



**HİDROJENCE ZENGİN GAZ KARIŞIMININ YÜKSEK SICAKLIK
DESÜLFÜRİZASYONU İÇİN SORBENT GELİŞTİRİLMESİ**

Melike KÜÇÜKER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EYLÜL 2017

Melike KÜÇÜKER tarafından hazırlanan “HİDROJENCE ZENGİN GAZ KARIŞIMININ YÜKSEK SICAKLIK DESÜLFÜRİZASYONU İÇİN SORBENT GELİŞTİRİLMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

Başkan : Prof. Dr. Nurdan SARAÇOĞLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

Üye : Prof. Dr. N. Aslı SEZGİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

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

.....

Tez Savunma Tarihi: 28/09/2017

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

.....

Prof. Dr. Hadi GÖKÇEN
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.

Melike KÜÇÜKER

28/09/2017

HİDROJENCE ZENGİN GAZ KARIŞIMININ YÜKSEK SICAKLIK DESÜLFÜRİZASYONU İÇİN SORBENT GELİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Melike KÜÇÜKER

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2017

ÖZET

Bu çalışmada hidrojen zengin gaz karışımı içerisindeki H_2S 'ün yüksek sıcaklık desülfürizasyonu ile giderilmesi için sorbent geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda mangan ve seryum içerikli alümina destekli sorbentler geliştirilmiştir. Destek malzemesi olarak silindirik geometride 3mm çapında ve 6 mm uzunluğunda $\gamma-Al_2O_3$ pelet kullanılmıştır. Sorbentler ıslak ve kuru emdirme yöntemleriyle hazırlanmıştır. Destek malzemesi içerisindeki Mn+Ce oranı kütlece %27, %20 ve %10 olup; Mn/Ce molar oranı 3/1 değerindedir. Farklı sentez reçeteleri sonunda hazırlanan sorbentlerin BET yüzey alanları 138-170 m^2/g aralığındadır. Sorbent yapısındaki Mn-Ce oranlarının belirlenmesi amacıyla SEM-EDS analizleri yapılmıştır. Desülfürizasyon deneyleri sabit yataklı bir reaktör kullanılarak 800°C'de %1 H_2S ve %99 He içeren gaz bileşimi ile gerçekleştirilmiştir. Sorbentler benzer “break-through” davranışı sergilemişlerdir. Farklı reçeteler kullanılarak hazırlanan sorbentlerin XRD desenlerinde ise $\gamma-Al_2O_3$, Mn_2O_3 ve CeO_2 yapılarına ait karakteristik pikler gözlenmektedir. Kuru emdirme yöntemiyle aynı oranlara sahip sadece mangan içerikli sorbent sentezlenmiştir. Sorbentin sülfidasyon sonrası XRD desenlerinde Mn_2O_3 ve $\gamma-Al_2O_3$ 'e ait karakteristik pikler gözlenmiş ve mangan formlarına ait en kararlı yapının Mn_2O_3 olduğuna karar verilmiştir. Kuru emdirme yöntemi ile hazırlanan $3Mn1Ce@Al_2O_3$ -KE sorbentinin tekrarlanabilirliği araştırılmıştır. Aynı şartlarda tekrarlanan sorbentlerin karakterizasyon sonuçları uyum içerisinde. Ardışık sülfidasyon-yenilenme döngü çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sülfidasyon basamağında %1 H_2S -%49 N_2 -%50 H_2 gaz karışımı, yenilenme basamağında ise %6 O_2 - N_2 gaz karışımı kullanılarak 800°C sıcaklıkta deneyler yürütülmüştür. $3Mn1Ce@Al_2O_3$ -KE-S sorbenti ile ardışık beş-sülfidasyon-yenilenme döngü çalışması gerçekleştirilmiştir. Sorbentin ardışık döngüler sırasında EDS analizleri ile belirlenen kükürt tutma kapasiteleri ve sorbent performansları hesaplanmıştır. $3Mn1Ce@Al_2O_3$ -KE-S sorbentinin döngüler boyunca kükürt tutma kapasitesi yaklaşık 0,044g S/g sorbent değerindedir ve sorbentin %52-61 aralığında bir performansla çalıştığı belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 91211
Anahtar Kelimeler : H_2S , yüksek sıcaklık desülfürizasyonu, yenilenme
Sayfa Adedi : 158
Danışman : Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

THE DEVELOPMENT OF SORBENT FOR HIGH TEMPERATURE
DESULFURIZATION OF HYDROGEN RICH GAS MIXTURE

(M. Sc. Thesis)

Melike KÜÇÜKER

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2017

ABSTRACT

In this study, it was aimed to develop sorbent to remove H₂S in hydrogen rich gas mixture by high temperature desulfurization. Alumina supported sorbents containing manganese and cerium have been developed for this purpose. γ -Al₂O₃ pellets with a diameter of 3 mm and a length of 6 mm were used as the support material. Sorbents are prepared by wet and dry impregnation methods. The Mn + Ce ratio in the support material is 27%, 20% and 10% by mass, and the Mn/Ce molar ratio is 3/1. The BET surface areas of sorbents prepared at the end of different synthesis prescriptions are in the range of 138-170 m²/g. SEM-EDS analyses were carried out to determine the Mn-Ce ratios of the sorbent structure. Desulfurization experiments were carried out using a fixed bed reactor with gas composition containing 1% H₂S and 99% He at 800°C. Sorbents have a similar "break-through" behavior. XRD patterns of sorbents prepared using different prescriptions show the characteristic peaks of γ -Al₂O₃, Mn₂O₃ and CeO₂ structures. Only manganese sorbent with the same proportions by dry impregnation method was synthesized. The characteristic peaks of Mn₂O₃ and γ -Al₂O₃ were observed in XRD patterns after sulfidation and it was decided that Mn₂O₃ was the most stable structure of manganese forms. The reproducibility of 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbent prepared by dry impregnation method was investigated. The characterization results of repeated sorbents in the same conditions are in harmony. Successive sulfidation-regeneration cycle studies have been carried out. Experiments were carried out at 800°C using a mixture of 1H₂S- 49% N₂-50% H₂ gas in the sulfidation step and a 6% O₂-N₂ gas mixture in the regeneration step. Five successive sulfidation-regeneration cycles were performed with 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbent. The sulfur retention capacities and sorbent performance ratios determined by EDS analysis during the sorbent sequential cycle were calculated. Sulfur retention capacity of the 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbent along the cycles is about 0.044 g S/g sorbent, and it is determined that the sorbent works with a performance between 52% and 61%.

