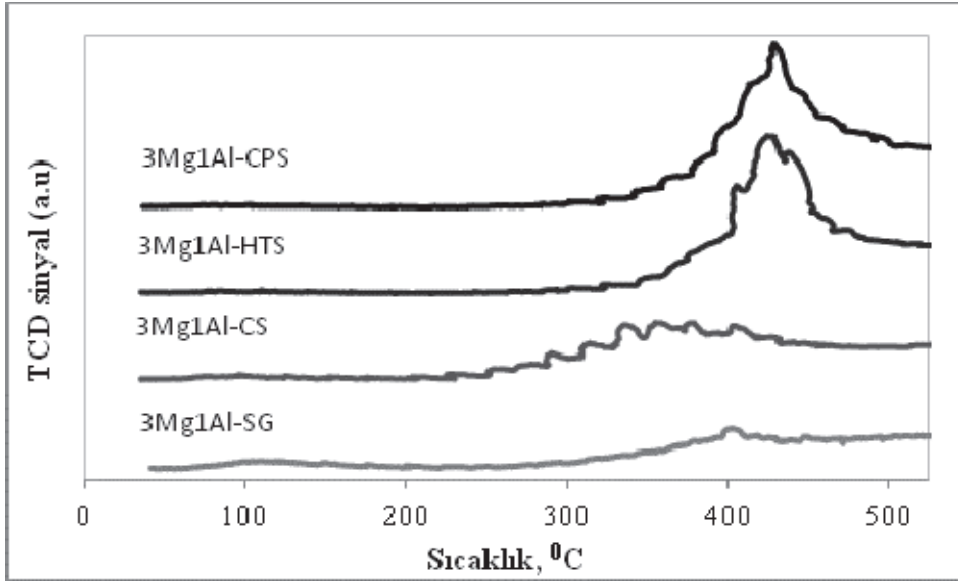
Sorbent*	Çoklu nokta yüzey alanı m ² /g	Ortalama gözenek çapı** d _p , nm	Toplam gözenek hacmi** V _p , cm ³ /g
3Mg1Al-CPS	133	25	0,71
3Mg1Al-CS	182	5	0,29
3Mg1Al-SG	152	10	0,78
3Mg1Al-HTS	198	24;59	1,12

*CPS: birlikte çöktürme, CS: kompleksleştirme, SG: sol-jel, HTS: hidrotermal yöntemi ifade etmektedir.

**BJH desorpsiyon grafiğinden okunan değerler

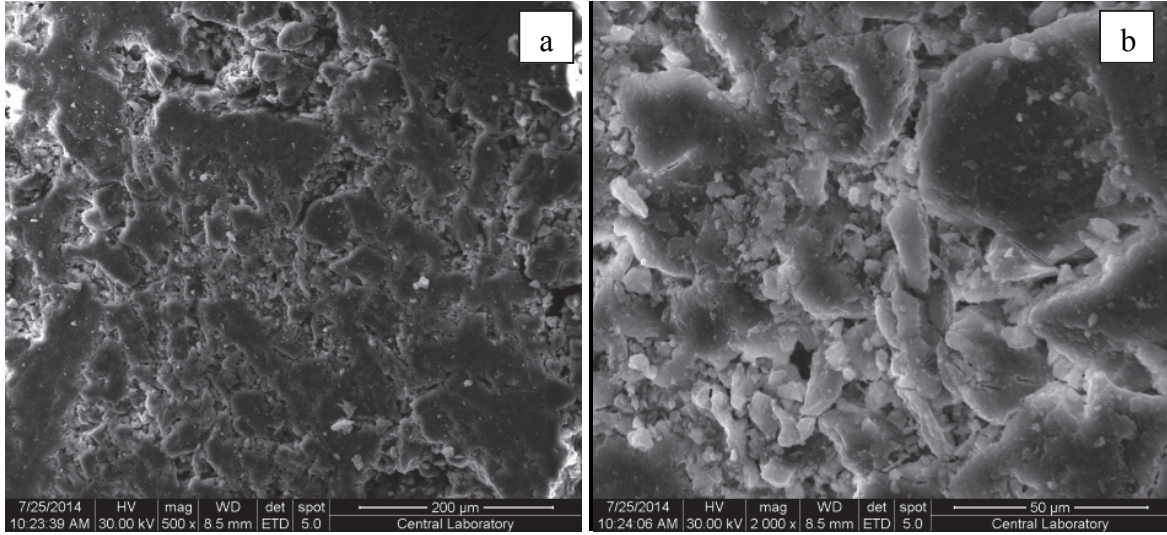
Asidik bir gaz olan CO₂ gazının tutulmasında bazik sorbentlerin kullanılmasının avantaj sağlayacağı bilinmektedir. Bu amaçla yürütülen çalışmada 3Mg1Al sorbentleri için CO₂-TPD analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz detayları Bölüm 3.2.4'te verilmiştir. Şekil 5.24'te farklı yöntemlerle hazırlanan 3Mg1Al sorbentlerinin CO₂-TPD grafikleri verilmiştir. CO₂-TPD analizlerinde düşük sıcaklıklarda elde edilen desorpsiyon pikleri CO₂ moleküllerinin yapıya zayıf bağlarla bağlandığını ifade etmektedir. CO₂ desorpsiyon pik sıcaklığı arttıkça bağ kuvveti artmaktadır.

3Mg1Al-CS ve 3Mg1Al-SG sorbentlerinde 350 °C ve 400 °C sıcaklıklarda düşük şiddette desorpsiyon pikleri görülmektedir. Ayrıca 3Mg1Al-SG sorbentinde yaklaşık 105 °C sıcaklıkta yükselti şeklinde bir desorpsiyon piki görülmektedir. 3Mg1Al-CPS ve 3Mg1Al-HTS sorbentlerinde ise yaklaşık 425 °C sıcaklıkta daha şiddetli ve keskin pikler elde edilmiştir. Bu durum 3Mg1Al-CPS ve 3Mg1Al-HTS sorbentlerinin daha bazik yapıda olması şeklinde açıklanabilir. 3Mg1Al-CPS ve 3Mg1Al-HTS sorbentlerinin CO₂ desorpsiyon davranışları benzerdir.

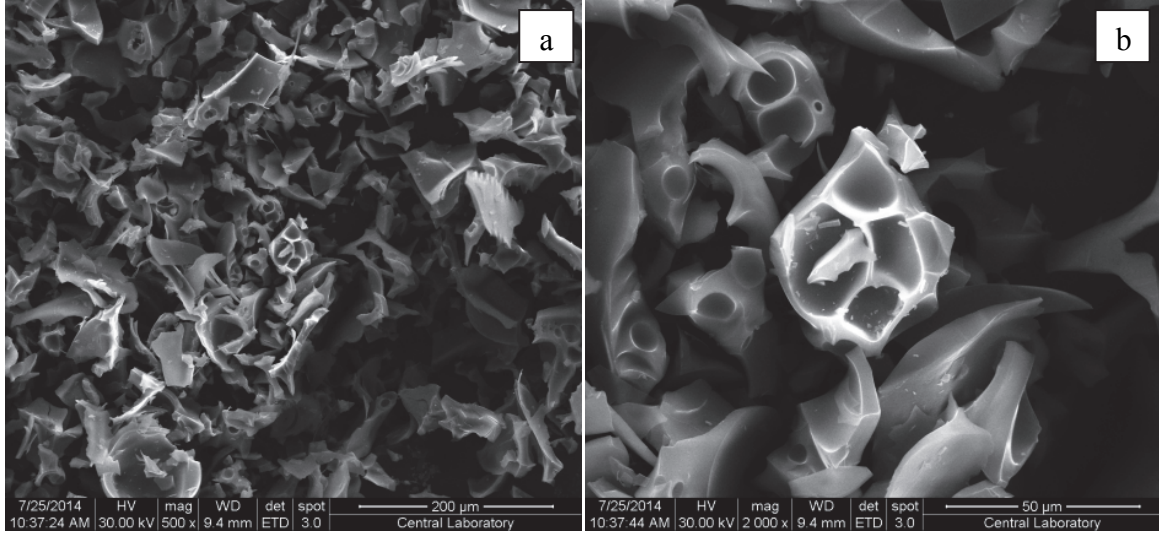


Şekil 5.24. Farklı yöntemlerle hazırlanan 3Mg1Al sorbentlerinin CO₂-TPD grafikleri

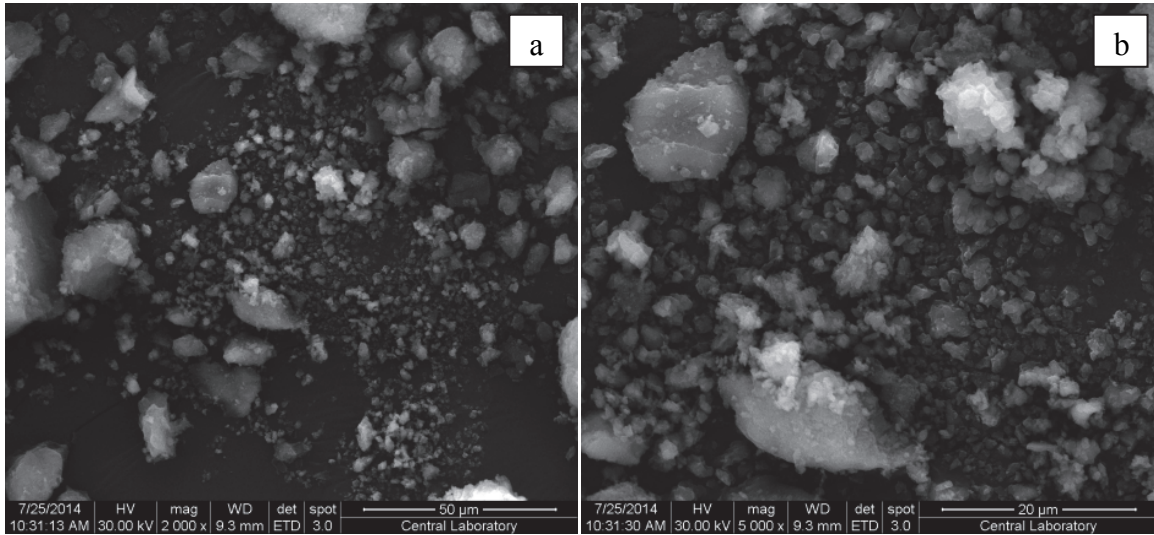
Resim 5.5 – Resim 5.8’de farklı yöntemlerle hazırlanan 3Mg1Al sorbentlerinin SEM fotoğrafları verilmiştir. Sentez yöntemine göre sorbentin morfolojik yapısının değiştiği görülmektedir.



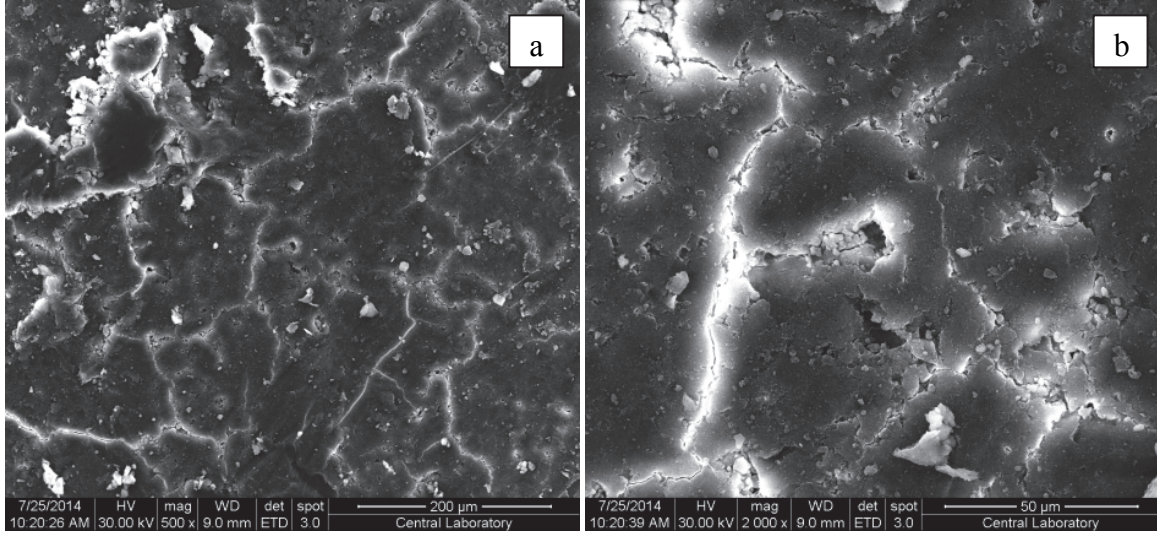
Resim 5.5. 3Mg1Al-CPS sorbentinin SEM fotoğrafları (a) 500 büyütme (b) 2 000 büyütme



Resim 5.6. 3Mg1Al-CS sorbentinin SEM fotoğrafları (a) 500 büyütme (b) 2 000 büyütme



Resim 5.7. 3Mg1Al-SG sorbentinin SEM fotoğrafları (a) 500 büyütme (b) 2 000 büyütme

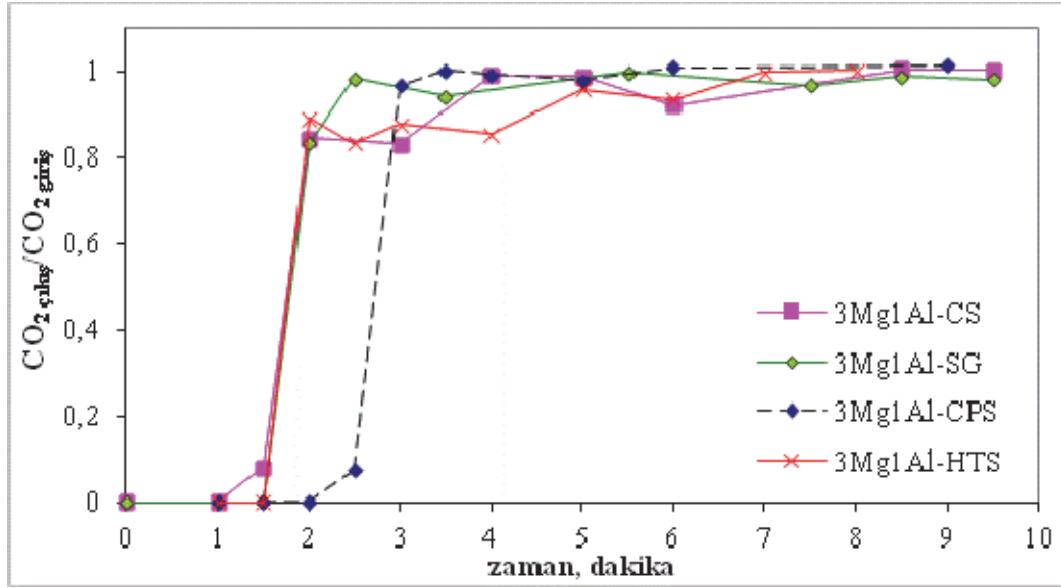


Resim 5.8. 3Mg1Al-HTS sorbentinin SEM fotoğrafları (a) 500 büyütme (b) 2 000 büyütme

Farklı yöntemlerle hazırlanan 3Mg1Al sorbentleri ile yürütülen CO₂ tutma deneyleri

Çalışmada birlikte çöktürme, kompleksleştirme, sol-jel ve hidrotermal yöntemle hazırlanan 3Mg1Al sorbentleri ile CO₂ tutma deneyleri yapılmıştır. Deneyler 300 °C sıcaklıkta %4CO₂+He gaz karışımı ile 30 cm³/dakika toplam akış hızında ve 0,5 g sorbent kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.25'te deneyler sonucu elde edilen “breakthrough” eğrileri verilmiştir. Çizelge 5.12'de sorbentlerin “breakthrough” eğrileri kullanılarak hesaplanan tutma kapasitesi değerleri ve deney sonrası numunelerin tek nokta yüzey alanı değerleri verilmiştir. Sorbentlerin CO₂ tutma kapasitelerinde büyük bir farklılık gözlenmemekle birlikte, birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan 3Mg1Al-CPS sorbenti diğer sorbentlere göre daha yüksek CO₂ tutma kapasitesine sahiptir. 3Mg1Al-CS sorbentinin düşük gözenek hacmine sahip olması ve bazik özellik göstermemesinin CO₂ tutma kapasitesinin düşük çıkmasına neden olduğu düşünülmektedir. CO₂ tutma kapasitesi düşük olan 3Mg1Al-CS ve 3Mg1Al-SG sorbentlerinin yüzey alanı değeri çok değişmemekle birlikte 3Mg1Al-CPS ve 3Mg1Al-HTS sorbentlerinde düşüş gözlenmiştir.



Şekil 5.25. Farklı yöntemlerle hazırlanan Mg-Al sorbentlerinin breakthrough eğrileri (300 °C, %4 CO₂+He, 30 cm³/dakika, 0,5 g sorbent)

Çizelge 5.12. Farklı yöntemlerle hazırlanan 3Mg1Al (Mg/Al:3) sorbentlerinin CO₂ tutma kapasitesi değerleri (300 °C) ve tutma deneyi sonrası yüzey alanları

Sorbent	Mg/Al molar oranı EDS	CO ₂ tutma kapasitesi, mmol CO ₂ /g sorbent	Deney öncesi Tek nokta yüzey alanı, m ² /g	Deney sonrası Tek nokta yüzey alanı, m ² /g
3Mg1Al-CPS	2,6	0,17	116	24
3Mg1Al-CS	2,7	0,10	177	167
3Mg1Al-SG	2,7	0,11	148	140
3Mg1Al-HTS	2,7	0,12	192	25

CO₂-TPD grafiklerinde 3Mg1Al-CPS ve 3Mg1Al-HTS sorbentlerinin daha bazık yapıda olduğu belirtilmişti (Şekil 5.24). Bu iki sorbent benzer bazık özellik göstermesine rağmen 3Mg1Al-CPS sorbenti daha yüksek tutma kapasitesi göstermiştir. Resim 5.5 ve Resim 5.8’de sorbentlerin SEM fotoğrafları karşılaştırıldığında birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan 3Mg1Al-CPS sorbentinin hidrotermal yöntemle hazırlanan 3Mg1Al-HTS sorbentine göre daha partiküler bir yapıda olduğu söylenebilir. 3Mg1Al-HTS sorbentinin CO₂ tutma kapasitesinin düşük olmasında bu morfolojik yapı farklılığının etkisinin olabileceği düşünülmektedir.

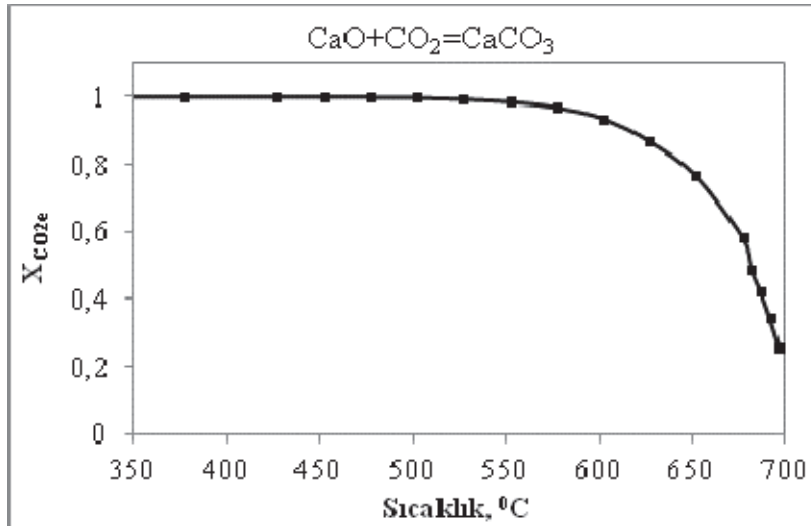
5.2. Ca İçerikli Sorbentlerle Yürütülen Çalışmalar

Literatür çalışmalarında Ca içerikli sorbentlerin özellikle yüksek sıcaklıkta CO₂ tutulması için etkin sorbentler olduğu belirtilmiştir [90-93]. Ca içerikli sorbentlerle yürütülen çalışmada birlikte çöktürme yöntemiyle sorbentler hazırlanmıştır. Bu bölümde çöktürücü ajanın ve silisyum kaynağının CO₂ tutulmasında sorbent performansına etkisi araştırılmıştır. Yüksek performans gösteren sorbentlerle CO₂ tutma deneyleri 400-700 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

CaO katı fazının CO₂ gazı ile tersinir tutma reaksiyonu,



şeklindedir. Bu reaksiyon dikkate alınarak termodinamik denge eğrisi oluşturulmuş ve farklı sıcaklıklardaki denge tutma kapasiteleri hesaplanmıştır. Verilen reaksiyon için oluşturulan termodinamik denge eğrisi Şekil 5.26'da görülmektedir. 550 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda denge dönüşümü değeri hızlı bir şekilde düşmektedir (Çizelge 5.13).



Şekil 5.26. CaO katı fazının CO₂ gazı ile reaksiyonuna ait termodinamik denge eğrisi

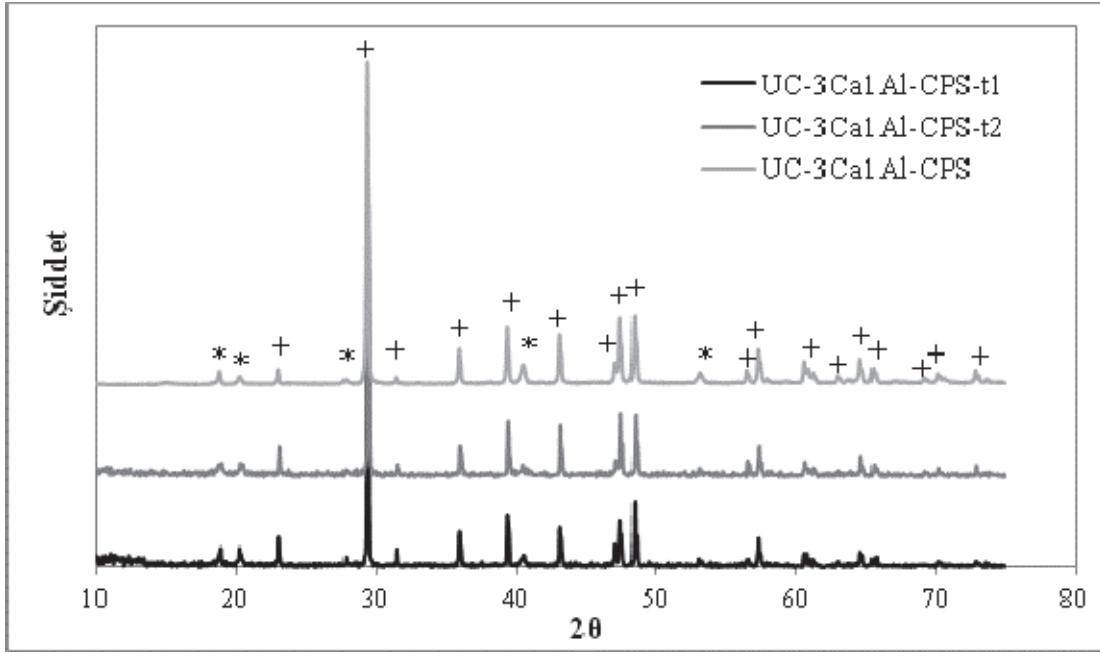
Çizelge 5.13. CaO katı fazının CO₂ gazı ile reaksiyonunda farklı sıcaklıklarda hesaplanan dengedeki CO₂ tutma kapasitesi değerleri

Sıcaklık, °C	Dengedeki CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ /g CaO
400	17,8
550	17,6
600	16,7
650	13,8
700	4,52

5.2.1. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentiyle yürütülen çalışmalar

Yürütülen çalışmada çöktürücü olarak Na₂CO₃ kullanılarak birlikte çöktürme yöntemiyle Ca/Al: 3/1 (molar) olan 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbenti hazırlanmış ve yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi için karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Sentez tekrarlanabilirliğini göstermek için 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbenti için sentez tekrarı yapılmıştır.

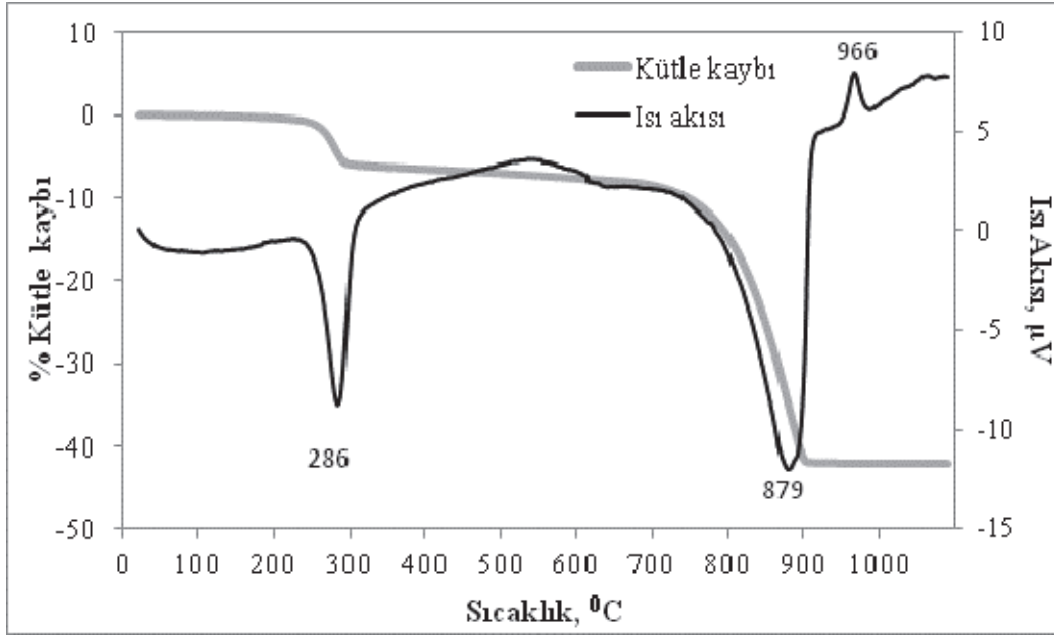
Şekil 5.27’de aynı şartlarda tekrarlanan 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃, 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃-t1 ve 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃-t2 sorbentlerinin kalsinasyon işlemi öncesi XRD desenleri verilmiştir. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentleri kalsinasyon işlemi öncesinde CaCO₃-kalsit [5-586] ve Al(OH)₃-bayerite [20-11] yapılarına ait pikler içermektedir. XRD verileri Ca-Al içerikli bu sorbentin sentezinin tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir. Bu sorbentin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür değerleriyle karşılaştırılması EK-6’da verilmiştir.



Şekil 5.27. 3Ca1Al-CPS- Na_2CO_3 sorbentinin kalsinasyon öncesi XRD desenleri
+ CaCO_3 -kalsit * $\text{Al}(\text{OH})_3$ -bayerite

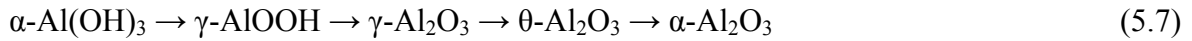
3Ca1Al-CPS- Na_2CO_3 sorbentinin termal davranışını belirlemek ve kalsinasyon sıcaklığına karar vermek için kalsine edilmemiş sorbent için TGA-DTA analizi yapılmıştır. 25-1100 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında 10 $^{\circ}\text{C}$ /dakika ısıtma hızında ve hava ortamında gerçekleştirilen TGA-DTA analizi sonuçları Şekil 5.28’de verilmiştir.

3Ca1Al-CPS- Na_2CO_3 sorbentinin TGA analizinde 25-290 $^{\circ}\text{C}$ ve 290-900 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralıklarında ve sırasıyla %6 ve %34 kütle kaybı gerçekleşmiştir. 3Ca1Al-CPS- Na_2CO_3 sorbentinin DTA analizinde 286 $^{\circ}\text{C}$ ve 879 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda endotermik değişime ait iki pik ve 966 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta ekzotermik bir pik gözlenmiştir.



Şekil 5.28. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin TGA-DTA analizi sonuçları

3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin kalsinasyon öncesi XRD desenlerinde CaCO₃-kalsit ve Al(OH)₃-bayerit yapılarına ait pikler gözlenmişti. TGA-DTA analizindeki değişimler ve kütle kayıpları, XRD desenlerinden elde edilen sonuçlar ile değerlendirilmiştir. Literatür çalışmalarında α -Al(OH)₃-bayeritin bozunma basamaklarının,



şeklinde gerçekleştiği belirtilmektedir. Du ve diğerleri (2009) tarafından yürütülen çalışmada, α -Al(OH)₃-bayerit yapısından 950 °C'ye kadar yaklaşık %35 kütle kaybı gerçekleştiği, DTA analizinde yaklaşık 250 °C'de elde edilen pikin α -Al(OH)₃ yapısından suyun uzaklaşarak γ -AlOOH oluşmasını ifade ettiği belirtilmiştir [72]. Diğer bir çalışmada da 280 °C sıcaklıkta gerçekleşen α -Al(OH)₃-bayeritin bozunma reaksiyonu Eş. 5.3 şeklinde ifade edilmektedir [94]. Çalışmada yüksek sıcaklıkta elde edilen ekzotermik değişimde herhangi bir kütle kaybı olmadığı ve bu durumun Al₂O₃ faz değişimini ifade ettiği belirtilmiştir [72]. Literatür çalışmaları değerlendirildiğinde 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin DTA analizinde 286 °C ve 966 °C'de elde edilen piklerin sırasıyla α -Al(OH)₃ yapısının bozunması ve Al₂O₃ faz değişimine ait olduğu belirlenmiştir.

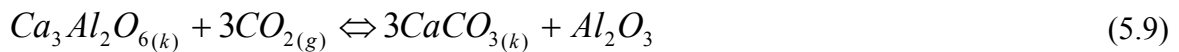
Shahraki, Mehrabi ve Gholizadeh (2011) tarafından CaCO_3 (kalsit) yapısı içeren CaO içerikli malzeme ile yürütülen çalışmada, malzemenin TGA-DTA analizinde 800-900 $^{\circ}\text{C}$ 'de elde edilen pik CaCO_3 ' ın, bozunması şeklinde açıklanmıştır [95]. CaCO_3 'ın bozunma reaksiyonu,

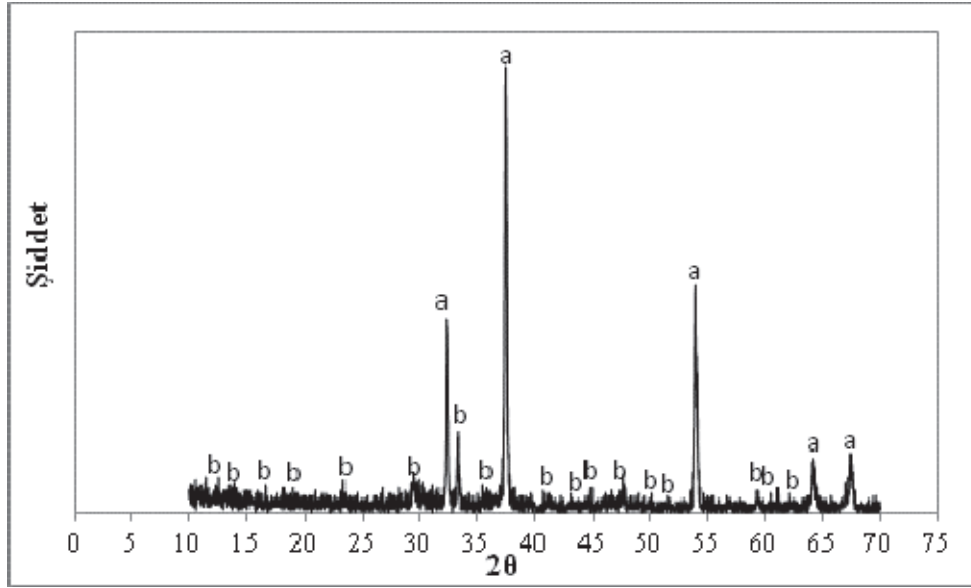


şeklinde gerçekleşmektedir. 3Ca1Al-CPS- Na_2CO_3 sorbentinin DTA analizinde 879 $^{\circ}\text{C}$ analizinde görülen pikin CaCO_3 bozunmasına ait olduğu belirlenmiştir.

TGA-DTA analizi sonucunda 3Ca1Al-CPS- Na_2CO_3 sorbenti için kalsinasyon sıcaklığı 900 $^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Önceki çalışmalarda hazırlanan hidrotalsit türü sorbentler inert He akımında ve cam kalsinasyon reaktörü kullanılarak kalsine edilmişti. Ca içerikli sorbentlerin yüksek sıcaklıkta cam kalsinasyon reaktörüne zarar vermesi nedeniyle kalsinasyon işlemi kül fırında gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.29'da 3Ca1Al-CPS- Na_2CO_3 sorbentinin 900 $^{\circ}\text{C}$ 'de kül fırınında 3 saat kalsinasyonu sonrası alınan XRD desenleri verilmiştir. 3Ca1Al-CPS- Na_2CO_3 sorbenti esas olarak CaO [4-777] yapısına sahip olmakla birlikte $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ karışık metal oksit yapısına ait düşük şiddetli pikler de belirlenmiştir. Sorbentin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması EK-6'da verilmiştir.

Yapılan termodinamik hesaplamalar sonucunda CaO ve $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$) yapılarının her ikisinin de CO_2 gazı ile kimyasal reaksiyonunun çalışılan sıcaklık aralığında mümkün olduğu belirlenmiştir. Bölümün başlangıcında CaO fazının CO_2 gazını tutmasıyla ilgili bilgi verilmişti. $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ fazının CO_2 gazını tutma reaksiyonu aşağıdaki şekilde verilmektedir (Eş. 5.9). Yapılan termodinamik denge dönüşüm hesaplamaları ve grafikleri EK-11'de verilmiştir.

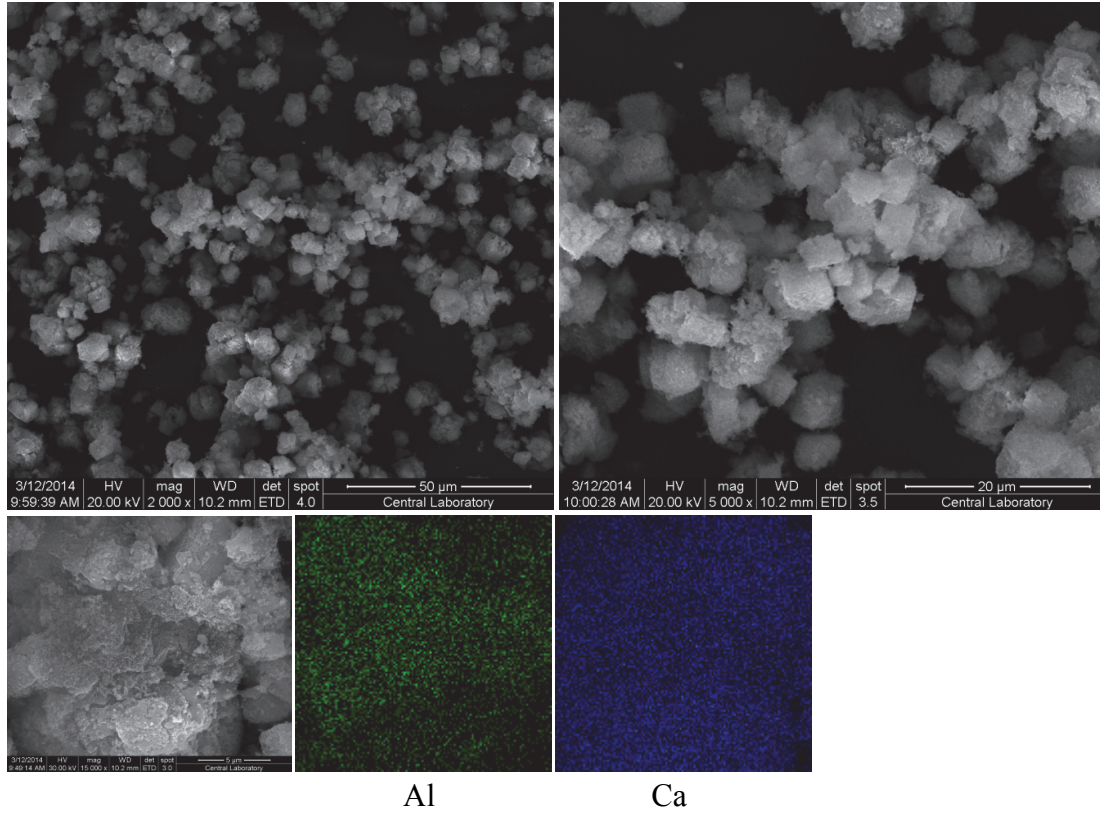




Şekil 5.29. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin 900 °C’de kül fırınında 3 saat kalsinasyonu sonrası XRD desenleri a- CaO b- Ca₃Al₂O₆

Resim 5.9’da 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin SEM fotoğrafları ve haritalama görüntüleri verilmiştir. XRD analizi ile esas olarak CaO yapısına sahip olduğu belirlenen 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin SEM fotoğrafında küresel tanecikler dikkati çekmektedir.

Sorbentin haritalama görüntüsünde Ca ve Al’un yapıya homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Sentez çözeltisinde Ca/Al: 3/1 olan 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin EDS analizinde Ca/Al: 2,6 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar değerlendirilerek 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin kütlece % CaO içeriği %77 olarak hesaplanmıştır. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin kalsinasyon öncesi ve sonrası karakterizasyon sonuçları Çizelge 5.14’te özetlenmektedir.



Resim 5.9. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin SEM ve haritalama görüntüleri

Çizelge 5.14. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin kalsinasyon öncesi ve sonrası karakterizasyon sonuçları

Sorbent	Ca/Al oranı Sentezde	Ca/Al oranı EDS	Katı faz	Tek nokta yüzey alanı, m ² /g
UC-3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃	-	-	CaCO ₃ -kalsit, Al(OH) ₃ -bayerit	-
3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃	3/1	2,6	CaO, Ca ₃ Al ₂ O ₆	13

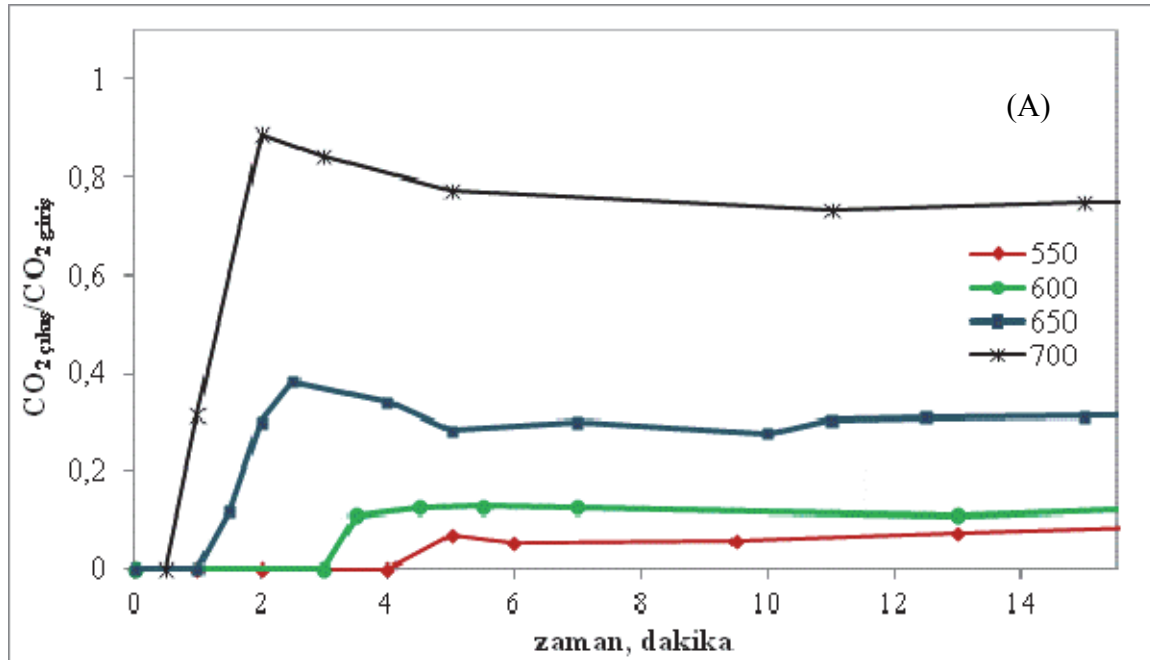
3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbenti ile yürütülen CO₂ tutma deneyleri

Şekil 5.30’da 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbenti ile farklı sıcaklıklarda (400-700 °C) elde edilen “breakthrough” eğrileri verilmiştir. CO₂ tutulmasının en az 400 °C sıcaklıkta gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 5.30-B). 400 °C’den yüksek sıcaklıklarda (650 °C’ ye kadar) CO₂ tutulması artmakla birlikte bu sıcaklıklarda elde edilen “breakthrough” eğrilerinde reaksiyonun ilk dakikalarında dolgulu kolon çıkış akımında CO₂ gazı gözlenmektedir.

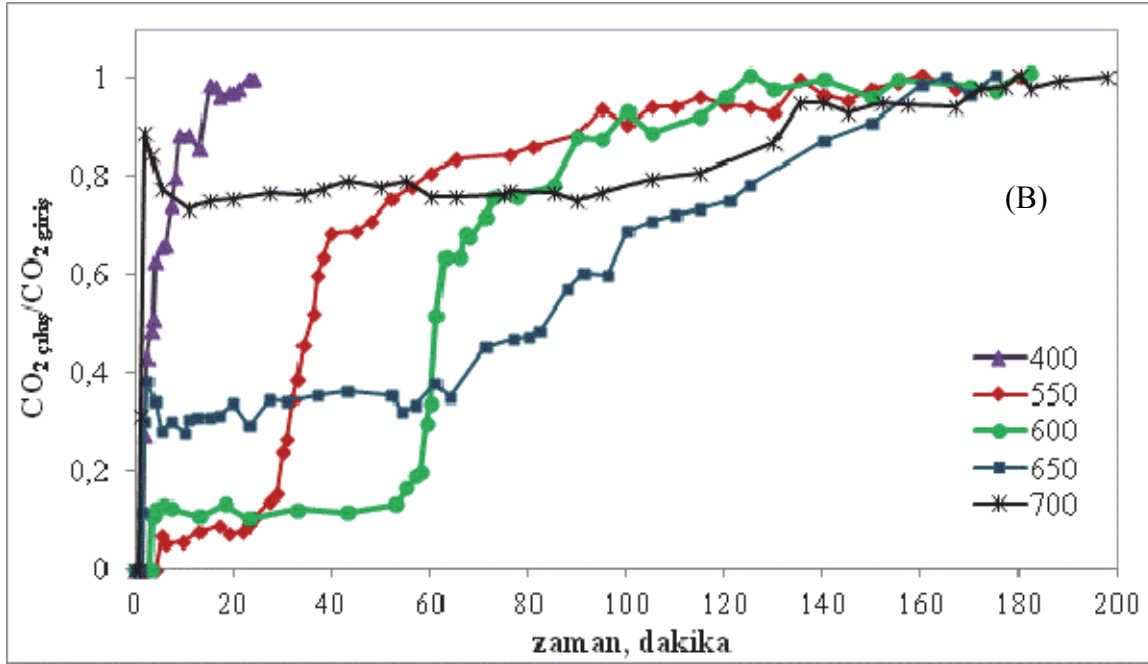
İlk zamanlardaki CO₂ tutulmasında sorbent davranışının gözlenebilmesi amacıyla 15. dakikaya kadar olan “breakthrough” eğrisi (pre-breakthrough bölgesi) Şekil 5.30-A’da

verilmektedir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen eğrilerin “Pre-breakthrough” bölgesinde reaksiyon sıcaklığı arttıkça CO_2 çıkışının daha erken ve daha yüksek konsantrasyonda gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum yükselen reaksiyon sıcaklığı ile CaCO_3 oluşum (Eş. 5.6) hızının artması ve CaCO_3 molar hacminin ($36,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$), CaO molar hacmine ($16,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$) göre yaklaşık iki buçuk kat yüksek olması nedeniyle gözeneklerin tıkanması ve sorbentin CO_2 tutma davranışının etkilenmesi şeklinde açıklanabilir.