Science Code : 91211

Key Words : H₂S, high temperature desulfurization, regeneration

Page Number : 158

Supervisor : Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca bilgi birikimleri ve deneyimleri ile beni yönlendiren, yanımda olan ve her zaman bir sonraki adıma düşünmeyi, planlamayı öğreten çok değerli tez danışmanı hocam Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yaptığı önerilerle farklı açılardan bakmamı sağlayan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Timur DOĞU'ya teşekkürlerimi sunarım. Karşılaştığım zorluklar karşısında desteğini esirgemeyen hocam Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ'ye, varlığıyla bizi onurlandıran saygıdeğer hocam Prof. Dr. Gülşen DOĞU'ya ve Bölüm Başkanımız hocam Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN'a teşekkürü borç bilirim.

Hayatımın başlangıcından bugüne kadar her zaman yanımda olan annem Fatma KÜÇÜKER, babam Ayhan KÜÇÜKER, kardeşlerim Aypuğçe ve Sezin KÜÇÜKER'e teşekkürü borç bilirim. Bu yolda benden manevi desteğini esirgemeyen kuzenlerim Alihan SEPET, Ayşegül ve Şadiye Melisa YILDIZ'a teşekkür ederim.

Her zaman yol göstermekten çekinmeyen, sabırla ve sevgiyle yol gösteren hocalarım Araş. Gör. Dr. Mehmet TAŞDEMİR, Araş. Gör. Dr. Hüseyin ARBAĞ'a ve H₂S ile çalışmalara birlikte başladığımız arkadaşım Kimya Yüksek Mühendisi Yavuz YAĞIZATLI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Kinetik Laboratuvarı'ndaki hocamız ve çok sevgili arkadaşım Araş. Gör. Birce PEKMEZCİ KARAMAN'a, Kinetik Laboratuvarı'ndaki çalışma arkadaşlarım Nurbanu ÇAKIRYILMAZ, Derya ERKAL, Elif AKSOY, Şahika ÖZEL, Pelin YAĞANOĞLU'na, takım arkadaşım Nagehan BÖR'e, arkadaşlarım Cansu Nur Yoğurtçu, Candan KARAEYVAZ, Gülce AÇIL, Özgü YÖRÜK ve son olarak Araş. Gör. Dr. Alpay ŞAHİN ve Araş. Gör. Dr. Emine KAYA EKİNCİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca ODTÜ Kinetik Laboratuvarı'ndaki arkadaşlarıma ve Araş. Gör. Arzu ASLAN BOZDAĞ'a teşekkür ederim.

Bu çalışmaya yaptığı kısmi destekten dolayı TÜBİTAK (Proje No: 213M027) ve VESTEL SAVUNMA SANAYİ'ye teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarına yaptıkları katkılardan dolayı Vestel Savunma Sanayi'den İbrahim PAMUK, Arife Derya DENİZ KAYNAR, Uğur AYDIN, Halit KUTKAN ve teknik ekibe teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
2.1. Sorbent Hazırlama Teknikleri	5
2.2. Yüksek Sıcaklık Hidrojen Sülfür Desülfürizasyonu	7
3. DENEYSEL METOD	27
3.1. Islak Emdirme (IE) Yöntemi ile Sorbent Hazırlanması	27
3.2. Kuru Emdirme (KE) Yöntemi ile Sorbent Hazırlanması	35
3.3. Karakterizasyon Çalışmaları	38
3.3.1. BET (Brunauer- Emmett- Teller) yüzey alanı analizi	38
3.3.2. XRD (X-ışını Kırınımı) ile katı fazın belirlenmesi	39
3.3.3. EDS (Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi) analizi.....	39
3.3.4. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) fotoğrafları	39
3.3.5. Sıcaklık programlı indirgeme (TPR) analizleri	39
3.4. Referans Gaz Karışımı (H ₂ S-He) ile Desülfürizasyon Çalışmaları.....	42
3.5. Sülfidasyon-Yenilenme Döngü Çalışmaları.....	45

	Sayfa
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	53
4.1. Alümina Malzemesi	53
4.2. Alümina Destekli Mn-Ce Sorbentlerinin Karakterizasyon Çalışmaları.....	55
4.3.Referans Gaz Karışımı (H_2S -He) ile Desülfürizasyon Deneyi Sonuçları.....	64
4.3.1. Farklı sentez reçeteleri kullanılarak hazırlanan sorbentler ile desülfürizasyon	65
4.3.2. $3Mn1Ce@Al_2O_3$ -IE-1 sorbenti ile desülfürizasyon.....	69
4.3.3. $3Mn1Ce@Al_2O_3$ -KE sorbenti ile desülfürizasyon.....	74
4.4. Kuru Emdirme Yöntemi ile Sorbent Hazırlanması ve Tekrarlanabilirliği	78
4.4.1. $3Mn@Al_2O_3$ -KE sorbenti ile desülfürizasyon	90
4.5. Sülfidasyon-Yenilenme Sistemi Döngü Çalışmaları Sonuçları	92
4.5.1. “Pre-break-through” bölgesi çalışması.....	95
4.5.2. Sülfidasyon-Yenilenme deneyleri	98
4.5.3. Ardışık sülfidasyon-yenilenme döngü çalışması	107
4.5.4. Farklı akış hızlarında ve farklı gaz bileşimleri ile desülfürizasyon testleri	117
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	125
KAYNAKLAR	129
EKLER.....	132
EK-1. FT-IR’da kullanılan H_2S ve SO_2 gazlarına ait kalibrasyon grafikleri	133
EK-2. GC’de kullanılan Chromosil-310 kolonunun kromatogramı	134
EK-3. Sorbent performansı için örnek hesaplama	135
EK-4. Kükürt denkliği örnek hesap	137
EK-5. Ürün ve reaktant gazların rotametrelerinin kalibrasyon grafikleri.....	139
EK-6. Sülfidasyon-Yenilenme gazları ile GC’nin kalibrasyonu	141