Sorbentin XRD desenlerinde CaO ve $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) fazlarına ait pikler gözlenmişti (Şekil 5.29). Her iki fazın CO_2 gazı ile tersinir reaksiyonu için oluşturulan termodinamik denge dönüşüm grafikleri EK-11’de verilmiştir. Yapıda bulunan Al_2O_3 fazı çalışılan şartlarda CO_2 gazını tutmamaktadır. Bu durumu değerlendirmek için Al-O-CPS sorbenti $3\text{Ca}1\text{Al-CPS-Na}_2\text{CO}_3$ sorbenti ile aynı şartlarda test edilmiş ve elde edilen “breakthrough” eğrisi EK-8’de verilmiştir. Yürütülen deneyle Al-O-CPS sorbentinin CO_2 gazını tutmadığı doğrulanmış ve Ca içerikli sorbentlerde CO_2 tutma kapasiteleri CaO fazı dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Sorbentlerdeki CaO oranları EDS analizi sonuçları kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 5.30. $3\text{Ca}1\text{Al-CPS-Na}_2\text{CO}_3$ sorbentinin farklı sıcaklıklardaki “breakthrough” eğrileri (A) 0-15. dakika (B) 0-200. dakika (%4 CO_2 +He, 0,5 g sorbent, $30 \text{ cm}^3/\text{dakika}$)



Şekil 5.30 (devam) 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin farklı sıcaklıklardaki “breakthrough” eğrileri (A) 0-15. dakika (B) 0-200. dakika (%4 CO₂+He, 0,5 g sorbent, 30 cm³/dakika)

Çizelge 5.15’te sorbentin “breakthrough” eğrilerinden faydalanılarak hesaplanan CO₂ tutma kapasiteleri, EDS analizi ile değerlendirilen kütlece %CaO içeriği ve termodinamik hesaplamalar sonucu elde edilen denge tutma kapasitesi değerleri verilmiştir. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbenti ile farklı sıcaklıklarda yürütülen deneylerde en yüksek CO₂ tutma kapasitesi 650 °C sıcaklıkta elde edilmiştir (6,4 mmol CO₂/g sorbent). 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin kütlece %77 CaO içerdiği dikkate alınır 650 °C sıcaklıkta mmol/g CaO bazında hesaplanan deneysel tutma kapasitesi 8,3 mmol/g CaO olarak bulunur. Bu değer denge CO₂ tutma kapasitesi (13,8 mmol CO₂/g CaO) ile karşılaştırıldığında %60 performans sağlandığı bulunmuştur.

Zhang ve diğerleri sitrat yöntemiyle hazırladıkları ve % 82 oranında CaO içerdiğini belirledikleri Ca-Al sorbenti ile 600 °C’de CO₂ tutma çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. CO₂ tutma deneylerini TGA cihazı ile %20 CO₂+N₂ gaz karışımı ve 0,012 g sorbent kullanarak yapmışlar ve sorbentin CO₂ tutma kapasitesini 5,9 mmol CO₂/g olarak belirlemişlerdir [50]. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbenti ile 600 °C’de elde edilen sonuçla karşılaştırıldığında literatürle tutarlı sonuç elde edildiği görülmektedir.

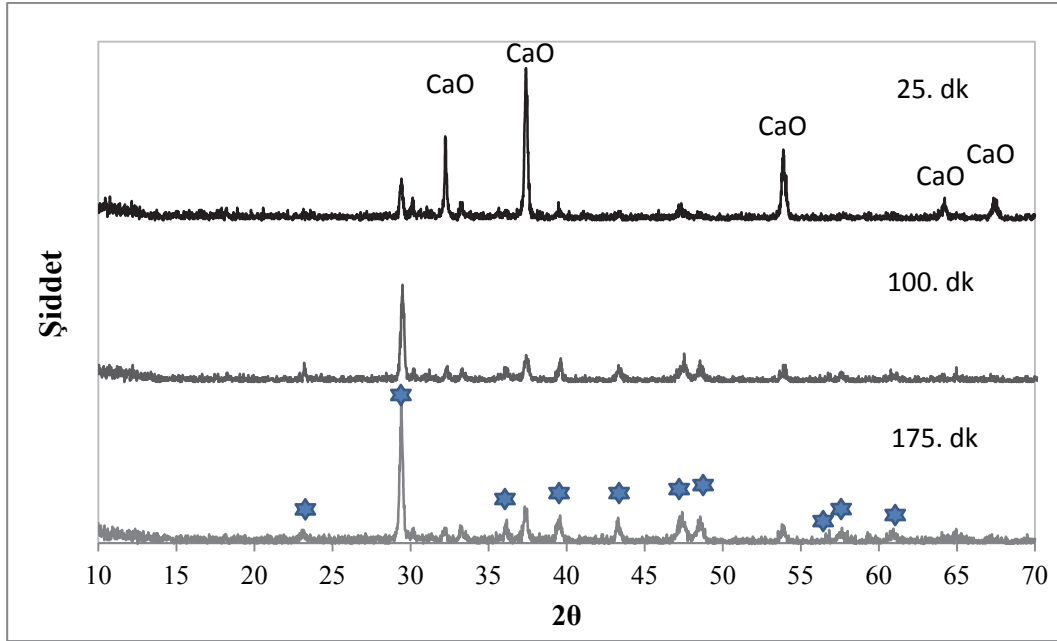
Çizelge 5.15. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin farklı sıcaklıklardaki CO₂ tutma kapasiteleri

Sorbent	Sıcaklık, °C	Kütlece % CaO içeriği	Deneysel CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ /g sorbent	Dengedeki CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ /g CaO
3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃	400	77	0,4	17,8
	550		4,0	17,6
	600		5,6	16,7
	650		6,4	13,8
	700		2,9	4,52

3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbenti için yüksek sıcaklıklarda elde edilen “breakthrough” eğrilerinde (Şekil 5.30), deneyin ilk dakikalarından başlayıp belli bir süre aynı CO₂ çıkış/CO₂ giriş değerinde devam eden veriler dikkati çekmekteydi. Sorbentin CO₂ tutma özelliğini değerlendirmek için 650 °C sıcaklıkta 175 dakika boyunca gerçekleştirilen deney 25. ve 100. dakikalarda sonlandırılmış, 25., 100. ve 175. dakikalardaki deney sonrası numuneler için XRD ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.31’de XRD analizi sonuçları verilmiştir. 25. dakika süresince gerçekleştirilen CO₂ uzaklaştırılması sonrasında (650 °C) CaO piklerinin daha şiddetli olduğu ve CaCO₃ piklerinin oluşmaya başladığı görülmektedir. Deneyin 175. dakikasında ise CaCO₃ pik şiddetlerinin arttığı CaO’ın ise çok azaldığı belirlenmiştir. Bununla birlikte deneyin 100. ve 175. dakikalarında CaO piklerinde çok fazla değişim gözlenmemiştir. CaO katı fazının CO₂ gazı ile tersinir tutma reaksiyonuna (Eş. 5.6) göre değerlendirildiğinde zamanla CaO’ın azalarak yapının CaCO₃’a dönüşmesi beklenen bir durumdur.

Çizelge 5.16’da deney sonrası numunelerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları verilmiştir. CaCO₃ birikimi nedeniyle zamanla toplam gözenek hacminin düştüğü görülmektedir. Bununla birlikte deneyin 25. ve 100. dakikalarında yüzey alanı değerinde bir artış gözlenmiştir.



Şekil 5.31. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbenti ile 650 °C’de gerçekleştirilen tutma deneyinin 25., 100. ve 175. dakikalarında alınan XRD desenleri (%4 CO₂+He, 0,5 g sorbent, 30 cm³/dakika) ★CaCO₃-kalsit

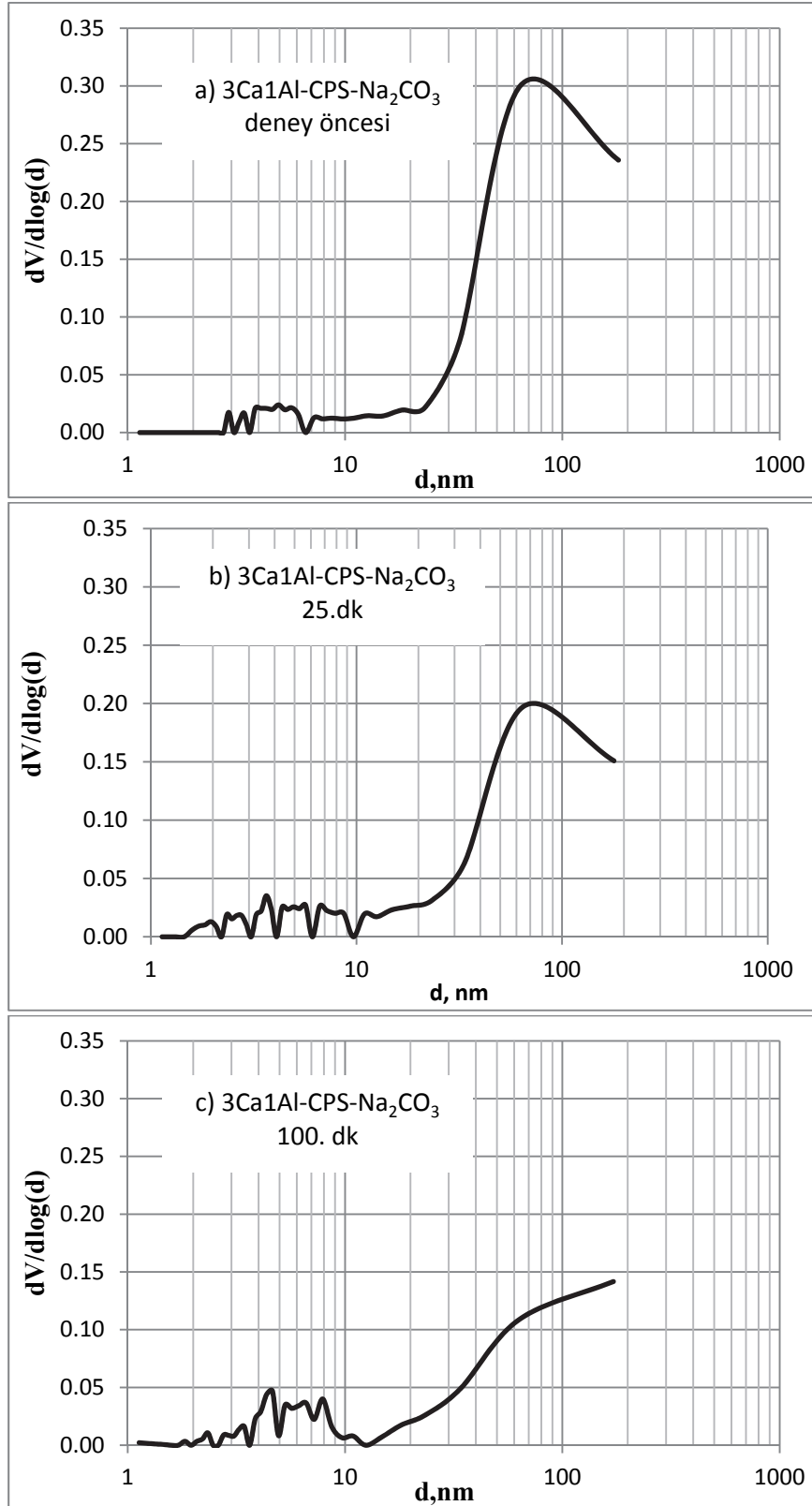
Çizelge 5.16. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin 650 °C’de gerçekleştirilen deney sonrası N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçları

Sorbent	Toplam gözenek hacmi* V _p , cm ³ /g	Mikrogözenek hacmi* V _p , cm ³ /g	% Mikrogözenek oranı**	Çoklu nokta yüzey alanı m ² /g
3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃	0,25	-	-	13
3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃ -25dakika	0,17	0,0075	4,4	16
3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃ -100dakika	0,13	0,0088	6,8	20
3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃ -175dakika	0,10	0,0041	4,1	9

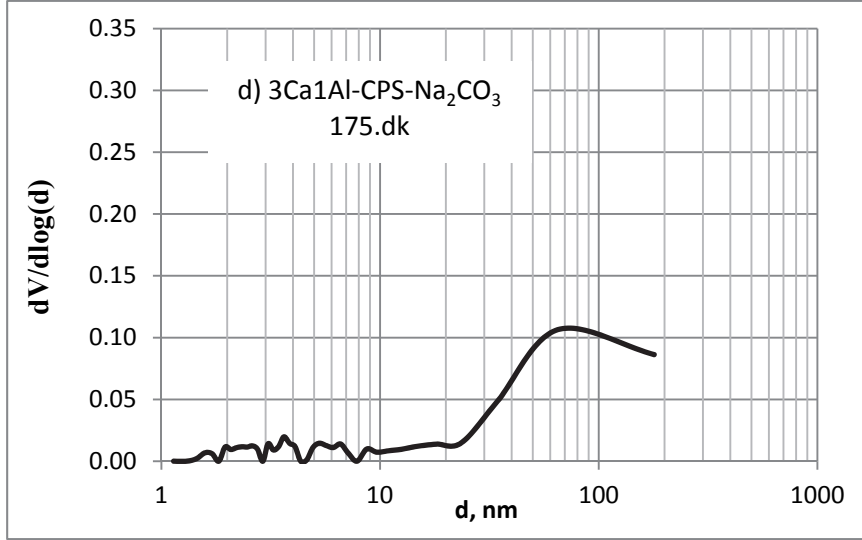
*BJH desorpsiyon verilerinden alınan değerler

**((Mikrogözenek hacmi / Toplam gözenek hacmi)x100

Şekil 5.32’de 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin deney öncesi ve deney sonrası 25., 100. ve 175. dakikalar için gözenek çapı dağılımı eğrileri verilmiştir. Sorbentlerin gözenek çapı dağılımı eğrilerinde, deneyin ilerleyen zamanlarında makrogözeneklerin gitgide azaldığı, mezogözeneklerin ve mikrogözeneklerin oluştuğu görülmektedir. 25. ve 100. dakikalardaki durum değerlendirildiğinde CaCO₃ oluşumu nedeniyle büyük gözeneklerin dolmasından dolayı mikrogözenekliliğin arttığı ve dolayısıyla da yüzey alanı değerinde bir miktar artış olduğu söylenebilir. 100. dakikadan sonra ise toplam gözenek hacmi ve mikrogözenek hacmi azalmakta ve yüzey alanı değeri düşmektedir. Deneyin 175. dakikasında ise gözenek yapısının tamamen farklılaştığı ve gözenek hacminin azaldığı görülmektedir.

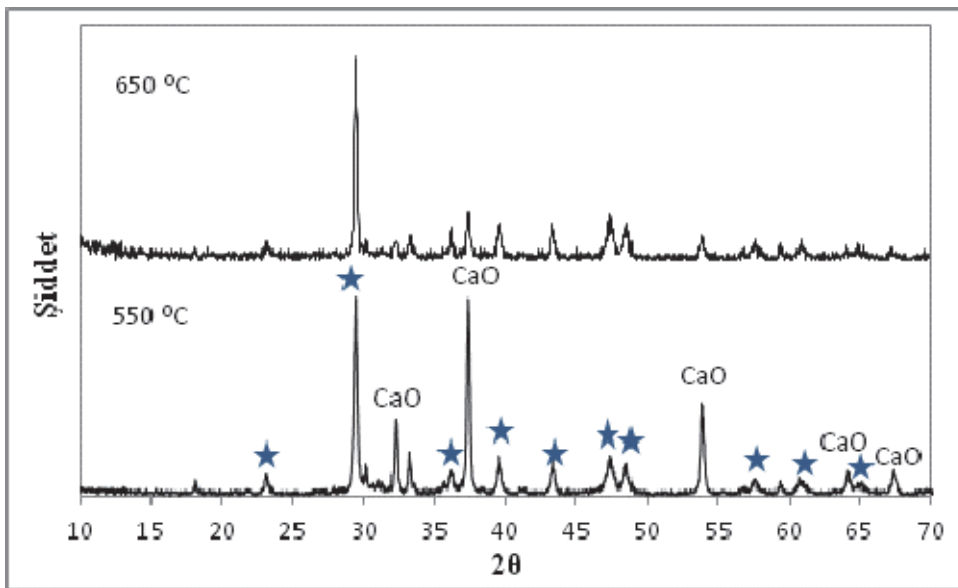


Şekil 5.32. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin deney öncesi ve 650 °C’de deney sonrası BJH-desorpsiyon gözenek çapı dağılımı eğrileri a) deney öncesi b) deneyin 25. dakikası c) deneyin 100. dakikası



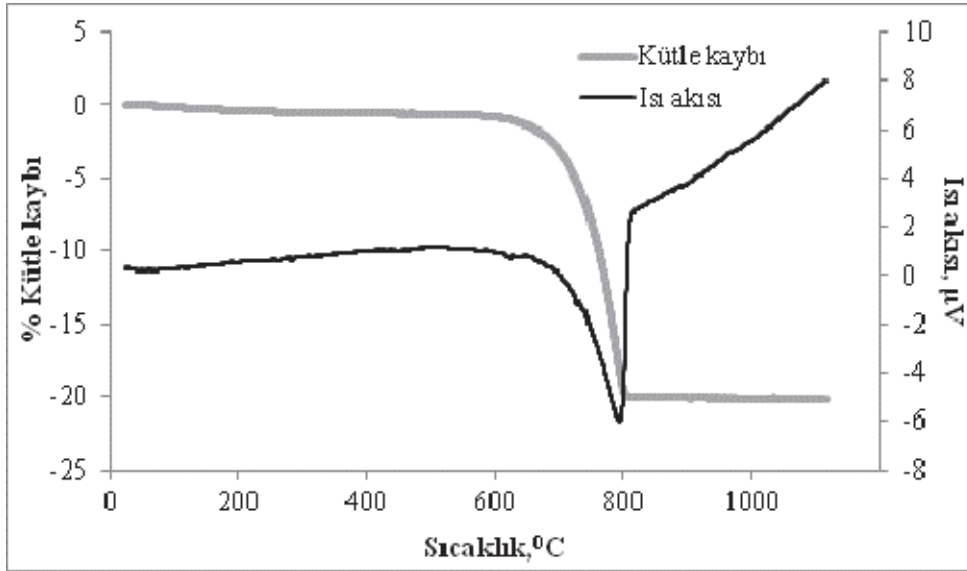
Şekil 5.32. (devam) 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin deney öncesi ve 650 °C’de deney sonrası BJH-desorpsiyon gözenek çap dağılım eğrileri d) deneyin 175. dakikası

CO₂ tutulmasında reaksiyon sıcaklığının etkisinin görülebilmesi amacıyla, 550 °C ve 650 °C sıcaklıklarda kullanılmış sorbentlerin XRD verileri Şekil 5.33’te birlikte verilmiştir. CaO ve CaCO₃ yapılarının ana pikleri (sırasıyla 2θ=37,40 ve 29,4) karşılaştırılmıştır. 550 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen deney sonrası XRD piklerinde CaO ve CaCO₃ pik şiddetleri birbirine eşit gözlenmiştir. 650 °C’ de ise CaCO₃ pikinin CaO pikine oranı 4,2 olarak bulunmuştur. Ayrıca CO₂ tutma deneyi sonrası yapıdaki değişimi belirleyebilmek için deney sonrası malzemeye TGA-DTA analizleri uygulanmıştır.



Şekil 5.33. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin 550 ve 650 °C sıcaklıklardaki tutma deneyi sonrası XRD desenleri (%4 CO₂+He, 0,5 g, 30 cm³/dakika) ★CaCO₃-kalsit

Şekil 5.34'te $3\text{Ca1Al-CPS-Na}_2\text{CO}_3$ sorbentinin 550°C sıcaklıkta gerçekleştirilen CO_2 tutma deneyi sonrası alınan TGA-DTA grafikleri verilmiştir. TGA-DTA analizleri $20-1100^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızında ve hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Sorbentin TGA grafiğinde yaklaşık %20 kütle kaybı gerçekleştiği görülmektedir.

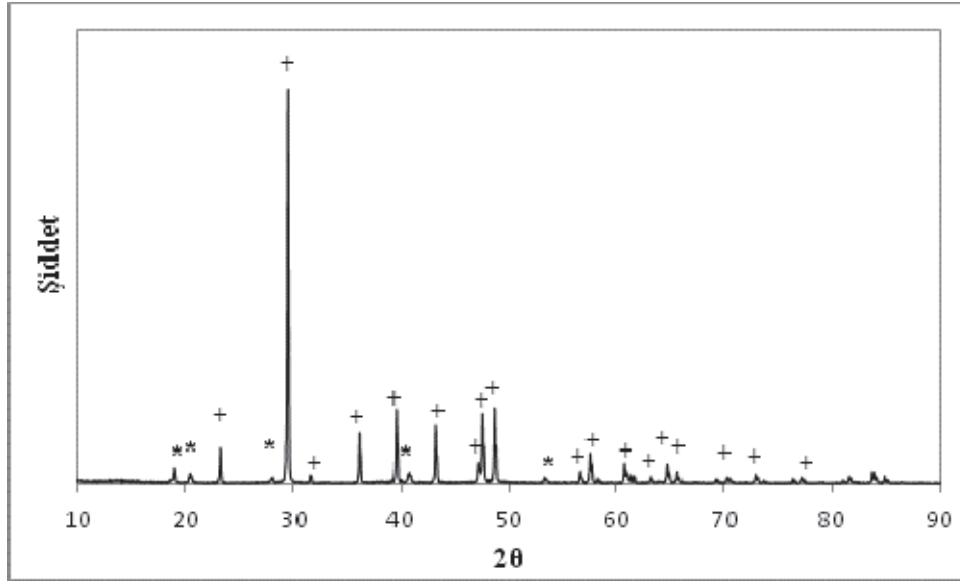


Şekil 5.34. $3\text{Ca1Al-CPS-Na}_2\text{CO}_3$ sorbentinin 550°C 'de tutma deneyi sonrası hava ortamında TGA-DTA analizi sonuçları (Hava ortamında, 10°C/dakika)

DTA analizinde yaklaşık 800°C sıcaklıkta elde edilen pik CaCO_3 -kalsit yapısının bozunmasına aittir. Böylece $3\text{Ca1Al-CPS-Na}_2\text{CO}_3$ sorbenti kullanılarak CO_2 gazı tutulmasının reaksiyonda verildiği gibi yapıda CaCO_3 oluşumu şeklinde gerçekleştiği XRD ve TGA-DTA analizleriyle desteklenmiştir.

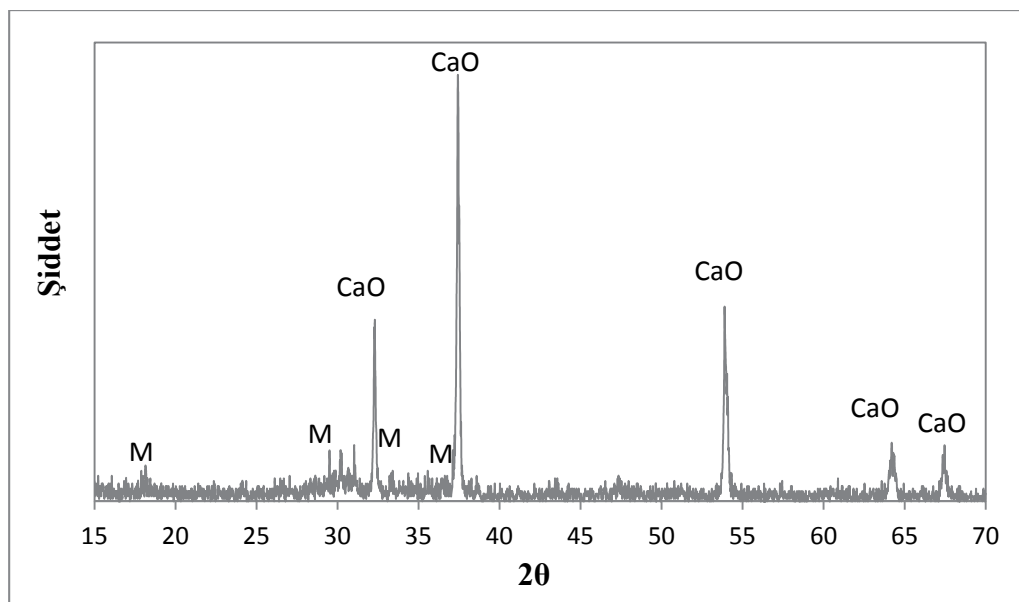
5.2.2. $3\text{Ca1Al-CPS-K}_2\text{CO}_3$ sorbenti ile yürütülen çalışmalar

Önceki çalışmada çöktürücü olarak Na_2CO_3 kullanılarak hazırlanan $3\text{Ca1Al-CPS-Na}_2\text{CO}_3$ sorbenti K_2CO_3 çöktürücüsü kullanılarak da hazırlanmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Şekil 5.35'te $3\text{Ca1Al-CPS-K}_2\text{CO}_3$ sorbentinin kalsinasyon öncesi XRD desenleri verilmiştir. $3\text{Ca1Al-CPS-Na}_2\text{CO}_3$ sorbentinde olduğu gibi, $3\text{Ca1Al-CPS-K}_2\text{CO}_3$ sorbentinin XRD desenlerinde CaCO_3 -kalsit [5-586] yapısı esas yapı olmakla birlikte $\text{Al}(\text{OH})_3$ -bayerite [20-11] yapısına ait küçük pikler de gözlenmiştir.



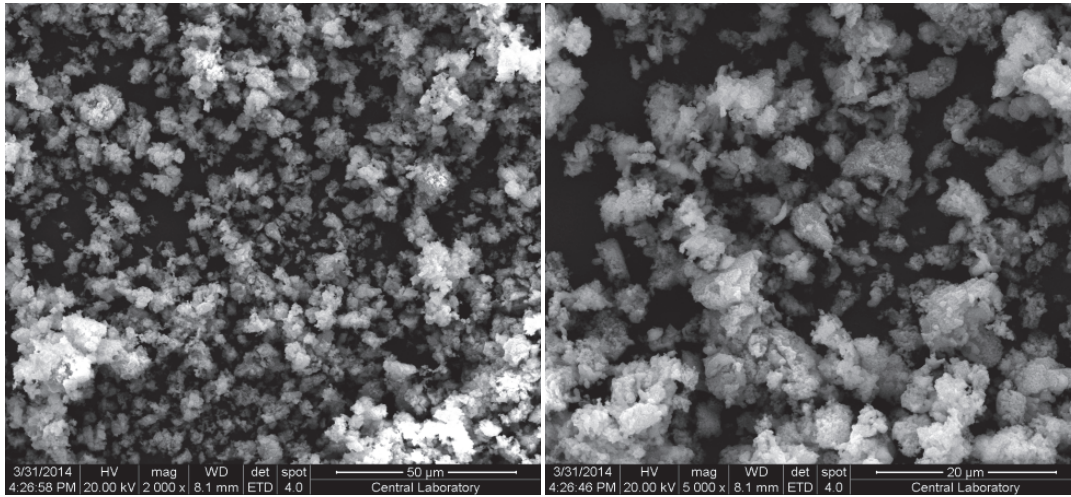
Şekil 5.35. $3\text{Ca}1\text{Al-CPS-K}_2\text{CO}_3$ sorbentinin kalsinasyon işlemi öncesi XRD desenleri
+ CaCO_3 -kalsit * $\text{Al}(\text{OH})_3$ -bayerit

$3\text{Ca}1\text{Al-CPS-K}_2\text{CO}_3$ sorbenti 900°C sıcaklıkta, 3°C/dakika ısıtma hızında, 3 saat kül fırınında kalsine edilmiştir. $3\text{Ca}1\text{Al-CPS-K}_2\text{CO}_3$ sorbentinin kalsinasyon sonrası XRD desenleri Şekil 5.36’da verilmiştir. $3\text{Ca}1\text{Al-CPS-K}_2\text{CO}_3$ sorbenti CaO [4-777] yapısı esas olmak üzere $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ - mayenit [9-413] ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) yapısına ait küçük pikler de içermektedir. Sorbentlerin XRD verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması EK-6’da verilmiştir.



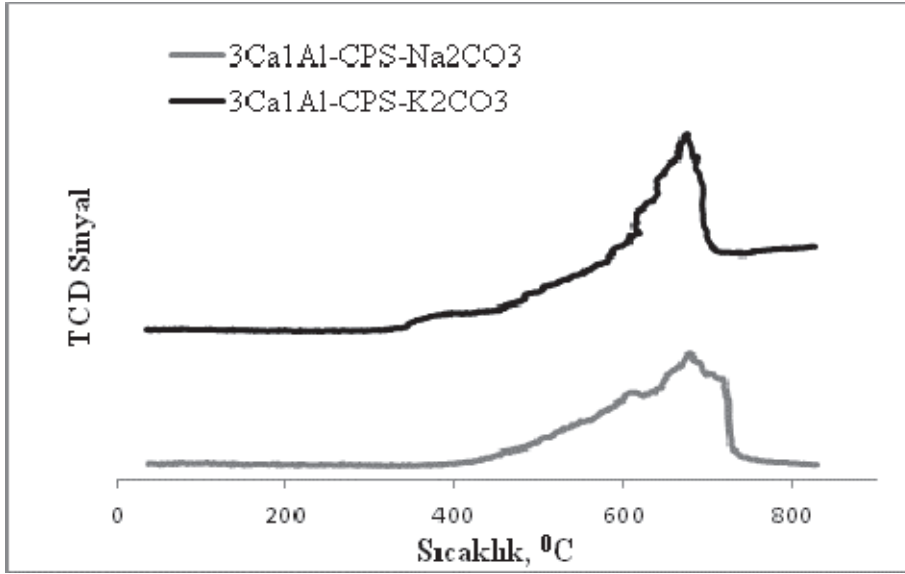
Şekil 5.36. $3\text{Ca}1\text{Al-CPS-K}_2\text{CO}_3$ sorbentinin kalsinasyon sonrası XRD desenleri
M: $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ -mayenit

900 °C’de kül fırınında ve 3 saat süreyle kalsine edilmiş 3Ca1Al-CPS-K₂CO₃ sorbentinin EDS analizinde sentez çözeltisinde 3 olan Ca/Al oranı 2,8 bulunmuştur. Resim 5.10’da 3Ca1Al-CPS-K₂CO₃ sorbentinin SEM fotoğrafları verilmiştir. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinde küresel partiküller dikkati çekerken (Resim 5.12) 3Ca1Al-CPS-K₂CO₃ sorbentinde farklı boyutta pamuğumsu partiküller görülmektedir. Kullanılan çöktürücüye göre sorbentin morfolojik yapısının da değiştiği görülmektedir.



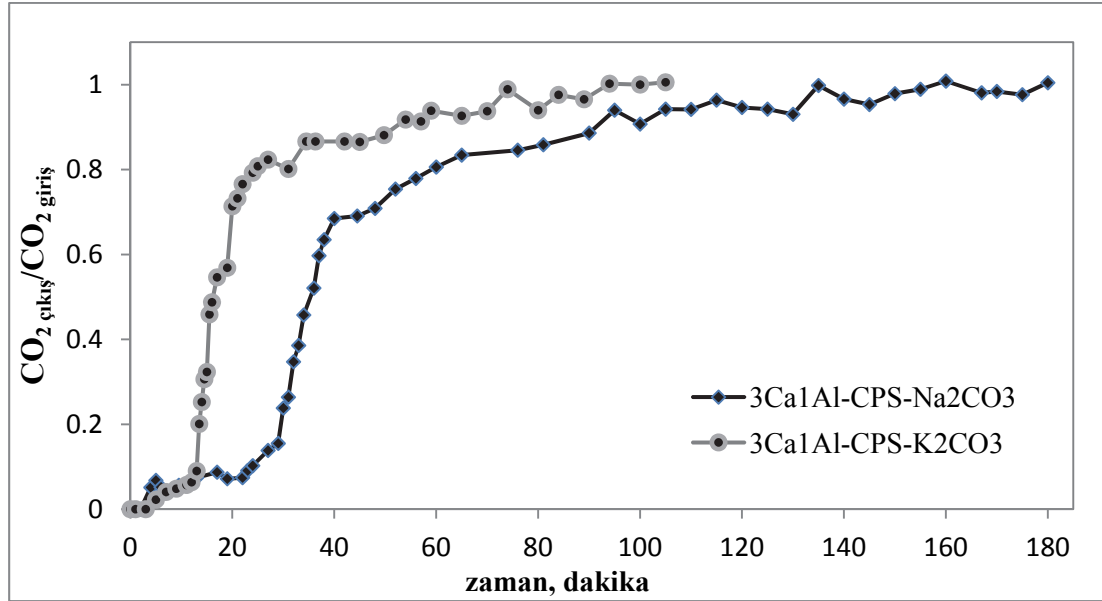
Resim 5.10. 3Ca1Al-K₂CO₃-CPS sorbentinin SEM fotoğrafları

Şekil 5.37’de farklı çöktürücüler kullanılarak hazırlanan 3Ca1Al-CPS sorbentlerinin CO₂-TPD analizi sonuçları verilmiştir. Sorbentlerin CO₂ desorpsiyon davranışlarının benzer olduğu görülmektedir. CO₂ desorpsiyon verilerinde yüksek sıcaklık bölgesinde elde edilen yüksek şiddetli pik dikkati çekmektedir. Bu durum CO₂ gazının aktif bölgelere kuvvetli bağlarla bağlanması şeklinde açıklanabilir. Bununla birlikte 3Ca1Al-CPS-K₂CO₃ sorbentinin düşük sıcaklıklarda da bazik özellik gösterdiği söylenebilir.



Şekil 5.37. Farklı çöktürücüler kullanılarak hazırlanan 3Ca1Al-CPS sorbentlerinin CO₂-TPD analizi grafikleri

Şekil 5.38’de 3Ca1Al-CPS-K₂CO₃ sorbenti ile elde edilen breakthrough eğrisi 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbenti ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Çizelge 5.17’de bu sorbentlerin breakthrough eğrilerinden yararlanılarak hesaplanan deneysel CO₂ tutma kapasiteleri, denge CO₂ tutma kapasiteleri ve kütlece %CaO içeriği verilmiştir. 3Ca1Al-CPS-K₂CO₃ sorbentinin XRD desenlerinde CaO fazının yanı sıra Ca₁₂Al₁₄O₃₃ - mayenit [9-413] (12CaO.7Al₂O₃) yapısına ait pikler de görülmüştü. Yapılan termodinamik hesaplamalar sonucunda çalışılan şartlarda Ca₁₂Al₁₄O₃₃-mayenit yapısı ile CO₂ gazı reaksiyonun mümkün olduğu belirlenmiştir. Reaksiyonun termodinamik denge dönüşüm eğrisi EK-11’de verilmiştir. Çizelge 5.17’de görüldüğü gibi 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ ve 3Ca1Al-CPS-K₂CO₃ sorbentlerinin kütlece %CaO içeriği sırasıyla %77 ve %73 olarak bulunmuştur. Bu değerler dikkate alınarak 550 °C sıcaklıkta sorbentlerin CO₂ tutma kapasiteleri mmol CO₂/g CaO olarak tutma kapasiteleri 5,2 mmol CO₂/g CaO ve 2,8 mmol CO₂/g CaO’tir. Sorbentlerin 550 °C’deki CO₂ tutma kapasiteleri denge CO₂ tutma kapasitesiyle (17,6 mmol CO₂/g CaO) karşılaştırılmış ve sırasıyla %30 ve %16 performans sağlandığı belirlenmiştir. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin 3Ca1Al-CPS-K₂CO₃ sorbentine göre daha yüksek tutma kapasitesi gösterdiği görülmektedir. Bu durumun, sorbentlerin kalsinasyon sonrası XRD fazlarının farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

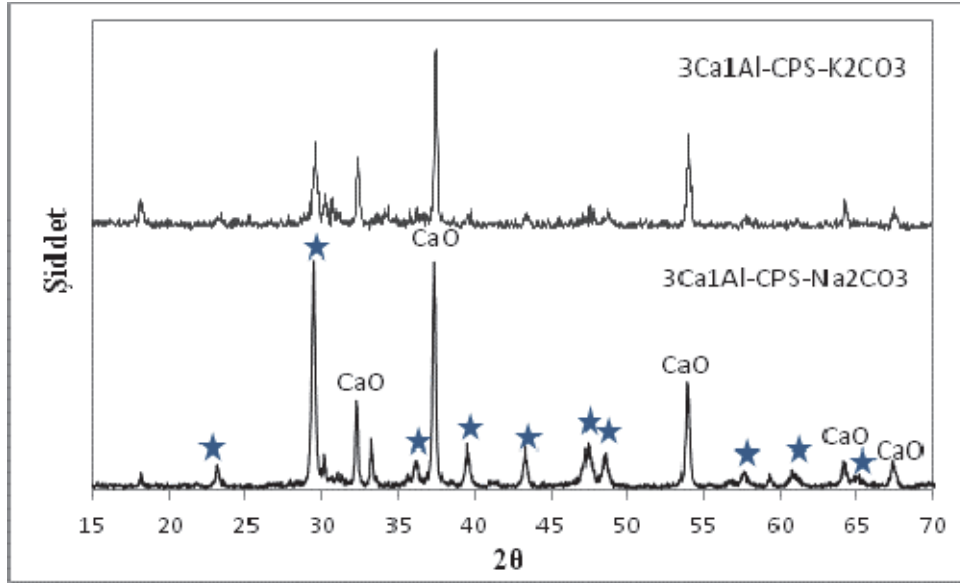


Şekil 5.38. Farklı çöktürücüler kullanılarak hazırlanan 3Ca1Al-CPS sorbentlerinin “breakthrough” eğrileri (%4CO₂+He, 0,5 g sorbent, 30 cm³/dakika, 550 °C)

Çizelge 5.17. Farklı çöktürücüler kullanılarak hazırlanan 3Ca1Al-CPS sorbentlerinin CO₂ tutma kapasitesinin karşılaştırılması (550 °C)

Sorbent	Kütlece % CaO içeriği	DeneySEL CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ /g sorbent
3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃	77	4,0
3Ca1Al-CPS-K ₂ CO ₃	73	2,1

3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ ve 3Ca1Al-CPS-K₂CO₃ sorbentlerinin CO₂ tutma deneyi sonrası alınan XRD desenleri Şekil 5.39’da verilmiştir. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinde $2\theta=37,4$ değerinde görülen CaO ana pikinin yüksekliği, $2\theta=29,4$ değerinde görülen CaCO₃ yapısına ait ana pik yüksekliğine eşit bulunurken, daha düşük CO₂ tutma kapasitesi gösteren 3Ca1Al-CPS-K₂CO₃ sorbentinde yaklaşık 2 katı bulunmuştur. CO₂ tutma kapasitesi düşük olan sorbentte CaCO₃ yapısının daha az oluşması beklenen bir durumdur.



Şekil 5.39. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ ve 3Ca1Al-CPS-K₂CO₃ sorbentlerinin CO₂ tutma deneyi sonrası alınan XRD desenleri (%4 CO₂+He, 0,5 g sorbent, 30 cm³/dakika, 550 °C)

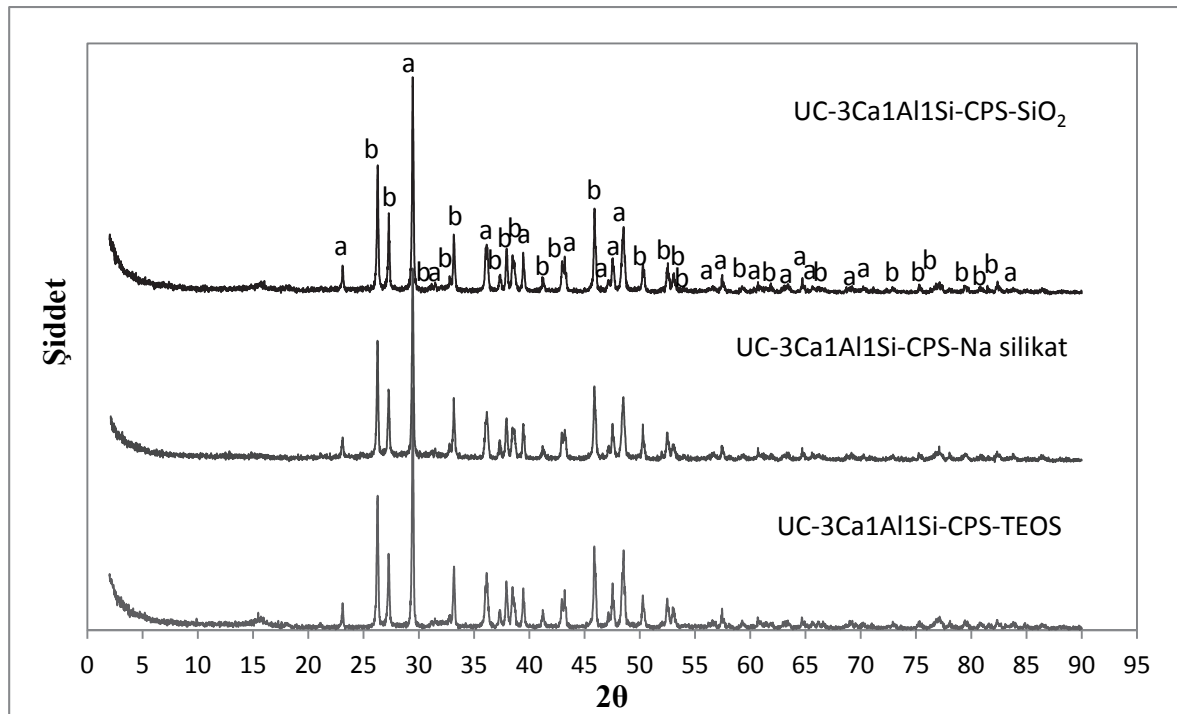
5.2.3. 3Ca1Al-CPS sorbentinde silisyum etkisinin incelenmesine ilişkin çalışmalar

Yürütülen çalışmada 3Ca1Al-CPS sorbentinin yüzey alanının yükseltilerek CO₂ tutma özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla çalışmalar yürütülmüştür. Bu amaçla Si içerikli 3Ca1Al1Si-CPS sorbentleri birlikte çöktürme yöntemiyle Ca/Al=Ca/Si=3/1 molar oranında hazırlanmış ve karakterizasyon çalışmaları yapılarak yapısal özellikler değerlendirilmiştir. 3Ca1Al1Si-CPS sorbentleri tetraetil ortosilikat (TEOS), SiO₂ ve sodyum silikat olmak üzere üç farklı Si kaynağı kullanılarak hazırlanmıştır. Ayrıca Si kaynağı olarak TEOS kullanılarak Al içermeyen 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbenti de hazırlanarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Hazırlanan sorbentler ve EDS analizine göre elde edilen metal oranları Çizelge 5.18’ de verilmiştir. Na silikat ve SiO₂ ile hazırlanan sorbentlerde EDS ile belirlenen oranlar sentez çözeltisi ile tutarlı bulunurken TEOS ile hazırlanan sorbentte farklı bulunmuştur.

Çizelge 5.18. Si içerikli sorbentler ve EDS analizine göre hesaplanan metal oranları

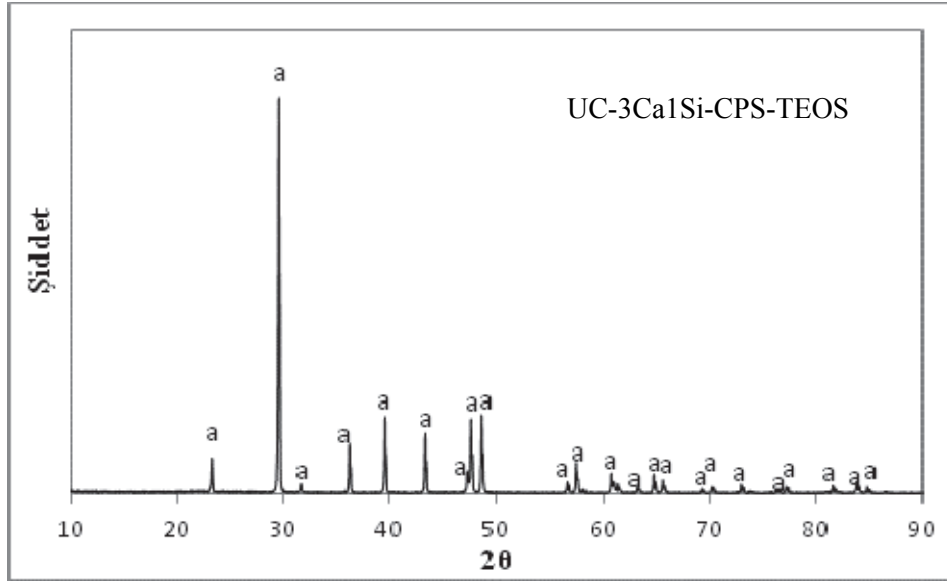
Sorbent	Ca/Al	Ca/Si	Al/Si
3Ca1Al1Si-CPS-TEOS	2,2	9,8	4,5
3Ca1Al1Si-CPS-Na silikat	2,5	2,4	0,95
3Ca1Al1Si-CPS-SiO ₂	2,2	2,2	0,96
3Ca1Si-CPS-TEOS	-	3,0	-

Şekil 5.40'ta 3Ca1Al1Si-CPS sorbentlerinin kalsinasyon işlemi öncesinde alınan XRD desenleri verilmiştir. Sorbentler CaCO_3 -kalsit [5-586] ve CaCO_3 -aragonit [5-453] yapılarına ait pikler içermektedir. 3Ca1Al1Si-CPS sorbentlerinin kalsinasyon öncesi XRD verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması EK-6'da verilmiştir. Kalsit ve aragonit yapıları CaCO_3 yapısının farklı kristal dizilimlerine sahip olan türleridir. En kararlı yapıya sahip olan kalsit yapısı CaCO_3 kristallerinin trigonal-rhombohedral olarak düzenli şekilde dizilimiyle oluşmaktadır. Kalsit kristalleri lifli, dikenimsi, tabakalı veya granüler yapıya sahip olabilmektedir. Kalsit yapısından daha az kararlı olan aragonit yapısı ortorombik kristal dizilimine sahiptir.