Sayfa

EK-7. Boşluk hızı (GHSV) örnek hesabı.....	145
EK-8. Destek malzemesi alüminanın N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek çap dağılımı	146
EK-9. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-1 sorbentinin peletin dış yüzeyine ait EDS analizleri.....	147
EK-10. Sorbentlerin XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması.....	149
EK-11. Farklı reçetelerle hazırlanan sorbentlerin desülfürizasyon deney sonuçları	151
EK-12. Sülfidasyon Sonrası MAPPING Uygulanan Bölgenin SEM Görüntüsü	154
EK-13. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbentinin desülfürizasyon tekrar deney sonucu.....	155
EK-14. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S Sorbentinin 700°C’de Tekrarlanan Sülfidasyon-Yenilenme Deneyi Sonucu.....	157
ÖZGEÇMİŞ	158

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Yüksek sıcaklık H ₂ S desülfürizasyonu ile ilgili yapılan literatür çalışmaları.....	20
Çizelge 3.1. Alümina malzemesine ve sorbentlere uygulanan karakterizasyon çalışmaları.....	41
Çizelge 3.2. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbentine döngülerde uygulanan karakterizasyon çalışmaları	42
Çizelge 3.3. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-K sorbentine döngülerde uygulanan karakterizasyon çalışmaları	42
Çizelge 3.4. Referans gaz karışımıyla (%1 H ₂ S-%99 He) gerçekleştirilen desülfürizasyon testleri (Toplam akış hızı: 100 ml/dk)	44
Çizelge 3.5. Referans gaz bileşimi (%1H ₂ S-%99N ₂) ile gerçekleştirilen desülfürizasyon testleri (Toplam akış hızı:100 ml/dk)	48
Çizelge 3.6. Farklı gaz bileşimleri ile 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S ve 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-K sorbentlerinin sülfidasyon deneyleri (Sıcaklık:800°C, Toplam akış hızı: 100 ml/dak, m _{sorbent} :1,0 gram).....	49
Çizelge 3.7. Farklı akış hızlarında 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbenti ile sülfidasyon deneyleri (Sıcaklık:800°C, %1 H ₂ S-%50 H ₂ -%49 N ₂).....	49
Çizelge 3.8. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbenti ile yapılan sülfidasyon-yenilenme döngü çalışmaları deneyleri.....	50
Çizelge 3.9. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-K sorbenti ile yapılan sülfidasyon-yenilenme döngü çalışmaları deneyleri	52
Çizelge 4.1. Ticari silindirik γ- Al ₂ O ₃ 'nın özellikleri.....	54
Çizelge 4.2. Ticari silindirik γ- Al ₂ O ₃ 'in tek nokta BET yüzey alanı sonuçları	54
Çizelge 4.3. Alümina malzemesinin XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması.....	55
Çizelge 4.4. Ticari silindirik γ- Al ₂ O ₃ destekli Mn-Ce içeren sorbentlerin tek nokta BET yüzey alanı sonuçları.....	56
Çizelge 4.5. Farklı reçetelere göre hazırlanan sorbentlerin EDS sonuçları	58
Çizelge 4.6. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-1 sorbentinin XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması.....	59

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.7. 3Mn@Al ₂ O ₃ -KE sorbentinin XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması.....	62
Çizelge 4.8. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-K sorbentinin XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması.....	63
Çizelge 4.9. Farklı reçetelerle hazırlanan sorbentlerin EDS analizi ile belirlenen Mn-Ce oranlarının ve kükürt tutma kapasitelerinin karşılaştırılması (800°C, %1 H ₂ S-He, 0,5 g sorbent)	68
Çizelge 4.10. Farklı miktarlardaki 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-1 sorbenti ile gerçekleştirilen sülfidasyon sonrası EDS analizi ile belirlenen kükürt tutma kapasiteleri (%1 H ₂ S-He, 800°C, 100 ml/dk)	71
Çizelge 4.11. Farklı sıcaklıklarda 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-1 sorbenti ile gerçekleştirilen sülfidasyon sonrası EDS analizi ile belirlenen kükürt tutma kapasiteleri (%1 H ₂ S-He, m _{sorbent} : 0,5 g, 100 ml/dk)	73
Çizelge 4.12. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE sorbentinin sülfidasyon öncesi ve sonrası N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon değerlerinin karşılaştırılması	75
Çizelge 4.13. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması	76
Çizelge 4.14. Aynı şartlarda sentezlenen 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE sorbentlerinin EDS sonuçları (Sentez çözeltisi ağırlıkça Mn+Ce: %20, Mn/Ce molar oran: 3/1)	79
Çizelge 4.15. Kuru emdirme yöntemi ile aynı şartlarda hazırlanan 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE sorbentlerinin BET yüzey alanları ve BJH ortalama gözenek çaplarının karşılaştırılması	81
Çizelge 4.16. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-t3 sorbentinin XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması.....	85
Çizelge 4.17. Sentez sentezi yapılan 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE sorbentinin EDS sonuçları.....	86
Çizelge 4.18. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbentinin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen desülfirizasyon sonrası EDS belirlenen kükürt tutma kapasiteleri (%1 H ₂ S-%99 He, 100 ml/dk).....	87
Çizelge 4.19. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-K sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması	89
Çizelge 4.20. 3Mn@Al ₂ O ₃ -KE sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması	92