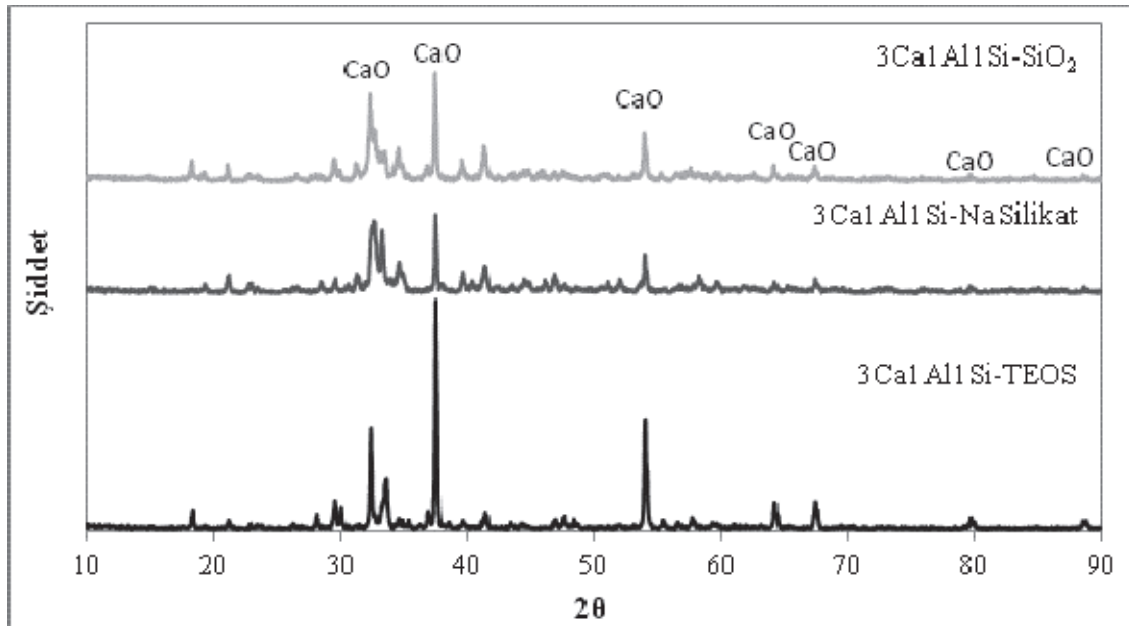
Şekil 5.40. Farklı Si kaynaklarıyla hazırlanan 3Ca1Al1Si-CPS sorbentlerinin kalsinasyon öncesi XRD desenleri a- CaCO_3 -kalsit b- CaCO_3 -aragonit

Şekil 5.41'de birlikte çöktürme yöntemiyle Si kaynağı olarak TEOS kullanılarak hazırlanan Al içermeyen 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentinin kalsinasyon işlemi öncesi XRD desenleri verilmiştir. 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbenti sadece CaCO_3 -kalsit kristal yapısına ait karakteristik pikleri içermektedir.



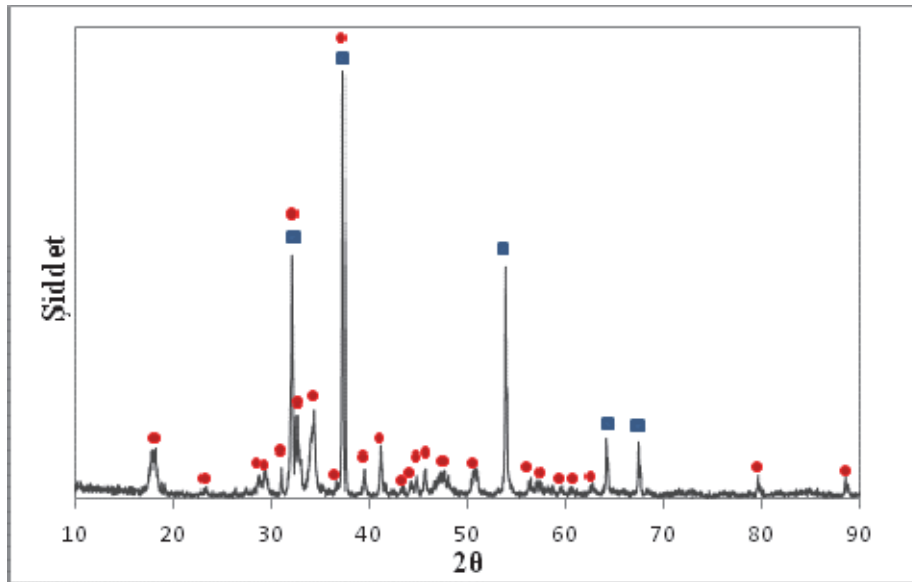
Şekil 5.41. 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentinin kalsinasyon öncesi XRD desenleri
a-CaCO₃-kalsit

Şekil 5.42’de 3Ca1Al1Si sorbentlerinin 900 °C’de 3 saat kül fırınında kalsinasyonu sonrası elde edilen XRD desenleri verilmiştir. 3Ca1Al1Si sorbentleri, CaO [4-777] yapısı esas olmak üzere Ca₁₂Al₁₄O₃₃-Mayenit [9-413], Ca₃Al₂O₆ [37] ve Ca₂SiO₄-Larnite yapılarına ait pikleri de içermektedir. Si kaynağı olarak Na silikat kullanılarak hazırlanan 3Ca1Al1Si-CPS-Na silikat sorbentinde Ca₁₂Al₁₄O₃₃-mayenit yapısına ait pikler görülmemiştir.



Şekil 5.42. Farklı Si kaynakları kullanılarak hazırlanan 3Ca1Al1Si-CPS sorbentlerinin 900 °C’de 3 saat kül fırınında kalsinasyonu sonrası XRD desenleri

Şekil 5.43'te 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentinin 900 °C sıcaklıkta 3 saat kül fırınında kalsinasyonu sonrası XRD desenleri verilmiştir. Sorbentte CaO [4-777] yapısı esas olmakla birlikte Ca₂SiO₄ yapısına ait karakteristik pikler gözlenmiştir.



Şekil 5.43. 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentinin 900 °C'de 3 saat kalsinasyonu sonrası XRD desenleri ● Ca₂SiO₄-larnite ■ CaO

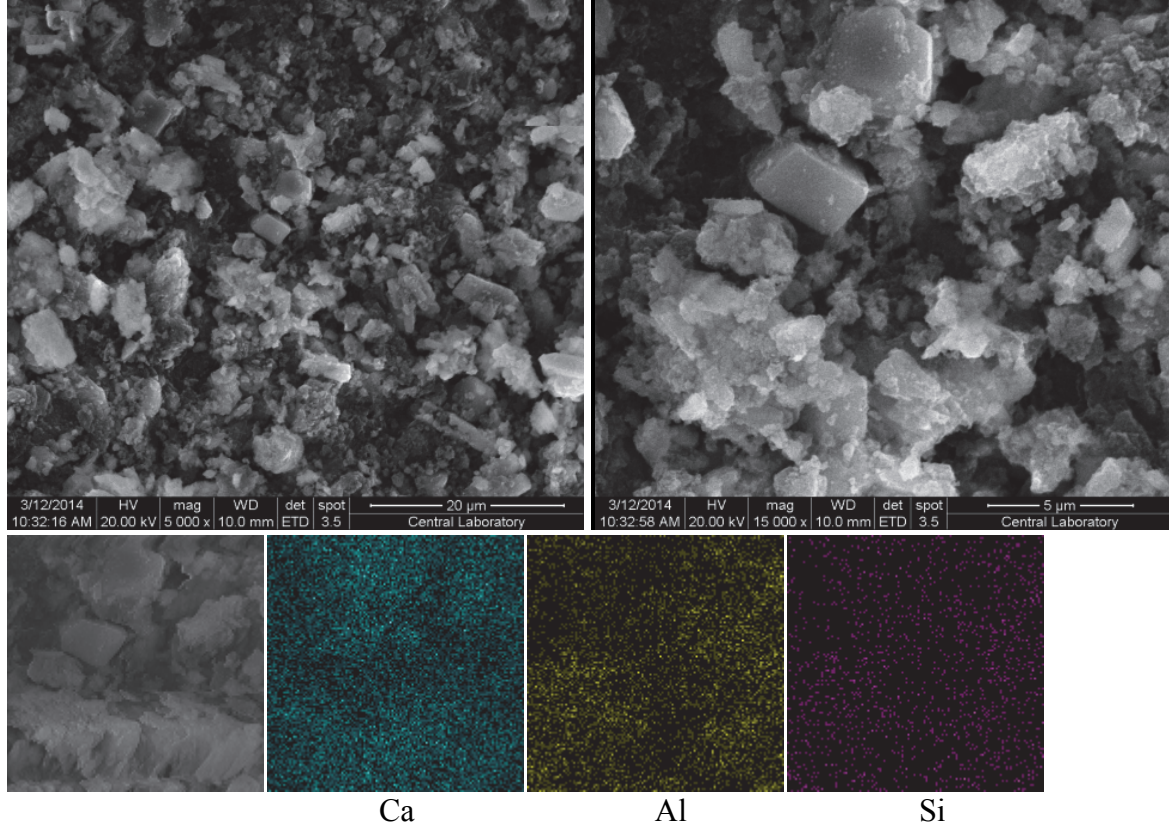
Si içerikli sorbentlerin kalsinasyon işlemi öncesi ve sonrası XRD desenlerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.19'da özetlenmiştir.

Çizelge 5.19. Si içerikli sorbentlerin kalsinasyon öncesi ve sonrası XRD desenlerinden elde edilen sonuçlar

Sorbent	Si Kaynağı	Katı faz	
		Kalsinasyon öncesi	Kalsinasyon sonrası
3Ca1Al1Si-CPS-TEOS	TEOS	CaCO ₃ -kalsit CaCO ₃ -aragonit	CaO, Ca ₃ Al ₂ O ₆ , Ca ₂ SiO ₄ , Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃
3Ca1Al1Si-CPS-Na silikat	Na Silikat	CaCO ₃ -kalsit CaCO ₃ -aragonit	CaO, Ca ₃ Al ₂ O ₆ , Ca ₂ SiO ₄
3Ca1Al1Si-CPS-SiO ₂	SiO ₂	CaCO ₃ -kalsit CaCO ₃ -aragonit	CaO, Ca ₃ Al ₂ O ₆ , Ca ₂ SiO ₄ , Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃
3Ca1Si-CPS-TEOS	TEOS	CaCO ₃ -kalsit	CaO, Ca ₂ SiO ₄

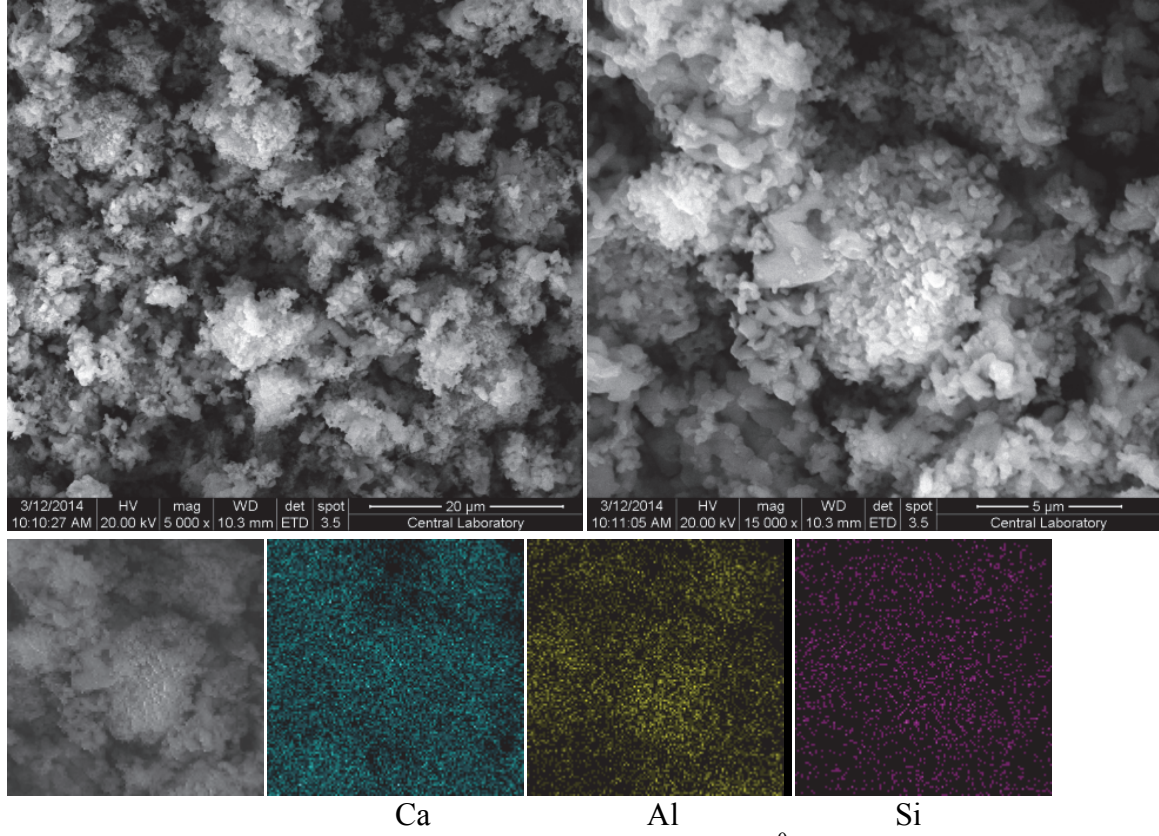
Resim 5.11'de 3Ca1Al1Si-CPS-TEOS sorbentinin kalsinasyon işlemi öncesi SEM görüntüleri verilmiştir. UC-3Ca1Al1Si-TEOS-CPS sorbentinin XRD desenlerinde kalsit ve aragonit yapıları belirlenmiştir. Literatür araştırmaları değerlendirilerek bu sorbentin SEM

fotoğraflarında görülen hekzagonal görünümün kalsit yapısına, düzensiz kısmın ise aragonit yapısına ait olabileceği düşünülmektedir.

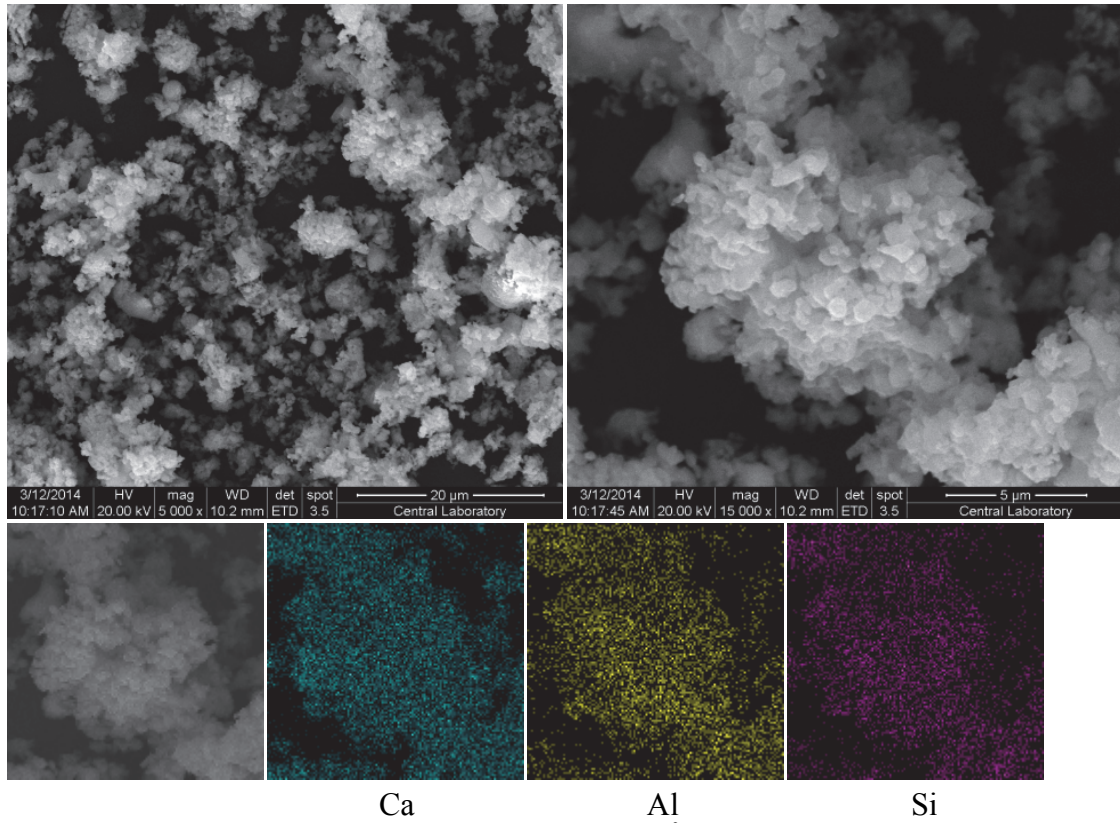


Resim 5.11. UC-3Ca1Al1Si-TEOS-CPS sorbentinin SEM ve haritalama görüntüleri (kalsine edilmemiş sorbent)

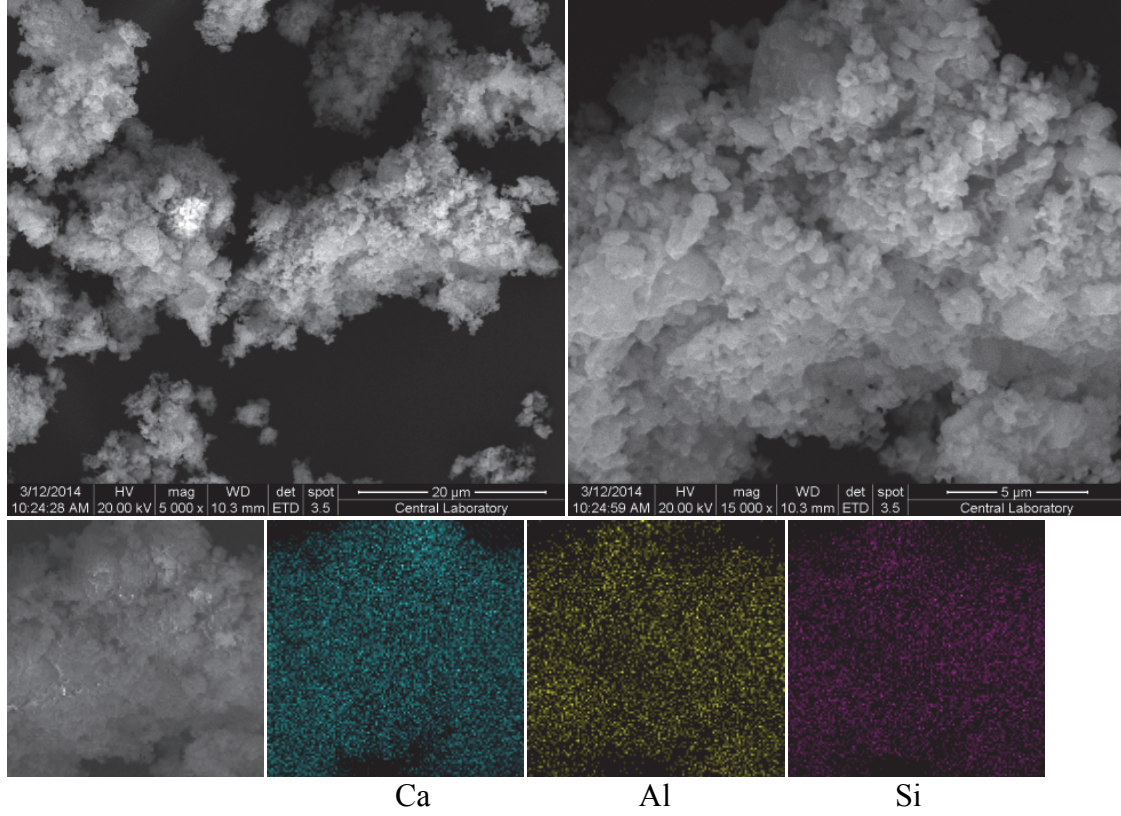
3Ca1Al1Si-CPS ve 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentlerinin 900 °C sıcaklıkta 3 saat kül fırınında kalsinasyonu sonrası alınan SEM ve haritalama görüntüleri Resim 5.12, Resim 5.13, Resim 5.14 ve Resim 5.15’de verilmiştir. Farklı silisyum kaynakları ile hazırlanan sorbentlerin morfolojik görüntüleri birbirine benzemektedir. SEM fotoğraflarında küçük taneli topaklanmış yapılar gözlenmektedir. Sorbentlerin haritalama görüntülerinde homojen dağılım dikkati çekmektedir. Çizelge 5.18’de Si içerikli sorbentlerin EDS analizi sonuçları verilmiştir. TEOS kullanılarak hazırlanan 3Ca1Al1Si-CPS-TEOS sorbentinde Si’un yapıda çok az kaldığı görülmektedir. 3Ca1Al1Si-CPS-TEOS sorbenti için sentez tekrarı gerçekleştirilmiş ve benzer sonuç elde edilmiştir. Bununla birlikte Si kaynağı olarak TEOS kullanılarak hazırlanan 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentinde EDS analizine göre molar oran Ca/Si: 3,0 bulunmuştur.



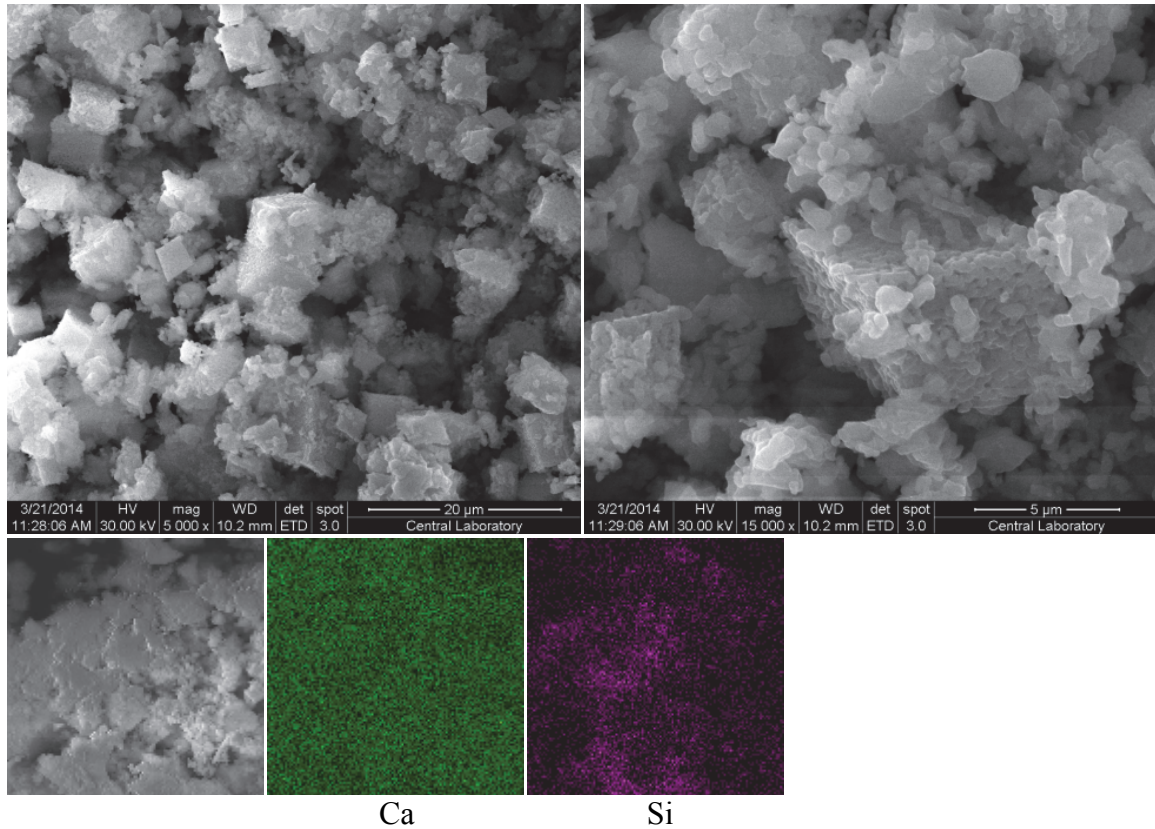
Resim 5.12. 3Ca1Al1Si-CPS-TEOS sorbentinin 900 °C'de 3 saat kül fırınında kalsinasyonu sonrası SEM ve haritalama görüntüleri



Resim 5.13. 3Ca1Al1Si-SiO₂-CPS sorbentinin 900 °C'de 3 saat kül fırınında kalsinasyonu sonrası SEM ve haritalama görüntüleri

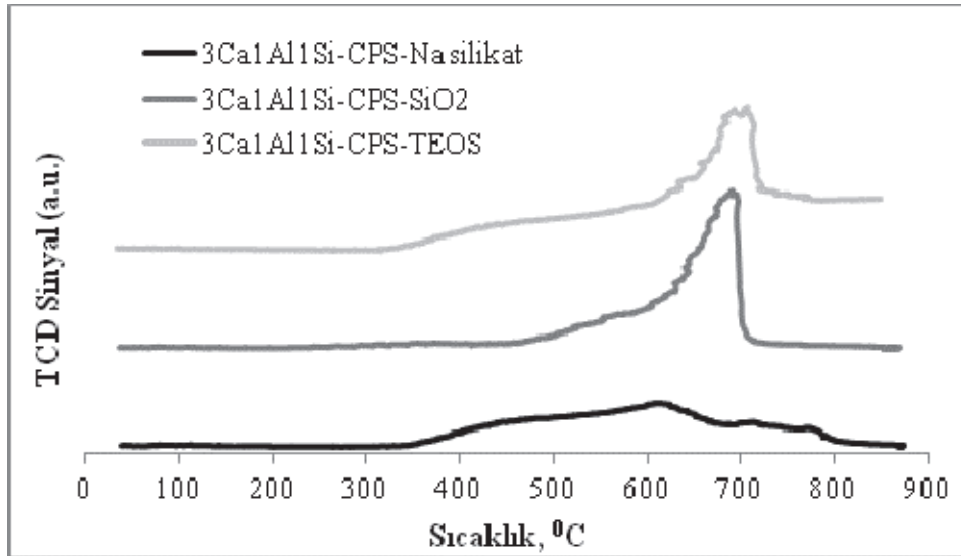


Resim 5.14. 3Ca1Al1Si-CPS-Na silikat sorbentinin 900 °C'de 3 saat kül fırınında kalsinasyonu sonrası SEM ve haritalama görüntüleri



Resim 5.15. 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentinin 900 °C'de 3 saat kül fırınında kalsinasyonu sonrası SEM ve haritalama görüntüleri

3Ca1Al1Si-CPS sorbentlerinin CO₂-TPD analizi grafikleri Şekil 5.44'te verilmiştir. Ca içerikli malzemelerle yürütülen bir çalışmada, CO₂-TPD analizlerinde 600 °C'den yüksek sıcaklıklarda CO₂ desorpsiyon piki elde edildiği ve bunun kuvvetli bazik özelliği ifade ettiği belirtilmiştir [96]. 3Ca1Al1Si-CPS-TEOS ve 3Ca1Al1Si-CPS-SiO₂ sorbentlerinin CO₂-TPD grafiklerinde 600-700 °C sıcaklık aralığında yüksek şiddetli CO₂ desorpsiyon piklerinin bulunması bu sorbentlerin 3Ca1Al1Si-CPS-Na silikat sorbentine göre daha kuvvetli bazik siteler içermesi anlamına gelmektedir. Bununla birlikte 3Ca1Al1Si-TEOS ve 3Ca1Al1Si-Na silikat sorbentlerinde 600 °C'den düşük sıcaklıklarda elde edilen CO₂ desorpsiyon verileri, bu sorbentlerin farklı özelliklerde bazik siteler içermesi şeklinde açıklanabilir.



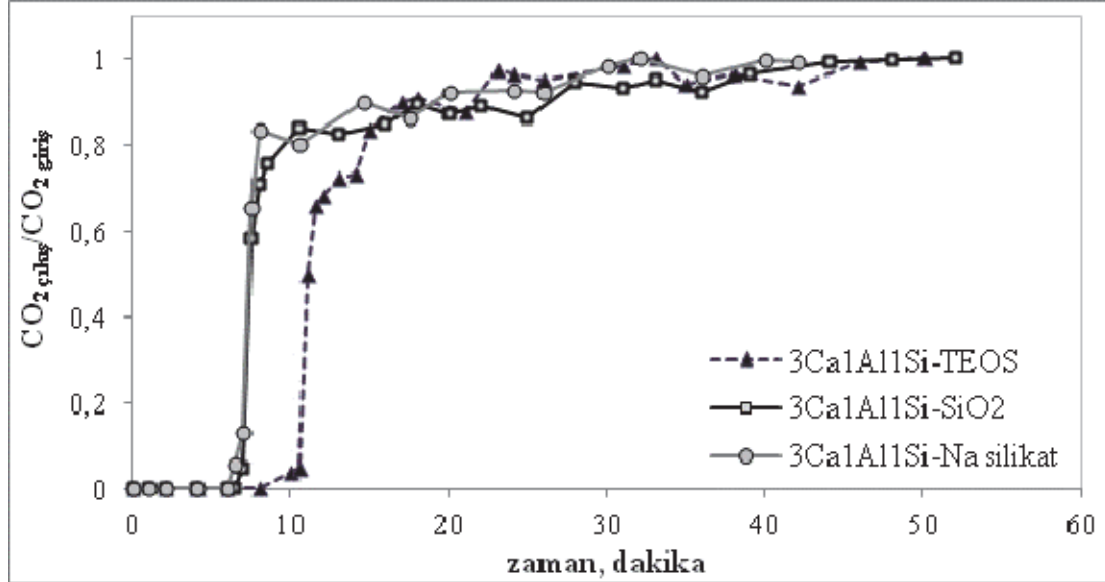
Şekil 5.44. 3Ca1Al1Si-CPS sorbentlerinin CO₂-TPD analizi grafikleri

Si içerikli sorbentlerle yürütülen CO₂ tutma deneyleri

Si içerikli sorbentlerle yürütülen çalışmada ilk olarak farklı Si kaynakları kullanılarak hazırlanan 3Ca1Al1Si-CPS sorbentleriyle CO₂ tutma deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.45'te bu sorbentlerin "breakthrough" eğrileri ve Çizelge 5.20'de bu eğrilerden faydalanılarak hesaplanan deneysel CO₂ tutma kapasiteleri verilmiştir. CO₂ tutulmasında aktif faz olan CaO için dengedeki CO₂ tutma kapasitesi 550 °C sıcaklıkta 17,6 mmol CO₂/g CaO olarak bulunmuştur. Bu değerle karşılaştırmak için deneysel tutma kapasiteleri EDS sonuçlarına göre belirlenen kütlece %CaO içerikleri dikkate alınarak mmol CO₂/g

CaO şeklinde hesaplanmıştır. 3Ca1Al1Si-CPS-SiO₂, 3Ca1Al1Si-CPS-Na silikat ve 3Ca1Al1Si-CPS-TEOS sorbentleri için mmol CO₂/g CaO olarak hesaplanan bu değerler sırasıyla 1,7 mmol CO₂/g CaO, 1,2 mmol CO₂/g CaO ve 1,7 mmol CO₂/g CaO bulunmuştur.



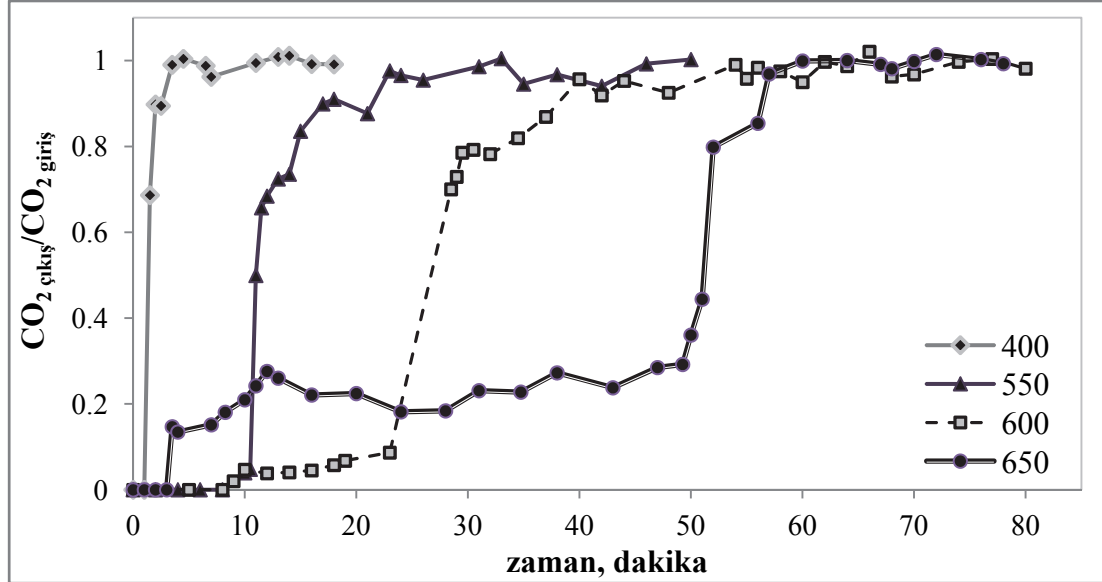
Şekil 5.45. Farklı Si kaynakları kullanılarak hazırlanan 3Ca1Al1Si-CPS sorbentlerinin “breakthrough” eğrileri (%4CO₂+He, 550 °C, 0,5 g sorbent, 30 cm³/dakika)

Çizelge 5.20. Farklı Si kaynakları kullanılarak hazırlanan 3Ca1Al1Si-CPS sorbentlerinin CO₂ tutma kapasiteleri (550 °C)

Sorbent	Kütlece % CaO içeriği	Deneysel CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ /g sorbent
3Ca1Al1Si-CPS-SiO ₂	52	0,9
3Ca1Al1Si-CPS-Na silikat	65	0,8
3Ca1Al1Si-CPS-TEOS	65	1,1

Çalışmanın devamında diğer Si içerikli 3Ca1Al1Si-CPS sorbentlere göre daha yüksek tutma kapasitesi gösteren 3Ca1Al1Si-CPS-TEOS sorbenti ile farklı sıcaklıklarda CO₂ tutma deneyleri yürütülmüştür. Şekil 5.46’da elde edilen “breakthrough” eğrileri ve Çizelge 5.21’de bu eğrilerden yararlanılarak hesaplanan deneysel CO₂ tutma kapasiteleri ve verilen sıcaklıklarda hesaplanan dengedeki CO₂ tutma kapasiteleri verilmiştir. Deneysel sonuçları değerlendirmek için, sorbentin kütlece %CaO içeriği dikkate alınarak CO₂ tutma kapasitesi mmol CO₂/g CaO olarak ifade edilmeli ve dengedeki CO₂ tutma kapasiteleri ile karşılaştırılmalıdır. Sorbentin kütlece %CaO içeriği dikkate alınarak hesaplanan bu

değerler 400, 550, 600 ve 650 °C sıcaklıklar için sırasıyla 0,2 mmol CO₂/g CaO, 1,7 mmol CO₂/g CaO, 3,8 mmol CO₂/g CaO ve 5,8 mmol CO₂/g CaO bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça tutma kapasitesinin arttığı görülmektedir. Dengedeki kapasiteyle karşılaştırıldığında 650 °C’de %42 performans sağlandığı belirlenmiştir.

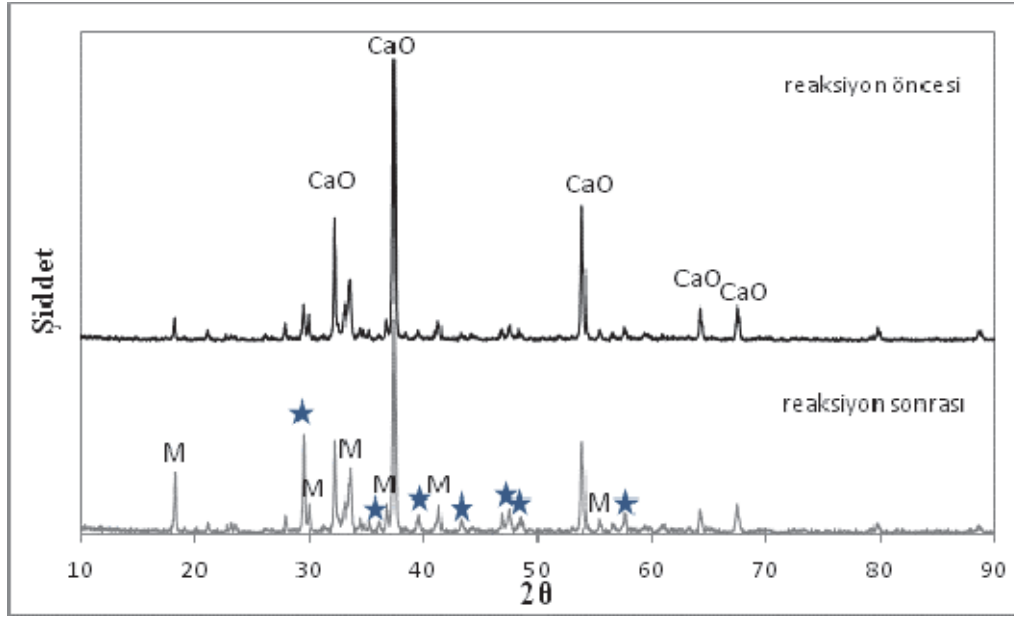


Şekil 5.46. 3Ca1Al1Si-CPS-TEOS sorbentinin farklı sıcaklıklarda elde edilen “breakthrough” eğrileri (%4CO₂+He, 0,5 g sorbent, 30 cm³/dakika)

Çizelge 5.21. 3Ca1Al1Si-CPS-TEOS sorbentinin farklı sıcaklıklardaki CO₂ tutma kapasiteleri

Sorbent	Sıcaklık, °C	Kütlece % CaO içeriği	CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ /g sorbent	Denge CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ /g CaO
3Ca1Al1Si-CPS-TEOS	400	65	0,1	17,8
	550		1,1	17,6
	600		2,5	16,7
	650		3,8	13,8

Daha önce de belirtildiği gibi CaO ile CO₂ tutma reaksiyonu (Eş. 5.6) CaCO₃ oluşumu şeklinde gerçekleşmektedir. Bu durumu değerlendirmek için 3Ca1Al1Si-CPS-TEOS sorbentiyle 550 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyden alınan deney sonrası malzeme için XRD ve TGA-DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.47’de 3Ca1Al1Si-TEOS sorbentinin 550 °C’de tutma deneyi öncesi ve sonrası XRD desenleri verilmiştir.

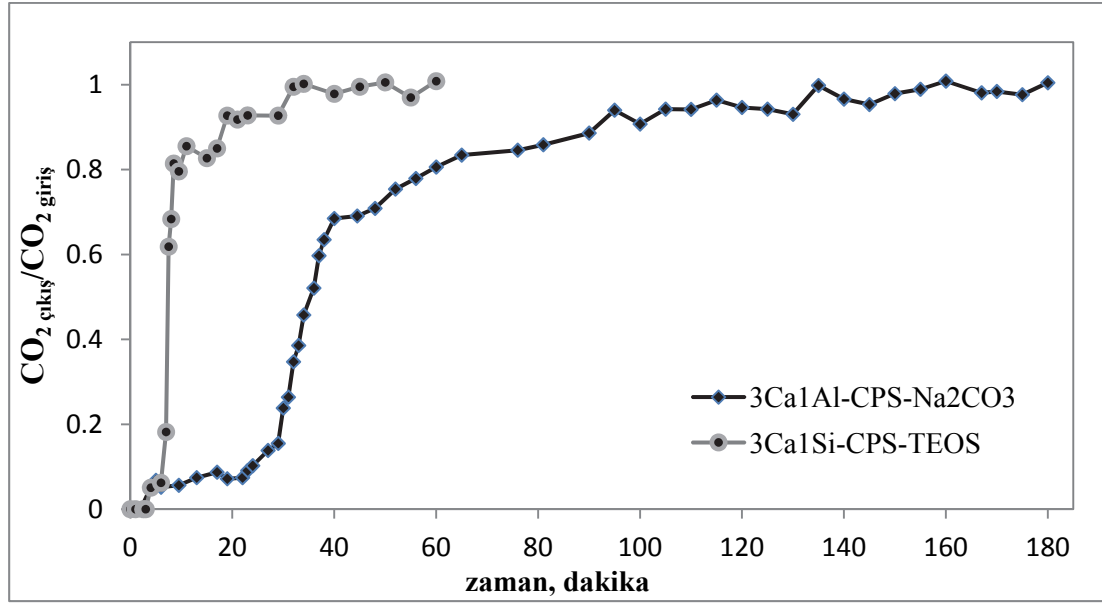


Şekil 5.47. 3Ca1Al1Si-TEOS sorbentinin 550 °C’de tutma deneyi öncesi ve sonrası XRD desenleri (%4CO₂+He, 0,5 g, 30 cm³/dakika) ★CaCO₃-kalsit M: Ca₁₂Al₁₄O₃₃-mayenit

Deney sonrası malzemede CaCO₃-kalsit yapısına ait pikler gözlenmiştir. Bununla birlikte Ca₁₂Al₁₄O₃₃-mayenit yapısına ait piklerin deney sonrasında şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Li ve diğerleri tarafından yürütülen çalışmada 400 °C üzerindeki sıcaklıkta Ca₃Al₂O₆ yapısı aşağıda verilen reaksiyona göre Ca₁₂Al₁₄O₃₃-mayenit yapısına dönüşmektedir [97]. Yapıda bulunan Ca₃Al₂O₆’nın verilen reaksiyona göre (Eş. 5.10) Ca₁₂Al₁₄O₃₃-mayenit pik şiddetlerinde artışa neden olabileceği düşünülmektedir.



Çalışmanın devamında Al içermeyen 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentiyle CO₂ tutma deneyleri gerçekleştirilmiştir. 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentinin yüksek sıcaklık CO₂ tutma deneyleri %4 CO₂+He gaz karışımı ile 0,5 g sorbent kullanılarak 30 cm³/dakika toplam akış hızında ve 550 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.48’de 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentinin “breakthrough” eğrileri ve Çizelge 5.22’de bu eğriler kullanılarak hesaplanan CO₂ tutma kapasiteleri 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentiyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 5.48. 3Ca1Si-CPS-TEOS ve 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentlerinin “breakthrough” eğrilerinin karşılaştırılması (%4CO₂+He, 0,5 g sorbent, 30 cm³/dakika, 550 °C)

Çizelge 5.22. 3Ca1Si-CPS-TEOS ve 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentlerinin CO₂ tutma kapasitesinin karşılaştırılması

Sorbent	Kütlece % CaO içeriği	Deneysel CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ /g CaO
3Ca1Si-CPS-TEOS	73	0,7
3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃	77	4,0

Na₂CO₃ çöktürücü ajanı ile hazırlanan 3Ca1Si-CPS-TEOS ve 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentlerinin CaO içeriği (EDS analizine göre belirlenen) benzer olmasına rağmen CO₂ tutma kapasitelerinin çok farklı olduğu görülmektedir. 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentinde CaO fazının yanı sıra Ca₂SiO₄-larnit yapısına ait kırınım desenleri de gözlenmiştir (Şekil 5.43). Ca₂SiO₄-larnit yapısının CO₂ gazı ile reaksiyonunun çalışılan sıcaklıklarda (> 400 °C) mümkün olmadığı literatür araştırmaları ve yapılan termodinamik hesaplamalarla değerlendirilmiştir [98]. Yapıdaki Ca’un bir kısmının Ca₂SiO₄-larnit yapısını oluşturması 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentinin CO₂ tutma kapasitesinin düşmesine neden olduğu düşünülmektedir.

5.3. Mg, Ca ve Si İçerikli Doğal Minerallerle Yürütülen Çalışmalar

Literatür araştırmalarında Ca, Mg ve Si içerikli doğal kayaçların CO₂ gazını tuttuğu belirtilmiştir [99]. Doğal mineraller kolay elde edilir ve maliyetlerinin düşük olması nedeniyle birçok çalışmada tercih edilen malzemelerdir. Yürütülen doktora tez çalışmasında Kütahya yöresinden alınan manyezit (MgCO₃) ve Denizli/Acıpayam-Yolçatı mevkiinden alınan huntit (CaMg₃(CO₃)₄) ve hidromanyezit (Mg₅(CO₃)₄(OH)₂•4H₂O) mineralleri ile CO₂ uzaklaştırma deneyleri gerçekleştirilmiştir.

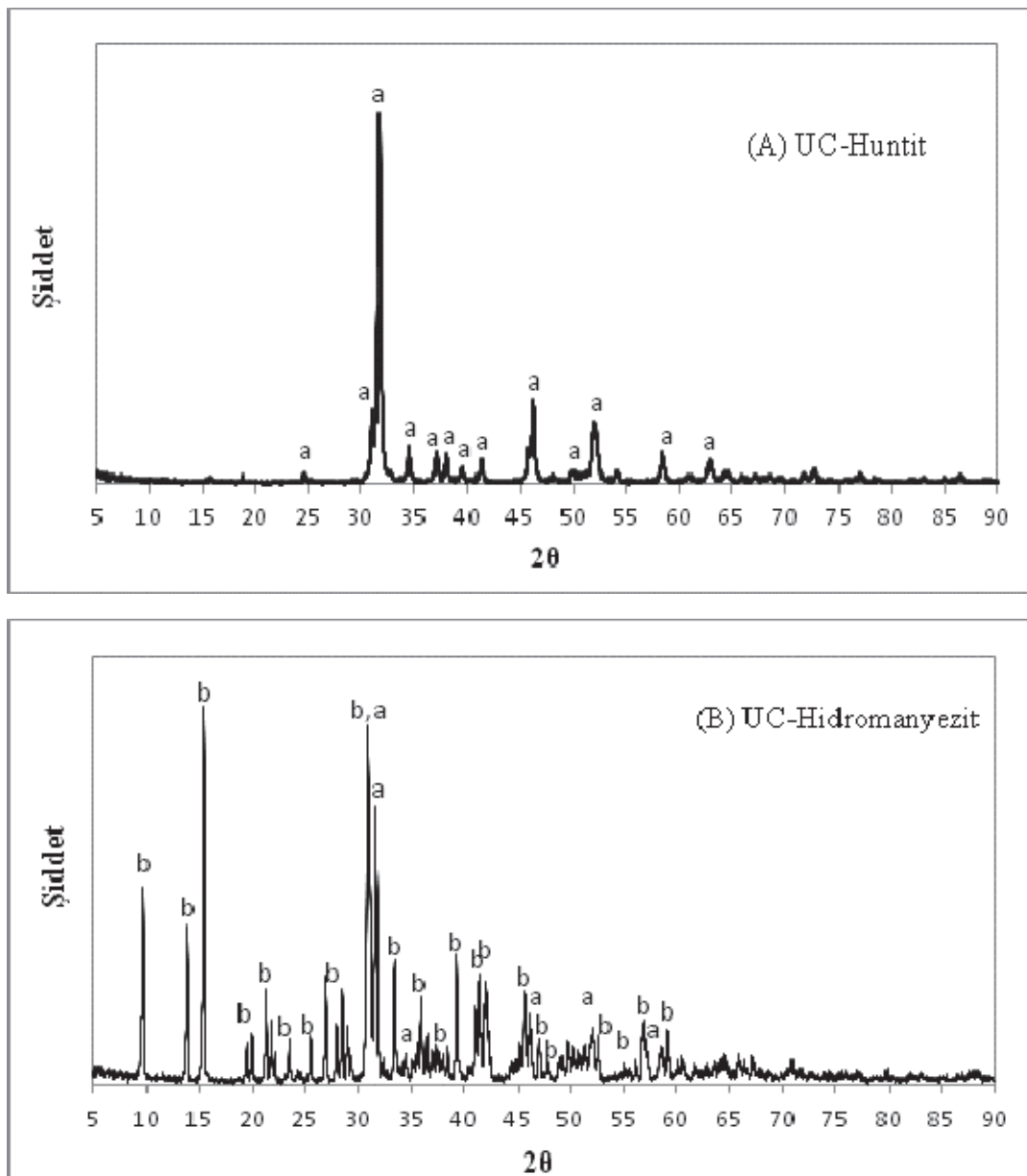
Huntit (CaMg₃(CO₃)₄), hidromanyezit (Mg₅(CO₃)₄(OH)₂•4H₂O) ve manyezit (MgCO₃) mineralleri MgO esaslı yapıya sahip olan minerallerdir. Huntit (CaMg₃(CO₃)₄) minerali bu mineraller içinde en yüksek CaO içeriğine sahip malzemedir. Bu doğal minerallerin yapılarında bulunan CaO yapısı bu sorbentlerin yüksek sıcaklık CO₂ tutulmasında etkin sorbentler olabileceği fikrini ortaya çıkarmıştır. Yürütülen çalışmada huntit (CaMg₃(CO₃)₄), hidromanyezit (Mg₅(CO₃)₄(OH)₂•4H₂O) ve manyezit (MgCO₃) mineralleri yüksek sıcaklık CO₂ tutulması için test edilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Malzemelerin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Doğal minerallere ısı işlem dışında herhangi bir ön işlem uygulanmaması bu minerallere kullanımı açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır.

Yürütülen karakterizasyon çalışmalarında ilk olarak manyezit (MgCO₃), hidromanyezit (Mg₅(CO₃)₄(OH)₂•4H₂O) ve huntit (CaMg₃(CO₃)₄) minerallerinin kimyasal bileşimini belirleyebilmek için XRF analizleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.23'te minerallerin kimyasal bileşimi kütleli yüzde olarak verilmiştir. Manyezit (MgCO₃) mineralinin en yüksek MgO içeriğine, huntit (CaMg₃(CO₃)₄) mineralinin ise en yüksek CaO içeriğine sahip mineral olduğu görülmektedir.

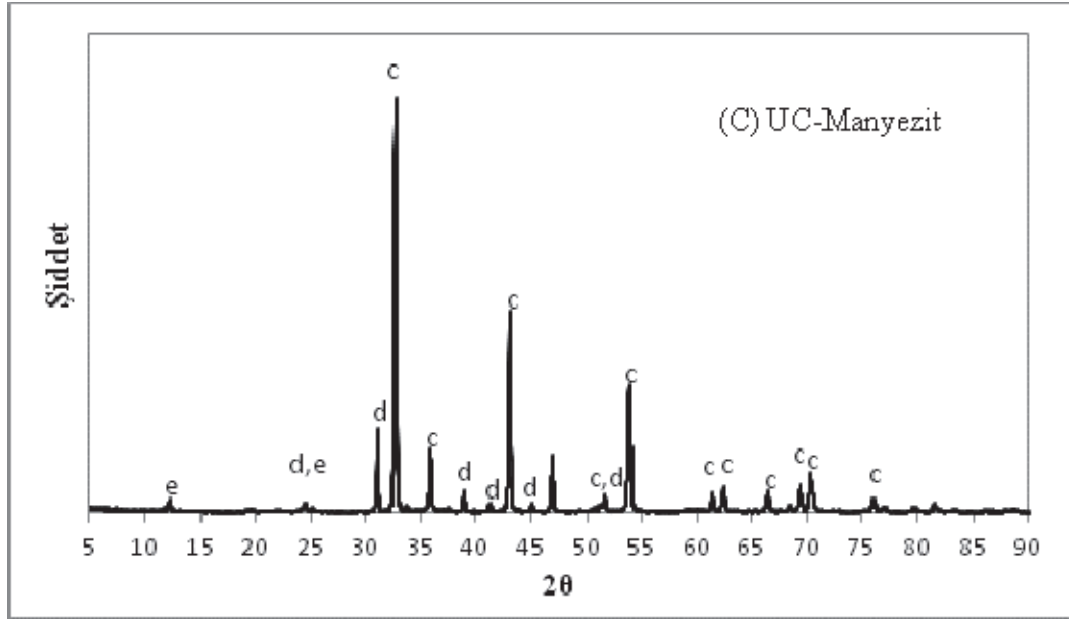
Çizelge 5.23. Manyezit, hidromanyezit ve huntit minerallerinin XRF analiziyle belirlenen kimyasal analiz değerleri

Mineral Adı	Kimyasal Bileşim (Kütleli %)						
	MgO	CaO	SiO ₂	SrO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Huntit-CaMg ₃ (CO ₃) ₄	60,5	37,4	1,0	0,6	0,2	0,2	0,2
Hidromanyezit-Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ •4H ₂ O	73,1	24,2	1,9	0,2	0,2	0,2	0,2
Manyezit-MgCO ₃	80,8	7,8	8,2	<0,2	<0,2	0,4	2,4

Şekil 5.49’da malzemelerin ısıl işlem öncesi XRD desenleri verilmiştir. Huntit mineralinin XRD desenlerinde sadece $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ -huntit yapısına ait pikler gözlenmiştir. Bununla birlikte manyezit mineralinin XRD desenlerinde, MgCO_3 -manyezit, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ -dolomit ve $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ -antigorit yapılarına ait pikler belirlenmiştir. Hidromanyezit mineralinin XRD desenlerinde $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -hidromanyezit yapısının yanı sıra huntit ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$) yapısının da varlığı dikkati çekmektedir.



Şekil 5.49. (A) Huntit, (B) Hidromanyezit ve (C) Manyezit minerallerinin ısıl işlem öncesi XRD desenleri a- $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ -huntit b- $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -hidromanyezit



Şekil 5.49. (devam) (A) Huntit, (B) Hidromanyezit ve (C) Manyezit minerallerinin ısıtılma işlem öncesi XRD desenleri c- MgCO_3 -manyezit d- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - dolomit e- $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ -antigorit

Çizelge 5.24'te manyezit (MgCO_3), hidromanyezit ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve huntit ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$) mineralleri ve XRD analizi ile elde edilen fazlar özetlenmektedir.

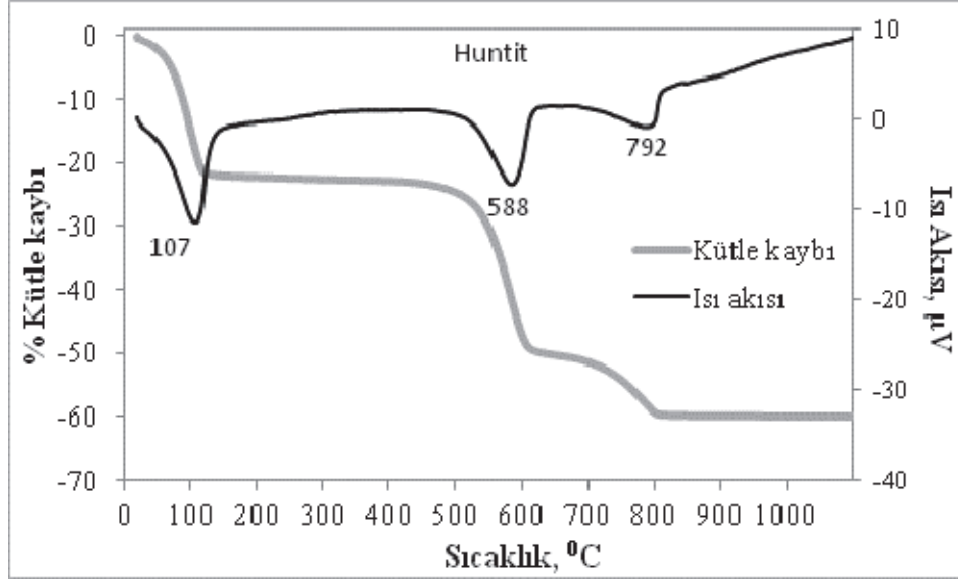
Çizelge 5.24. Doğal mineraller ve XRD analizi ile belirlenen katı fazları

Mineral	Alındığı Yer	XRD ile belirlenen katı faz
Huntit	Denizli/Acıpayam-Yolçatı	$\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ -huntit
Hidromanyezit	Denizli/Acıpayam-Yolçatı	$\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ -huntit $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -hidromanyezit
Manyezit	Kütahya	MgCO_3 -manyezit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ -dolomit $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ -antigorit

Kalsine edilmemiş huntit ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$), hidromanyezit ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve manyezit (MgCO_3) minerallerinin termal davranışını gözlemleyerek kalsinasyon sıcaklığını belirlemek için TGA-DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler 25-1100 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında, hava ortamında ve 10 $^{\circ}\text{C}$ /dakika ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

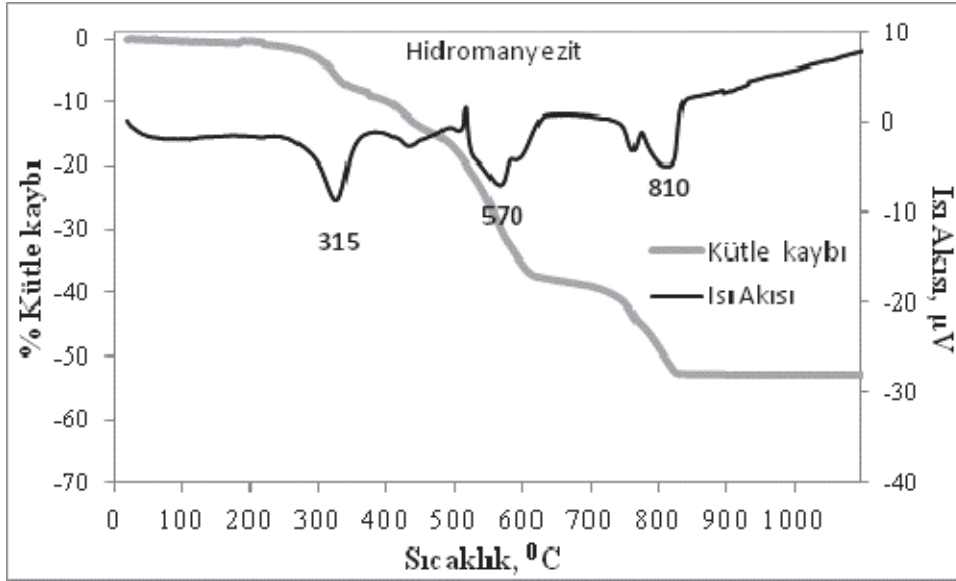
Şekil 5.50'de huntit ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$) mineralinin TGA-DTA grafikleri verilmiştir. Huntit ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$) mineralinin TGA analizinde ilk basamakta %20 olmak üzere üç basamakta toplam %60 kütle kaybı gerçekleşmiştir. Düşük sıcaklıkta gerçekleşen kütle kaybının

numunedeki kaba nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. Huntit ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$) mineralinde 588°C ve 792°C sıcaklıklardaki endotermik değişimlere ait kütle kayıplarının sırasıyla huntit mineralinin yapısında bulunan MgCO_3 ve CaCO_3 yapılarının bozunmasını ifade ettiği söylenebilir.



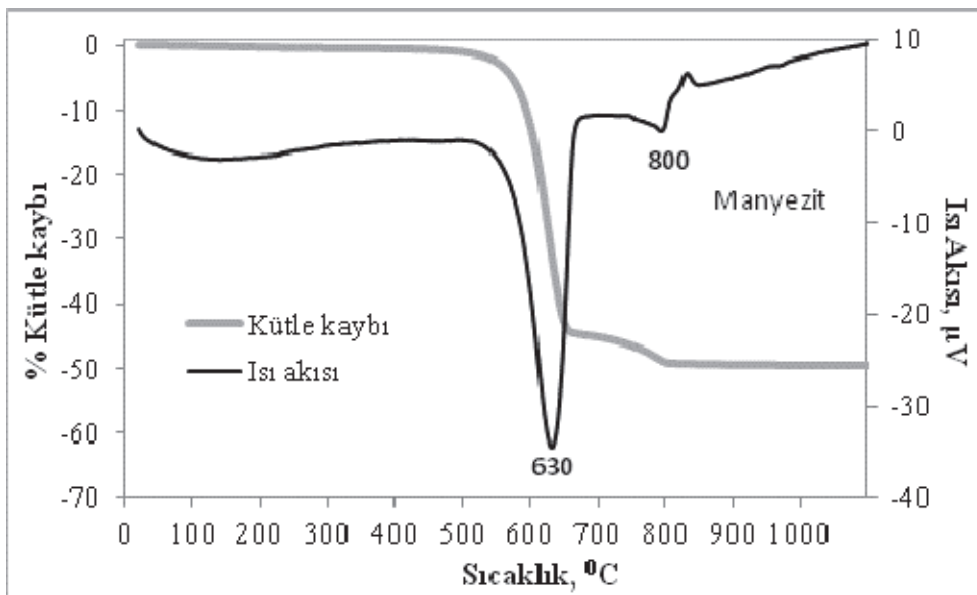
Şekil 5.50. Huntit ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$) mineralinin ısı işlem öncesi TGA-DTA analizi

Şekil 5.51’de hidromanyezit ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) mineralinin TGA-DTA grafiği verilmiştir. TGA verilerinde sorbentin üç basamakta yaklaşık %50 kütle kaybına uğradığı görülmektedir. Sorbentin DTA verilerinde 315°C , 570°C ve 810°C sıcaklıklarda endotermik değişimlere ait pikler gözlenmiştir. Bu sonuçlar birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan UC-Mg-O-CPS sorbentinin sonuçlarıyla benzerdir. Hidromanyezit mineralinin XRD desenlerinde $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ -huntit ve $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -hidromanyezit yapılarına ait pikler gözlenmişti. Literatür çalışmalarıyla değerlendirildiğinde 350°C sıcaklığa kadar gerçekleşen kütle kaybının hidromanyezit yapısında bulunan kristal suyunun, 350 - 600°C sıcaklık aralığındaki kütle kaybının, OH^- ve Mg ’a bağlanan CO_3^{2-} iyonlarının ve 810°C ’deki endotermik değişimin Ca ’a bağlı CO_3^{2-} iyonunun yapıdan uzaklaşmasına ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.51. Hidromanyezit ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) mineralinin ısı işlem öncesi TGA-DTA analizi

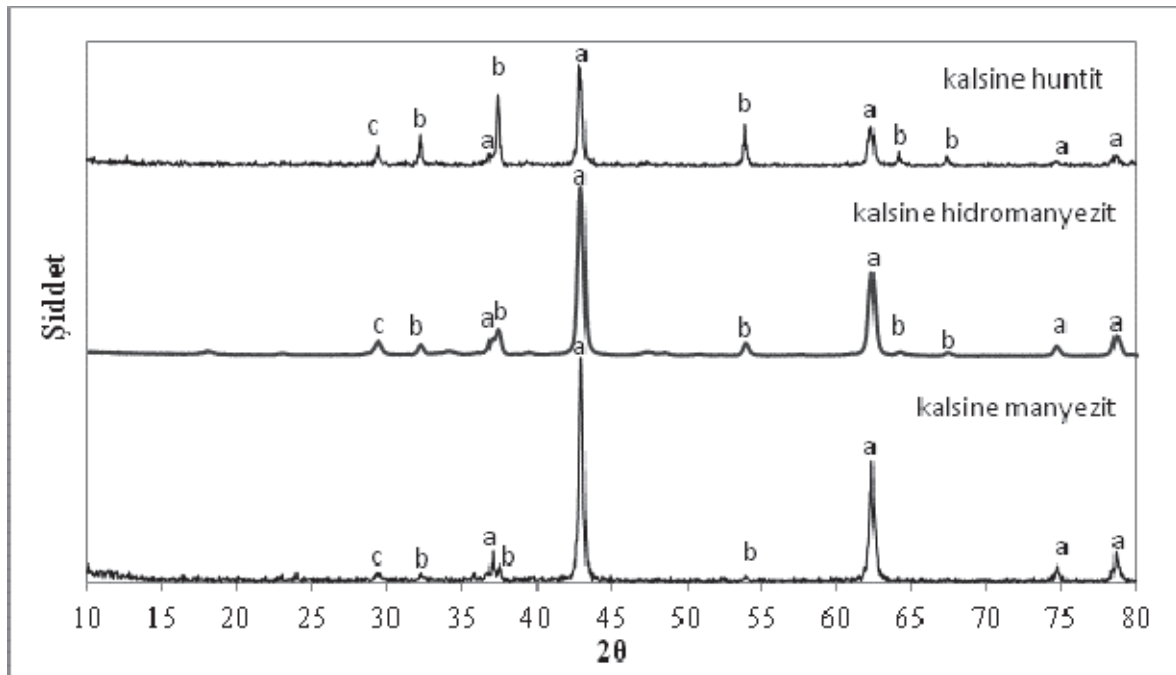
Şekil 5.52’de kalsine edilmemiş manyezit (MgCO_3) mineralinin TGA-DTA analizi verilmiştir. Malzemenin TGA analizinde iki basamakta ve yaklaşık %50 kütle kaybı gerçekleşmiştir. DTA analizinde 630 °C ve 800 °C sıcaklıklarda endotermik değişim pikleri görülmektedir. Bu piklerin sırasıyla MgCO_3 ve CaCO_3 ‘ın termal bozunmasını ifade ettiği düşünülmektedir. Ayrıca DTA analizinde yaklaşık 830 °C’de elde edilen ekzotermik değişimin manyezit mineralinin yapısında az miktarda bulunan Al_2O_3 yapısının faz değişimine ait olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 5.52. Manyezit (MgCO_3) mineralinin ısı işlem öncesi TGA-DTA analizi

TGA-DTA analizleri sonucunda huntit ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$), hidromanyezit ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve manyezit (MgCO_3) doğal mineralleri için ısıtma işlem sıcaklığı 900°C olarak belirlenmiştir. Doğal mineraller kül fırınında 900°C sıcaklıkta, $3^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızında ve 3 saat süreyle kalsine edilmiştir. Diğer Ca içerikli sorbentlerde olduğu gibi doğal minerallerin inert He akımında ve cam reaktörde kalsinasyonu mümkün olmamıştır.

Şekil 5.53'te huntit, hidromanyezit ve manyezit doğal minerallerinin kalsinasyon işlemi sonrası XRD desenleri verilmiştir. Her iki mineral de esas olarak MgO ve CaO yapılarını içermektedir. Bununla birlikte her iki mineralde de küçük CaCO_3 piki belirlenmiştir. Huntit mineralinin XRD desenlerinde CaO piklerinin manyezit mineraline göre daha çok belirginleştiği görülmektedir.



Şekil 5.53. Huntit ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$), hidromanyezit ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve manyezit (MgCO_3) minerallerinin 900°C sıcaklıkta 3 saat ısıtma işlemi sonrası XRD desenleri a- MgO-periclase b- CaO c- CaCO_3 -kalsit

900°C sıcaklıkta kül fırınında kalsine edilmiş huntit ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$), hidromanyezit ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve manyezit (MgCO_3) minerallerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi EK-9'da verilmiştir. Çizelge 5.25'te bu doğal minerallerin kalsinasyon işlemi sonrası XRD ve BET analizi sonuçları verilmiştir. Scherrer eşitliği ile

MgO fazı için belirlenen kristal boyutu her üç mineral için de yakın bulunmuştur. Bununla birlikte hidromanyezit mineralinde CaO kristal boyutu daha düşüktür.

Çizelge 5.25. 900 °C’de ısıtıl işlem gören huntit ve manyezit minerallerinin XRD ve BET analizi sonuçları

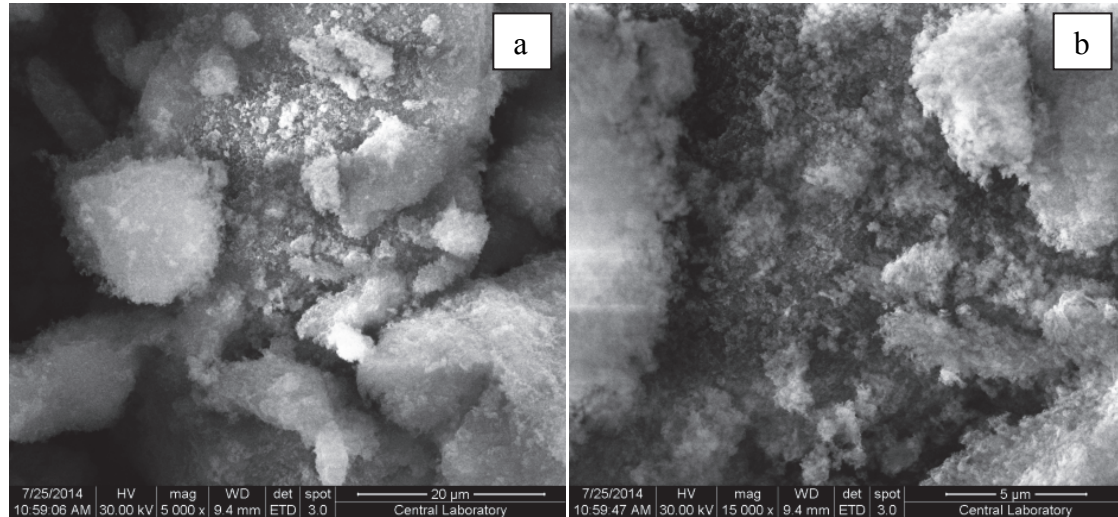
Sorbent	Katı Faz	Kristal Boyutu* nm	$d_{(100)}$ ** nm	Ortalama gözenek çapı*** d_p , nm	Gözenek hacmi*** V_p , cm ³ /g	Çoklu nokta yüzey alanı m ² /g
Huntit $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$	MgO	25	0,21	74	0,38	20
	CaO	35				
Hidromanyezit $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	MgO	20	0,21	11,87	0,18	11
	CaO	21				
Manyezit MgCO_3	MgO	28	0,21	23,54	0,27	23
	CaO	38				

*Malzemenin X-ışını kırınım desenleri verilerinden “Scherrer” denklemiyle hesaplanan kristal boyutu

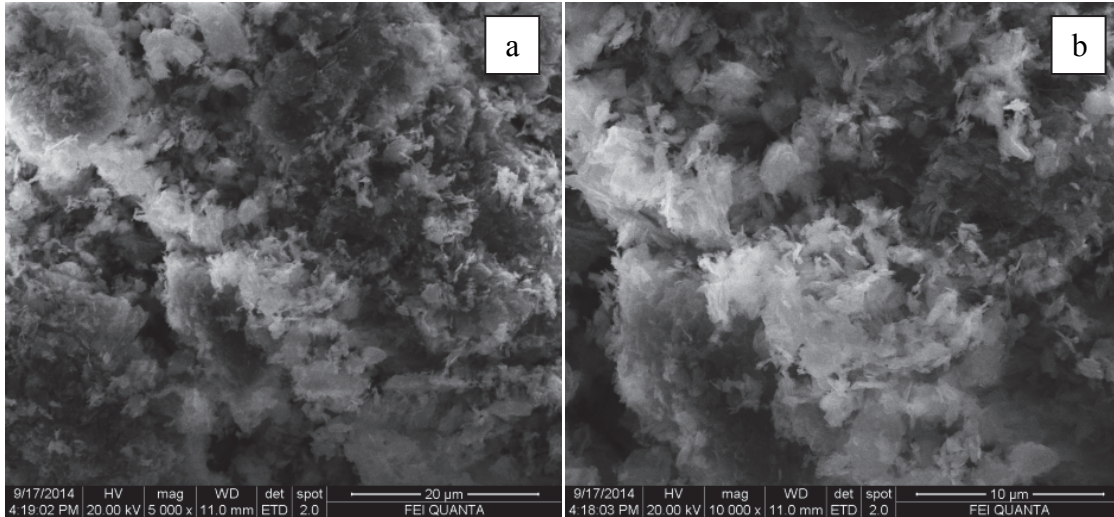
**Malzemenin X-ışını kırınım desenlerinden elde edilen düzlemler arası boşluk değeri

***BJH desorpsiyon verilerinden bulunan değerler

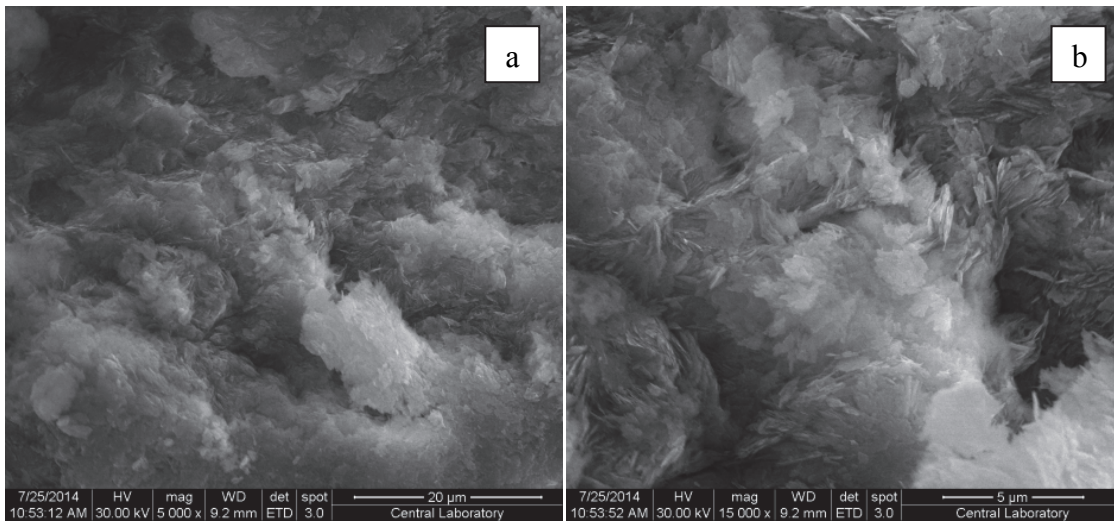
Resim 5.16, Resim 5.17 ve Resim 5.18’ de huntit ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$), hidromanyezit ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve manyezit (MgCO_3) minerallerinin kalsinasyon işlemi sonrası SEM fotoğrafları verilmiştir. MgO ağırlıklı yapıya sahip olan kalsine manyezit mineralinin SEM fotoğrafı, birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan ve MgO içeren Mg-O-CPS sorbentinin SEM fotoğrafına benzerliği ile dikkati çekmektedir.



Resim 5.16. Huntit ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$) mineralinin 900 °C’de ısıtıl işlem sonrası SEM fotoğrafları (a) 5 000 büyütme (b) 15 000 büyütme

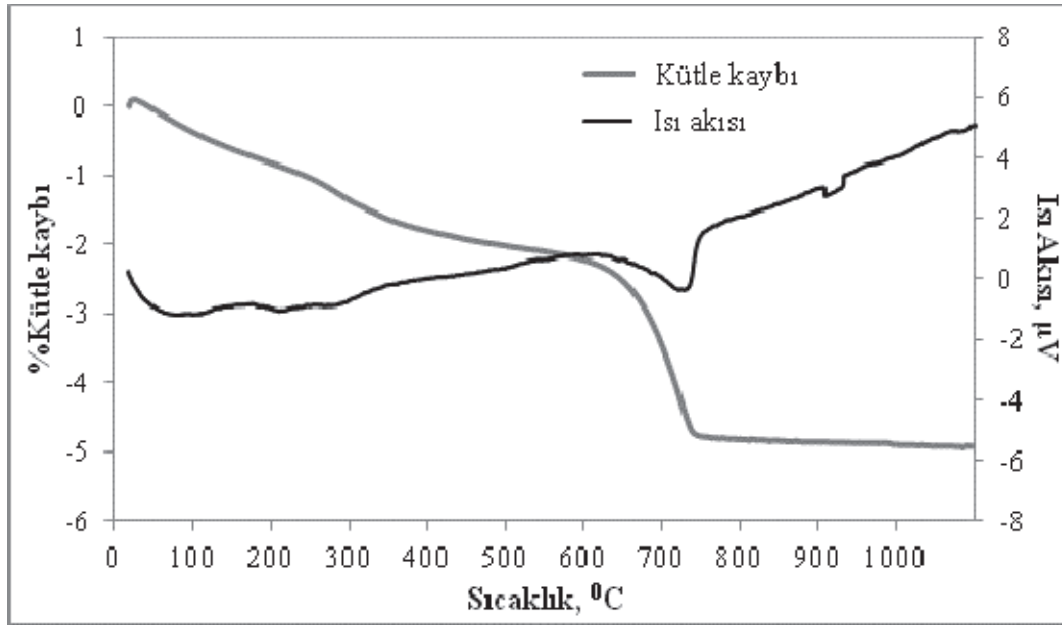


Resim 5.17. Hidromanyezit ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) mineralinin 900 °C’de ısıtıl işlem sonrası SEM fotoğrafları (a) 5 000 büyütme (b) 10 000 büyütme



Resim 5.18. Manyezit (MgCO_3) mineralinin 900 °C’de ısıtıl işlem sonrası SEM fotoğrafları (a) 5 000 büyütme (b) 15 000 büyütme

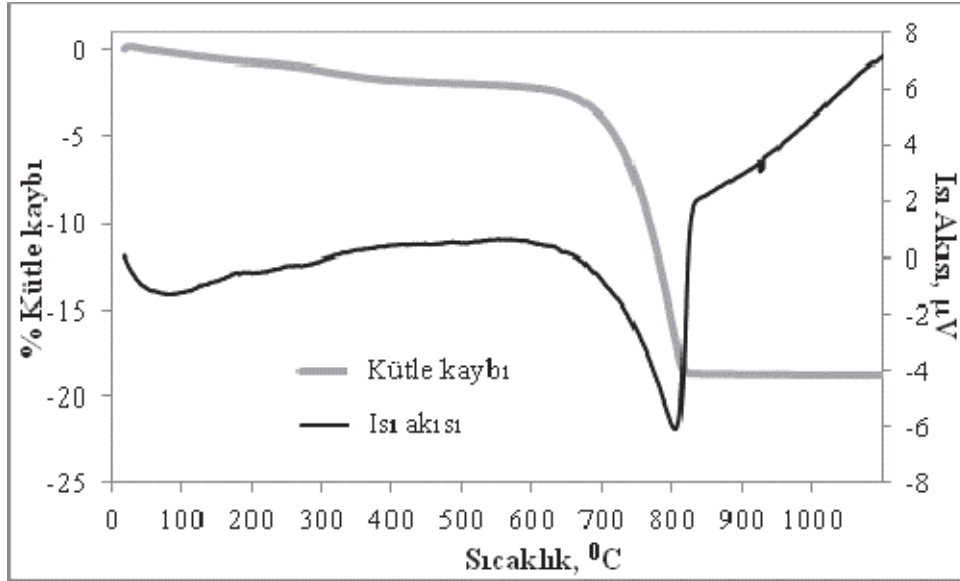
Çalışmada 900 °C sıcaklıkta kül fırınında 3 saat ısıtıl işlem gören huntit ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$), hidromanyezit ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve manyezit (MgCO_3) mineralleri için CO_2 tutma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.54’te bu doğal minerallerin CO_2 tutma deneylerinden elde edilen “breakthrough” eğrileri verilmiştir. Çalışılan sorbentler içinde %CaO içeriği fazla olan huntit mineralinin CO_2 gazını manyezit mineralinden daha iyi tuttuğu görülmektedir. Çizelge 5.26’da bu sorbentlerin “breakthrough” eğrilerinden yararlanılarak hesaplanan CO_2 tutma kapasitesi değerleri verilmiştir. Huntit mineralinin CO_2 gazını manyezit mineralinden yaklaşık 10 kat daha iyi tuttuğu görülmektedir.



Şekil 5.55. Manyezit (MgCO₃) mineralinin tutma deneyi sonrası TGA-DTA grafikleri (%4CO₂+He, 30 cm³/dakika, 0,5 g sorbent, 550 °C)

XRF analizi sonuçlarına göre kimyasal içeriği belirlenen manyezit mineralinin yapısında bulunan MgO ve CaO'nun CO₂ gazını tuttuğu bilinmektedir. CO₂ tutma deneyi sonrasında bu oksit yapılarının karbonat yapılarına dönüşmesi beklenmektedir. Çalışılan sıcaklıkta (550 °C) MgO'ten MgCO₃ dönüşümü beklenmemektedir. Manyezit mineralinin DTA verilerinde 730 °C sıcaklıkta gerçekleşen değişimin CaCO₃'ün bozunmasına ait olduğu düşünülmektedir.

Şekil 5.56'da 900 °C'de ısıtılma işlemi gören huntit mineralinin 550 °C'de gerçekleştirilen tutma deneyi sonrası TGA-DTA grafikleri verilmiştir. Sorbentin TGA grafiğinde yaklaşık % 18 kütle kaybı gerçekleştiği görülmektedir. DTA verilerinde 807 °C'de endotermik değişim gözlenmektedir. Manyezit mineralinden olduğu gibi 807 °C sıcaklıktaki değişimin CaCO₃ bozunmasına ait olduğu düşünülmektedir. Huntit (CaMg₃(CO₃)₄) mineralinin DTA analizinde CaCO₃'ün bozunmasına ait pikin şiddetinin manyezit mineralindeki pike göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum huntit mineralinde daha fazla CaO bulunduğunu ve dolayısıyla daha fazla CaCO₃ oluştuğu görüşünü desteklemektedir.



Şekil 5.56. Huntit ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$) mineralinin tutma deneyi sonrası TGA-DTA grafikleri ($\%4\text{CO}_2+\text{He}$, $30 \text{ cm}^3/\text{dakika}$, $0,5 \text{ g}$ sorbent, 550°C)

900°C sıcaklıkta ısıtıl işlem gören ve yüksek tutma kapasitesi gösteren huntit mineralinin XRD desenlerinde küçük CaCO_3 pikinin belirlenmişti (Şekil 5.53). Çalışmanın devamında ısıtıl işlem sıcaklığı artırılarak tutma kapasitesine olan etkisi incelenmiştir. Huntit mineraline 950°C sıcaklıkta 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış ve N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.27’de 900°C ve 950°C sıcaklıklarda 3 saat ısıtıl işlem gören huntit ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$) mineralinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçları verilmiştir. Isıtıl işlem sıcaklığı arttıkça daha gözenekli bir yapı elde edildiği ve ortalama gözenek çapı, gözenek hacmi ve yüzey alanı değerlerinin arttığı görülmektedir.

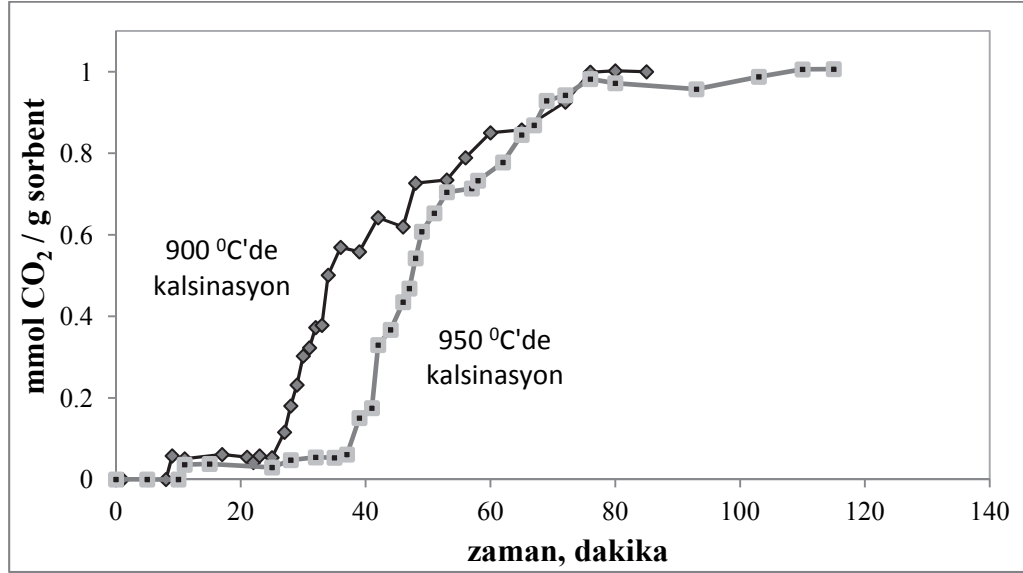
Çizelge 5.27. 900°C ve 950°C sıcaklıklarda 3 saat ısıtıl işlem gören huntit ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$) mineralinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçları

Sorbent	Kalsinasyon Sıcaklığı, $^\circ\text{C}$	Ortalama gözenek çapı* d_p , nm	Toplam Gözenek hacmi* V_p , cm^3/g	Çoklu nokta yüzey alanı, m^2/g
Huntit	900	74	0,38	20
Huntit-950	950	77	0,48	26

*BJH desorpsiyon verilerinden bulunan değerler

Çalışmanın devamında 950°C sıcaklıkta 3 saat ısıtıl işlem gören huntit minerali (Huntit 950) için CO_2 tutma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.57’de 900°C ve 950°C sıcaklıkta ısıtıl işlem gören sorbentlerin $\%4\text{CO}_2+\text{He}$ gaz karışımı ile $30 \text{ cm}^3/\text{dakika}$ toplam akış hızında, $0,5 \text{ g}$ sorbent kullanılarak ve 550°C sıcaklıkta gerçekleştirilen deney

sonuçları verilmiştir. 950 °C sıcaklıkta ısıl işlem gören sorbentin daha yüksek CO₂ tutma kapasitesi gösterdiği görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem gören huntit minerallerinin 550 °C sıcaklıkta CO₂ tutma kapasiteleri Çizelge 5.28’de verilmiştir.

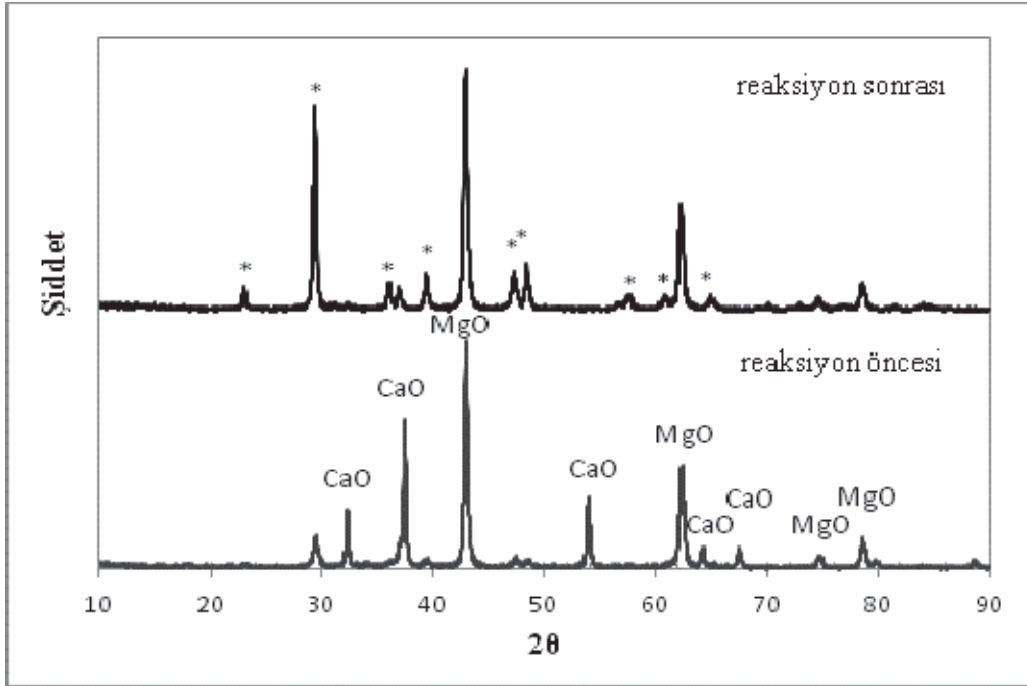


Şekil 5.57. Huntit ve Huntit-950 minerallerinin “breakthrough” eğrileri (%4CO₂+He, 30 cm³/dakika, 0,5 g sorbent, 550 °C)

Çizelge 5.28. Huntit ve Huntit-950 minerallerinin CO₂ tutma kapasiteleri

Sorbent	Isıl işlem Sıcaklığı, °C	Kütlece % CaO içeriği	Kütlece % MgO içeriği	Deneysel CO ₂ Tutma Kapasitesi mmol CO ₂ /g sorbent
Huntit-950	950	37,4	60,5	3,8
Huntit	900			3,5

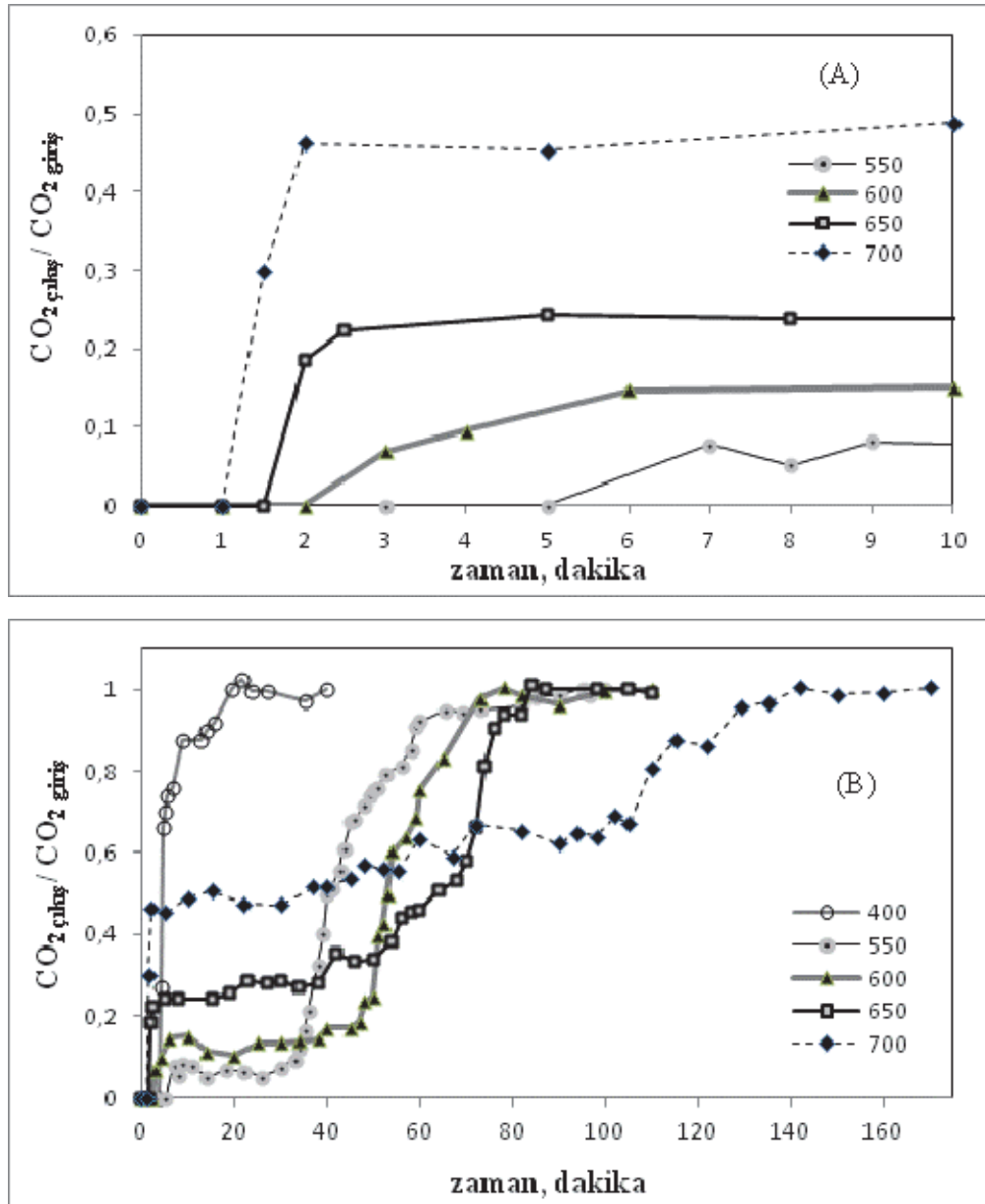
Çizelge 5.28’de de görüldüğü gibi yüksek sıcaklıkta ısıl işlem gören huntit (CaMg₃(CO₃)₄) mineralinin CO₂ tutma kapasitesinde ciddi bir değişim olmamıştır. 950 °C sıcaklıkta ısıl işlem gören huntit mineraliyle gerçekleştirilen deney sonrası alınan numune için XRD analizi yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir (Şekil 5.58). Huntit (CaMg₃(CO₃)₄) minerali için 550 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen deney sonrası alınan XRD desenlerinde MgO fazının reaksiyona girmeden kaldığı görülmektedir. Bu sonuç daha önce MgO’in çalışılan sıcaklıkta reaksiyona girmedeği şeklinde belirtilen görüşü desteklemektedir. Sorbentin reaksiyon sonrası XRD desenlerinde keskin CaCO₃ pikleri görülmektedir.