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.21. Alümina destekli sorbentlerin desülfürizasyon testi sonrasında XRD analizi ile belirlenen kristal fazları	92
Çizelge 4.22. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbentinin tekrar deneylerinin kükürt tutma kapasitelerinin karşılaştırılması (800°C, %1 H ₂ S-%50 H ₂ -%49 N ₂)	95
Çizelge 4.23. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbentinin “pre-break-through” bölgesindeki kükürt tutma kapasiteleri (800°C, %1 H ₂ S-%50 H ₂ -%49 N ₂)	97
Çizelge 4.24. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-K sorbentinin “pre-break-through” bölgesinde kükürt tutma kapasiteleri (%1 H ₂ S-%50 H ₂ -%49 N ₂).....	98
Çizelge 4.25. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbentinin döngü çalışması sonrasında EDS analizleri ile belirlenen kükürt tutma kapasiteleri (g S/g sorbent)	99
Çizelge 4.26. I. Döngü sonrasında yapılan kükürt denkliği sonuçları	100
Çizelge 4.27. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbentinin I. Sülfidasyon sonrası XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması	101
Çizelge 4.28. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S Sorbentinin I. Yenilenme sonrası XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması	102
Çizelge 4.29. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbentinin II. Sülfidasyon sonrası XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması	102
Çizelge 4.30. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbentinin farklı sıcaklıklarda sülfidasyon-yenilenme-sülfidasyon döngüsündeki kükürt tutma performansları	105
Çizelge 4.31. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen döngü sonrasında yapılan kükürt denkliği sonuçları.....	106
Çizelge 4.32. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbentinin ardışık sülfidasyon-yenilenme döngülerindeki kükürt tutma performansları.....	109
Çizelge 4.33. Ardışık döngüler sonrasında EDS değerleri kullanılarak yapılan kükürt denkliği sonuçları (800°C).....	111
Çizelge 4.34. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbentinin I., IV. ve VI. Sülfidasyon sonrası XRD verilerinin analizleri	114
Çizelge 4.35. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbentinin I., III. ve V. Yenilenme sonrası XRD verilerinin analizleri	114
Çizelge 4.36. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-K sorbentinin ardışık sülfidasyon-yenilenme döngülerindeki kükürt tutma performansları	115

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.37. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbenti ile farklı oranlarda H ₂ S içeren gaz bileşimi ile yapılan sülfidasyon sonrası kükürt tutma kapasiteleri (Sülfidasyon sıcaklığı: 800°C, t: 45 dk)	118
Çizelge 4.38. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-K sorbenti ile farklı oranlarda H ₂ S içeren gaz bileşimi ile yapılan sülfidasyon sonrası EDS analizleriyle belirlenen kükürt tutma kapasiteleri (Sülfidasyon sıcaklığı:800°C, t: 45 dk)	120
Çizelge 4.39. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbenti ile farklı oranlarda H ₂ içeren gaz bileşimi ile yapılan sülfidasyon sonrası EDS analizleriyle belirlenen kükürt tutma kapasiteleri (Sülfidasyon sıcaklığı:800°C, t: 45 dk)	121
Çizelge 4.40. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbentinin farklı oranlarda H ₂ içerikli gaz bileşimleri ile gerçekleştirilen sülfidasyon sonrası XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması	123

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Aday elementleri desülfürizasyon potansiyelleri.....	8
Şekil 2.2. Desülfürizasyon için aday elementlerin kararlı katı fazları.....	9
Şekil 3.1. Islak emdirme yöntemi ile sorbent hazırlanmasının şematik gösterimi	29
Şekil 3.2. Reçete-1 uygulanarak ıslak emdirme yöntemi için akış diyagramı.....	30
Şekil 3.3. Reçete-2 uygulanarak ıslak emdirme yöntemi için akış diyagramı.....	31
Şekil 3.4. Reçete-3 uygulanarak ıslak emdirme yöntemi için akış diyagramı.....	32
Şekil 3.5. Reçete-4 uygulanarak ıslak emdirme yöntemi için akış diyagramı.....	33
Şekil 3.6. Reçete-5 uygulanarak ıslak emdirme yöntemi için akış diyagramı.....	35
Şekil 3.7. Kuru emdirme yöntemi ile sorbent hazırlanmasının şematik gösterimi.....	36
Şekil 3.8. Alümina destekli Mn-Ce sorbentleri için örnek adlandırma	37
Şekil 3.9. Reçete-6 uygulanarak kuru emdirme yöntemi için akış diyagramı	37
Şekil 3.10. Referans gaz karışımı (He, H ₂ S) ile desülfürizasyon deneyi sistemi	43
Şekil 3.11. Sülfidasyon-Yenilenme sistemi şematik gösterimi	46
Şekil 4.1. Alümina malzemesinin X-ışını kırınım desenleri (900°C-6 saat)	55
Şekil 4.2. γ -Al ₂ O ₃ malzemesinin ve 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-1 sorbentinin X-ışını kırınım desenlerinin karşılaştırılması.....	59
Şekil 4.3. 3Mn1Ce@ Al ₂ O ₃ -IE-2 sorbentinin X-ışını kırınım desenleri (Reçete-2)	60
Şekil 4.4. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-5 sorbentinin X-ışını kırınım desenleri (Reçete-5)	60
Şekil 4.5. 3Mn1Ce@ Al ₂ O ₃ -KE sorbentinin X-ışını kırınım desenleri (Reçete-6)	61
Şekil 4.6. 3Mn@Al ₂ O ₃ -KE sorbentinin X-ışını kırınım desenleri	62
Şekil 4.7. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-K sorbentinin X-ışını kırınım desenleri.....	63
Şekil 4.8. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE sorbentinin TPR analizi	64