Şekil 5.58. 950 °C sıcaklıkta ısıtılma işlemi gören huntit mineralinin reaksiyon öncesi ve sonrası alınan XRD desenleri (%4CO₂+He, 30 cm³/dakika, 0,5 g sorbent, 550 °C)
* CaCO₃

Çalışmanın devamında 950 °C sıcaklıkta ısıtılma işlemi gören ve 550 °C sıcaklıkta yüksek tutma kapasitesi gösteren huntit minerali için (Huntit-950) farklı sıcaklıklarda (400-700 °C) CO₂ tutma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.59’da farklı sıcaklıklarda yürütülen deneyler sonucu elde edilen breakthrough eğrileri verilmiştir. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinde olduğu gibi huntit mineralinde de 400 °C’den yüksek sıcaklıklarda reaksiyonun ilk zamanlarında CO₂ çıkışı gerçekleşmekte ve yaklaşık aynı değerde bir süre devam ettikten sonra artarak doygunluk değerine ulaşmaktadır. İlk zamanlardaki bu davranışın gözlemlenmesi amacıyla 10. dakikaya kadar olan “breakthrough” eğrisi (pre-breakthrough bölgesi) Şekil 5.59-A’da verilmektedir. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça “Pre-breakthrough” bölgesinde CO₂ çıkışının daha erken ve daha yüksek konsantrasyonda gerçekleştiği görülmektedir. Bölüm 5.2.1’de de açıklandığı gibi bu durum yükselen reaksiyon sıcaklığı ile CaCO₃ oluşum (Eş. 5.6) hızının artması ve CaCO₃ molar hacminin (36,9 cm³/mol), CaO molar hacmine (16,8 cm³/mol) göre yaklaşık iki buçuk kat yüksek olması nedeniyle gözeneklerin tıkanması ve sorbentin CO₂ tutma davranışının etkilenmesi şeklinde düşünülmüştür. “Breakthrough” eğrileri kullanılarak farklı sıcaklıklardaki CO₂ tutma kapasiteleri hesaplanmış ve 400 °C’den yüksek sıcaklıklarda tutma kapasitesinin sıcaklık arttıkça çok fazla değişmediği belirlenmiştir. Huntit-950 mineralinin 400 °C sıcaklıktaki

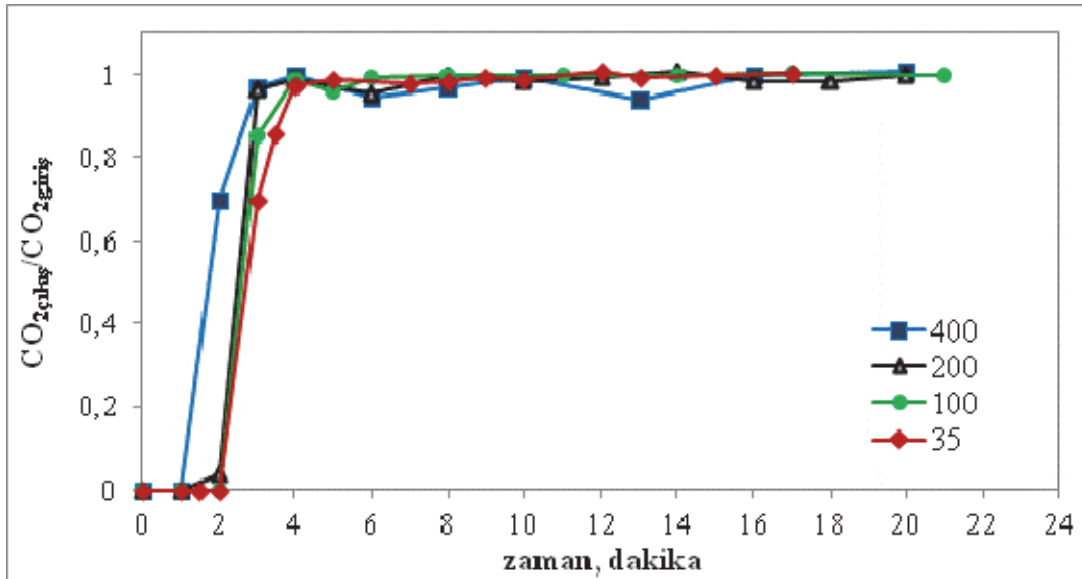
CO₂ tutma kapasitesi 0,5 mmol CO₂/g sorbent iken 550 °C sıcaklıkta 3,8 mmol CO₂/g sorbent bulunmuştur. Sorbentin kütlece %37,4 CaO içerdiği düşünülürse 550 °C sıcaklıkta mmol CO₂/g CaO olarak tutma kapasitesi değeri 10,2 mmol CO₂/g CaO bulunmuştur. Daha önceki çalışmalarda CaO fazının 550 °C sıcaklıktaki denge CO₂ tutma kapasitesi 17,6 mmol CO₂/g CaO olarak belirtilmişti. Bu değer deneysel sonuç ile karşılaştırılmış ve Huntit-950 minerali ile %58 performans sağlandığı belirlenmiştir.



Şekil 5.59. Huntit-950 mineralinin farklı sıcaklıklarda elde edilen “breakthrough” eğrileri (%4CO₂+He, 30 cm³/dakika, 0,5 g sorbent) (A) 0-10. dakika (B) 0-170. dakika

5.4. Manyezit-MgCO₃ Mineraliyle Düşük Sıcaklıkta Yürütülen CO₂ Tutma Çalışmaları

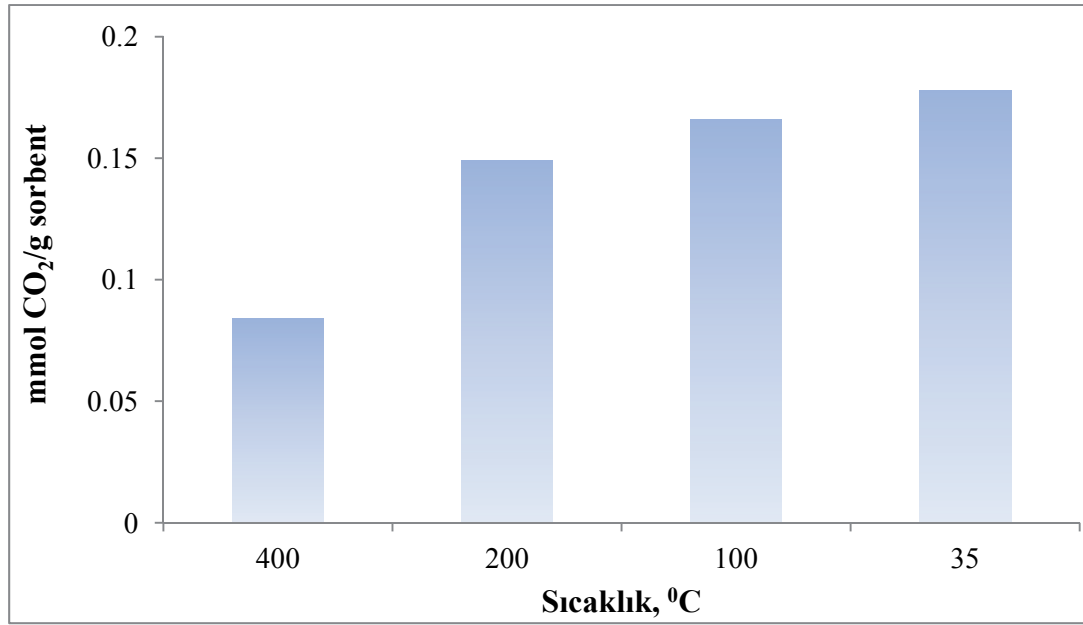
Manyezit-MgCO₃ mineralinin MgO içeriğinin diğer minerallere göre yüksek olması, CO₂ tutulması için düşük sıcaklıklarda kullanılabileceği fikrini ortaya çıkarmıştır. Bu amaçla Manyezit-MgCO₃ mineraliyle düşük sıcaklıklarda CO₂ tutma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler %4CO₂+He gaz karışımı ile 30 cm³/dakika toplam akış hızında 0,5 g sorbent kullanılarak ve 35-400 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.60'ta Manyezit-MgCO₃ mineraliyle düşük sıcaklıklarda elde edilen “breakthrough” eğrileri verilmiştir.



Şekil 5.60. Manyezit-MgCO₃ mineraliyle düşük sıcaklıklarda elde edilen “breakthrough” eğrileri (%4CO₂+He, 30 cm³/dakika, 0,5 g sorbent)

Manyezit-MgCO₃ mineralinin 35-400 °C sıcaklık aralığındaki CO₂ tutma kapasitesi değerleri Şekil 5.61’de grafiksel olarak verilmiştir. Manyezit-MgCO₃ mineralinin CO₂ tutma kapasitesi 400 °C sıcaklıkta 0,08 mmol CO₂/g sorbenttir. Önceki çalışmalarda bu mineralin 550 °C sıcaklıktaki CO₂ tutma kapasitesi 0,4 mmol CO₂/g sorbent olarak belirlenmişti (Çizelge 5.26). 400 °C ile karşılaştırıldığında CO₂ tutma kapasitesinde ani bir düşme olduğu görülmektedir. 550 °C’de CaO fazının aktif faz olduğu ve 400 °C sıcaklıkta CaO fazının CO₂ tutma kapasitesinin düşük olduğu belirlenmişti. Manyezit-MgCO₃ mineralinde görülen bu ani düşmenin CaO fazının aktivitesinin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sıcaklıktan itibaren sıcaklık düşüldükçe MgO fazının aktiflik kazanması nedeniyle sorbentin CO₂ tutma kapasitesi artmaktadır. Önceki

çalışmalarda Mg-O-CPS sorbentinin 100 °C sıcaklıktaki CO₂ tutma kapasitesi 0,27 mmol CO₂/g sorbent olarak bulunmuştu. Bu değere göre karşılaştırıldığında %80,8 MgO fazı içeren manyezit-MgCO₃ mineralinin CO₂ tutma kapasitesinin Mg-O-CPS sorbentine yakın olduğu söylenebilir (0,21 mmol/g MgO).

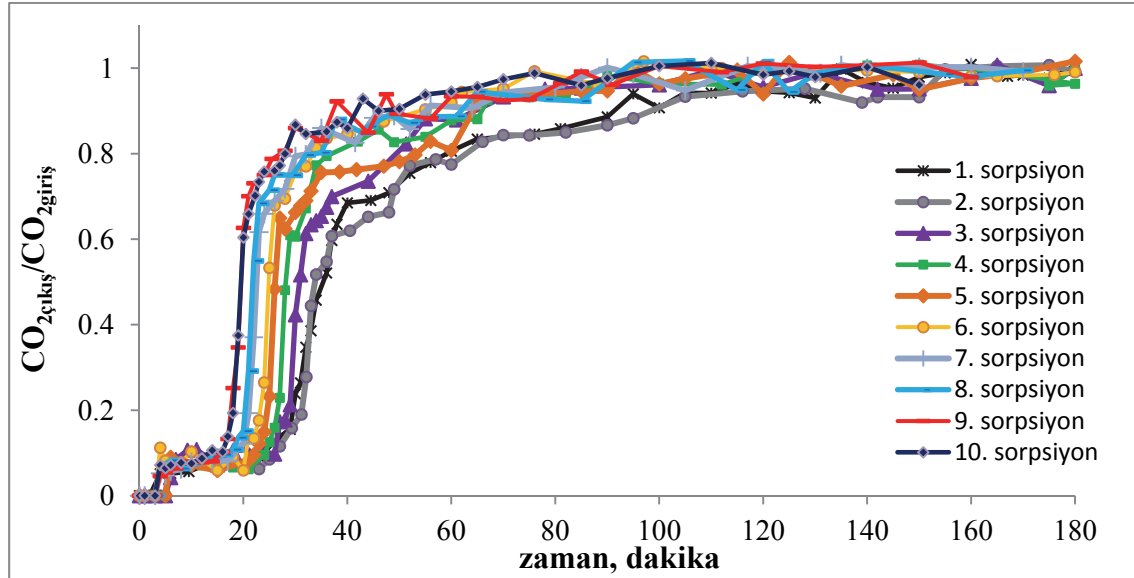


şekil 5.61. Manyezit-MgCO₃ mineralinin 35-400 °C sıcaklık aralığındaki CO₂ tutma kapasitesi değeri

5.5. CO₂ Tutulması - Sorbent Rejenerasyonu Döngüleri

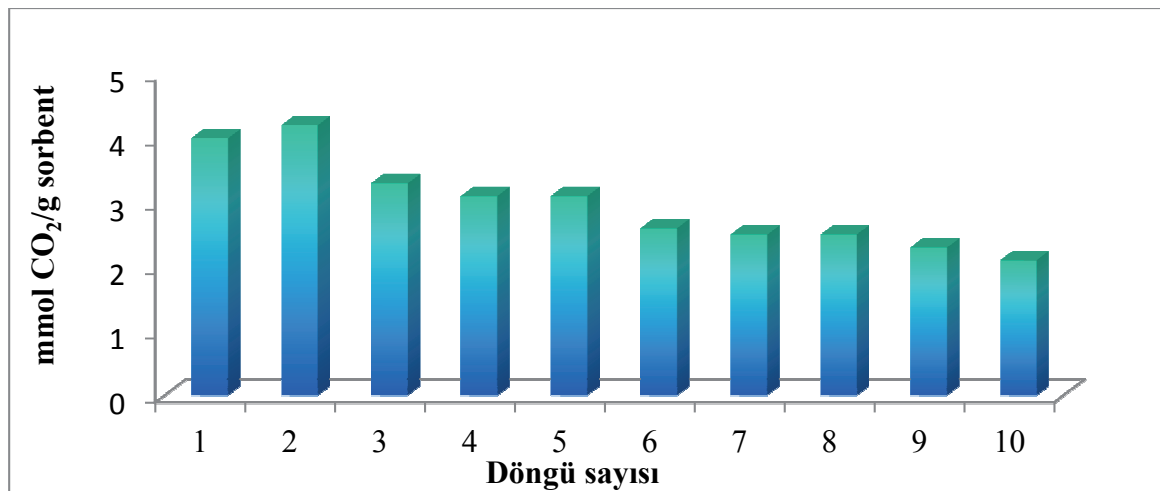
Çalışma kapsamında yüksek CO₂ tutma kapasitesine sahip sentezlenmiş 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ ve 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentleri ile doğal mineral olan huntit-CaMg₃(CO₃)₄ kullanılarak CO₂ tutulması ve sorbent rejenerasyonu döngüleri yapılmıştır.

CO₂ tutulması - sorbent rejenerasyonu döngülerinde, CO₂ tutma deneyleri 550 °C sıcaklıkta %4CO₂+He akımında 30 cm³/dakika toplam akış hızında ve 0,5 g sorbent kullanılarak yapılmıştır. Her adsorpsiyon deneyi sonrasında sorbentler 800 °C sıcaklıkta, 30 dakika süreyle 50 cm³/dakika He akımında rejenere edilmiştir. şekil 5.62’de 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbenti ile 10 döngüde elde edilen “breakthrough” eğrileri verilmiştir.



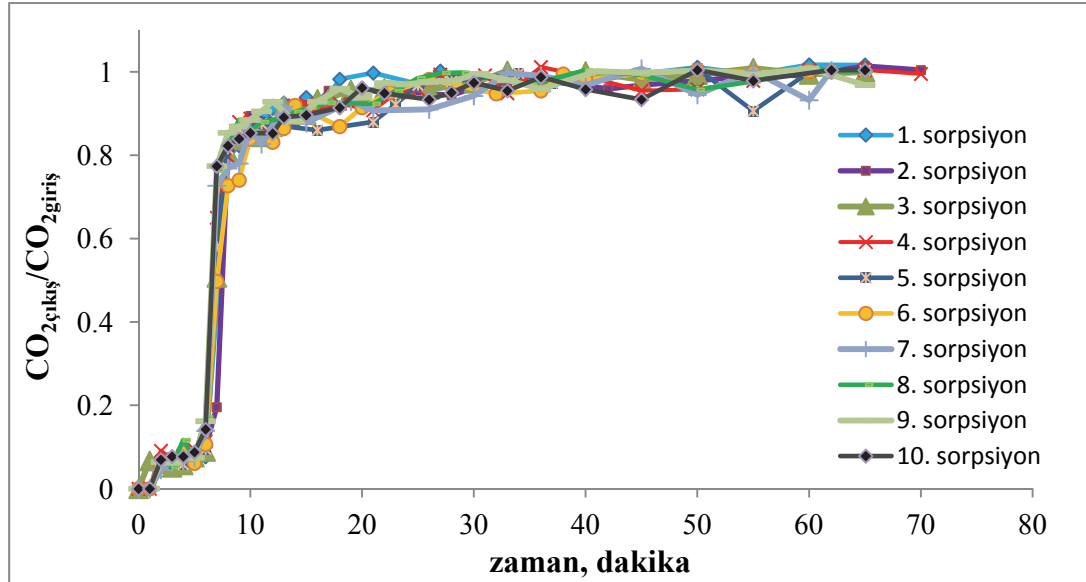
Şekil 5.62. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentiyle 10 döngüde elde edilen “breakthrough” eğrileri (%4 CO₂+He, 30 cm³/dakika, 0,5 g, 550 °C)

Şekil 5.63’te 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin döngülerdeki CO₂ tutma kapasiteleri grafiksel olarak verilmiştir. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin sentezinde kalsinasyon işlemi kül fırında durgun hava ortamında gerçekleştirilmektedir. Rejenerasyon işlemi ise He akımında gerçekleştirilmektedir. 2. döngüde sorbentin CO₂ tutma kapasitesinde görülen küçük artışın bu farklılıktan kaynaklandığı düşünülmektedir. İnert akımında kalsine edilen malzemelerin durgun hava ortamında kalsine edilen malzemelere göre daha iyi yüzey özelliği gösterdiği bilinmektedir. 10 döngü sonunda 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbenti aktivitesinin %50’sini hala korumaktadır.



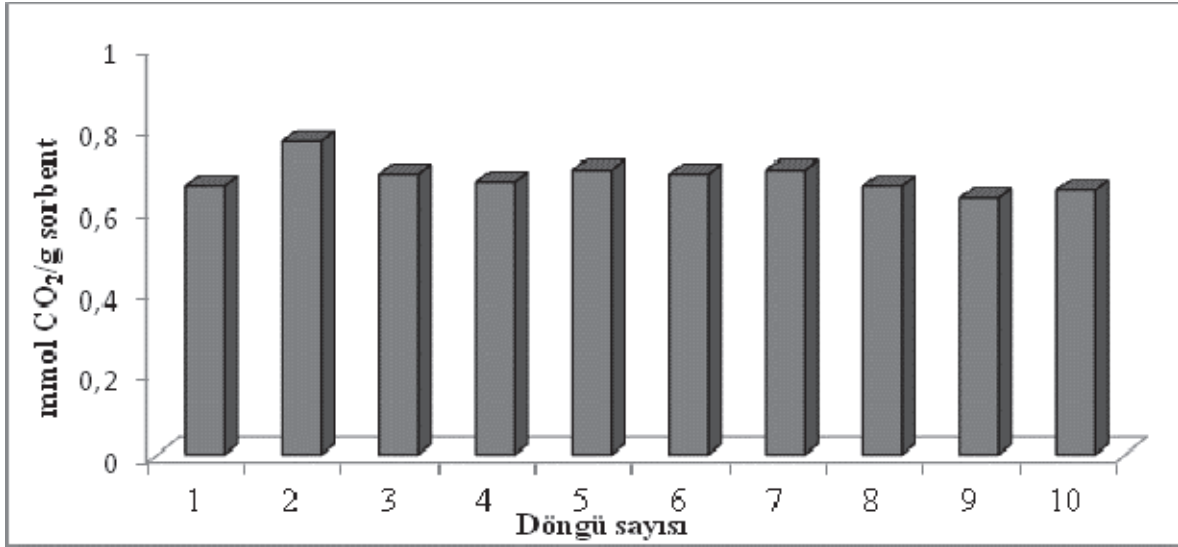
Şekil 5.63. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin döngülerdeki CO₂ tutma kapasiteleri (%4 CO₂+He, 30 cm³/dakika, 0,5 g, 550 °C)

Şekil 5.64'te 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbenti ile 10 döngüde elde edilen “breakthrough” eğrileri verilmiştir. 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentinde tekrar eden döngülerde “breakthrough” eğrilerinde önemli ölçüde kayma görülmemektedir. Bu durum CO₂ tutma kapasitesinin tekrar eden döngülerde çok fazla değişmediğini ifade etmektedir.



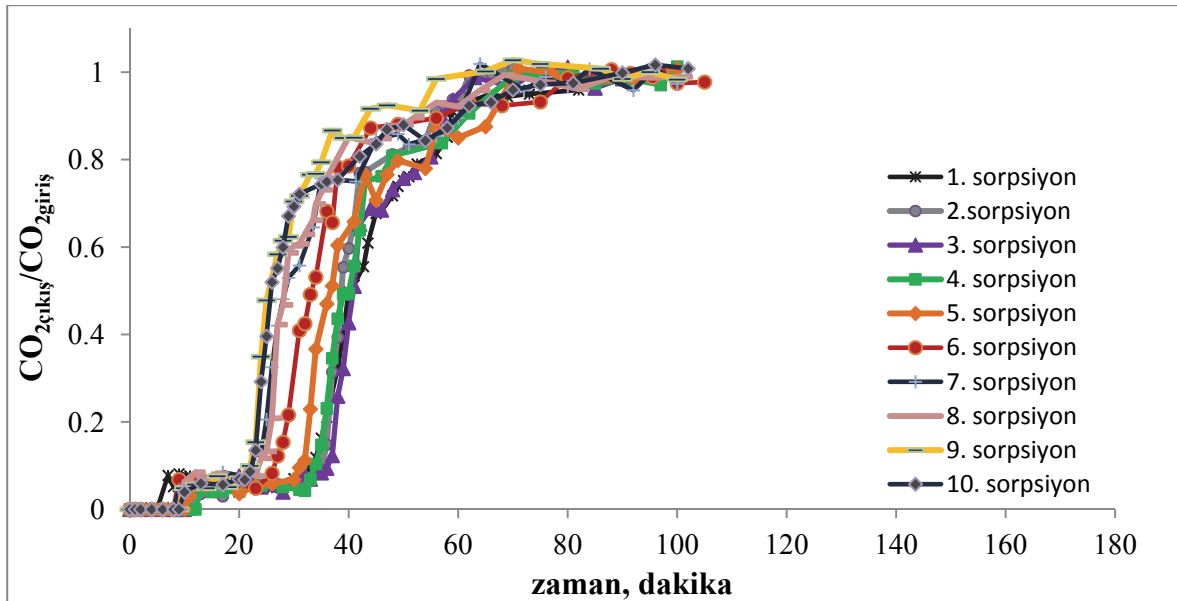
Şekil 5.64. 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentiyle 10 döngüde elde edilen “breakthrough” eğrileri (%4 CO₂+He, 30 cm³/dakika, 0,5 g sorbent, 550 °C)

Şekil 5.65'te 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentinin döngülerdeki CO₂ tutma kapasiteleri verilmiştir. 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbenti 10 döngü sonrasında başlangıçtaki aktivitesinin yaklaşık %82'sini korumuştur. CO₂ tutulmasında kullanılacak sorbentin yüksek tutma kapasitesinin yanı sıra rejenere edilebilir bir sorbent olması da önemli bir konudur. 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbenti 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentine göre düşük CO₂ tutma kapasitesi göstermiştir. Bununla birlikte tekrar eden döngülerde 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentinin çok daha kararlı olduğu ve daha rejenere edilebilir bir sorbent olduğu söylenebilir. 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentinin XRD desenlerinde CaO fazının yanı sıra Ca₂SiO₄ fazına ait pikler de gözlenmişti. Çalışılan reaksiyon şartlarında Ca₂SiO₄ fazının inert faz olarak davranacağı termodinamik olarak belirlenmiştir. 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentinin tekrar eden döngülerde aktivitesini korumasının Ca₂SiO₄ inert fazından kaynaklandığı düşünülmektedir.

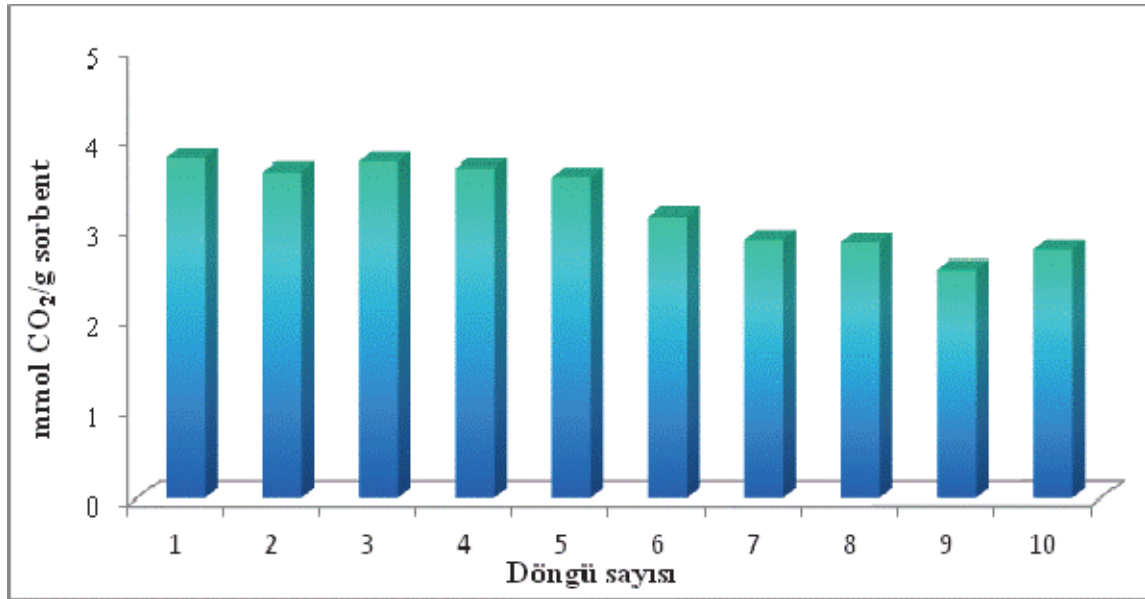


Şekil 5.65. 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentinin döngülerdeki CO₂ tutma kapasiteleri (%4 CO₂+He, 30 cm³/dakika, 0,5 g sorbent, 550 °C)

Şekil 5.66’da Huntit-950 (CaMg₃(CO₃)₄) mineralinin 10 döngüde elde edilen “breakthrough” eğrileri verilmiştir. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentine benzer şekilde tekrar eden döngülerde “breakthrough” eğrilerinin sola kaydığı görülmektedir. Ancak bu kayma 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ daha fazladır. Şekil 5.67’de Huntit-950 mineralinin döngülerdeki CO₂ tutma kapasiteleri grafiksel olarak verilmiştir. 10 döngü sonunda Huntit-950 mineralinde başlangıç değerine göre %70 aktivitesini korumaktadır.

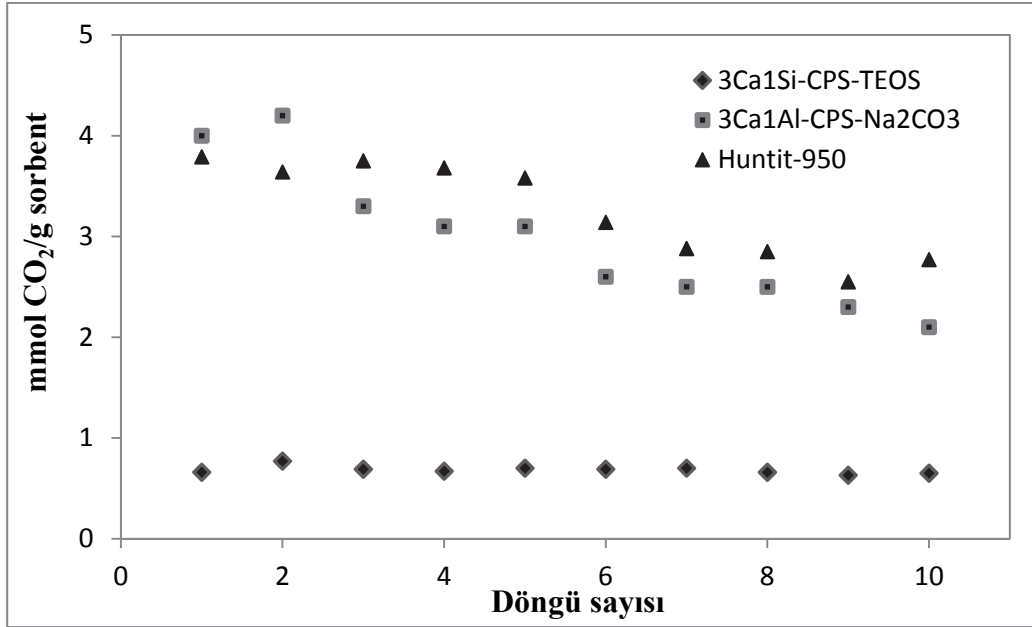


Şekil 5.66. Huntit-950 (CaMg₃(CO₃)₄) mineraliyle 10 döngüde elde edilen “breakthrough” eğrileri (%4 CO₂+He, 30 cm³/dakika, 0,5 g, 550 °C)



Şekil 5.67. Huntit-950 ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$) mineralinin döngülerdeki CO_2 tutma kapasiteleri (%4 CO_2 +He, 30 cm^3 /dakika, 0,5 g sorbent, 550 $^\circ\text{C}$)

Şekil 5.68’de $3\text{CaAl-CPS-Na}_2\text{CO}_3$, 3CaSi-CPS-TEOS ve $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ -huntit sorbentleriyle 10 döngüde elde edilen CO_2 tutma kapasiteleri karşılaştırılmıştır. $3\text{CaAl-CPS-Na}_2\text{CO}_3$ sorbentinin CO_2 tutma kapasitesindeki ani düşüş dikkati çekmektedir. Huntit-950 ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$) mineralinin CO_2 tutma kapasitesi değerleri $3\text{CaAl-CPS-Na}_2\text{CO}_3$ sorbentine yakındır. Bununla birlikte Huntit-950 ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$) mineralinin CO_2 tutma kapasitesinde ani düşüş olmadığı ve özellikle 7. döngüden sonra çok fazla değişmediği görülmektedir. Grafikteki değerlere bakıldığında $3\text{CaAl-CPS-Na}_2\text{CO}_3$ sorbentinde CO_2 tutma kapasitesindeki düşüşün devam edebileceği düşünülmektedir. 3CaSi-CPS-TEOS sorbentinin CO_2 tutma kapasitesi, $3\text{CaAl-CPS-Na}_2\text{CO}_3$ ve Huntit-950 ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$) sorbentlerinden düşük olmakla birlikte tekrar eden döngülerle daha kararlı aktivite gösterdiği ve rejenere edilebilir bir sorbent olduğu söylenebilir. 3CaSi-CPS-TEOS sorbentinin XRD desenlerinde (Şekil 5.43) CO_2 tutulmasında aktif yapı olan CaO fazının yanı sıra Ca_2SiO_4 -larnit yapısına ait pikler de gözlenmişti. Çalışılan reaksiyon sıcaklığında Ca_2SiO_4 -larnit yapısının inert faz olarak kalacağı literatür araştırmalarıyla ve termodinamik hesaplamalarla desteklenmiştir EK-11’de yapılan termodinamik denge dönüşüm hesaplama sonuçları verilmiştir. 3CaSi-CPS-TEOS sorbentinin tekrar eden döngülerde kararlı aktivite göstermesinin, Ca_2SiO_4 -larnit yapısının inert faz olarak kalmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.68. $\text{Ca}_1\text{Al-CPS-Na}_2\text{CO}_3$, $3\text{Ca}_1\text{Si-CPS-TEOS}$ ve $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ -huntit sorbentleriyle 10 döngüde elde edilen CO_2 tutma kapasitelerinin karşılaştırılması

Yürütülen doktora çalışmasında CO_2 gazının tutulmasında kullanılabilecek sorbent geliştirilmesi çalışmaları yürütülmüştür. Hidrotalsit türü malzemeler, Ca içerikli sorbentler ve Mg, Ca, Si içerikli doğal mineraller hazırlanarak CO_2 tutulmasında test edilmiştir. Hidrotalsit türü malzemelerin, Ca içerikli sorbentlere kıyasla daha düşük sıcaklıklarda kullanıma uygun olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte Ca içerikli sorbentlerin 550°C 'nin üstündeki sıcaklıklarda daha etkin olduğu görülmüştür. Manyezit (MgCO_3), hidromanyezit ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve huntit ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$) doğal mineralleriyle yürütülen çalışmada Ca içeriği diğer minerallerden yüksek olan huntit ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$) mineraliyle 550°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda yüksek tutma kapasitesi değerleri elde edilmiştir. CO_2 tutulması - sorbent rejenerasyonu döngü çalışmalarında, sorbent yapısında bulunan inert fazın tekrar eden döngülerde aktivite kaybını azalttığı belirlenmiştir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yürütülen doktora tez çalışmasında yüksek sıcaklık CO₂ tutulmasında kullanılabilecek, yüksek aktivite gösteren, rejenere edilebilir sorbentlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla yeni hidrotalsit türü malzemeler, Ca içerikli silika destekli sorbentler ve Mg-Ca-Si içerikli doğal minerallerle çalışmalar yürütülmüştür. Hidrotalsit türü malzemelerle yürütülen çalışmada, Mg-Al, Mg-Fe ve Mg-Mn hidrotalsit türü malzemeler birlikte çöktürme yöntemiyle farklı metal oranlarında hazırlanmıştır. Ayrıca sadece Mg ve Al içeren Mg-O-CPS ve Al-O-CPS sorbentleri çöktürme yöntemiyle hazırlanarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Sentez yönteminin Mg-Al içerikli malzeme özellikleri üzerine etkisini gözlemleyebilmek için birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan 3Mg1Al-CPS sorbenti hidrotermal, kompleksleştirme ve sol-jel yöntemleriyle de hazırlanmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Ca içerikli sorbentlerle yürütülen çalışmada birlikte çöktürme yöntemiyle, farklı çöktürücü ajanlar (Na₂CO₃ ve K₂CO₃) kullanılarak 3Ca1Al-CPS sorbentleri hazırlanmıştır. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinde silisyumun etkisini gözlemlemek amacıyla farklı silisyum kaynakları (tetraetilortosilikat (TEOS), sodyum silikat ve SiO₂) kullanılarak 3Ca1Al1Si-CPS sorbentleri sentezlenmiştir. Ayrıca birlikte çöktürme yöntemiyle Al içermeyen 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbenti de hazırlanmıştır. Mg-Ca-Si içerikli doğal minerallerle yürütülen çalışmada Kütahya yöresinden alınan manyezit (MgCO₃) ve Denizli/Acıpayam-Yolçatı mevkiinden alınan huntit (CaMg₃(CO₃)₄) ve hidromanyezit (Mg₅(CO₃)₄(OH)₂•4H₂O) mineralleri ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan sorbentler için karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve sorbentler sabit yatak reaktör sisteminde 100-700 °C sıcaklık aralığında CO₂ tutulması için test edilmiştir. Çalışmanın son bölümünde deneysel verilere deaktivasyon modeli uygulanarak CO₂ uzaklaştırılması için hız parametreleri (başlangıç reaksiyon ve deaktivasyon hız sabitleri) belirlenmiştir.

Yürütülen çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Birlikte çöktürme ve hidrotermal yöntemle hazırlanan Mg-Al hidrotalsit türü malzemenin tabakalı yapıya sahip olduğu XRD analizi ile belirlenmiştir. Mg-Al hidrotalsit türü malzeme yapısında +3 değerlikli katyon olan Al yerine Fe ve Mn metalleri kullanılarak tabakalı yapıya sahip Mg-Fe ve Mg-Mn hidrotalsit türü malzemeler başarıyla sentezlenmiştir.

- Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan Mg-Al, Mg-Fe ve Mg-Mn hidrotalsit türü malzemelerin kalsinasyon sonrası XRD desenlerinde CO₂ tutulmasında aktif faz olan MgO-periclase yapısına ait pikler gözlenmiştir.
- Mg içerikli sorbentlerde yüzey bazik özelliğinin sorbentin CO₂ tutma kapasitesini önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir. Yürütülen CO₂-TPD analizi ile 3Mg1Al-CPS sorbenti en bazik özelliğe sahip sorbent olarak belirlenmiş ve 300 °C sıcaklıkta yürütülen CO₂ tutma deneylerinde en yüksek aktiviteyi 3Mg1Al-CPS sorbenti göstermiştir.
- Mg-Al, Mg-Fe ve Mg-Mn hidrotalsit türü malzemeler için deaktivasyon modeli uygulanarak hız parametreleri değerlendirilmiştir. Mg-Al hidrotalsit türü malzemede başlangıç reaksiyon hız sabiti ve deaktivasyon hız sabiti değerleri daha yüksek bulunmuştur.
- Farklı çöktürücüler (Na₂CO₃ ve K₂CO₃) kullanılarak birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan 3Ca1Al-CPS sorbentlerinin SEM görüntülerinde, çöktürücünün morfolojik yapıyı değiştirdiği gözlenmiştir. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin CO₂ tutma kapasitesi 3Ca1Al-CPS-K₂CO₃ sorbentinden daha yüksek bulunmuştur.
- Yüksek yüzey alanına sahip Ca içerikli malzeme sentezi için farklı Si kaynakları (TEOS, Na Silikat, SiO₂) kullanılarak 3Ca1Al1Si-CPS sorbentleri hazırlanmıştır. Silisyum ilavesi malzemenin yüzey alanında artışa neden olmamıştır. Bununla birlikte bu sorbentlerde CO₂ tutulmasında inert faz olan Ca₂SiO₄ yapısına ait pikler belirlenmiştir. En yüksek aktiviteyi 3Ca1Al1Si-CPS-TEOS sorbenti göstermiştir.
- CO₂ tutma deneyleri sonrası gerçekleştirilen XRD ve TGA /DTA analizleri ile Ca içerikli sorbetlerde CO₂ tutulmasının CaCO₃ oluşumu şeklinde gerçekleştiği belirlenmiştir.
- Ca içerikli sorbentler (3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ ve 3Ca1Al1Si-CPS-TEOS) ile 400-700 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen deneylerde 550 °C'den yüksek sıcaklıklarda sıcaklık arttıkça reaksiyonun ilk dakikalarında sorbent davranışının farklı olduğu belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen eğrilerin "Pre-breakthrough" bölgesinde

reaksiyon sıcaklığı arttıkça CO₂ çıkışının daha erken ve daha yüksek konsantrasyonda gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu durum yükselen reaksiyon sıcaklığı ile CaCO₃ oluşum hızının artması ve CaCO₃ molar hacminin, CaO molar hacmine göre yaklaşık iki buçuk kat yüksek olması nedeniyle gözeneklerin tıkanması ve sorbentin CO₂ tutma davranışının etkilenmesi şeklinde düşünülmüştür.

- Mg-Ca-Si içerikli doğal minerallerle yürütülen çalışmada, huntit (CaMg₃(CO₃)₄), hidromanyezit (Mg₅(CO₃)₄(OH)₂•4H₂O) ve manyezit (MgCO₃) mineralleriyle deneyler yürütülmüştür. 550 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde CaO içeriği fazla olan huntit (CaMg₃(CO₃)₄) minerali çalışılan doğal mineraller içinde en yüksek tutma kapasitesine sahip bulunmuştur (3,8 mmol CO₂/g sorbent). Bu sorbentler için tutma deneyleri sonrası gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları ile CO₂ tutulmasının CaCO₃ oluşumu şeklinde gerçekleştiği belirlenmiştir.
- Huntit mineralinin kütlece %37 oranında CaO içerdiği dikkate alındığında g CaO bazında CO₂ tutma kapasitesi 550 °C'de 10,3 mmol CO₂/g CaO olarak bulunmuştur. Bu değer teorik değerle ve literatürle karşılaştırıldığında çok yüksek (yaklaşık %60 oranında) performans elde edildiği belirlenmiştir.
- MgO içeriği yüksek olan manyezit (MgCO₃) minerali ile 35-400 °C sıcaklık aralığında düşük sıcaklık deneyleri gerçekleştirilmiştir. 550 °C sıcaklıkta CO₂ tutma kapasitesi 0,41 mmol CO₂/g sorbent olan manyezit-MgCO₃ mineralinin CO₂ tutma kapasitesi 400 °C sıcaklıkta 0,08 mmol CO₂/g sorbent değerine düşmüştür. Bu durumun CaO fazının 400 °C sıcaklıkta CO₂ tutulmasında aktivitesinin düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sıcaklık düştükçe sorbentin CO₂ tutma kapasitesinin artması mineralin yapısında bulunan MgO fazının aktif faz haline gelmesi şeklinde yorumlanmıştır.
- 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃, 3Ca1Si-CPS-TEOS ve 950 °C sıcaklıkta kalsine edilen Huntit-950 doğal minerali ile döngü çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 550 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde 10 döngü sonrasında 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbenti aktivitesini en az koruyan sorbent olmuştur.

- 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentinin CO₂ tutma hızı, 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ ve Huntit-950 sorbentlerine göre daha yüksektir.
- 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentinin XRD desenlerinde CaO fazının yanı sıra Ca₂SiO₄-larnit fazına ait kırınım desenleri elde edilmiştir. Ca₂SiO₄-larnit fazı çalışılan sıcaklıklarda CO₂ tutulmasında inert faz olarak davranmaktadır. 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentinin CO₂ tutma kapasitesi düşük olmasına rağmen tekrar eden CO₂ tutulması-sorbent rejenerasyonu döngülerinde 10 döngü sonrasında aktivitesini %82 oranında koruyarak en kararlı sorbent olmuştur.
- Huntit (CaMg₃(CO₃)₄) minerali ile gerçekleştirilen döngü çalışmalarında yüksek CO₂ tutma kapasitesi değerleri elde edilmiştir. Tekrar eden döngülerde CO₂ tutma kapasitesi düşmekle birlikte bu düşüşün 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentindeki gibi keskin olmadığı belirlenmiştir.
- Çalışmaların sonucunda en yüksek CO₂ tutma kapasitesi gösteren Huntit (CaMg₃(CO₃)₄) minerali ve en kararlı aktiviteyi gösteren 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbenti ile nemli ortam deneylerinin yapılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Türkeş, M., (2008). İklim Değişikliğiyle Savaşım, Kyoto Protokolü ve Türkiye. *Mülkiye*, 32(259), 103-133.
2. İnternet:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.esrl.noaa.gov%2Fgmd%2Fccgg%2Ftrends%2Findex.html%23mlo+&date=2015-02-17>, Son Erişim Tarihi: 17.02.2015.
3. İnternet:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.tuik.gov.tr%2FPreHaberBultenleri.do%3Fid%3D8537&date=2015-02-17>, Son Erişim Tarihi: 17.02.2015.
4. Song, C. (2006). Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. *Catalysis Today*, 115, 2-32.
5. Dogu, T., Varisli, D. (2007). Alcohols as alternatives to petroleum for environmentally clean fuels and petrochemicals. *Turkish Journal of Chemistry*, 31, 551-567.
6. Samanta, A., Zhao, A., Shimizu, G. K. H., Sarkar, P., Gupta, R. (2012). Post-combustion CO₂ capture using solid sorbents: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 1438-1463.
7. Pires, J. C. M., Martins, F. G., Alvim-Ferraz, M. C. M., Simoes, M. (2011). Recent developments on carbon capture and storage: An overview. *Chemical Engineering Research and Design*, 89, 1446-1460.
8. Pirngruber, G.D., Cassiano-Gaspar, S., Louret, S., Chaumonnot, A., Delfort, B. (2009). Amines immobilized on a solid support for postcombustion CO₂ capture-A preliminary analysis of the performance in a VSA or TSA process based on the adsorption isotherms and kinetic data. *Energy Procedia*, 1, 1335-1342.
9. İnternet:http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.eie.gov.tr%2Fteknoloji%2Fccs_teknolojileri.aspx&date=2015-02-17, Son Erişim Tarihi: 17.02.2015.
10. İnternet:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.bayar.edu.tr%2Fbesergil%2Fhidrojen.pdf&date=2015-02-17>, Son Erişim Tarihi: 17.02.2015.
11. Siriwardane, R. V., Shen, M. S., Fisher, E. P. (2003). Adsorption of CO₂, N₂, and O₂ on natural zeolites. *Energy & Fuels*, 17, 571-576.
12. Singh, R., Reddy, M. K., Wilson, S., Joshi, K., Costa, J. C. D., Webley, P. (2009). High temperature materials for CO₂ capture, *Energy Procedia*, 1, 623-630.
13. Yong, Z., Mata, V., Rodrigues. A.E. (2002). Adsorption of carbon dioxide at high temperature-a review. *Separation and Purification Technology*, 26, 195-205.