Şekil	Sayfa
Şekil 4.9. Farklı reçeteler ile hazırlanan alümina destekli Mn-Ce sorbentleri ile desülfürizasyonda reaktör çıkışındaki H ₂ S, H ₂ O ve SO ₂ derişimlerinin zaman ile değişimi (800°C, %1 H ₂ S-%99 He, 100 ml/dk, 0,5 g sorbent).....	67
Şekil 4.10. Farklı miktarlardaki 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-1 sorbenti ile sülfidasyonda reaktör çıkışındaki H ₂ S, H ₂ O ve SO ₂ derişimlerinin zaman ile değişimi (800°C, %1 H ₂ S-%99 He, 100 ml/dk).....	70
Şekil 4.11. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-1 sorbenti ile farklı sıcaklıklardaki desülfürizasyonda reaktör çıkışındaki H ₂ S, H ₂ O ve SO ₂ derişimlerinin zaman ile değişimi (%1 H ₂ S-%99 He, 100 ml/dk, 0,5 g sorbent)	72
Şekil 4.12. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-1 sorbenti ile farklı sıcaklıklardaki desülfürizasyon sırasında reaktör çıkışındaki H ₂ S derişimlerinin zaman ile değişiminin karşılaştırılması (%1 H ₂ S-%99 He, 100 ml/dakika, 0,5 g sorbent)	73
Şekil 4.13. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE sorbentinin sülfidasyon öncesi (a, c) ve sülfidasyon sonrası (b, d) izotermi ve BJH gözenek çap dağılımlarının karşılaştırılması.....	74
Şekil 4.14. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE sorbentinin sülfidasyon öncesi ve sonrası XRD desenleri	76
Şekil 4.15. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE malzemesinin tekrar sentezlerinin izoterm ve gözenek çap dağılımlarının karşılaştırılması, tekrar-1 sentezi a,d; tekrar-2 sentezi b,e; tekrar-3 sentezi c,f.....	80
Şekil 4.16. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE sorbentinin tekrar sentezlerinin XRD desenlerinin karşılaştırılması.....	81
Şekil 4.17. Tekrar sentezleri yapılan 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE sorbentinin reaktör çıkışındaki H ₂ S, H ₂ O ve SO ₂ derişimlerinin zaman ile değişimi (800°C, %1 H ₂ S-%99 He, 100 ml/dk).....	83
Şekil 4.18. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-t3 sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD desenleri.....	84
Şekil 4.19. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbentinin reaktör çıkışındaki H ₂ S, H ₂ O ve SO ₂ derişimlerinin zaman ile değişimi (800°C, %1 H ₂ S-%99 He, 100 ml/dk)...	86
Şekil 4.20. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbentinin reaktör çıkışındaki H ₂ S, H ₂ O ve SO ₂ derişimlerinin zaman ile değişimi (550°C, %1 H ₂ S-%99 He, 100 ml/dk)...	87
Şekil 4.21. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-K sorbentinin reaktör çıkışındaki H ₂ S ve SO ₂ derişimlerinin zaman ile değişimi (800°C, %1 H ₂ S-%99 He, 100 ml/dk) ...	88
Şekil 4.22. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-K sorbentinin sülfidasyon sonrası X-ışını kırınım desenleri.....	89

Şekil	Sayfa
Şekil 4.23. 3Mn@Al ₂ O ₃ -KE sorbentinin reaktör çıkışındaki H ₂ S derişiminin zaman ile değişimi (800°C, %1 H ₂ S-%99 He, 100 ml/dk)	90
Şekil 4.24. 3Mn@Al ₂ O ₃ -KE sorbentinin sülfidasyon sonrası X-ışını kırınım desenleri	91
Şekil 4.25. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbentinin reaktör çıkışındaki H ₂ S derişiminin zaman ile değişimi	93
Şekil 4.26. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbentinin reaktör çıkışındaki H ₂ S derişiminin zaman ile değişimi	94
Şekil 4.27. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbentinin reaktör çıkışındaki H ₂ S derişiminin zaman ile değişimi (800°C, %1 H ₂ S-%50 H ₂ -%49 N ₂ , 100 ml/dakika).....	96
Şekil 4.28. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbentinin “pre-break-through” bölgesindeki EDS analizi ile belirlenen % kükürt içeriği	96
Şekil 4.29. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbentinin I. ve II. Sülfidasyon sonrası reaktör çıkışındaki H ₂ S derişiminin (a) ve I. Yenilenme sonrası SO ₂ derişiminin (b) zaman ile değişimi (Sülfidasyon sıcaklığı: 800°C, Yenilenme sıcaklığı: 800°C)	99
Şekil 4.30. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbentinin sülfidasyon öncesi, I. Sülfidasyon, I. Yenilenme ve II. Sülfidasyon sonrası XRD desenlerinin karşılaştırılması ..	101
Şekil 4.31. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbentinin farklı sıcaklıklardaki I. Sülfidasyon sonrası reaktör çıkışındaki H ₂ S derişiminin (a), (c), (e) ve I. Yenilenme sonrası SO ₂ derişiminin (b), (d), (f) zaman ile değişimi	104
Şekil 4.32. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbentinin I. ve II. Sülfidasyon sonrası reaktör çıkışındaki H ₂ S derişiminin (a) ve I. Yenilenme sonrası SO ₂ derişiminin (b) zaman ile değişimi	106
Şekil 4.33. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbenti ile gerçekleştirilen ardışık üç-sülfidasyon-yenilenme döngülerinde elde edilen reaktör çıkışındaki (a) sülfidasyonda H ₂ S ve (b) yenilenmede SO ₂ derişimlerinin zaman ile değişimi (Sülfidasyon sıcaklığı:800°C, Yenilenme sıcaklığı:800°C)	108
Şekil 4.34. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbenti ile gerçekleştirilen ardışık beş-sülfidasyon-yenilenme döngülerinde elde edilen reaktör çıkışındaki (a) sülfidasyonda H ₂ S ve (b) yenilenmede SO ₂ derişimlerinin zaman ile değişimi (Sülfidasyon sıcaklığı: 800°C, Yenilenme sıcaklığı: 800°C)	109
Şekil 4.36. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbentinin ardışık sülfidasyon-yenilenme döngülerinde EDS analizi ile belirlenen kükürt tutma kapasiteleri	110