14. Knöfel C., Descarpentries, J., Benzaouia, A., Zelenak, V., Mornet, S., Llewellyn, P.L., Hornebecq, V. (2007). Functionalised micro-/mesoporous silica for the adsorption of carbon dioxide. *Microporous and Mesoporous Materials*, 99, 79–85.
15. Harrison, D.P. (2008). Sorption-enhanced hydrogen production. *Industrial & engineering Chemistry Research*, 47, 6486-6501.
16. Belmabkhout, Y., Serna-Guerrero, R., Sayari, A. (2009). Adsorption of CO₂ from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 1:Pure CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Science*, 64, 3721-3728.
17. Liu, X., Zhou, L., Fu, X., Sun, Y., Su W., Zhou Y. (2007). Adsorption and regeneration study of the mesoporous adsorbent SBA-15 adapted to the capture/separation of CO₂ and CH₄. *Chemical Engineering Science*, 62, 1101-1110.
18. Zhang, Z., Xu, M., Wang, H., Li, Z. (2010). Enhancement of CO₂ adsorption on high surface area activated carbon modified by N₂, H₂, and ammonia. *Chemical Engineering Journal*, 160, 571-577.
19. Wei, J., Liao, L., Xiao, Y., Zhang, P., Shi, Y. (2010). Capture of carbon dioxide by amine-impregnated as-synthesized MCM-41. *Journal of Environmental Sciences*, 22(10), 1558-1563.
20. Erickson, K.L., Bostrom, T. E., Frost, R. L. (2005). A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM. *Materials Letters*, 59, 226-229.
21. Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, Properties and Applications. *Catalysis Today*, 11, 173-301.
22. Wang, Q., Wu, Z., Tay, H. H., Chen, L., Liu, Y., Chang, J., Zhong, Z., Luo, J., Borgna, A. (2011). High temperature adsorption of CO₂ on Mg-Al hydrotalcite: Effect of the charge compensating anions and the synthesis pH. *Catalysis Today*, 164, 198-203.
23. Rozov K., Berner, U., Taviot-Gueho, C., Leroux, F., Renaudin, G., Kulik, D., Diamond, L. W. (2010). Synthesis and characterization of the LDH hydrotalcite-pyroaurite solid-solution series. *Cement and Concrete Research*, 40(8), 1248-1254.
24. Seron, A., Delorme, F. (2008). Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH: A valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 1088-1090.
25. Kovanda, F., Kolousek, D., Cilova, Z., Hulinsky, V. (2005). Crystallization of synthetic hydrotalcite under hydrothermal conditions. *Applied Clay Science*, 28, 101-109.

26. Ni, Z., Chen, A., Fang, C., Wang, L., Yu, W. (2009). Enhanced NO_x adsorption using calcined Zn/Mg/Ni/Al hydrotalcite-like compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70, 632-638.
27. Narayanan, S., Krishna, K. (1998). Hydrotalcite-supported palladium catalysts Part I: Preparation, characterization of hydrotalcites and palladium on uncalcined hydrotalcites for CO chemisorption and phenol hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 174, 221-229.
28. Kaneda, K., Yamaguchi, K., Mori K., Mizugaki, T., Ebitani K. (2000). Catalyst design of hydrotalcite compounds for efficient oxidations. *Catalysis Surveys from Japan*, 4, 31-38.
29. Ye, X., Ma, N., Hua, W., Yue, Y., Miao, C., Xie, Z., Gao, Z. (2004). Dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO₂ over catalyst prepared from hydrotalcite-like precursors. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 217, 103-108.
30. Parida, K., Das, J. (2000). Mg/Al hydrotalcites: preparation, characterisation and ketonisation of acetic acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 151, 185-192.
31. Ficicilar, B., Dogu, T. (2006). Breakthrough analysis for CO₂ removal by activated hydrotalcite and soda ash. *Catalysis Today*, 115, 274-278.
32. Yang, J.I., Kim, J.N. (2006). Hydrotalcites for adsorption of CO₂ at high temperature. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23(1), 77-80.
33. Oliviera, E.L.G., Grande, C., Rodrigues, E. (2008). CO₂ sorption on hydrotalcite and alkali-modified (K and Cs) hydrotalcites at high temperatures. *Separation and Purification Technology*, 62, 137-147.
34. Martunus, Othman, M. R., Fernando, W. J. N. (2011). Elevated temperature carbon dioxide capture via reinforced metal hydrotalcite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 138, 110-117.
35. Aschenbrenner, O., McGuire, P., Alsamaq S., Wang, J., Supasitmongkol S., Al-Duri B., Styring, P., Wood, J. (2011). Adsorption of carbondioxide on hydrotalcite-like compounds of different compositions. *Chemical Engineering Research and Design*, 89, 1711-1721.
36. Lee, K. B., Verdooren, A., Caram, H. S., Sircar, S. (2007). Chemisorption of carbon dioxide on potassium-carbonate-promoted hydrotalcite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 308, 30-39.
37. Leon, M., Diaz, E., Bennici, S., Vega, A., Ordonez, S., Auroux, A. (2010). Adsorption of CO₂ on hydrotalcite-derived mixed oxides: Sorption mechanisms and Consequences for adsorption irreversibility. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 3663-3671.

38. Othman, M. R., Rasid, N. M., Fernando, W. J. N. (2006). Mg–Al hydrotalcite coating on zeolites for improved carbon dioxide adsorption. *Chemical Engineering Science*, 61, 1555-1560.
39. Ding, Y., Alpay, E. (2001). High temperature recovery of CO₂ from flue gases using hydrotalcite adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection*, 79(1), 45-51.
40. Dijk, H. A. J, Walspurger, S., Cobden, P. D., Brink, R. W., Vos, F. G. (2011). Testing of hydrotalcite-based sorbents for CO₂ and H₂S capture for use in sorption enhanced water gas shift. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(3), 505-511.
41. Mastin, J., Aranda, A., Meyer, J. (2011). New synthesis method for CaO-based synthetic sorbents with enhanced properties for high-temperature CO₂ capture. *Energy Procedia*, 4, 1184–1191.
42. Lopez, T., Bosch, P., Ramos, E., Gomez, R., Novaro, O., Acosta, D., Figueras, F. (1996). Synthesis and Characterization of Sol-Gel Hydrotalcites. Structure and Texture. *Langmuir*, 12, 189-192.
43. Yu, C. T., Chen, W. C. (2013). Preparation, characterization of Ca/Al carbonate pellets with TiO₂ binder and CO₂ sorption at elevated-temperature conditions. *Powder Technology*, 239, 492-498.
44. Zhou, Z., Qi, Y., Xie, M., Cheng, Z., Yuan, W. (2012). Synthesis of CaO-based sorbents through incorporation of alumina/aluminate and their CO₂ capture performance. *Chemical Engineering Science*, 74, 172-180.
45. Zhao, M., Yang, X., Church, T.L., Harris, A.T. (2012). Novel CaO–SiO₂ Sorbent and Bifunctional Ni/Co–CaO/SiO₂ Complex for Selective H₂ Synthesis from Cellulose. *Environmental Science and Technology*, 46(5), 2976-2983.
46. Dou, B., Song, Y., Liu, Y., Feng, C. (2010). High temperature CO₂ capture using calcium oxide sorbent in a fixed-bed reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1-3), 759–765.
47. Yu, C.T., Wang, C.H., Hsu, M.J., Chyou, Y.P. (2011). Development of a novel Ca/Al carbonates for medium-high temperature CO₂ capture. *Energy Procedia*, 4, 787–794.
48. Kierzkowska, A.M., Poulikakos, L.V., Broda, M., Muller, C.R. (2013). Synthesis of calcium-based, Al₂O₃-stabilized sorbents for CO₂ capture using a co-precipitation technique. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 15, 48–54.
49. Zhou, Z., Xu, P., Xie, M., Cheng, Z., Yun, W. (2013). Modeling of the carbonation kinetics of a synthetic CaO-based sorbent. *Chemical Engineering Science*, 95, 283-290.
50. Zhang, M., Peng, Y., Sun, Y., Li, P., Yu, J. (2013). Preparation of CaO–Al₂O₃ sorbent and CO₂ capture performance at high temperature. *Fuel*, 111, 636–642.

51. Xie, M., Zhou, Z., Qi, Y., Cheng, Z., Yuan, W. (2012). Sorption-enhanced steam methane reforming by in situ CO₂ capture on a CaO–Ca₉Al₆O₁₈ sorbent. *Chemical Engineering Journal*, 207–208, 142–150.
52. Albrecht, K. O., Wagenbach, K. S., Satrio, J. A., Shanks, B.H., Weelock, T.D. (2008). Development of a CaO-based CO₂ sorbent with improved cyclic stability. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 7841-7848.
53. Maroto-Valer, M. M., Fauth, D. J., Kuchta, M. E., Zhang, Y., Andresen, J. M. (2005). Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO₂ sequestration. *Fuel Processing Technology*, 86, 1627-1645.
54. Prigiobbe, V., Hanchen, M., Werner, M., Baciocchi, R., Mazzotti, M. (2009). Mineral carbonation process for CO₂ sequestration. *Energy Procedia*, 1, 4885-4890.
55. Bell, D. A., Towler, B. F., Fan, M. (2010). *Coal gasification and its applications*. (1. baskı). Great Britain: Elsevier, 325-339.
56. Olajire, A. A. (2013). A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 109, 364-392.
57. Lu, H., Lu, Y., Rostam-Abadi, M. (2013). CO₂ sorbents for a sorption-enhanced water-gas shift process in IGCC plants: A thermodynamic analysis and process simulation study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 6663-6672.
58. Gallucci, K., Stendardo, S., Foscolo, P. U. (2008). CO₂ capture by means of dolomite in hydrogen production from syn gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 3049-3055.
59. Herce, C., Stendardo, S., Cortes, C. (2015). Increasing CO₂ carrying capacity of dolomite by means of thermal stabilization by triggered calcination. *Chemical Engineering Journal*, 262, 18-28.
60. Thompson, C. J., Loring, J. S., Rosso, K. M., Wang, Z. (2013). Comparative reactivity study of forsterite and antigorite in wet supercritical CO₂ by in situ infrared spectroscopy. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 18, 246-255.
61. Tsyganok, A., Inaba, M., Tsunado, T., Uchida, K., Suzuki, K., Takehira, K., Hayakawa, T. (2005). Rational design of Mg-Al mixed oxide-supported bimetallic catalysts for dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 292, 328-343.
62. Marcilly, C., Courty, P., Delmon, B. (1970). Preparation of highly dispersed mixed oxides and oxide solid solutions by pyrolysis of amorphous precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, 53, 56-57.
63. Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S. (1997). *Enstrümantal analiz yöntemleri*, Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 73-145.

64. Jaboyedoff, M., Kübler, B., Thelin, P. (1999). An empirical Scherrer equation for weakly swelling mixed-layer minerals, especially illite-smectite. *Clay Minerals*, 34, 601-617.
65. Geankoplis, C. J. (1993). *Transport processes and unit operations*. (3rd edition) USA: Prentice-Hall, 702-705.
66. Yaşyerli, S. (2001). *Kimyasal proseslerde oluşan H₂S'ün yenilenebilir adsorbentler ile tutulması*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 55-59.
67. Fıcıcılar, B. (2004). *Carbon dioxide removal in steam reforming: Adsorption of CO₂ onto hydrotalcite and activated soda*, MS Thesis, Middle East Technical University The Graduate School of Natural and Applied Sciences, 30-40.
68. Yang, J. I., Kim, J. N. (2006). Hydrotalcites for adsorption of CO₂ at high temperature. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23(1), 77-80.
69. Reddy, M. K. R., Xu, Z. P., Lu, G. Q., Diniz da Costa, J. C. (2006). Layered double hydroxides for CO₂ capture: Structure Evolution and regeneration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 7504-7509.
70. Beall, G. W., Duraia E. M., Tantawy, F. E., Hazmi, F., Al-Ghamdi, A. (2013). Rapid fabrication of nanostructured magnesium hydroxide and hydromagnesite via microwave-assisted technique. *Powder Technology*, 234, 26-31.
71. Hollingbery, L. A., Hull, T. R. (2012). The thermal decomposition of natural mixtures of huntite and hydromagnesite. *Thermochimica Acta*, 528, 45-52.
72. Du, X., Su, X., Wang, Y., Li, J. (2009). Thermal decomposition of grinding activated bayerite. *Materials Research Bulletin*, 44, 660-665.
73. Park, P.W., Boyer, C.L. (2005). Effect of SO₂ on the activity of Ag/ γ -Al₂O₃ catalysts for NO_x reduction in lean conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 59, 27-34.
74. Ulibarri, M. A., Pavlovic, I., Barriga, C., Hermosin, M. C., Cornejo, J. (2001). Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and cristallinity. *Applied Clay Science*, 18, 17-27.
75. Petrova, N., Mizota, T., Stanimirova, Ts., Kirov, G. (2003). Sorption of water vapor on a low-temperature hydrotalcite metaphase: calorimetric study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 63, 139-145.
76. Roelofs, J. C. A. A., Bokhoven, J. A., Dillen, A. J., Geus, J. W., Jong, K. P. (2002). The thermal decomposition of Mg-Al hydrotalcites: Effects of interlayer anions and characteristics of the final structure. *Chemistry-A European Journal*, 8, 24.
77. Hudson, M. J., Carlino, S., Apperley, D. C. (1995). Thermal conversion of a layered (Mg/Al) double hydroxide to the oxide. *Journal of Material Chemistry*, 5(2), 323-329.

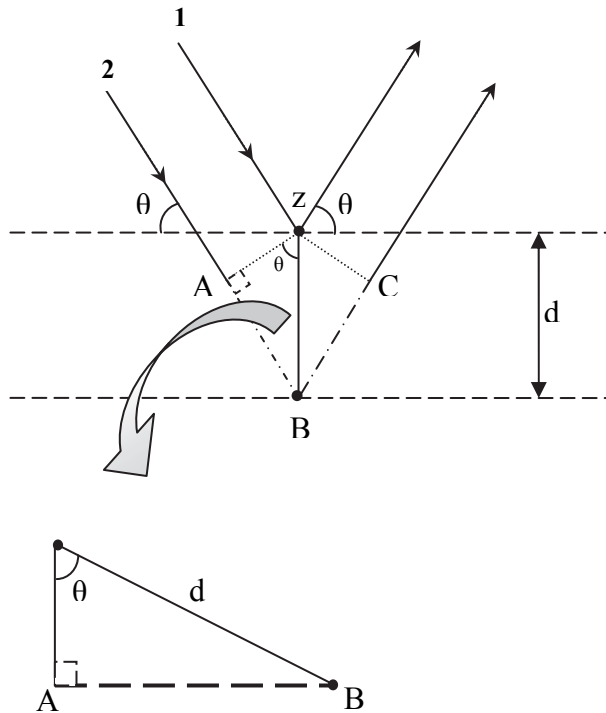
78. Basile, F., Fornasari, G., Gazzano, M., Vaccari, A. (2000). Synthesis and thermal evolution of hydrotalcite-type compounds containing noble metals. *Applied Clay Science*, 16, 185-200.
79. Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rououerol, J., Siemieniewska, T. (1985). REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Applied Chemistry*, 57(4), 603-619.
80. Meloni, D., Monaci, R., Solinas, V., Auroux, A., Dumitriu, E. (2008). Characterization of the active sites in mixed oxides derived from LDH precursors by physico-chemical and catalytic techniques. *Applied Catalysis A: General*, 350, 86-95.
81. Moreira, R.F.P.M., Soares, J.L., Casarin, G.L., Rodrigues, A.E. (2006). Adsorption of CO₂ on Hydrotalcite-like compounds in a fixed bed. *Separation Science and Technology*, 41(2), 341-357.
82. Lackner, K.S., Wendt, C.H., Butt, D.P., Joyce, E.L., Sharp, D.H. (1995). Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy*, 20(11), 1153-1170.
83. Zevenhoven, R., Teir, S., Eloneva, S. (2008). Heat optimisation of a staged gas-solid mineral carbonation process for long-term CO₂ storage. *Energy*, 33, 362-370.
84. Fagerlund, J., Highfield, J., Zevenhoven, R. (2012). Kinetic studies on wet and dry gas-solid carbonation of MgO and Mg(OH)₂ for CO₂ sequestration. *RSC Advances*, 2, 10380-10393.
85. Polato, C. M. S., Henriques, C. A., Rodrigues, A. C. C., Monteiro, J. L. F. (2008). De-SO_x additives based on mixed oxides derived from Mg,Al-hydrotalcite-like compounds containing Fe, Cu, Co or Cr. *Catalysis Today*, 133-135, 534-540.
86. Kang, H.T., Lv, K., Yuan, S. L. (2013). Synthesis, characterization, and SO₂ removal capacity of MnMgAlFe mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds. *Applied Clay Science*, 72, 184-190.
87. Verziu, M., Cojocaru, B., Hu, J., Richards, R., Ciuculescu, C., Filip, P., Parvulescu, V.I. (2007). Sunflower and rapeseed oil transesterification to biodiesel over different nanocrystalline MgO catalysts. *Green Chemistry*, 10, 373-381.
88. Li, Q., Meng, M., Dai, F., Zha, Y., Xie, Y., Hu, T., Zhang, J. (2012). Multifunctional hydrotalcite-derived K/MnMgAlO catalysts used for soot combustion, NO_x storage and simultaneous soot-NO_x removal. *Chemical Engineering Journal*, 184, 106-112.
89. Li, Q., Wang, X., Chang, W., Chen, H., Zhang, Z. (2014). Promotional effects of cerium doping and NO_x on the catalytic soot combustion over MnMgAlO hydrotalcite-based mixed oxides. *Journal of Rare Earths*, 32(2), 176-183.

90. Martavaltzi, C.S., Lemonidou, A.A. (2008). Development of new CaO based sorbent materials for CO₂ removal at high temperature. *Microporous and Mesoporous Materials*, 110, 119-127.
91. Yu, C.T., Chen, W.C. (2008). Preparation , characterization of Ca/Al carbonate pellets with TiO₂ binder and CO₂ sorption at elevated temperature conditions, *Powder Technology*, 239, 492-498.
92. Zhang, M., Peng, Y., Sun, Y., Li, P., Yu, J. (2013). Preparation of CaO-Al₂O₃ sorbent and CO₂ capture performance at high temperature. *Fuel*, 111, 636-642.
93. Zhou, Z., Xu, P., Xie, M., Cheng, Z., Yuan, W. (2013). Modeling of the carbonation kinetics of synthetic CaO-based sorbent. *Chemical Engineering Science*, 95, 283-290.
94. Koga, N., Yamada, S. (2004). Controlled rate thermal decomposition of synthetic bayerite under vacuum. *Solid State Ionics*, 172, 253-256.
95. Shahraki, B.K., Mehrabi, B., Gholizadeh, K., Mohammadinasad, M. (2011). Thermal behavior of calcite as an expansive agent. *Journal of Mining and Metallurgy*. 47(1), 89-97.
96. Yang, J., Li, N., Li, G., Wang, W., Wang, A., Wang, X., Cong, Y., Zhang, T. (2014). Synthesis of renewable high-density fuels using cyclopentanone derived from lignocellulose. *Chemistry Communication*, 50, 2572-2574.
97. Li, C., Hirabayashi, D., Suzuki, K. (2011). Synthesis of higher surface area mayenite by hydrothermal method. *Materials Research Bulletin*, 46, 1307-1310.
98. Wang, M., Lee, C.G., Ryu, C.K. (2008). CO₂ sorption and desorption efficiency of Ca₂SiO₄. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 6368-6372.
99. Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R.B., Bland, A.E., Wright, I. (2008). Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Science*, 20, 14-27.
100. Chen, W., Wang, Y., Xu, X., Zeng, W., Gong, Y. (2012). A New Long-Lasting Phosphor Ce³⁺Doped Ca₃Al₂O₆. *ECS Solid State Letters*, 1(4), 17-19.

EKLER

EK-1. Bragg yasası ve x-ışını difraksiyonu

Bir ışık demetinin çok küçük bir delikten geçerken ışınım yolu üzerinde gerçekleşen kırınım olayına benzer şekilde, x-ışınları da bir kristalin yüzeyinden saçıldığında, kırınıma uğrar. X-ışınları demeti kristal yüzeyine θ açısı ile gönderildiğinde, ışımının bir kısmı yüzey atomları ile etkileşerek saçılır. Saçılmayan kısım ise kristal içine girerek ikinci tabaka atomları ile etkileşir ve yine bir kısmı saçılırken bir kısmı üçüncü tabakaya geçer. EK-1 Şekil 1.1' de görülen bu olaya *X-ışınları difraksiyonu* adı verilir. Kristal yüzeyine θ geliş açısı ile gönderilen ışınım z ve B noktalarındaki atomlar tarafından saçılmaya uğratılmaktadır.



Şekil 1.1. X-ışınlarının bir kristalde kırınımı

n, bir tam sayıyı göstermek koşulu ile,

$$AB + BC = n\lambda$$

(1.1)

ise, 1 ve 2 ile gösterilen ışınlar arasında kuvvetlendirici girişim olayı gözlenir.

EK-1. (devam) Bragg yasası ve x-ışını difraksiyonu

EK-1 Şekil 1.1' de görüldüğü gibi kristalin düzlemleri arasındaki uzaklık “d” ise,

$AB = BC = d \sin \theta$ dır. Yukarıdaki iki eşitliğin birleştirilmesi ile *Bragg eşitliği* olarak bilinen

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.2)$$

eşitliğine ulaşılır.

X-ışınları difraksiyonunun bir kimyasal analiz yöntemi olarak kullanılması 1912 yılında Von Laue tarafından önerilmiş ve kristal yapılarıdaki atomların yerleşimleri ve kristal tabakaları arasındaki uzaklığın belirlenmesinde önemli bir yöntem haline gelmiştir. Ayrıca x-ışınları difraksiyonu yöntemi ile metallerin, polimer maddelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin daha iyi anlaşılması mümkün olmuştur.

Kristal yapıların X-ışınları difraksiyonu yöntemi kullanılarak tanımlanmasında kullanılan iki yöntem vardır. *Laue* yöntemi adı verilen birinci teknikte x-ışınları demeti bir “tek kristal” üzerine düşürülür. Bu ışınların Bragg eşitliğini sağlayarak kırınımına uğrayan bölümü düzenekte dedektör olarak kullanılan fotoğraf filmi üzerinde Laue noktalarını oluşturur. Tek kristalin kullanıldığı bu yöntemde her bir düzlemin ayrı ayrı incelenmesinin gerekli olması çok büyük bir dezavantajdır. Bu nedenle toz yöntemi olarak adlandırılan *Debye-Scherrer* yöntemi daha uygulama alanı bulan bir tekniktir. İnce toz haline getirilen örnek 0,3-0,5 mm çapında bir tüp içine doldurulur. Böylece örnek üzerine gönderilen x-ışınları demeti ile etkileştiğinde Bragg eşitliğini sağlayan tanecik sayısı artırılmış olur. Yöntemde genellikle Cu veya Mo K_α hattı gibi monokromatik x-ışınları kullanıldığından Bragg eşitliğindeki tabakalar arasındaki uzaklığı belirten d, ölçülen θ açıları ile bulunabilir [63].

EK-2. Scherrer yasası kullanılarak kristal boyutunun hesaplanmasına ilişkin örnek hesaplama

Mg-O-CPS sorbentinin kristal boyutu Scherrer eşitliğiyle hesaplanmıştır. Scherrer eşitliği;

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.1)$$

şeklindedir. Burada,

t = Kristal boyutu (nm)

λ = X-ışını kaynağının dalga boyu (Cu $K\alpha$ için 0,15406 nm)

β = XRD desenindeki metale ait en yüksek pikin yarı genişliği, radyan ("Full width at half maximum", FWHM)

θ = Yapıya ait en şiddetli pikin kırınım açısının yarı değeri ($2\theta/2$), derece

K = Cihaza ve numuneye göre değişen sabit

değerlerini ifade etmektedir. Mg-O-CPS sorbenti için bu değerler $\beta = 0,766^\circ$ (0,0133 radyan), $2\theta = 42,8$ ve $K=0,89$ şeklindedir.

$$t = \frac{0,89 \times 0,15406}{0,0133 \times \cos\left(\frac{42,8}{2}\right)} = 11 \text{ nm}$$

Not: Hesap makinesi derece modundayken işlemler gerçekleştirilmelidir.

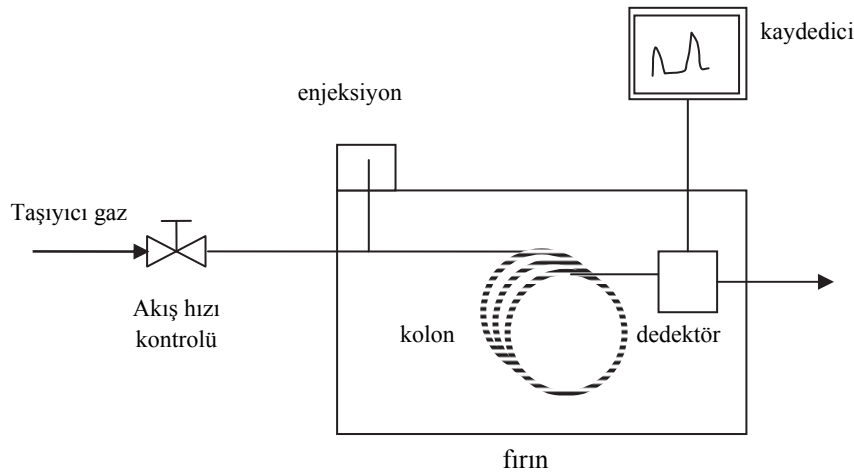
EK-3. Kromatografik yöntemler ve gaz kromatograf cihazının çalışma prensibi

Kromatografi karışım halinde bulunan bir örnekteki bileşenlerin ayrılması tanınması ve tayini için kullanılan yöntemlerin genel adıdır. Bu yöntemin uygulandığı sistemler ve teknikler çok çeşitli olmakla birlikte tümünün ortak özelliği bir *hareketli faz* ve bir *sabit fazın* kullanılmasıdır. Bu yöntemlerde genellikle belli hacimdeki bir kolon dolgu maddesi ile doldurulur. Bu madde sabit faz adını alır. Analiz edilecek numune kolonun bir ucundan gönderilir ve bir hareketli faz ile kolonun bir ucundan öteki ucuna sürüklenerek taşınır. Karışımdaki maddelerin ayrılması bunların kolon içindeki ilerleme hızlarının farklı olması sonucu gerçekleşir.

Gaz halinde bulunan veya kolayca buharlaştırılabilen bileşenlerin birbirinden ayrılması amacıyla kullanılan kromatografi yöntemlerinin genel adı gaz kromatografisidir. Bu yöntemde hareketli faz helyum, azot veya argon gibi inert bir gaz olup buna taşıyıcı gaz adı verilir. Kolon içinde kullanılan sabit faz silika, alümina vb. gibi katı bir maddeyse bu yöntem gaz-katı kromatografisi denir. Bu yöntemde bileşenlerin ayrılması katı yüzeyindeki farklı adsorpsiyon ilgilerinden ötürü gerçekleşir [63].

EK-3 Şekil 3.1’de bir gaz kromatografisi cihazının temel bileşenleri verilmiştir. Dedektör ve kolonlar sıcaklığı ayarlanabilen bir fırının içindedir. Fırın sıcaklığının oda sıcaklığından yüksek tutulması kolonun gazları daha iyi ve keskin ayırmasını sağlar. Analiz edilecek numune enjeksiyonla sisteme gönderildiğinde taşıyıcı gaz numuneyi sürükleyerek ayrıştırma kolonuna iletir. Bileşenler, ayrıştırma kolonunu terk ediş zamanlarına göre tanımlanır. Fiziksel özelliklerine göre ayrılan bileşenler dedektör tarafından algılanarak sonuçlar bir kaydedici ile kaydedilir. Sonuçlar, aynı cihazda aynı parametreler ile yapılmış bilinen numune sonuçları ile karşılaştırılır.

EK-3. (devam) Kromatografik yöntemler ve gaz kromatograf cihazının çalışma prensibi

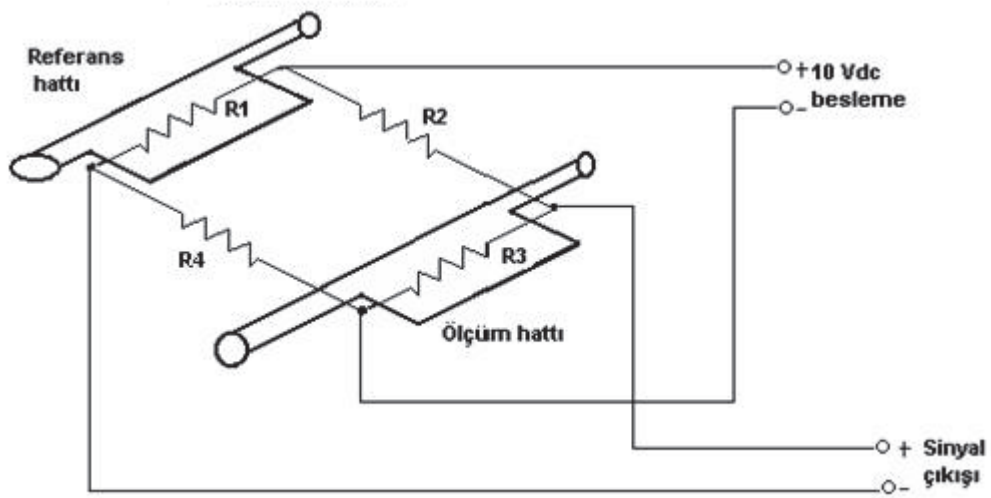


Şekil 3.1. Bir gaz kromatografisi cihazının temel bileşenleri

Gaz kromatografi cihazlarında kullanılan dört dedektör tipi vardır; termal iletkenlik (TCD), alev iyonizasyon (FID), nitrojen fosfor (NPD), ve elektron yakalama (ECD).

Termal iletkenlik dedektörlerinin kullanım alanı oldukça geniştir. Bu yöntemde ölçüm, gaz akımındaki termal iletkenliğin değişmesinin algılanmasıyla gerçekleşir. Çalışma prensibi olarak Wheatstone köprüsü kullanılır. EK-3 Şekil 3.2’de görüldüğü gibi bu köprünün iki kolunu oluşturan referans ve ölçüm hattına taşıyıcı gaz aynı oranda girmekte ve köprü elektriksel olarak dengededir. Analiz esnasında kolonlarda ayrılan gazlar ölçüm hattına girdiğinde gaz halindeki bileşenlerin termal iletkenliği taşıyıcı gazın iletkenliğinden genellikle düşük olduğundan buradaki R3 direncinin değerini düşürürler. Bu nedenle örneğin üzerinden geçtiği direnç sadece taşıyıcı gazın geçtiği dirence göre daha fazla ısınır. Köprünün iki kolu arasında oluşan bu sıcaklık farkı nedeniyle köprüdeki elektrik akımı dengesi bozulur ve köprü dengesinden örnek miktarı ile orantılı olan bir akım geçer. Bu dedektör tipi örneğin yapısını bozmayan ve her örneğe cevap veren bir dedektördür [10]

EK-3. (devam) Kromatografik yöntemler ve gaz kromatograf cihazının çalışma prensibi



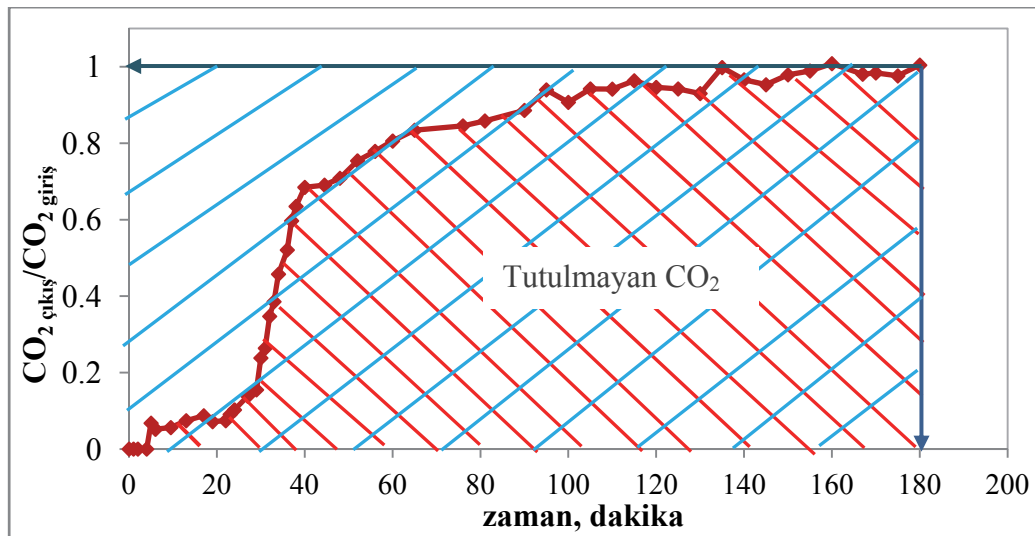
Şekil 3.2. TCD dedektörlerinin çalışma prensibi (Wheatstone köprüsü)

EK-4. “Breakthrough” eğrileri yardımıyla sorbentin CO₂ tutma kapasitesinin belirlenmesi

Sorbentlerin CO₂ tutma kapasiteleri “breakthrough” eğrileri ile değerlendirilmiştir. “Breakthrough” eğrileri, zamana karşı çıkış gazı konsantrasyon değerlerini içermektedir. “Breakthrough” eğrisinin altında kalan alan sorbent tarafından tutulmayan toplam CO₂ miktarını ifade etmektedir. Aşağıda 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbenti için örnek hesaplama verilmiştir.

3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbenti için örnek hesaplama

Deney; 550 °C’de %4 CO₂+He gaz karışımı ile 30 cm³/dakika toplam akış hızında (Q) ve 0,5 g sorbent ile gerçekleştirilmiştir. Toplam deney süresi 180 dakikadır. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbenti ile elde edilen “breakthrough” eğrisi EK-4 Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbenti ile elde edilen “breakthrough” eğrisi (550 °C, %4 CO₂+He, 30 cm³/dakika, 0,5 g)

İdeal gaz yasasından çalışılan ortam şartlarında toplam konsantrasyon;

$$C_T = P/RT \quad (4.2)$$

$$P = 0,9079 \text{ atm} \quad R = 0,082 \text{ lt.atm/mol.K} \quad T_{\text{ort}} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C} = 293 \text{ K}$$

EK-4. (devam) “Breakthrough” eğrileri yardımıyla sorbentin CO₂ tutma kapasitesinin hesaplanması

$$C_T = \frac{0,9079 \text{ atm}}{0,082 \frac{\text{lt.atm}}{\text{mol.K}} \times 293 \text{ K}} = 0,0377 \text{ mol / lt} = 3,77 \times 10^{-5} \text{ mol / cm}^3 \quad \text{olarak hesaplanır.}$$

Kolona giren besleme gaz karışımının (CO₂-He) %3,97’si CO₂ gazıdır. Besleme gazındaki CO₂ konsantrasyonu,

$$CO_{2\text{giriş}} = 3,77 \times 10^{-5} \times 0,0397 = 1,497 \times 10^{-6} \text{ mol / cm}^3 \quad \text{olarak belirlenir.}$$

$$\text{Kolona 180 dakika boyunca giren CO}_2 \text{ miktarı} = \underbrace{\left\{ \int_0^{180} \frac{CO_{2\text{çıkış}}}{CO_{2\text{giriş}}} dt \right\}}_{\text{Şekil 4.1’de mavi ile taralı toplam alan}} \times Q \times CO_{2\text{giriş}} \quad (4.3)$$

Şekil 4.1’de mavi ile taralı toplam alan

$$\begin{aligned} &= 180 \text{ dakika} \times 30 \text{ cm}^3/\text{dakika} \times 1,497 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 \\ &= 8,08 \times 10^{-3} \text{ mol} = 8,08 \text{ mmol} \end{aligned}$$

$$\text{Tutulmayan CO}_2 \text{ miktarı} = \underbrace{\left\{ \int_0^t \frac{CO_{2\text{çıkış}}}{CO_{2\text{giriş}}} dt \right\}}_{\text{Şekil 4.1’de kırmızı ile taralı “breakthrough” eğrisinin altında kalan alan}} \times Q \times CO_{2\text{giriş}} \quad (4.4)$$

Şekil 4.1’de kırmızı ile taralı “breakthrough” eğrisinin altında kalan alan

“Breakthrough” eğrisinin altında kalan alan Eş. 4.5 ile verilen Simpson 1/3 kuralı ile değerlendirilmiştir.

$$\int_a^b f(x) dx = \frac{h}{3} \left[f(x_0) + 4 \sum_{i=1}^{n-1} f(x_i) + 2 \sum_{i=2}^{n-2} f(x_i) + f(x_n) \right] \quad (4.5)$$

Eş. 4.5 ile “breakthrough” eğrisinin altında kalan alan değeri 134 dakika olarak bulunmuştur. Buna göre,

EK-4. (devam) “Breakthrough” eğrileri yardımıyla sorbentin CO₂ tutma kapasitesinin hesaplanması

$$\begin{aligned}\text{Tutulmayan CO}_2 \text{ miktarı} &= 134 \text{ dakika} \times 30 \text{ cm}^3/\text{dakika} \times 1,497 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 \\ &= 6,03 \times 10^{-3} \text{ mol} = 6,03 \text{ mmol}\end{aligned}$$

olarak belirlenmiştir. Sorbentin CO₂ tutma kapasitesi sistemin boşluk hacmine (dead volume) göre düzeltilmiştir. Bu amaçla reaktöre sorbentle aynı yatak boyunu sağlayacak şekilde ve aynı partikül boyutuna sahip inert katı doldurularak deney gerçekleştirilmiştir. Bu inert madde ile gerçekleştirilen dolgulu kolon deneyi sonucunda bulunan 0,04 mmol CO₂ değeri tutma kapasitesinden çıkarılarak sorbentin CO₂ tutma kapasitesi hesaplanmıştır.

Beslemeyle giren toplam CO₂ miktarı = 8,08 mmol (180 dak boyunca)

Sorbent tarafından tutulmayan CO₂ miktarı = 6,03 mmol

İnert katı ile bulunan CO₂ miktarı = 0,04 mmol

3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin tuttuğu CO₂ miktarı = 2,01 mmol CO₂

olarak hesaplanır. Bu değer kullanılan sorbent miktarına (0,5 g) bölünerek 3Ca1Al-CPS-Na₂CO₃ sorbentinin CO₂ tutma kapasitesi *4,02 mmol CO₂/g sorbent* olarak bulunur.

EK-5. Mg-Al hidrotalsit türü malzeme için yürütülen ön deneylere ait sonuçlar

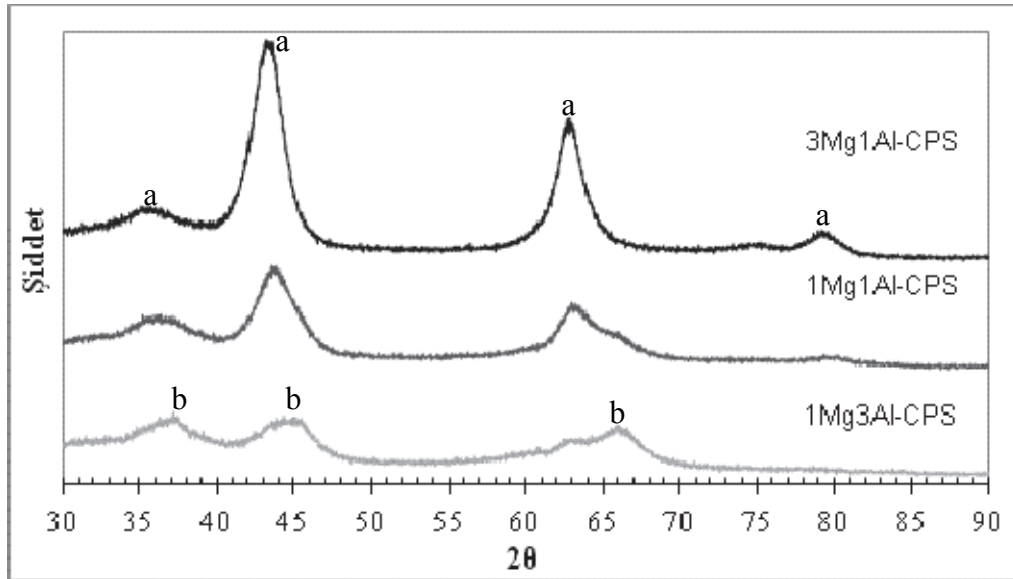
Çalışmanın başlangıcında Mg-Al hidrotalsit türü malzemeler için ön deneyler yürütülmüştür. Mg/Al oranı 1/3 ve 1/1 olacak şekilde Mg-Al hidrotalsit türü malzemeler (1Mg3Al-CPS ve 1Mg1Al-CPS) hazırlanmıştır. Hazırlanan bu sorbentler için gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları EK-5 Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Ön deneylerde hazırlanan Mg-Al-CPS hidrotalsit türü malzemeler için gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları

Sorbent	Mg/Al molar oranı	Karakterizasyon çalışmaları	
		XRD	N ₂ ads.-des.
1Mg1Al-CPS	1/1	√	√
1Mg3Al-CPS	1/3	√	√

Hidrotalsit türü malzemeler için kalsinasyon sıcaklığı 600 °C olarak belirlenmiştir. Sorbentler 600 °C sıcaklıkta 50 cm³/dakika He akımında kalsine edilmiştir. Kalsine edilmiş Mg-Al hidrotalsit türü malzemelerin XRD desenleri EK-5 Şekil 5.1’de ve XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür değerleriyle karşılaştırılması EK-6’da verilmiştir. Mg-Al içerikli malzemelerde esas yapı Mg(Al)O ”periclase” yapısıdır. Mg-Al hidrotalsit türü malzemelerde Mg oranı arttıkça MgO yapısına ait pik şiddetleri artmaktadır. Bu durum literatür araştırmalarında Mg oranı arttıkça kristalinitenin artması şeklinde ifade edilmektedir. [24]. Bununla birlikte Mg oranı azaldıkça γ -Al₂O₃ yapısına ait piklerin oluşmaya başladığı görülmektedir. Mg oranının en az olduğu 1Mg3Al-CPS malzemesinde γ -Al₂O₃ yapısına ait ana pikin belirginleştiği görülmektedir.

EK-5. (devam) Mg-Al hidrotalsit türü malzeme için yürütülen ön deneylere ait sonuçlar



Şekil 5.1. Mg-Al hidrotalsit türü sorbentlerin 600 °C’de kalsinasyon sonrası XRD desenleri
a-Mg(Al)O -periclase b- γ -Al₂O₃

Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan 1Mg3Al-CPS ve 1Mg1Al-CPS sorbentlerinin XRD ve BET analizi sonuçları EK-5 Çizelge 5.2’ de verilmiştir. Malzemelerin “d”, tabakalar arası boşluk değerlerine bakıldığında Mg miktarı azaldıkça d değerinin azaldığı görülmektedir. Mg miktarı azaldıkça yüzey alanı değerinin arttığı belirlenmiştir.

Çizelge 5.2. 1Mg3Al-CPS ve 1Mg1Al-CPS sorbentlerinin XRD ve BET analizi sonuçları

Sorbent	Katı faz	$d_{(100)}$ * nm	Kristal Boyutu ** nm	Ortalama gözenek çapı *** d_p , nm	Gözenek hacmi *** V_p , cm ³ /g	Tek nokta yüzey alanı m ² /g	Çoklu nokta yüzey alanı m ² /g
1Mg1Al-CPS	MgO	0,21	3,3	13,9	0,91	159	208
1Mg3Al-CPS	MgO	0,20	2,8	6,4	0,54	186	237

*Malzemenin X-ışını kırınım desenlerinden elde edilen düzlemler arası boşluk değeri

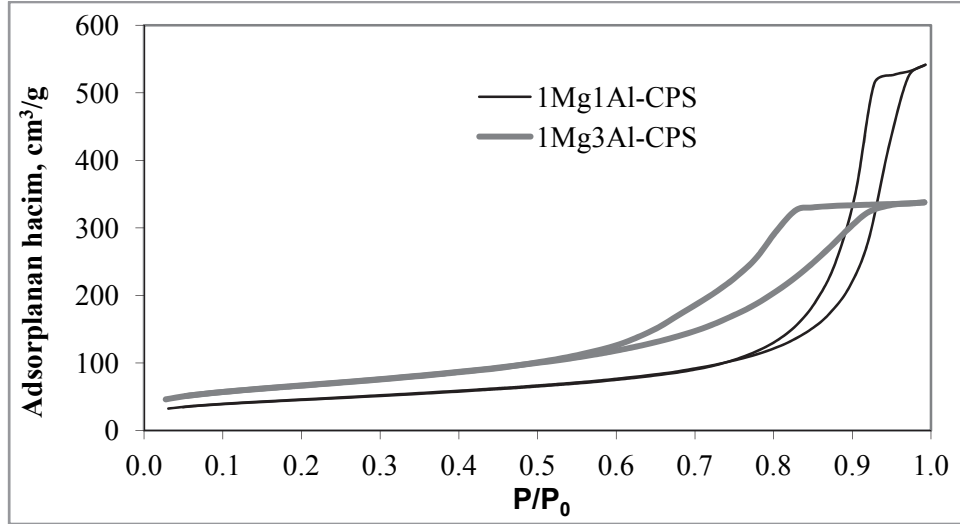
**Malzemenin X-ışını kırınım desenleri verilerinden “Scherrer” denklemiyle hesaplanan kristal boyutu

***BJH desorpsiyon verilerinden bulunan değerler

Kalsine edilmiş 1Mg3Al-CPS ve 1Mg1Al-CPS sorbentlerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi EK-5 Şekil 5.2’ de verilmiştir. 1Mg1Al-CPS sorbentleri H1 türü histerisis göstermiştir. Bu tür malzemeler, iyi tanımlanmış silindir benzeri gözenek boşluklarına veya düzenli sayılabilecek küresel taneciklerin topaklanması özelliğine sahiptir. 1Mg3Al-CPS sorbenti H2 türü histerisis tipi göstermiştir.

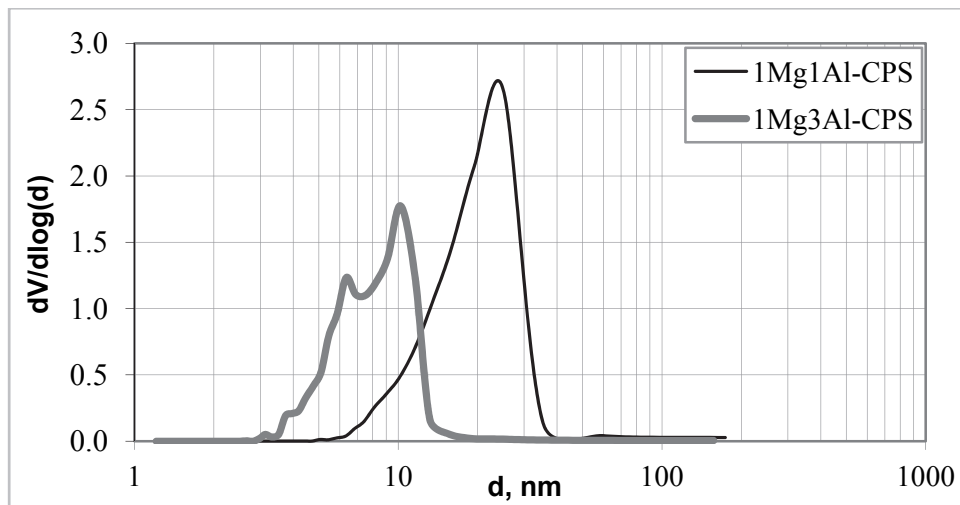
EK-5. (devam) Mg-Al hidrotalsit türü malzeme için yürütülen ön deneylere ait sonuçlar

Bu tür malzemelerde gözenek boyut dağılım ve şekli tam olarak açıklanamamakla birlikte karmaşık ve birbirine bağlı gözenek yapıları olduğu bilinmektedir [79].



Şekil 5.2. 1Mg3Al-CPS ve 1Mg1Al-CPS sorbentlerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

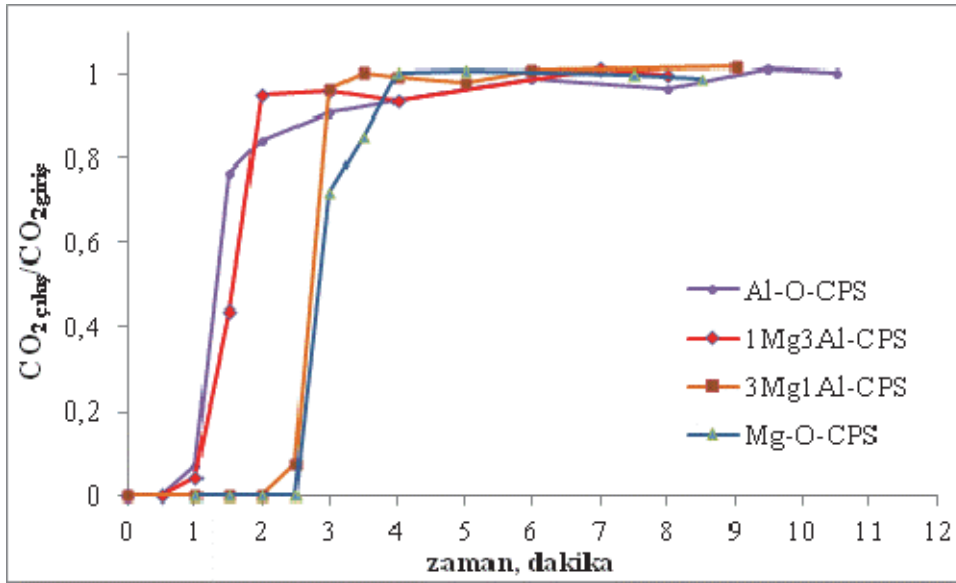
1Mg3Al-CPS ve 1Mg1Al-CPS sorbentlerinin gözenek çapı dağılımı eğrileri EK-5 Şekil 5.3' te verilmiştir. Görüldüğü gibi 1Mg3Al-CPS ve 1Mg1Al-CPS sorbentleri mezogözeneklilik bölgesinde (2-50 nm) dağılım vermiştir. Bu malzemelerin ortalama gözenek çapları grafikten 10,2 nm ve 25 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.3. Kalsine edilmiş 1Mg3Al-CPS ve 1Mg1Al-CPS sorbentlerinin BJH-desorpsiyon gözenek çapı dağılımı eğrileri

EK-5. (devam) Mg-Al hidrotalsit türü malzeme için yürütülen ön deneylere ait sonuçlar

Hazırlanan 1Mg3Al-CPS hidrotalsit türü malzeme için CO₂ tutma çalışması yürütülmüştür. Deney %4 CO₂+He gaz karışımı ile 30 cm³/dakika toplam akış hızında 0,5 g sorbent kullanılarak ve 300 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. EK-5 Şekil 5.4'te bu sorbentin breakthrough eğrisi verilmiştir. Sorbentin CO₂ tutma kapasitesi 0,09 mmol CO₂/g sorbent bulunmuştur.



Şekil 5.4. 1Mg3Al-CPS hidrotalsit türü malzemenin breakthrough eğrisi (%4CO₂+He, 0,5g, 30 cm³/dakika, 300 °C)

EK-6. Sorbentlerin XRD analizinden elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması

Çizelge 6.1. Mg-Al hidrotalsit türü malzemelerin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür değerleriyle karşılaştırılması

N u m u n e									L i t e r a t ü r					
1Mg3Al-CPS			1Mg1Al-CPS			3Mg1Al-CPS			Mg(Al)O Periclase [4-0829]			γ -Al ₂ O ₃ [73]		
2 θ	d(A)	I/I0	2 θ	d(A)	I/I0	2 θ	d(A)	I/I0	2 θ	d(A)	I/I0	2 θ	d(A)	I/I0
37,2	2,41	66	36,6	2,45	31	35,8	2,50	13	36,9	2,43	10	37,4	2,40	28
44,7	2,03	100	43,3	2,08	100	43,0	2,10	100	42,9	2,11	100	45,9	1,97	70
62,9	1,48	23	62,8	1,48	57	62,6	1,48	58	62,3	1,49	52	-	-	-
65,9	1,42	98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	66,8	1,40	100
-	-	-	-	-	-	74,4	1,27	3	74,7	1,27	4	-	-	-
-	-	-	79,9	1,20	4	79,2	1,21	9	78,6	1,22	12	-	-	-

Çizelge 6.2. 3Mg1Al-CPS malzemesinin tekrar sentezlerinden elde edilen malzemelerin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılması

N u m u n e									L i t e r a t ü r		
3Mg1Al-CPS-1			3Mg1Al-CPS-2			3Mg1Al-CPS-3			Mg(Al)O-Periclase [4-0829]		
2 θ	d(A)	I/I0	2 θ	d(A)	I/I0	2 θ	d(A)	I/I0	2 θ	d(A)	I/I0
35,8	2,506	13	35,3	2,539	15	35,3	2,541	8	36,9	2,431	10
43,1	2,097	100	43,2	2,091	100	43,2	2,091	100	42,9	2,106	100
62,6	1,482	58	62,4	1,486	58	62,7	1,482	62	62,3	1,489	52
74,4	1,274	3	74,9	1,266	3	74,9	1,266	3	74,7	1,270	4
79,2	1,208	9	79,2	1,208	9	79,2	1,208	9	78,6	1,216	12

Çizelge 6.3. UC-Mg-O-CPS sorbentinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılması

N u m u n e			L i t e r a t ü r		
UC-Mg-O-CPS			Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ •4H ₂ O Hidromagnezit [70]		
2 θ	d(A)	I/I0	2 θ	d(A)	I/I0
9,7	9,115	29	9,7	9,115	36
13,8	6,415	30	13,9	6,369	46
15,3	5,789	100	15,4	5,752	100
19,9	4,460	15	20,0	4,438	14
21,2	4,190	36	21,3	4,170	27
23,3	3,817	13	23,4	3,800	11
25,4	3,506	15	25,5	3,492	12
27,0	3,301	25	27,0	3,301	24
30,8	2,902	57	30,9	2,893	68
33,2	2,698	24	33,2	2,698	24
35,9	2,501	20	36,0	2,494	22
38,9	2,314	12	38,5	2,338	5

EK-6. (devam) Sorbentlerin XRD analizinden elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması

Çizelge 6.4. Mg-O-CPS sorbentinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür değerleriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür		
Mg-O			Mg(Al)O-Periclase [4-0829]		
2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀
36,8	2,4399	8	36,9	2,431	10
42,8	2,1102	100	42,9	2,106	100
62,2	1,4912	42	62,3	1,489	52
74,5	1,2719	4	74,7	1,270	4
78,5	1,2172	9	78,6	1,216	12

Çizelge 6.5. UC-Al-O-CPS sorbentinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür değerleriyle karşılaştırılması

UC-Al-O-CPS			Al(OH) ₃ -bayerite [20-11]			Al(OH) ₃ -gibbsite [12-460]			AlOOH-boehmite [21-1307]		
2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀
14,5	6,104	11	-	-	-	-	-	-	14,5	6,110	100
18,8	4,716	100	18,8	4,100	90	18,4	4,82	100	-	-	-
20,3	4,371	68	20,4	4,350	70	20,5	4,34	40	-	-	-
-	-	-	-	-	-	20,6	4,30	20	-	-	-
27,8	3,207	28	27,9	3,200	30	28,1	3,17	8	28,2	3,164	65
38,2	2,354	11	-	-	-	38,0	2,37	20	38,4	2,346	55
40,6	2,220	65	40,6	2,222	100	40,4	2,23	6	-	-	-
45,9	1,975	12	-	-	-	45,8	1,98	10	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	49,0	1,860	30
49,8	1,829	11	-	-	-	51,0	1,79	10	49,2	1,850	25
53,2	1,720	20	53,2	1,723	40	52,6	1,74	10	-	-	-
63,9	1,456	12	-	-	-	-	-	-	64,1	1,453	16
70,8	1,329	8	-	-	-	-	-	-	71,9	1,312	16

Çizelge 6.6. Al-O-CPS sorbentinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür değerleriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür		
Al-O-CPS			γ -Al ₂ O ₃ [73]		
2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀
37,2	2,416	55	37,40	2,403	28
45,9	1,975	81	45,94	1,974	70
66,8	1,399	100	66,80	1,399	100

EK-6. (devam) Sorbentlerin XRD analizinden elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması

Çizelge 6.7. UC-3Mg1Fe-CPS sorbentinin XRD verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür $Mg_6Fe^{+3}_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$		
UC-3Mg1Fe-CPS			Pyroaurite [23]		
2 Θ	d (Å)	I/I0	2 Θ	d (Å)	I/I0
11,4	7,737	100	11,6	7,60	100
22,9	3,866	39	22,8	3,89	70
34,4	2,605	27	34,2	2,62	40
38,8	2,320	12	38,6	2,33	40
-	-	-	-	-	-
45,9	1,975	11	45,8	1,981	50
59,4	1,554	23	59,3	1,556	20
60,7	1,524	20	60,6	1,526	20

Çizelge 6.8. UC-1Mg1Fe-CPS sorbentinin XRD verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür $Mg_6Fe^{+3}_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$		
UC-1Mg1Fe-CPS			Pyroaurite [23]		
2 Θ	d (Å)	I/I0	2 Θ	d (Å)	I/I0
11,5	7,640	100	11,6	7,60	100
23,1	3,842	37	22,8	3,89	70
33,9	2,643	14	34,2	2,62	40
-	-	-	-	-	-
38,5	2,334	6	38,6	2,33	40
-	-	-	-	-	-
46,2	1,965	11	45,8	1,981	50
-	-	-	-	-	-
59,5	1,553	18	59,3	1,556	20
60,8	1,522	13	60,6	1,526	20

EK-6. (devam) Sorbentlerin XRD analizinden elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması

Çizelge 6.9. 1Mg1Fe-CPS sorbentinin XRD verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür								
1Mg1Fe-CPS			MgFe ₂ O ₄ magnezyoferrit [17-465]			α -Fe ₂ O ₃ hematit [13-5349]			MgO periclase [4-0829]		
2 θ	d(A)	I/I0	2 θ	d(A)	I/I0	2 θ	d(A)	I/I0	2 θ	d(A)	I/I0
24,1	3,685	24	-	-	-	24,3	3,660	25	-	-	-
30,3	2,950	20	30,1	2,969	35	-	-	-	-	-	-
33,0	2,710	27	-	-	-	33,3	2,69	100	-	-	-
35,5	2,529	100	35,4	2,532	100	35,8	2,510	50	36,9	2,431	10
-	-	-	-	-	-	41,0	2,201	30	-	-	-
43,2	2,094	52	43,1	2,099	25	-	-	-	42,9	2,106	100
49,5	1,840	22	-	-	-	49,6	1,838	40	-	-	-
54,2	1,691	40	53,5	1,713	12	54,3	1,690	60	-	-	-
57,1	1,611	16	57,0	1,616	30	57,7	1,596	16	-	-	-
62,7	1,481	75	62,5	1,485	40	62,6	1,484	35	62,3	1,489	52
64,0	1,453	25	-	-	-	64,1	1,452	35	-	-	-

Çizelge 6.10. 3Mg1Fe-CPS sorbentinin XRD verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür					
3Mg1Fe-CPS			MgFe ₂ O ₄ Magnezyoferrit [17-465]			MgO Periclase [4-0829]		
2 θ	d(A)	I/I0	2 θ	d(A)	I/I0	2 θ	d(A)	I/I0
30,3	2,947	13	30,1	2,969	35	-	-	-
35,9	2,496	27	35,4	2,532	100	36,9	2,431	10
43,0	2,103	100	43,1	2,099	25	42,9	2,106	100
-	-	-	53,5	1,713	12	-	-	-
-	-	-	57,0	1,616	30	-	-	-
62,1	1,493	77	62,5	1,485	40	62,3	1,489	52
74,2	1,277	15	-	-	-	74,7	1,270	4
78,7	1,215	10	-	-	-	78,6	1,216	12

EK-6. (devam) Sorbentlerin XRD analizinden elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması

Çizelge 6.11. 6Mg1Fe-CPS sorbentinin XRD verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması

N u m u n e			L i t e r a t ü r		
6Mg1Fe-CPS			MgO Periclase [4-0829]		
2 Θ	d(A)	I/I0	2 Θ	d(A)	I/I0
36,9	2,435	22	36,9	2,431	10
42,9	2,107	100	42,9	2,106	100
62,3	1,490	59	62,3	1,489	52
74,7	1,270	16	74,7	1,270	4
78,5	1,218	22	78,6	1,216	12

Çizelge 6.12. UC-3Mg1Mn-CPS sorbentinin XRD verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması

N u m u n e			L i t e r a t ü r		
UC-3Mg1Mn-CPS			Mg ₆ Mn ³⁺ ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ · 4H ₂ O Desautelsite		
2 Θ	d(A)	I/I0	2 Θ	d(A)	I/I0
11,2	7,888	100	11,4	7,76	100
20,0	4,438	15	-	-	-
22,6	3,926	32	22,9	3,88	60
31,7	2,821	57	-	-	-
34,0	2,636	29	34,2	2,622	50
38,3	2,348	50	38,6	2,332	60
42,9	2,110	2	-	-	-
45,6	1,988	22	45,8	1,981	60
52,2	1,752	23	51,7	1,768	20
58,9	1,568	19	60,6	1,527	30

Çizelge 6.13. 3Mg1Mn-CPS malzemesinin XRD verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması

N u m u n e			L i t e r a t ü r		
3Mg1Mn-CPS			MgO, periclase [4-0829]		
2 Θ	d (A)	I/I0	2 Θ	d(A)	I/I0
18,3	4,833	51	-	-	-
35,7	2,514	34	36,9	2,431	10
43,1	2,098	100	42,9	2,106	100
62,7	1,480	44	62,3	1,489	52
74,9	1,267	7	74,7	1,270	4
78,9	1,212	8	78,6	1,216	12

EK-6. (devam) Sorbentlerin XRD analizinden elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması

Çizelge 6.14. UC-3Mg1Al-HTS sorbentinin ön deneylerinde elde edilen malzemelerin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür değerleriyle karşılaştırılması

N u m u n e									L i t e r a t ü r		
UC-3Mg1Al-HTS-0h			UC-3Mg1Al-HTS-70			UC-3Mg1Al-HTS-140			Hidrotalsit [22-700]		
2 Θ	d (Å)	I/I0	2 Θ	d (Å)	I/I0	2 Θ	d (Å)	I/I0	2 Θ	d (Å)	I/I0
11,3	7,825	100	11,3	7,827	100	11,3	7,817	100	11,3	7,84	100
22,8	3,899	43	22,8	3,897	44	22,8	3,889	45	22,8	3,90	60
34,5	2,599	27	34,5	2,599	25	34,5	2,596	16	34,5	2,60	40
38,6	2,331	11	38,5	2,334	10	38,4	2,344	6	38,6	2,33	25
45,7	1,985	8	45,7	1,983	8	45,5	1,994	5	45,6	1,99	30
60,4	1,531	17	60,4	1,531	17	60,4	1,531	12	60,1	1,54	35
61,7	1,502	16	61,7	1,502	16	61,7	1,502	13	61,9	1,498	25

Çizelge 6.15. UC-3Mg1Al-HTS ve UC-3Mg1Al-CPS sorbentlerinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılması

N u m u n e						L i t e r a t ü r		
UC-3Mg1Al-CPS			UC-3Mg1Al-HTS			Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O [22-700-Hidrotalsit]		
2 Θ	d (Å)	I/I0	2 Θ	d (Å)	I/I0	2 Θ	d (Å)	I/I0
11,3	7,798	100	11,3	7,827	100	11,3	7,84	100
22,9	3,880	41	22,8	3,897	44	22,8	3,90	60
34,6	2,592	35	34,5	2,599	25	34,5	2,60	40
38,7	2,327	24	38,5	2,334	10	38,6	2,33	25
45,7	1,982	21	45,7	1,983	8	45,6	1,99	30
60,5	1,529	12	60,4	1,531	17	60,1	1,54	35
61,8	1,499	14	61,7	1,502	16	61,9	1,498	25
65,6	1,421	2	65,5	1,424	3	65,8	1,419	8
74,4	1,274	6	74,3	1,275	2	75,1	1,265	6

Çizelge 6.16. Farklı yöntemlerle hazırlanan 3Mg1Al sorbentlerinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılması

N u m u n e												L i t e r a t ü r		
3Mg1Al-CPS			3Mg1Al-CS			3Mg1Al-SG			3Mg1Al-HTS			Mg(Al)O Periclase [4-0829]		
2 Θ	d (Å)	I/I0	2 Θ	d (Å)	I/I0	2 Θ	d (Å)	I/I0	2 Θ	d (Å)	I/I0	2 Θ	d (Å)	I/I0
35,8	2,506	13	36,2	2,478	9	36,9	2,436	5	35,7	2,514	11	36,9	2,431	10
43,1	2,0974	100	43,0	2,099	100	42,9	2,108	100	43,2	2,092	100	42,9	2,106	100
62,6	1,4820	58	62,6	1,482	45	62,2	1,491	48	62,8	1,479	61	62,3	1,489	52
74,4	1,2740	3	75,1	1,264	3	74,5	1,273	4	-	-	-	74,7	1,270	4
79,2	1,2083	9	78,9	1,212	7	78,4	1,219	9	79,3	1,208	11	78,6	1,216	12

EK-6. (devam) Sorbentlerin XRD analizinden elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması

Çizelge 6.17. UC-3Ca1Al-CPS sorbentinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılması

N u m u n e			L i t e r a t ü r					
UC-3Ca1Al-CPS-Na ₂ CO ₃			CaCO ₃ -kalsit [5-586]			Al(OH) ₃ -bayerite [20-11]		
2θ	d (Å)	I/I0	2θ	d(Å)	I/I0	2θ	d(Å)	I/I0
18,8	4,719	4	-	-	-	18,8	4,710	90
20,3	4,373	2	-	-	-	20,4	4,350	70
23,1	3,849	5	23,0	3,860	12	-	-	-
-	-	-	-	-	-	27,9	3,200	30
29,4	3,037	100	29,4	3,035	100	-	-	-
31,4	2,848	2	31,4	3,845	3	-	-	-
36,0	2,494	11	36,0	2,495	14	-	-	-
39,4	2,286	18	39,4	2,285	18	-	-	-
40,6	2,221	6	-	-	-	40,6	2,222	100
43,1	2,098	16	43,2	2,095	18	-	-	-
47,1	1,929	7	47,1	1,927	5	-	-	-
47,5	1,914	21	47,5	1,913	17	-	-	-
48,5	1,876	22	48,5	1,875	17	-	-	-
53,2	1,721	4	-	-	-	53,2	1,723	40
56,5	1,628	5	56,6	1,626	4	-	-	-
57,4	1,605	11	57,4	1,604	8	-	-	-
60,6	1,527	7	60,7	1,525	5	-	-	-
63,0	1,475	3	63,1	1,473	2	-	-	-
64,6	1,442	8	64,7	1,440	5	-	-	-
65,6	1,423	5	65,6	1,422	3	-	-	-
69,2	1,357	2	69,3	1,356	1	-	-	-
70,2	1,340	3	70,3	1,339	2	-	-	-
72,9	1,297	4	72,9	1,297	2	-	-	-
76,2	1,249	2	76,3	1,247	1	-	-	-
77,1	1,237	3	77,2	1,235	2	-	-	-

Çizelge 6.18. 3Ca1Al-CPS sorbentinin XRD verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması

N u m u n e			L i t e r a t ü r					
3Ca1Al-CPS			CaO [4-777]			Ca ₃ Al ₂ O ₆ [100]		
2θ	d(Å)	I/I0	2θ	d(Å)	I/I0	2θ	d(Å)	I/I0
13	6,814	4	-	-	-	13,0	6,821	12
14,3	6,197	4	-	-	-	14,3	6,213	12
16,6	5,337	6	-	-	-	16,5	5,365	11
17,4	5,088	3	-	-	-	17,4	5,104	13
19,1	4,654	5	-	-	-	19,1	4,653	11
20,9	4,249	5	-	-	-	20,9	4,247	15

EK-6. (devam) Sorbentlerin XRD analizinden elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması

Çizelge 6.18. (devam) 3Ca1Al-CPS sorbentinin kalsinasyonu sonrası elde edilen XRD verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür					
3Ca1Al-CPS			CaO [4-777]			Ca ₃ Al ₂ O ₆ [100]		
2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0
21,9	4,061	4	-	-	-	21,8	4,083	20
23,4	3,804	7	-	-	-	23,4	3,804	10
27,4	3,252	4	-	-	-	27,4	3,251	10
29,5	3,032	9	-	-	-	29,3	3,050	11
32,3	2,773	43	32,2	2,778	34	32,2	2,775	17
33,4	2,684	18	-	-	-	33,3	2,688	100
35,5	2,530	6	-	-	-	35,5	2,526	10
37,5	2,400	100	37,4	2,405	100	-	-	-
40,7	2,218	5	-	-	-	40,9	2,206	18
44,5	2,037	4	-	-	-	44,3	2,044	14
44,7	2,027	5	-	-	-	44,7	2,026	10
45,8	1,982	5	-	-	-	45,7	1,984	11
47,8	1,904	8	-	-	-	47,7	1,906	36
51,6	1,772	4	-	-	-	51,5	1,773	10
53,9	1,700	51	53,9	1,701	45	53,9	1,700	10
54,7	1,679	4	-	-	-	54,8	1,675	10
59,5	1,554	5	-	-	-	59,5	1,554	31
61,1	1,517	5	-	-	-	61,0	1,518	31
62,1	1,495	4	-	-	-	62,0	1,496	10
64,3	1,449	12	64,2	1,451	10	-	-	-
67,5	1,388	13	67,3	1,390	5	-	-	-

Çizelge 6.19. UC-3Ca1Al-CPS-K₂CO₃ sorbentinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür					
UC-3Ca1Al-CPS-K ₂ CO ₃			CaCO ₃ -kalsit [5-568]			Al(OH) ₃ -bayerite [20-11]		
2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0
18,8	4,716	4	-	-	-	18,8	4,71	90
20,3	4,371	3	-	-	-	20,4	4,35	70
23,1	3,847	9	23,0	3,86	12	-	-	-
27,9	3,195	2	-	-	-	27,9	3,2	30
29,4	3,036	100	29,4	3,035	100	-	-	-
31,6	2,829	2	31,4	2,845	3	-	-	-
36	2,493	13	36,0	2,495	14	-	-	-
39,4	2,285	19	39,4	2,285	18	-	-	-
40,6	2,220	3	-	-	-	40,6	2,222	100
43,2	2,092	15	43,2	2,095	18	-	-	-

EK-6. (devam) Sorbentlerin XRD analizinden elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması

Çizelge 6.19. (devam) UC-3Ca1Al-CPS-K₂CO₃ sorbentinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür					
UC-3Ca1Al-CPS-K ₂ CO ₃			CaCO ₃ -kalsit [5-568]			Al(OH) ₃ -bayerite [20-11]		
2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0
47,1	1,928	6	47,1	1,927	5	-	-	-
47,5	1,913	18	47,5	1,913	17	-	-	-
48,5	1,875	20	48,5	1,875	17	-	-	-
53,2	1,720	2	-	-	-	53,2	1,723	40
56,6	1,625	3	56,6	1,626	4	-	-	-
57,4	1,604	8	57,4	1,604	8	-	-	-
60,7	1,524	5	60,7	1,525	5	-	-	-
63,1	1,472	2	-	-	-	-	-	-
64,6	1,442	5	64,7	1,44	5	-	-	-
65,6	1,422	3	65,6	1,422	3	-	-	-
70,3	1,338	2	70,3	1,339	2	-	-	-
72,9	1,297	3	72,9	1,297	2	-	-	-
77,1	1,236	2	77,2	1,235	2	-	-	-

Çizelge 6.20. 3Ca1Al-CPS-K₂CO₃ sorbentinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür					
3Ca1Al-CPS-K ₂ CO ₃			CaO [4-777]			Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ - mayenite [9-413]		
2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0
18,1	4,897	8	-	-	-	18,1	4,890	95
29,5	3,026	12	-	-	-	29,8	2,998	45
32,3	2,769	43	32,2	2,778	34	-	-	-
33,4	2,681	7	-	-	-	33,4	2,680	100
36,6	2,453	6	-	-	-	36,7	2,447	50
37,4	2,403	100	37,4	2,405	100	41,2	2,189	40
53,9	1,700	46	53,9	1,701	45	46,7	1,945	30
64,2	1,450	14	64,2	1,451	10	55,3	1,662	30
67,5	1,387	13	67,3	1,39	5	57,5	1,601	30

EK-6. (devam) Sorbentlerin XRD analizinden elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması

Çizelge 6.21. Farklı Si kaynaklarıyla hazırlanan 3Ca1Al1Si sorbentlerinin kalsinasyon öncesi XRD verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması

N u m u n e									L i t e r a t ü r					
UC-3Ca1Al1Si-Na silikat			UC-3Ca1Al1Si-TEOS			UC-3Ca1Al1Si-SiO ₂			CaCO ₃ -Aragonite 5-453			CaCO ₃ -kalsit 5-568		
2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0
23,1	3,849	13	23,1	3,849	11	23,1	3,849	13	-	-	-	23,0	3,86	12
26,3	3,388	63	26,3	3,388	56	26,3	3,388	60	26,2	3,396	100	-	-	-
27,3	3,270	38	27,3	3,270	32	27,3	3,268	38	27,2	3,273	52	-	-	-
29,5	3,031	100	29,4	3,033	100	29,4	3,033	100	-	-	-	29,4	3,035	100
31,5	2,841	7	31,5	2,843	5	31,5	2,841	6	-	-	-	31,4	2,845	3
32,9	2,723	8	32,8	2,730	6	32,9	2,723	7	32,8	2,73	9	-	-	-
33,2	2,701	33	33,2	2,699	26	33,2	2,701	28	33,2	2,7	46	-	-	-
36,2	2,483	26	36,1	2,485	24	36,1	2,485	23	36,2	2,481	33	36,0	2,495	14
37,3	2,410	12	37,3	2,410	8	37,3	2,410	9	37,3	2,409	14	-	-	-
37,9	2,373	23	37,9	2,373	20	37,9	2,373	21	37,9	2,372	38	-	-	-
38,5	2,338	18	38,5	2,338	18	38,5	2,338	18	38,4	2,341	31	-	-	-
39,5	2,281	20	39,5	2,281	17	39,4	2,286	19	-	-	-	39,4	2,285	18
41,2	2,190	7	41,2	2,190	8	41,2	2,190	8	41,2	2,188	11	-	-	-
42,9	2,106	16	42,9	2,106	13	43,0	2,103	16	42,9	2,106	23	-	-	-
43,2	2,094	17	43,2	2,094	17	43,2	2,094	18	-	-	-	43,2	2,095	18
45,9	1,976	39	45,9	1,976	35	45,9	1,976	40	45,9	1,977	65	-	-	-
47,2	1,925	9	47,2	1,925	6	47,2	1,925	7	-	-	-	47,1	1,927	5
47,5	1,914	20	47,5	1,914	19	47,6	1,910	17	-	-	-	47,5	1,913	17
48,5	1,876	34	48,5	1,876	33	48,5	1,876	31	-	-	-	48,5	1,875	17
50,3	1,813	20	50,3	1,813	14	50,3	1,813	14	50,3	1,814	23	-	-	-
52,5	1,742	16	52,5	1,742	13	52,5	1,742	15	52,5	1,742	25	-	-	-
53,0	1,727	9	53,0	1,727	9	53,0	1,727	9	53,0	1,728	15	-	-	-
56,6	1,626	5	56,6	1,626	4	56,6	1,626	4	-	-	-	56,6	1,626	4
57,5	1,602	8	57,4	1,605	9	57,5	1,602	9	-	-	-	57,4	1,604	8
59,3	1,558	4	59,3	1,558	4	59,3	1,558	4	59,3	1,557	4	-	-	-
60,7	1,525	8	60,7	1,525	5	60,7	1,525	6	60,3	1,535	2	60,7	1,525	5
61,9	1,498	5	62,0	1,496	3	61,9	1,498	5	61,9	1,499	4	-	-	-
62,9	1,477	4	62,9	1,477	3	62,8	1,479	3	63,0	1,475	3	-	-	-
64,7	1,440	8	64,7	1,440	5	64,7	1,440	8	-	-	-	64,7	1,44	5
65,6	1,423	5	65,6	1,423	4	65,6	1,423	4	-	-	-	65,6	1,422	3
66,4	1,407	3	66,4	1,407	2	66,4	1,407	3	66,2	1,411	5	-	-	-
68,7	1,366	4	68,7	1,366	3	68,7	1,366	4	68,7	1,365	3	-	-	-
70,3	1,339	4	70,2	1,340	3	70,3	1,339	3	-	-	-	70,3	1,339	2
72,3	1,306	3	72,3	1,306	2	72,3	1,306	3	-	-	-	-	-	-
72,9	1,297	4	72,9	1,297	4	72,9	1,297	4	-	-	-	72,9	1,297	2
75,2	1,263	5	75,2	1,263	3	75,2	1,263	5	75,3	1,261	6	-	-	-
77,1	1,237	5	77,1	1,237	6	77,1	1,237	6	-	-	-	77,2	1,235	2
79,4	1,206	5	79,4	1,206	4	79,4	1,206	4	79,5	1,205	6	-	-	-
80,9	1,188	4	80,9	1,188	3	80,9	1,188	3	80,8	1,189	5	-	-	-
81,8	1,177	2	81,8	1,177	3	81,8	1,177	3	-	-	-	81,6	1,180	3
83,8	1,154	4	83,8	1,154	3	83,8	1,154	3	83,3	1,160	3	83,8	1,154	3

EK-6. (devam) Sorbentlerin XRD analizinden elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması

Çizelge 6.22. UC-3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür		
UC-3Ca1Si-CPS-TEOS			CaCO ₃ -kalsit 5-568		
2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0
23,1	3,847	11	23,0	3,86	12
29,4	3,036	100	29,4	3,035	100
31,1	2,873	1	31,4	2,845	3
36,1	2,486	14	36,0	2,495	14
39,5	2,280	23	39,4	2,285	18
43,3	2,088	18	43,2	2,095	18
47,2	1,924	7	47,1	1,927	5
47,5	1,913	23	47,5	1,913	17
48,6	1,872	24	48,5	1,875	17
56,6	1,625	4	56,6	1,626	4
57,5	1,601	10	57,4	1,604	8
60,7	1,524	6	60,7	1,525	5
63,1	1,472	2	63,1	1,473	2
64,7	1,440	6	64,7	1,44	5
65,6	1,422	3	65,6	1,422	3
69,2	1,357	2	69,3	1,356	1
70,3	1,338	2	70,3	1,339	2
72,9	1,297	3	72,9	1,297	2
76	1,253	2	76,3	1,247	1
77,2	1,235	2	77,2	1,235	2
81,5	1,180	3	81,6	1,179	3
83,8	1,153	3	83,8	1,154	3
84,8	1,142	2	84,8	1,143	1

Çizelge 6.23. 3Ca1Al1Si-CPS-TEOS sorbentinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür											
3Ca1Al1Si-CPS-TEOS			CaO [4-777]			Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ - mayenite [9-413]			Ca ₂ SiO ₄			Ca ₃ Al ₂ O ₆ [100]		
2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0
18,1	4,904	4	-	-	-	18,1	4,890	95	18,2	4,886	2	-	-	-
27,9	3,199	8	-	-	-	-	-	-	27,6	3,235	8	27,4	3,251	10
29,5	3,030	14	-	-	-	-	-	-	29,2	3,058	14	29,3	3,05	11
29,8	3,000	13	-	-	-	29,8	2,998	45	31,1	2,879	23	-	-	-
32,3	2,773	39	32,2	2,778	34	-	-	-	32,1	2,788	91	32,2	2,775	17
32,6	2,748	10	-	-	-	-	-	-	32,6	2,745	100	-	-	-

EK-6. (devam) Sorbentlerin XRD analizinden elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması

Çizelge 6.23. (devam) 3Ca1Al1Si-CPS-TEOS sorbentinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılması

N u m u n e			L i t e r a t ü r											
3Ca1Al1Si-CPS-TEOS			CaO [4-777]			Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ - mayenite [9-413]			Ca ₂ SiO ₄			Ca ₃ Al ₂ O ₆ [100]		
2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0
-	-	-	-	-	-	-	-	-	32,7	2,735	31	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	32,9	2,721	36	-	-	-
33,5	2,676	23	-	-	-	33,4	2,680	100	-	-	-	33,3	2,688	100
34,3	2,616	8	-	-	-	-	-	-	34,2	2,620	76	-	-	-
35,2	2,551	9	-	-	-	-	-	-	35,3	2,543	14	35,5	2,526	10
36,8	2,444	11	-	-	-	36,7	2,447	50	36,8	2,443	12	-	-	-
37,4	2,406	100	37,4	2,405	100	-	-	-	37,3	2,412	9	-	-	-
37,8	2,381	6	-	-	-	-	-	-	37,3	2,407	16	-	-	-
38,5	2,339	6	-	-	-	-	-	-	38,7	2,326	4	-	-	-
39,4	2,288	6	-	-	-	-	-	-	39,4	2,285	26	-	-	-
41,3	2,187	10	-	-	-	41,2	2,189	40	41,2	2,191	52	40,9	2,206	18
-	-	-	-	-	-	-	-	-	41,6	2,171	17	-	-	-
43	2,105	5	-	-	-	-	-	-	43,0	2,103	4	-	-	-
44,2	2,050	5	-	-	-	-	-	-	44,1	2,052	14	44,3	2,044	14
45,1	2,011	4	-	-	-	-	-	-	44,8	2,023	15	45,7	1,984	11
-	-	-	-	-	-	-	-	-	45,5	1,995	16	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	45,8	1,980	26	-	-	-
46,8	1,942	5	-	-	-	46,7	1,945	30	47,4	1,916	15	-	-	-
47,7	1,908	7	-	-	-	-	-	-	47,9	1,897	16	47,7	1,906	36
53,1	1,726	5	-	-	-	-	-	-	53,0	1,727	9	-	-	-
53,8	1,705	42	53,9	1,701	45	-	-	-	53,5	1,712	14	53,9	1,7	10
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	54,8	1,675	10
55,3	1,662	7	-	-	-	55,3	1,662	30	55,2	1,663	1	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	56,5	1,628	16	-	-	-
57,5	1,604	6	-	-	-	57,5	1,601	30	57,5	1,603	11	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	59,5	1,554	31
61,2	1,515	3	-	-	-	-	-	-	61,1	1,516	4	61	1,518	31
61,8	1,502	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	62	1,496	10
64,1	1,453	14	64,2	1,451	10	-	-	-	63,9	1,456	4	-	-	-
67,3	1,392	13	67,3	1,390	5	-	-	-	67,1	1,394	7	-	-	-

EK-6. (devam) Sorbentlerin XRD analizinden elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması

Çizelge 6.24. 3Ca1Al1Si-CPS-SiO₂ sorbentinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılması

N u m u n e			L i t e r a t ü r											
3Ca1Al1Si-CPS-TEOS			CaO [4-777]			Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ - mayenite [9-413]			Ca ₂ SiO ₄			Ca ₃ Al ₂ O ₆ [100]		
2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0
18,2	4,877	18	-	-	-	18,1	4,890	95	18,2	4,886	2	-	-	-
21,1	4,213	19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22,7	3,919	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23,2	3,836	13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24,2	3,680	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
27,8	3,211	19	-	-	-	-	-	-	27,6	3,235	8	27,4	3,251	10
29,4	3,040	29	-	-	-	29,8	2,998	45	29,2	3,058	14	29,3	3,05	11
30,9	2,895	22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31,1	2,877	22	-	-	-	-	-	-	31,1	2,879	23	-	-	-
32,2	2,781	82	32,2	2,778	34	-	-	-	32,1	2,788	91	32,2	2,775	17
32,6	2,748	41	-	-	-	-	-	-	32,6	2,745	100	-	-	-
33,4	2,684	34	-	-	-	33,4	2,680	100	32,9	2,721	36	33,3	2,688	100
34,4	2,608	40	-	-	-	-	-	-	34,2	2,620	76	-	-	-
34,7	2,586	26	-	-	-	-	-	-	35,3	2,543	14	35,5	2,526	10
36,7	2,450	16	-	-	-	36,7	2,447	50	36,8	2,443	12	-	-	-
37,4	2,406	100	37,4	2,405	100	-	-	-	37,3	2,407	16	-	-	-
39,6	2,277	24	-	-	-	-	-	-	39,4	2,285	26	-	-	-
41,3	2,187	34	-	-	-	41,2	2,189	40	41,2	2,191	52	40,9	2,206	18
44,3	2,046	16	-	-	-	-	-	-	44,1	2,052	14	44,3	2,044	14
45,8	1,982	15	-	-	-	46,7	1,945	30	45,8	1,980	26	45,7	1,984	11
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	47,7	1,906	36
53,8	1,705	44	53,9	1,701	45	-	-	-	53,5	1,712	14	53,9	1,7	10
55,2	1,665	12	-	-	-	55,3	1,662	30	55,2	1,663	1	-	-	-
57,6	1,601	19	-	-	-	57,5	1,601	30	57,5	1,603	11	-	-	-
59,5	1,554	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	59,5	1,554	31
64,2	1,451	18	64,2	1,451	10	-	-	-	63,9	1,456	4	-	-	-
67,3	1,392	26	67,3	1,390	5	-	-	-	67,1	1,394	7	-	-	-

EK-6. (devam) Sorbentlerin XRD analizinden elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması

Çizelge 6.25. 3Ca1Al1Si-CPS-Na silikat sorbentinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılması

N u m u n e			L i t e r a t ü r								
3Ca1Al1Si-CPS-Na silikat			CaO [4-777]			Ca ₂ SiO ₄			Ca ₃ Al ₂ O ₆ [100]		
2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0
21	4,229	22	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22,8	3,902	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28,4	3,144	18	-	-	-	27,6	3,2347	8	27,4	3,251	10
29,4	3,040	20	-	-	-	29,2	3,0576	14	29,3	3,050	11
30,3	2,951	17	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31,1	2,877	28	-	-	-	31,1	2,8789	23	-	-	-
32,6	2,748	80	32,2	2778	34	32,1	2,7883	91	32,2	2,775	17
-	-	-	-	-	-	32,6	2,7448	100	-	-	-
33,1	2,708	65	-	-	-	32,9	2,721	36	33,3	2,688	100
33,3	2,692	43	-	-	-	-	-	-	-	-	-
34,5	2,601	37	-	-	-	34,2	2,6197	76	35,5	2,526	10
37,4	2,406	100	37,4	2405	100	37,3	2,4072	16	-	-	-
39,5	2,283	23	-	-	-	39,4	2,2854	26	-	-	-
40,2	2,244	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
41,3	2,187	43	-	-	-	41,2	2,1907	52	40,9	2,206	18
44,4	2,041	20	-	-	-	44,1	2,0521	14	44,3	2,044	14
45,9	1,978	25	-	-	-	45,8	1,9802	26	45,7	1,984	11
47,5	1,915	18	-	-	-	47,4	1,9162	15	47,7	1,906	36
49,4	1,846	13	-	-	-	-	-	-	-	-	-
50,5	1,808	13	-	-	-	-	-	-	-	-	-
51,9	1,763	22	-	-	-	-	-	-	-	-	-
53,9	1,702	45	53,9	1701	45	53,5	1,7117	14	53,9	1,700	10
56,9	1,619	15	-	-	-	56,5	1,6287	16	-	-	-
58,1	1,588	18	-	-	-	57,5	1,6031	11	-	-	-
58,4	1,581	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
59,5	1,554	20	-	-	-	61,1	1,5162	4	59,5	1,554	31
64,1	1,453	12	64,2	1451	10	63,9	1,4557	4	-	-	-
67,4	1,390	18	67,3	1390	5	67,1	1,3942	7	-	-	-

EK-6. (devam) Sorbentlerin XRD analizinden elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması

Çizelge 6.26. 3Ca1Si-CPS-TEOS sorbentinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür					
3Ca1Si-CPS-TEOS			CaO [4-777]			Ca ₂ SiO ₄ -Larnite		
2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0
18,1	4,897	7	-	-	-	18,2	4,886	2
22,8	3,897	1	-	-	-	22,4	3,960	1
23,2	3,831	3	-	-	-	23,2	3,833	8
26,4	3,373	3	-	-	-	26,4	3,381	10
27	3,299	1	-	-	-	27,6	3,235	8
28	3,179	6	-	-	-	28,1	3,178	6
29,4	3,036	8	-	-	-	29,2	3,058	14
31	2,882	7	-	-	-	31,1	2,879	23
32,1	2,786	57	32,2	2,778	34	32,1	2,788	91
32,6	2,744	20	-	-	-	32,6	2,745	100
34,3	2,612	21	-	-	-	34,2	2,620	76
35,1	2,555	4	-	-	-	35,3	2,543	14
36,6	2,453	4	-	-	-	36,8	2,443	12
37,3	2,409	100	37,4	2,405	100	37,3	2,407	16
39,5	2,280	7	-	-	-	39,4	2,285	26
41,2	2,189	12	-	-	-	41,2	2,191	52
43,2	2,092	3	-	-	-	43,2	2,092	7
44,1	2,052	4	-	-	-	44,1	2,052	14
44,8	2,021	5	-	-	-	44,8	2,023	15
45,6	1,988	7	-	-	-	45,8	1,980	26
47,5	1,913	7	-	-	-	47,4	1,916	15
50,7	1,799	7	-	-	-	50,6	1,805	12
53,8	1,703	47	53,9	1,701	45	53,5	1,712	14
56,5	1,627	5	-	-	-	56,5	1,629	16
57,2	1,609	5	-	-	-	57,2	1,609	7
58,6	1,574	3	-	-	-	58,6	1,574	15
60,6	1,527	3	-	-	-	60,6	1,528	10
62,7	1,481	4	-	-	-	62,6	1,484	7
64,1	1,452	13	64,2	1,451	10	63,9	1,456	4
67,3	1,390	13	67,3	1,39	5	67,1	1,394	7

EK-6. (devam) Sorbentlerin XRD analizinden elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması

Çizelge 6.27. UC-Huntit mineralinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür		
UC-Huntit			CaMg ₃ (CO ₃) ₄ -huntit		
2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0
24,6	3,616	4	24,4	3,641	2
31,1	2,873	17	30,9	2,890	19
31,7	2,820	100	31,6	2,835	100
34,6	2,590	8	34,4	2,607	9
37,3	2,409	10	36,9	2,434	9
38,0	2,366	10	37,9	2,376	10
39,7	2,269	6	39,4	2,286	6
41,4	2,179	7	41,2	2,191	8
46,2	1,963	25	46,0	1,971	23
52,0	1,757	19	52,1	1,756	15
58,4	1,579	8	58,2	1,584	10
62,8	1,478	8	62,8	1,478	5

Çizelge 6.28. UC-Hidromanyezit mineralinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür					
UC-Hidromanyezit			CaMg ₃ (CO ₃) ₄ -huntit			Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ .4H ₂ O-Hidromanyezit		
2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0
9,7	9,111	52	24,4	3,6416	2	9,7	9,115	36
13,9	6,366	42	-	-	-	13,9	6,369	46
15,4	5,749	100	-	-	-	15,4	5,752	100
19,4	4,572	11	-	-	-	-	-	-
19,9	4,458	14	-	-	-	20,0	4,438	14
21,3	4,168	26	-	-	-	21,3	4,170	27
21,8	4,074	17	30,9	2,890	19	-	-	-
22,2	4,001	9	31,6	2,835	100	-	-	-
23,4	3,799	13	-	-	-	23,4	3,800	11
25,5	3,490	12	34,4	2,607	9	25,5	3,492	12
26,9	3,312	29	-	-	-	27,0	3,301	24
27,9	3,195	16	37,9	2,376	11	-	-	-
28,4	3,140	26	39,4	2,286	6	-	-	-
28,9	3,087	16	-	-	-	-	-	-
30,9	2,892	95	41,2	2,191	8	30,9	2,893	68
31,7	2,820	74	-	-	-	-	-	-

EK-6. (devam) Sorbentlerin XRD analizinden elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması

Çizelge 6.28. (devam) UC-Hidromanyezit mineralinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür					
UC-Hidromanyezit			CaMg ₃ (CO ₃) ₄ -huntit			Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ .4H ₂ O-Hidromanyezit		
2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0
33,4	2,681	33	-	-	-	33,2	2,698	24
34,5	2,598	8	46,0	1,971	24	-	-	-
35,9	2,499	24	-	-	-	36,0	2,494	22
37,3	2,409	11	-	-	-	-	-	-
39,3	2,291	35	-	-	-	39,5	2,279	25
40,9	2,205	21	52,1	1,756	15	40,8	2,209	21
41,4	2,179	22	-	-	-	-	-	-
42,0	2,149	27	-	-	-	42,1	2,144	20
45,7	1,984	25	58,2	1,584	10	45,5	1,991	19
46,1	1,967	19	62,8	1,479	5	-	-	-
47,0	1,932	12	24,4	3,642	2	47,2	1,924	11
47,9	1,898	7	-	-	-	48	1,893	10
49,1	1,854	8	-	-	-	-	-	-
52,1	1,754	15	-	-	-	-	-	-
52,7	1,735	13	-	-	-	52,6	1,738	12
56,9	1,617	17	-	-	-	57,2	1,609	15
58,5	1,576	10	-	-	-	-	-	-

Çizelge 6.29. UC-Manyezit mineralinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür					
UC-Manyezit			MgCO ₃ -manyezit			CaMg(CO ₃) ₂ -dolomit		
2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0
24,6	3,618	3	-	-	-	24,2	3,676	5
31,2	2,866	11	-	-	-	31,2	2,866	100
32,8	2,730	100	32,7	2,742	100	-	-	-
36	2,494	14	35,9	2,503	13	-	-	-
39	2,309	5	38,9	2,317	6	-	-	-
41,3	2,185	4	-	-	-	41,4	2,182	29
43,1	2,098	48	43,0	2,103	52	-	-	-
44	2,057	3	-	-	-	44,0	2,057	4

EK-6. (devam) Sorbentlerin XRD analizinden elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması

Çizelge 6.29. (devam) UC-Manyezit mineralinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür					
UC-Manyezit			MgCO ₃ -manyezit			CaMg(CO ₃) ₂ -dolomit		
2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0
45,1	2,010	4	-	-	-	45,2	2,007	14
46,9	1,937	14	46,9	1,939	13	-	-	-
50,7	1,800	3	-	-	-	51,1	1,788	17
51,7	1,768	6	51,6	1,770	5	51,5	1,775	22
53,9	1,699	32	53,9	1,700	24	-	-	-
59,1	1,563	2	-	-	-	59,2	1,561	4
61,5	1,507	7	61,4	1,509	5	-	-	-
62,5	1,486	6	62,4	1,487	8	-	-	-
66,4	1,407	6	66,5	1,406	6	-	-	-
69,5	1,352	7	69,4	1,354	7	-	-	-
70,4	1,337	12	70,4	1,338	14	-	-	-
75,4	1,260	1	76,0	1,252	5	-	-	-

Çizelge 6.30. Huntit mineralinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür					
Huntit			MgO-Periclase [4-0829]			CaO [4-777]		
2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0
32,2	2,778	24	-	-	-	32,2	2,778	34
37,4	2,403	73	36,9	2,431	10	37,4	2,405	100
42,9	2,106	100	42,9	2,106	100	-	-	-
53,8	1,703	41	-	-	-	53,9	1,701	45
62,3	1,489	38	62,3	1,489	52	-	-	-
64,2	1,450	14	-	-	-	64,2	1,451	10
67,3	1,390	8	-	-	-	67,3	1,390	5
-	-	-	74,7	1,270	4	-	-	-
78,6	1,216	10	78,6	1,216	12	-	-	-

EK-6. (devam) Sorbentlerin XRD analizinden elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılması

Çizelge 6.31. Hidromanyezit mineralinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılması

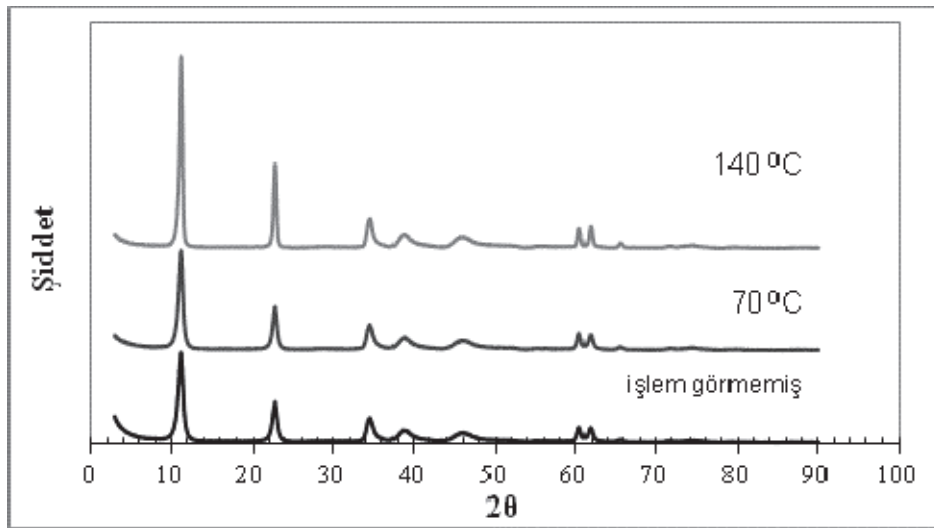
Numune			Literatür					
Hidromanyezit			MgO-Periclase [4-0829]			CaO [4-777]		
2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0
32,2	2,778	6	-	-	-	32,2	2,778	34
37,2	2,415	14	36,9	2,431	10	-	-	-
37,3	2,409	16	-	-	-	37,4	2,405	100
42,9	2,106	100	42,9	2,106	100			
53,8	1,703	8	-	-	-	53,9	1,701	45
62,3	1,489	48	62,3	1,489	52	-	-	-
64	1,454	1	-	-	-	64,2	1,451	10
67,2	1,392	2	-	-	-	67,3	1,390	5
74,6	1,271	6	74,7	1,270	4	-	-	-
78,6	1,216	12	78,6	1,216	12	-	-	-

Çizelge 6.32. Manyezit mineralinin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılması

Numune			Literatür					
Manyezit			MgO-Periclase [4-0829]			CaO [4-777]		
2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0	2θ	d(A)	I/I0
31,8	2,812	1	-	-	-	32,2	2,778	34
37	2,428	14	36,9	2,431	10	-	-	-
37,6	2,390	6	-	-	-	37,4	2,405	100
42,9	2,106	100	42,9	2,106	100	-	-	-
53,9	1,700	3				53,9	1,701	45
62,4	1,487	54	62,3	1,489	52	-	-	-
-	-	-	-	-	-	64,2	1,451	10
-	-	-	-	-	-	67,3	1,390	5
74,8	1,268	7	74,7	1,270	4	-	-	-
78,6	1,216	13	78,6	1,216	12	-	-	-

EK-7. 3Mg1Al-HTS sorbentinde hidrotermal işlem sıcaklığının belirlenmesi için yürütülen ön deney sonuçları

Çalışmada hidrotermal işlem sıcaklığını belirleyebilmek için üç farklı sıcaklıkta sentez gerçekleştirilmiştir. Birinci durumda malzemeye hidrotermal işlem uygulanmamış, diğer iki durumda ise malzemeye 70 °C ve 140 °C’de 7 saat hidrotermal işlem uygulanmıştır. Sentez sonrasında elde edilen malzemeler için kalsinasyon öncesinde X-ışını kırınım desenleri analizi yapılmıştır. Şekil 3.1’de hidrotermal yöntemle sentezlenen UC-3Mg1Al-HTS malzemelerinin XRD desenleri ve EK-6’da bu malzemelerin XRD desenlerinden elde edilen verilerin literatür değerleriyle karşılaştırılması verilmiştir. Her üç numunede de hidrotalsit yapısına ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) ait pikler gözlenmektedir. EK-7 Şekil 7.1’de görüldüğü gibi hidrotermal işlem sıcaklığı arttıkça malzeme XRD desenlerinde pik şiddetleri artmaktadır. Bu durum kristalinitenin artması şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 7.1. Farklı sıcaklıklarda 7 saat hidrotermal işlem gören 3Mg1Al-HTS sorbentlerinin kalsinasyon öncesi XRD desenleri

EK-7 Çizelge 7.1’de farklı hidrotermal işlemle hazırlanan UC-3Mg1Al-HTS malzemelerinin XRD ve BET analizi sonuçları verilmiştir. Görüldüğü gibi malzemelerde “d” tabakalararası boşluk değeri çok değişmemekle beraber hidrotermal işlem sıcaklığı arttıkça yüzey alanı değeri düşmektedir. Bununla birlikte kristal boyutunun arttığı görülmektedir. XRD ve BET analizi sonuçları değerlendirilerek UC-3Mg1Al-HTS sorbenti için hidrotermal işlem sıcaklığı 100 °C olarak belirlenmiştir.

EK-7. 3Mg1Al-HTS sorbentinde hidrotermal işlem sıcaklığının belirlenmesi için yürütülen ön deney sonuçları

Çizelge 7.1. Farklı sıcaklıklarda 7 saat hidrotermal işlem uygulanan UC-3Mg1Al-HTS malzemelerinin XRD ve BET analizi sonuçları

Sorbent*	Hidrotermal işlem sıcaklığı, °C	$d_{(100)}$ ** nm	Kristal Boyutu *** nm	Tek nokta yüzey alanı m ² /g
UC-3Mg1Al-HTS-0h	-	0,783	9,8	123
UC-3Mg1Al-HTS-70	70	0,783	10,9	100
UC-3Mg1Al-HTS-140	140	0,782	16,4	33

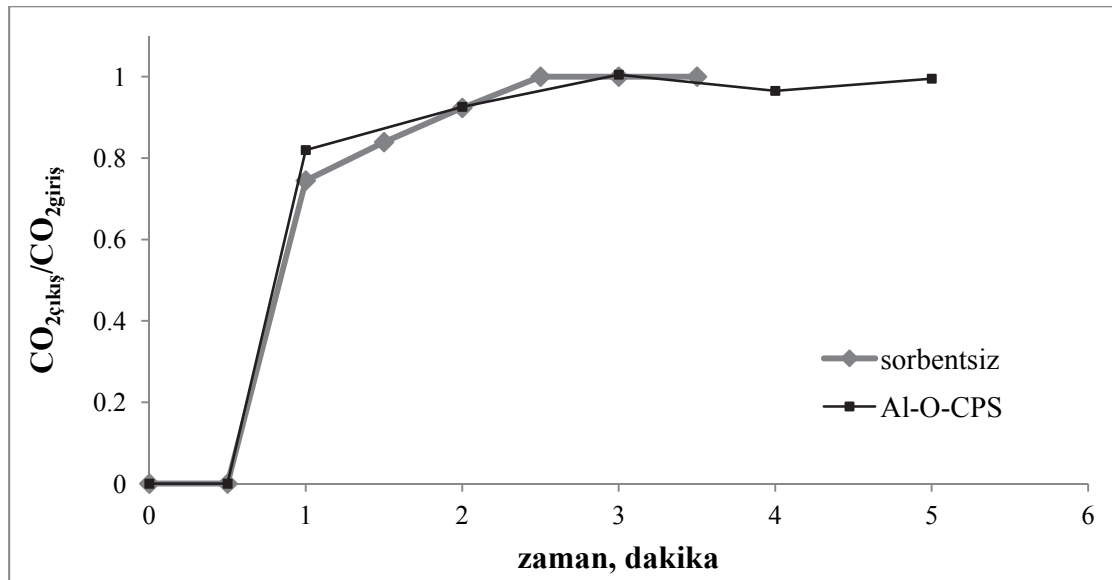
*"0h" terimi malzemeye hidrotermal işlem uygulanmadığını ifade etmektedir.

*Malzemenin X-ışını kırınım desenlerinden elde edilen düzlemler arası boşluk değeri

**Malzemenin X-ışını kırınım desenleri verilerinden "Scherrer" denklemiyle hesaplanan kristal boyutu

EK-8. Al-O-CPS sorbentinin 550 °C sıcaklıktaki “breakthrough” eğrisi

Çalışma kapsamında hazırlanan Ca-Al ve Ca-Al-Si içerikli sorbentlerde Al_2O_3 fazının CO_2 tutulmasında aktif faz olmadığı düşünülmektedir. Bu amaçla birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan Al-O-CPS sorbenti Ca içerikli sorbentlerle aynı şartlarda (900 °C sıcaklıkta, kül fırınında, 3 °C/dakika ısıtma hızında, 3 saat süreyle) kalsine edilerek CO_2 tutma deneyleri gerçekleştirilmiştir. CO_2 tutma deneyi %4 CO_2 +He gaz karışımı ile 0,5 g sorbent kullanılarak, 30 cm^3 /dakika toplam akış hızında ve 550 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. EK-8 Şekil 8.1’de boş sistemin ve Al-O-CPS sorbentinin “breakthrough” eğrileri verilmiştir. Al-O-CPS sorbentinin CO_2 gazını tutmadığı görülmektedir.



Şekil 8.1. 900 °C sıcaklıkta kalsine edilen Al-O-CPS sorbenti ile elde edilen “breakthrough” eğrileri (%4 CO_2 +He, 0,5 g sorbent, 30 cm^3 /dakika, 550 °C)

EK-9. Sorbentlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek çapı dağılımı eğrileri

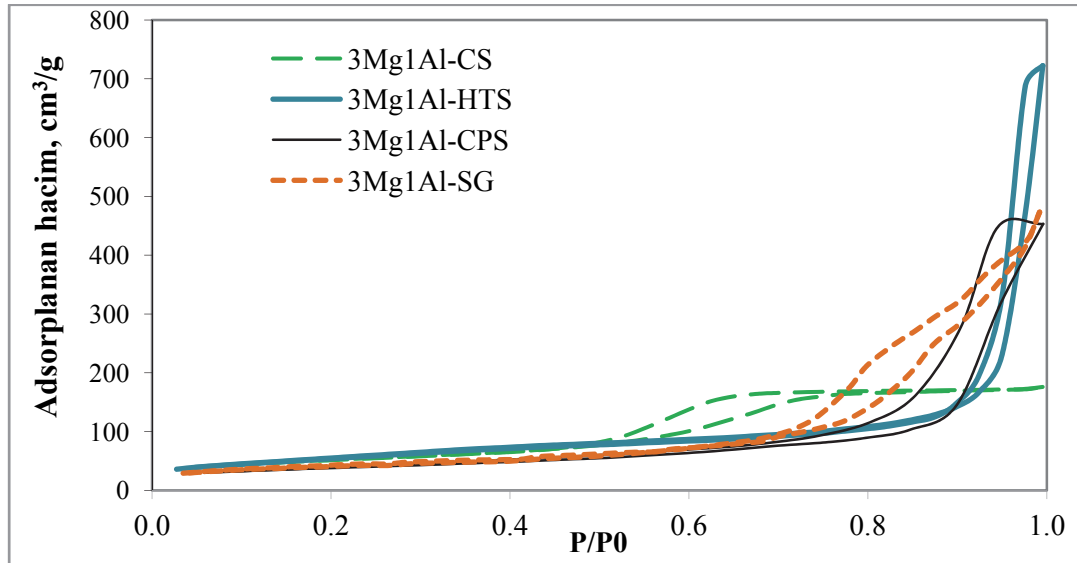
Farklı yöntemlerle hazırlanan 3Mg1Al sorbentleri

Çalışma kapsamında birlikte çöktürme (CPS), hidrotermal (HTS), sol-jel (SG) ve kompleksleştirme (CS) yöntemleriyle molar Mg/Al:3/1 olan 3Mg1Al sorbentleri hazırlanmıştır. Sorbentlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek çapı dağılımı eğrileri bu bölümde verilmiştir.

EK-9 Şekil 9.1’ de 3Mg1Al-CPS, 3Mg1Al-CS, 3Mg1Al-SG ve 3Mg1Al-HTS sorbentlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmiştir. Sentez yöntemine göre adsorpsiyon-desorpsiyon davranışlarının değiştiği görülmektedir. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan 3Mg1Al-SG malzemesi dışında diğer malzemeler (3Mg1Al-CPS, 3Mg1Al-CS, 3Mg1Al-HTS) IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV türü izoterm davranışı göstermiştir.

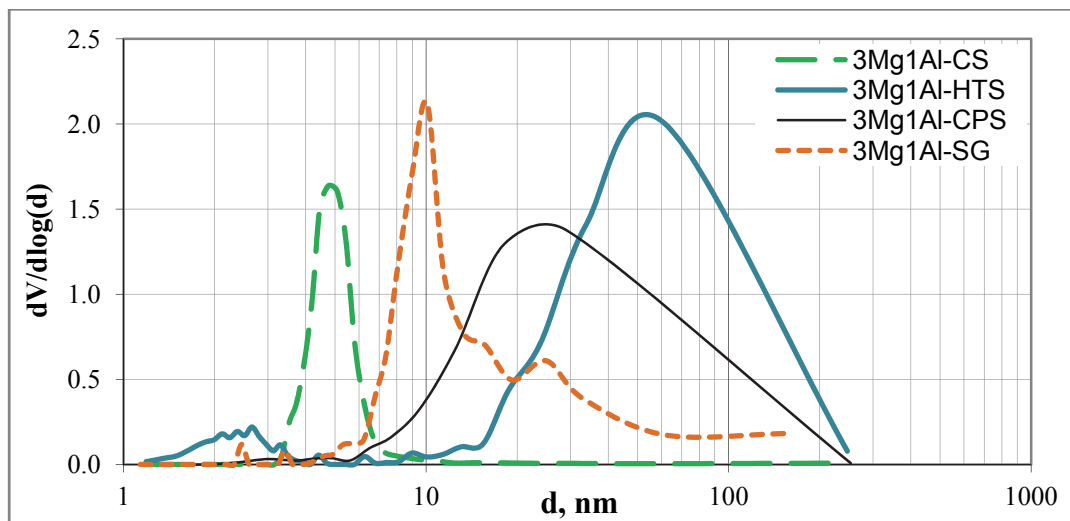
Sorbentlerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermiinde üç farklı tipte histerisis oluşturdıkları görülmektedir. 3Mg1Al-CS malzemesi H2 türü histerisis tipi göstermiştir. Bu tür malzemelerde gözenek boyut dağılımı ve şekli tam olarak açıklanamamakla birlikte karmaşık ve birbirine bağlı gözenek yapıları olduğu bilinmektedir [79]. 3Mg1Al-CPS ve 3Mg1Al-HTS malzemeleri H1 türü histerisis göstermiştir. Bu tür malzemeler, iyi tanımlanmış silindirik benzeri gözenek boşluklarına veya düzenli sayılabilecek küresel taneciklerin toplanması özelliğine sahiptir. 3Mg1Al-SG malzemesi IUPAC sınıflandırmasına göre H3 tipi histerisis göstermiştir [79]. Bu tip histerisis, yüksek P/P₀ değerlerinde malzemede herhangi bir adsorpsiyon sınırlaması olmadığı ve malzemenin plaka şeklinde partiküller ve yarık şeklinde gözenekler içerdiğinin göstergesidir [80].

EK-9. (devam) Sorbentlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek çapı dağılımı eğrileri



Şekil 9.1. 3Mg1Al-CPS, 3Mg1Al-CS, 3Mg1Al-SG ve 3Mg1Al-HTS sorbentlerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

3Mg1Al-CPS, 3Mg1Al-CS, 3Mg1Al-SG ve 3Mg1Al-HTS malzemelerinin gözenek boyut dağılımı eğrileri EK-9 Şekil 9.2’de verilmiştir. 3Mg1Al-CPS ve 3Mg1Al-HTS malzemelerinde 50 nm’den büyük gözeneklerin olması malzemelerde makrogözeneklerin olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan 3Mg1Al-CS malzemesinin tamamen mezogözenek bölgesinde pik verdiği görülmektedir.

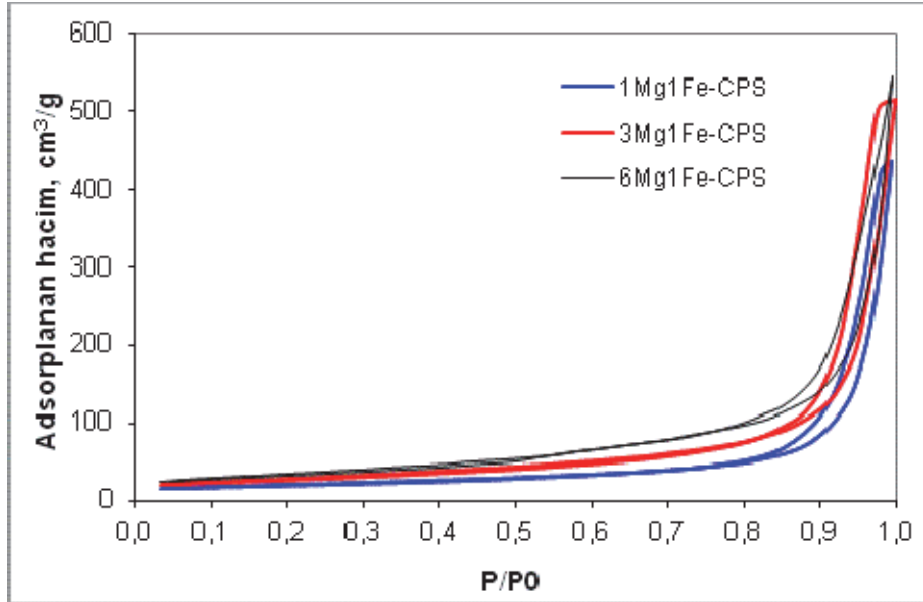


Şekil 9.2. 3Mg1Al-CPS, 3Mg1Al-CS, 3Mg1Al-SG ve 3Mg1Al-HTS sorbentlerinin BJH-desorpsiyon gözenek çapı dağılımı eğrileri

EK-9. (devam) Sorbentlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek çapı dağılımı eğrileri

Mg-Fe hidrotalsit türü malzemeler

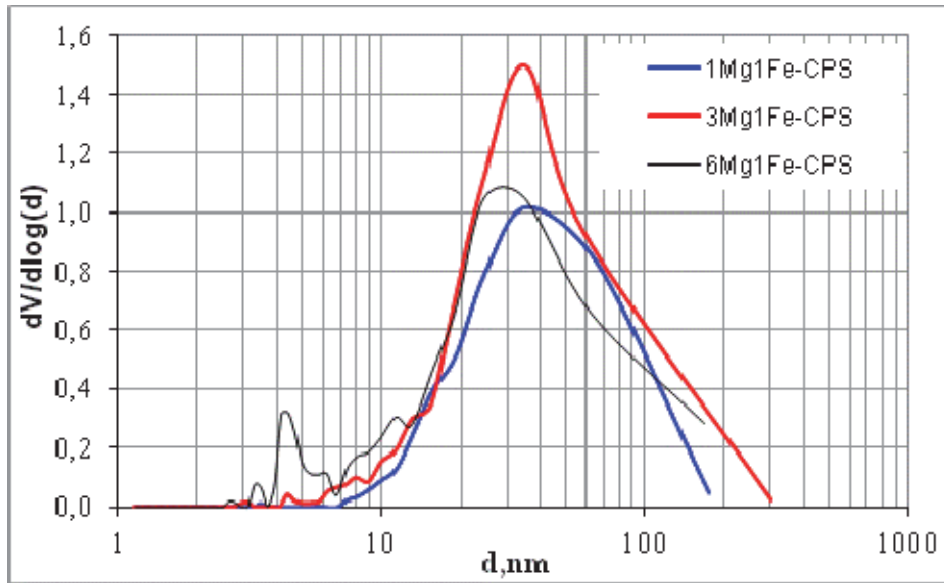
EK-9 Şekil 9.3'te Mg-Fe sorbentlerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmiştir. 1Mg1Fe ve 3Mg1Fe sorbentleri IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izoterm davranışı ve H1 türü histerisis göstermiştir. Bu tür histerisis gösteren malzemeler, iyi tanımlanmış silindir benzeri gözenek boşluklarına veya düzenli sayılabilecek küresel taneciklerin topaklanması özelliğine sahiptir [79]. Mg oranı arttıkça izoterm ve histerisis türlerinin değiştiği görülmektedir. 6Mg1Fe-CPS sorbenti Tip II izoterm davranışı ve H3 türü histerisis göstermiştir. Bu tip histerisis, yüksek P/P_0 değerlerinde malzemede herhangi bir adsorpsiyon sınırlaması olmadığı ve malzemenin plaka şeklinde partiküller ve yarık şeklinde gözenekler içerdiğinin göstergesidir [79]. Ayrıca bu tip histerisis gösteren malzemelerde açık makro gözenekler mevcuttur [80]. Bu sorbentin sonuçları Mg-O sorbenti ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 9.3. 1Mg1Fe-CPS, 3Mg1Fe-CPS ve 6Mg1Fe-CPS sorbentlerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

EK-9. (devam) Sorbentlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek çapı dağılımı eğrileri

EK-9 Şekil 9.4'te 1Mg1Fe-CPS, 3Mg1Fe-CPS ve 6Mg1Fe-CPS sorbentlerinin gözenek çapı dağılımı eğrileri verilmiştir. Mg oranı arttıkça sorbentlerin mezogözenek bölgesinde (2-50 nm) de pik verdiği ve adsorplanan hacim değerinin azaldığı görülmektedir. Bununla birlikte tüm sorbentlerde makrogözeneklilik bölgesinde geniş pik dikkati çekmektedir.

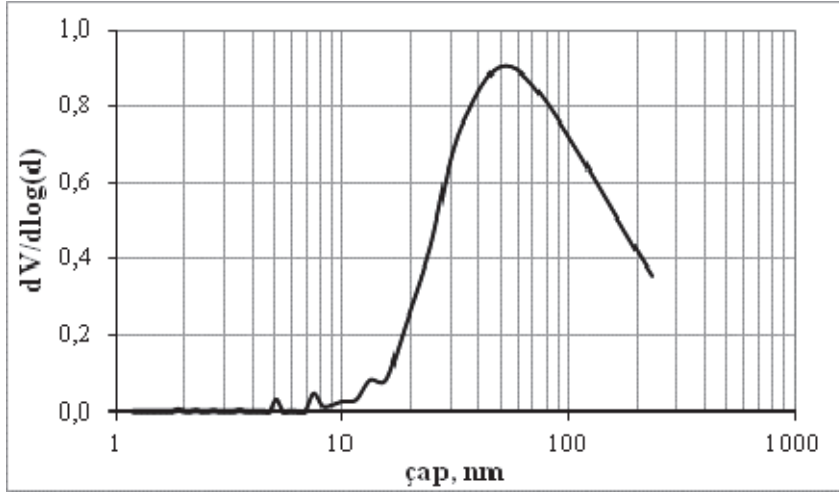


Şekil 9.4. 1Mg1Fe-CPS, 3Mg1Fe-CPS ve 6Mg1Fe-CPS sorbentlerinin BJH-desorpsiyon gözenek çapı dağılımı eğrileri

3Mg1Mn-CPS hidrotalsit türü malzeme

EK-9 Şekil 9.5'te 3Mg1Mn-CPS sorbentinin gözenek çapı dağılımı eğrisi verilmiştir. Sorbentin ortalama gözenek çapı grafikten yaklaşık 50 nm olarak okunmuştur. Malzemede 50 nm'den büyük gözeneklerin olması makrogözeneklerin olduğunu ifade etmektedir.

EK-9. (devam) Sorbentlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek çapı dağılımı eğrileri



Şekil 9.5. 3Mg1Mn-CPS sorbentinin BJH-desorpsiyon gözenek çapı dağılımı eğrisi

EK-10. Lineer olmayan regrasyon analizi için kullanılan SigmaPlot 12.0 programından alınan örnek sonuç raporu

Nonlinear Regression

Thursday, January 01, 2015, 1:22:27 PM

Data Source: 3Mg1AICPS in Notebook1

Equation: User-Defined, Untitled

$$f = \exp((1 - \exp(a * (1 - \exp(-b * x)))) / (1 - \exp(-b * x)) * \exp(-b * x))$$

R	Rsqr	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
0.9999	0.9997	0.9997	0.0092

	Coefficient	Std. Error	t	P
a	22.6360	1.4383	15.7378	<0.0001
b	8.6736	0.5719	15.1674	<0.0001

Analysis of Variance:

	DF	SS	MS
Regression	2	5.9383	2.9691
Residual	9	0.0008	8.5337E-005
Total	11	5.9390	0.5399

Corrected for the mean of the observations:

	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	2.6209	2.6209	30712.8884	<0.0001
Residual	9	0.0008	8.5337E-005		
Total	10	2.6217	0.2622		

Statistical Tests:

Normality Test (Shapiro-Wilk) Passed (P = 0.0501)

W Statistic= 0.8553 Significance Level = 0.0500

Constant Variance Test Failed (P = <0.0001)

Fit Equation Description:

[Variables]

x = col(1)

DepVar0 = col(2)

[Parameters]

a = 0.1 ' {{previous: 22.636}} }

b = 0.1 ' {{previous: 8.67364}} }

[Equation]

$$f = \exp((1 - \exp(a * (1 - \exp(-b * x)))) / (1 - \exp(-b * x)) * \exp(-b * x))$$

fit f to DepVar0

[Constraints]

a>0

b>0

[Options]

tolerance=1e-04

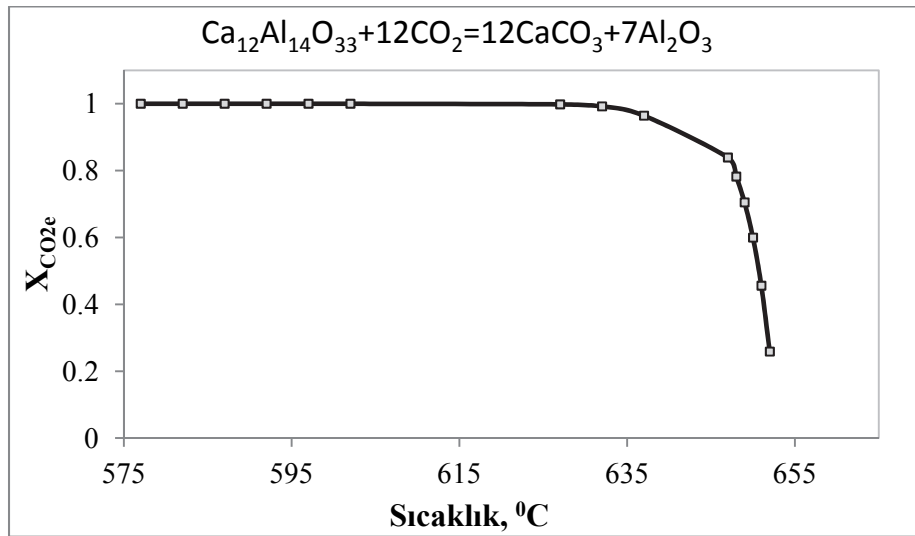
stepsize=100

iterations=100

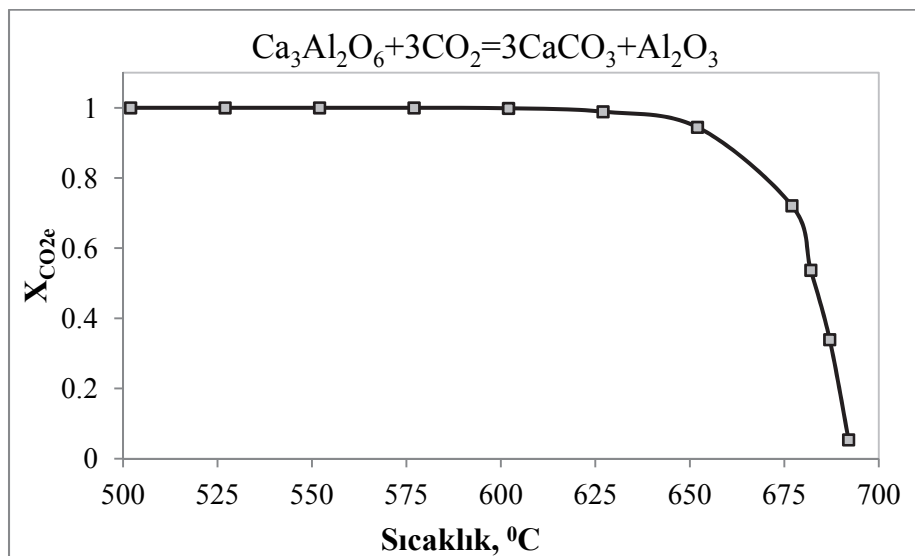
Number of Iterations Performed = 17

EK-11. Termodinamik denge dönüşüm grafikleri

Ca içrikli sorbentlerle yürütülen çalışmada sorbentlerin XRD desenlerinde CaO fazı esas olmakla birlikte $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) ve Ca_2SiO_4 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) fazları belirlenmiştir. CO_2 gazı tutulmasında bu yapılarıdaki CaO fazının aktif faz olduğu belirlenmiştir. Sorbentlerin CO_2 tutma kapasitelerinin değerlendirilmesi için XRD desenlerinde elde edilen fazlar için termodinamik denge dönüşüm eğrileri oluşturulmuştur. Bu bölümde, oluşturulan denge dönüşüm grafikleri verilmiştir.

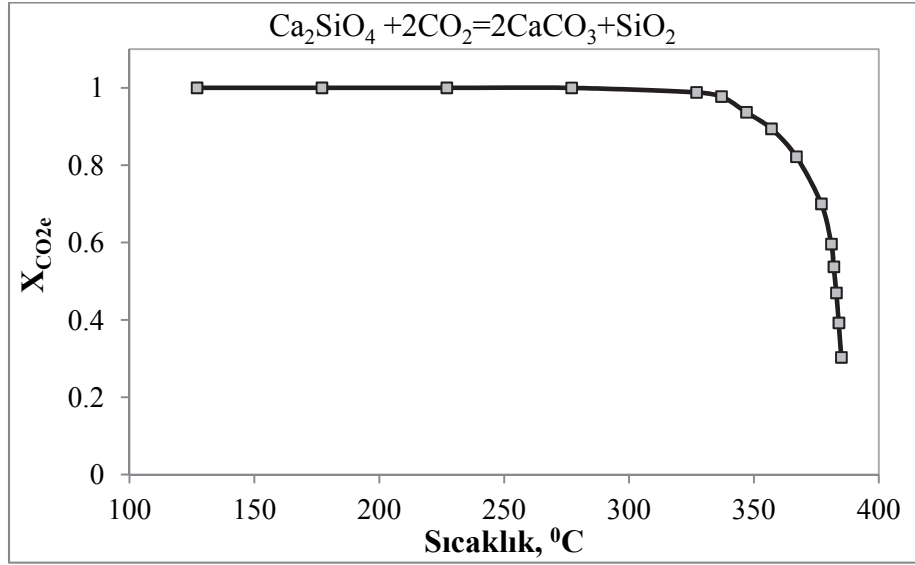


Şekil 11.1. CO_2 gazı tutulmasında $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ fazı için termodinamik denge dönüşüm grafiği



Şekil 11.2. CO_2 gazı tutulmasında $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ fazı için termodinamik denge dönüşüm grafiği

EK-11. (devam) Termodinamik denge dönüşüm grafikleri



Şekil 11.3. CO_2 gazı tutulmasında Ca_2SiO_4 fazı için termodinamik denge dönüşüm grafiği

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ESLEK KOYUNCU, Dilşad Dolunay
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 15/06/1982 Erzurum
 Medeni Hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 582 3504
 Fax : 0 (312) 230 8434
 e-posta : deslek@gazi.edu.tr



Eğitim Derecesi	Okul/Program	Mezuniyet Yılı
Doktora	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	2008
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	2005
Lise	Erzurum İbrahim Hakkı Fen Lisesi	1999

İş Deneyimi,Yıl	Çalıştığı Yer	Görev
2005-devam ediyor	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

SCI Tarafından Taranan Hakemli Dergilerdeki Makaleler

Eslek Koyuncu, D. D., Yasyerli, S. 2009. Selectivity and Stability Enhancement of Iron Oxide Catalyst by Ceria Incorporation for Selective Oxidation of H₂S to Sulfur. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 48, 5223-5229.

PROJELER	
1.	Yaşyerli, S., Eslek, D.D., “Demir Esaslı Karışık Metal Oksitlerin H ₂ S'ün Seçici Oksidasyonunda Katalitik Özelliğinin İncelenmesi”, G.Ü. BAP/06/2006-24 , Yardımcı Araştırmacı, 2006-2008
2.	Yaşyerli, S., Eslek, D.D., “Kompleks Yöntemle Hazırlanan Ni-V Karışık Metal Oksit Katalizör Üzerinde H ₂ S ün Elementel Sülfüre Seçici Oksidasyonu”, G.Ü. BAP/06/2007-31 , Yardımcı Araştırmacı, 2007-2009.
3.	Yaşyerli, S., Eslek Koyuncu, D.D., “Yüksek Sıcaklık CO ₂ Adsorpsiyonu İçin Fe İçeren Hidrotalsit Benzeri Malzemelerin Hazırlanması” G.Ü. BAP/06/2011-50 , Yardımcı Araştırmacı, 2011-2012.
4.	Yaşyerli, S., Eslek Koyuncu, D.D., ”Hidrotalsit Türü Malzeme Sentezi ve Karbondioksit Adsorpsiyonu Çalışmaları”, G.Ü. BAP/06/2011-23 , Yardımcı Araştırmacı, 2011-2012.
5.	Yaşyerli, N., Eslek Koyuncu, D.D., Yaşyerli, S., “Yüksek Sıcaklık Karbondioksit Adsorpsiyonu için Al ₂ O ₃ Destekli Mg İçerikli Sorbent Hazırlanması”, G.Ü. BAP 06/2012-32 , Yardımcı Araştırmacı, 2012-2013.

Uluslararası Kongreler :

- D. Dolunay ESLEK, Sena YASYERLİ, **EUROPA CAT VIII**, “Ce-V/MCM-41 Catalyst for Selective Oxidation of H₂S to Elemental Sulfur”, Turku Abo Finland, 2007.
- Huseyin ARBAG, Dilsad Dolunay ESLEK KOYUNCU, Sena YASYERLİ, Nail YASYERLİ, Gulsen DOGU, **6th Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries (EMCC-6)**, “Effect of Ce in Mn- Ni@MCM-41 Catalysts for Dry Reforming of Methane”, Belek-ANTALYA, TURKEY, 2010.
- D.D. Eslek Koyuncu, N. Yasyerli and S. Yasyerli, **International Conference on Environmental Science and Technology–2013 (ICOEST 2013)**, “New Mg-Fe hydrotalcite-like materials for the sorption of greenhouse CO₂”, Urgup-NEVŞEHİR, TURKEY, 2013.
- D.D. Eslek Koyuncu, Sena Yasyerli, Nail Yaşyerli, **The International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition (PPM-2013)**, “Comparison of Mg-Al Sorbents Prepared by Different Synthesis Methods for the Sorption of CO₂” Çeşme-İZMİR, TURKEY, 2013.
- D.D. Eslek Koyuncu, Sena Yaşyerli, **7th International Conference on Sustainable Energy and Environmental Protection (SEEP 2014)**, Sorption of Greenhouse CO₂ on Ca-Al Sorbents at High Temperatures, The British University in Dubai BAE-Dubai, 2014.

Ulusal Kongreler :

- Zeynep ÖZAYDIN, Dolunay ESLEK KOYUNCU, Sena YAŞYERLİ, Gülşen DOĞU, **8. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi**, “Yüksek Sıcaklık Gaz Desülfürizasyonunda Seryum İçeren Demir Sorbentler”, İnönü Üniversitesi Malatya, 2008.
- D. Dolunay ESLEK KOYUNCU, Sena YASYERLİ, Zeynep OZAYDİN, **Second National Catalysis Conference (NCC2)**, Catalytic Activity of V-Fe Mixed Oxide Catalyst for Selective Oxidation of H₂S, Erzurum, 2008.
- D. Dolunay ESLEK, Sena YASYERLİ, **Somer Symposium Series I**, “Selective Oxidation of H₂S to Elemental Sulfur over Iron-Based Catalysts”, ODTÜ Ankara, 2007.
- D. Dolunay ESLEK, Gülşen DOĞU, Sena YAŞYERLİ, **21. Ulusal Kimya Kongresi**, “Fe-Ce/Al₂O₃ ve Fe-Ce/SiO₂ Katalizörleri ile Hidrojen Sülfürün Elementel Kükürde Seçici Oksidasyonu”, İnönü Üniversitesi Malatya, 2007.
- H.Mehmet TAŞDEMİR, D.Dolunay ESLEK KOYUNCU, Nail YAŞYERLİ, Sena YAŞYERLİ, **26. Ulusal Kimya Kongresi**, “Ni-Ce Katalizörünün Sentezi, Karakterizasyonu ve H₂S Oksidasyon Reaksiyonundaki Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi”, Fethiye-MUĞLA, 2012.
- Dilşad Dolunay Eslek Koyuncu, Sena Yaşyerli, **23. Ulusal Kimya Kongresi**, “Ni-O ve Ni-V Metal Oksit Katalizörlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Cumhuriyet Üniversitesi SİVAS, 2009.
- D. D. Eslek Koyuncu, Sena Yasyerli, Nail Yasyerli, **5. Ulusal Kataliz Kongresi (NCC-5)**, Mesoporous Mg/Al₂O₃ Sorbents Prepared by Sol-Gel Method for the High Temperature Carbon Dioxide Sorption, Çukurova Üniversitesi ADANA, 2014.
- D.Dolunay Eslek Koyuncu, Sena Yaşyerli, Nail Yaşyerli, **11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-11)**, Çöktürme Yöntemiyle Hazırlanan MgO Sorbentinin CO₂ Tutma Kapasitesine Sıcaklığın Etkisi, Osmangazi Üniversitesi-ESKİŞEHİR, 2014.



GAZİ GELECEKTİR..