Şekil	Sayfa
Şekil 4.36. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbentinin I., IV., VI. Sülfidasyon sonrası ve I., III., V. Yenilenme sonrası XRD desenlerinin karşılaştırılması.....	113
Şekil 4.37. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-K sorbenti ile gerçekleştirilen ardışık beş-sülfidasyon-yenilenme döngülerinde elde edilen reaktör çıkışındaki (a) sülfidasyonda H ₂ S ve (b) yenilenmede SO ₂ derişimlerinin zaman ile değişimi (Sülfidasyon sıcaklığı:800°C, Yenilenme sıcaklığı:800°C)	116
Şekil 4.38. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbenti ile farklı oranlarda H ₂ S içeren gaz bileşimi ile yapılan sülfidasyon testlerinin reaktör çıkışındaki H ₂ S derişimlerinin zaman ile değişimi (Sülfidasyon sıcaklığı:800°C).....	117
Şekil 4.39. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-K sorbenti ile farklı oranlarda gaz bileşimi ile yapılan sülfidasyon testlerinin reaktör çıkışındaki H ₂ S derişimlerinin zaman ile değişimi (Sülfidasyon sıcaklığı:800°C, t:45 dk)	119
Şekil 4.40. 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S sorbenti ile farklı oranlarda H ₂ içeren gaz bileşimi ile yapılan sülfidasyon testlerinin reaktör çıkışındaki H ₂ S derişimlerinin zaman ile değişimi (Sülfidasyon sıcaklığı:800°C).....	121

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. $3\text{Mn1Ce@Al}_2\text{O}_3$ -KE sorbentinin sülfidasyon sonrası seçilmiş bölgedeki elementel yoğunluğunu gösteren SEM fotoğrafları.....	77

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

$C_{\text{çıkış}}$

Ürün gazı çıkış konsantrasyonu, mol/ml

m

sorbent miktarı, gram

Θ

Kırınım açısı, derece

Kısaltmalar

Açıklamalar

ATR

Oto-termal reformlama reaksiyonu

BET

Brunauer-Emmett-Teller

EDS

Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi

GC

Gaz kromatograf

GHSV

Boşluk hızı

IGCC

Entegre gazlaştırma kombine çevrimi

MeO

Metal oksit

MeS

Metal sülfür

SEM

Taramalı elektron mikroskobu

TPR

Sıcaklık programlı indirgenme

XPS

X-ışını fotoelektron spektroskopisi

XRD

X-ışını kırınımı

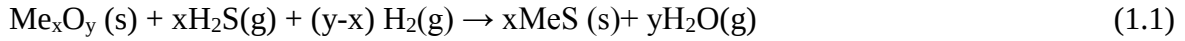
1. GİRİŞ

Hidrojen zengin gaz karışımlarının elde edildiği Oto-termal Reformlama (ATR), Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrimi (IGCC) gibi enerji üretim tesislerinde dizel, doğalgaz, kömür gibi fosil yakıtlar ve biyokütle enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Fosil yakıtlar içerisinde kükürt ve kükürtlü bileşikler bulunmaktadır. Yüksek sıcaklıkta çalışılan ünitelerde yakıt içerisindeki kükürt indirgen ortamda hidrojen sülfüre (H_2S) dönüşmektedir. H_2S , renksiz, yoğun kötü kokulu bir gazdır ve insan sağlığını tehdit eden bu gaz doğaya bırakıldığında asit yağmuru olarak geri dönmektedir. Yakıt pillerine göndermek üzere dizel, doğalgaz gibi yakıtlardan üretilen hidrojen zengin gaz bileşimi içerisinde H_2S , COS ve merkaptanlar oluşmaktadır. Oluşan bu gazlar yakıt pillerinde katalizörlerin veya elektrolitlerin zehirlenmesi sonucu aktivite kaybına neden olmaktadır. Yakıt pillerinin kükürt toleransı ppm mertebesinde dir. Bu sebeple yakıt içinde bulunan kükürtlü bileşiklerinin reformlama aşamasından ya da yakıt piline beslenmeden önce uzaklaştırılması yakıt pili performansı açısından oldukça önemlidir. H_2S , yüksek sıcaklık desülfürizasyon ünitesinde sorbentler ile tutularak uzaklaştırılabilmektedir. Yüksek sıcaklık desülfürizasyonun prosese sağladığı en önemli katkı, çalışılan ünite de sıcaklık yüksek olduğu için proses gazının soğutulmasına ihtiyaç duyulmaz ve proses ekonomisine avantaj sağlanır.

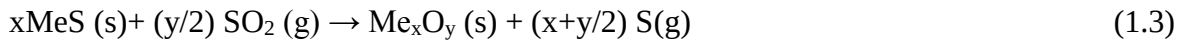
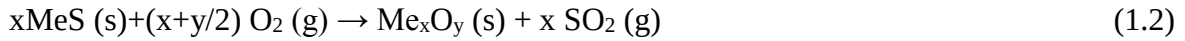
Literatürde sıcak gaz desülfürizasyon çalışmalarında; Fe, Zn, Ca, Cu, Mn gibi metal oksit sorbentler kullanılmaktadır. Ancak $700^{\circ}C$ 'den daha yüksek sıcaklıklarda sorbentlerin sinterleşme, gözenek tıkanması, buharlaşma, düşük kükürt tutma kapasitesi gibi problemlerinden dolayı desülfürizasyon ile ilgili çalışmalar günümüzde yoğun olarak devam etmektedir. Yüksek sıcaklıkta H_2S uzaklaştırılmasında; $600^{\circ}C$ 'den yüksek sıcaklıklarda Zn'nun buharlaşması, Fe_2O_3 ve CuO sorbentlerinin hidrojen gazı varlığında hızlı indirgenmesi sebebiyle H_2S tutma kapasitelerinin azalması, bu metal oksitlerin dezavantajları olarak görülmektedir [1]. Araştırmacılar Mn esaslı sorbentlerin yüksek kükürt tutma kapasitesine sahip olduklarını ve yenilenebilir olduklarını rapor etmişlerdir [1-3]. Bu nedenle çinko oksit, demir oksit, bakır oksit ve vanadyum oksit gibi çeşitli metal oksitlerin H_2S tutma verimliliğinin artırılması amacıyla, mangan oksitlerle birleştirilerek ve çeşitli destek malzemeleri kullanılarak hazırlanan sorbentlerin performansları araştırılmıştır. Literatürde seryum dioksitin H_2S uzaklaştırılmasında çok etkili bir sorbent olmadığı ve

oksijen tutma kapasitesinin yüksek olduğu rapor edilmektedir. Bu özelliğinin sorbent yapısındaki kükürdün yenilenme aşamasında elementel kükürde dönüşümüne neden olduğu Yaşyerli'nin (2008) yaptığı çalışmada belirtilmektedir [1]. Monometalik sorbent kullanımı, daha düşük kükürt tutma kapasitesine, düşük yüzey alanlarına ve sinterleşmeye sebep olduğundan dolayı araştırmalarda tercih edilmemektedir. Bu nedenle sorbentler destek malzemelerin üzerine emdirilerek yüksek yüzey alanlı olması sağlanır ve/veya karışık metal oksit sorbentler hazırlanabilir.

Yüksek sıcaklık desülfürizasyonunda hidrojen gazı varlığında H₂S gazı ile metal oksit sorbent arasındaki muhtemel reaksiyon Eşitlik 1.1 ile verilmektedir [2]. Metal oksit sorbentler, H₂S ile katalitik olmayan reaksiyon verirler ve sonunda metal sülfür formları oluşur.



Sorbentin sülfidasyon basamağı sonrası tekrar kullanılabilir hale gelebilmesi için yenilenme reaksiyonu gerçekleştirilir. Sorbentin metal oksit formuna geri dönmesini sağlayacak farklı gaz bileşimleri ile yapılan yenilenme reaksiyonları Eşitlik 1.2, 1.3 ve 1.4 ile verilmektedir [2]. Yenilenme sırasında O₂, SO₂ veya su buharı kullanılabilir. Bu reaksiyonlarla sorbentler metal oksit formlarına dönüşürler. Ancak bu basamakta çıkan yan ürünlerin de değerlendirilmesi oldukça önemlidir.



Sıcak-gaz desülfürizasyonu ünitesinde H₂S gazını uzaklaştırmak için kullanılacak olan sorbentin genel özellikleri; kükürt ayırma verimi yüksek, H₂S'e karşı reaktivitesi yüksek, kirlenmeye karşı dirençli, yapısal kararlılığa sahip, yenilenebilir, aşınma direncine sahip, çevreye zararı olmayan, katı atık problemi yaratmayan şekilde sıralanabilir. Literatürde sıcak-gaz desülfürizasyonunda kullanım potansiyeli olan metal oksit sorbentler ile ilgili birçok çalışmaya rastlamak mümkündür. Ancak yeni geliştirilen destek malzemeleri, sistemler, farklı analiz metodları kullanılarak bu çalışmalarda kullanılabilecek malzeme çeşitliliğinin artırılması ile ilgili çalışmalar halen devam etmektedir.

Bu tez çalışmasında ototermal reformlama sonucu üretilen hidrojen zengin gaz karışımındaki H_2S 'ün yakıt piline beslenmeden önce uzaklaştırılması amaçlanmaktadır. Bu kapsamda, yüksek sıcaklığa dayanıklı, yüksek reaksiyon hızına sahip, H_2S tutma kapasitesi yüksek ve yenilenebilir sorbentler ıslak ve kuru emdirme yöntemleri ile hazırlanmıştır. Farklı sentez reçeteleri uygulanarak Mn/Ce karışık metal oksitler $\gamma-Al_2O_3$ destek malzemesi üzerine yüklenerek Mn-Ce@ Al_2O_3 sorbentleri hazırlanmıştır. Sorbentlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla XRD, BET, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, SEM-haritalama, EDS ve TPR analizleri yürütülmüştür. H_2S tutma kapasitelerinin belirlenmesi amacıyla hidrojeniz ortamda ön-deneyler gerçekleştirilmiştir. Sentez basamaklarının kolaylığı esas alınmış ve yüksek kükürt tutma kapasitesine sahip sorbent ile sentez tekrarlanabilirliği araştırılmıştır. Ardışık sülfidasyon-yenilenme döngü çalışmalarının gerçekleştirileceği sistem kurulmuş ve sistem kalibrasyonları yapılmıştır. Sorbentlerin ardışık sülfidasyon-yenilenme döngülerindeki kükürt tutma kapasiteleri araştırılmıştır. Ayrıca farklı sıcaklıklarda, farklı besleme akış hızlarında ve farklı konsantrasyonlarında H_2S ve H_2 gazı içeren gaz bileşimleri ile sülfidasyon çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Sülfidasyon-yenilenme döngü deneyleri sonrası sorbentin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Hidrojen zengin gaz karışımının yüksek sıcaklık desülfürizasyonu çalışması kapsamında yapılan literatür araştırması, sorbent hazırlama teknikleri ve yüksek sıcaklık desülfürizasyonu olarak iki bölümde verilmektedir.

2.1. Sorbent Hazırlama Teknikleri

Çalışma kapsamında ticari silindirik alümina pelet üzerine mangan ve seryum metal oksitlerin yüklemesi ve düzenli yerleşebilmesi amacıyla farklı reçeteler uygulanmıştır. Bu bölümde literatürde verilen pelet destek malzemesi üzerine metal yüklenmesi ve sorbent hazırlanması ile ilgili çalışmalar özetlenmektedir.

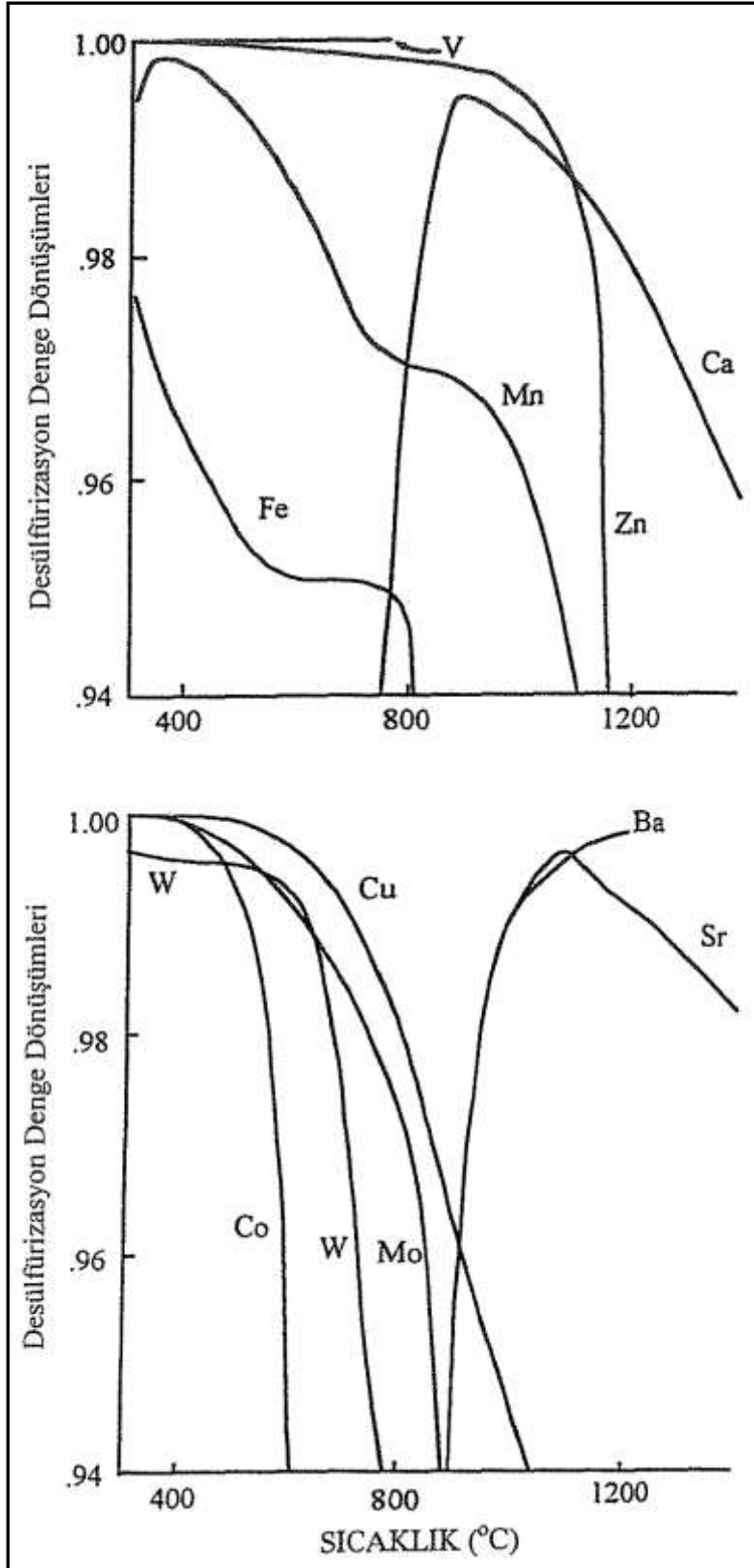
Espinosa-Alonso, Jong ve Weckhuysen (2008) katalizör geliştirirken etilen diamin (en) ile nikel kaynağının farklı oranlardaki (en/Ni: 0, 1, 2, 3) çözeltilerini hazırlamışlardır. Ni^{+2} iyonlarının yüzeye adsorpsiyonun sentez çözeltisindeki oranı en/ Ni^{+2} : 1 olduğunda en iyi sonucu verdiği rapor edilmiştir. Bununla beraber etilendiaminin olmadığı veya en/ Ni^{+2} : 2 olduğu durumda da benzer adsorpsiyon sonuçları elde edilmiştir. Hazırlanan katalizörler, UV ve IR mikrospektroskopisi ile incelenmiştir. Çalışmada, destek malzemesi olarak gözenek hacmi 1,0 ml/g ve yüzey alanı 200 m²/g olan silindirik γ -Al₂O₃ pelet (Çap:3mm, Yükseklik:3mm) kullanmışlardır. Katalizörler, peletin gözenek hacmi esas alınarak kuru emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Önce pelet γ -Al₂O₃ 450°C'de 8 saat ön-kalsine edilmiş ve sonrasında 120°C'de etüvde muhafaza edilmiştir. Ni kaynağı olarak kullanılan nikel nitrat çözeltisinden 0,5M hazırlanmış ve gözenek hacminin %10 fazlası miktarda hazırlanan çözelti peletlerin üzerine damla damla ilave edilmiştir. Peletler üzerinde homojen dağılım olması için 2 dakika kadar süreyle beher çalkalanmıştır. Sonra çözeltinin fazlası pipet yardımıyla çekilmiştir. Çözelti içerisinde peletler ağzı kapalı şekilde oda sıcaklığında 2 saat bekletilmiş ardından etüvde 100°C'de 8 saat kurutulmuştur. Emdirmeden 5 dakika sonra yapılan UV analizi sonucu pelet merkezinde Ni^{+2} iyonları tespit edilmiştir. İlk temas anından 30-60 dakikaya kadar değişimler izlenmiştir. 60 dakikadan sonra UV analizinde, Ni^{+2} ve destek malzemesi arasında Ni-O-Al oluşumu görülmüştür [4].

Lin, Chen ve Chu (2015), kömür gazlaştırma prosesinde desülfürizasyon basamağında hidrojen ve karbonmonoksitin etkisini incelemek için demir oksit sorbentler ile çalışmışlardır. Sentez gazından H_2S tutulması için Fe_2O_3/SiO_2 sorbenti geliştirmişlerdir. Destek malzemesi olarak ticari küresel SiO_2 peletler kullanılmıştır ve üzerine emdirme yöntemi ile kütlece %10 Fe_2O_3 yüklenmiştir. İlk olarak 16 ml deiyonize suda 5,63 gram $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ çözümüştür. Üzerine 10 gram SiO_2 pelet ilave edilmiştir. Çözeltinin destek malzemesine iyice nüfuz etmesi için 12 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Ardından 24 saat 393K'de etüvde kurutulmuş ve 973K'de 8 saat hava akımında kalsine edilmiştir. Sentez sonrası sorbentin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Faz dönüşümünü belirlemek için %15 H_2-N_2 gaz karışımı ile TPR analizleri yapılmıştır. TGA analizine göre malzemede olan kütlece %1'lik kayıp; malzemedeki nemin gitmesi, hematitin magnetite indirgenmesi ve magnetitin demir oksit formuna dönüşmesi sırasında gerçekleşmiştir. Desülfürizasyon deneyleri sabit yatak reaktörde (bench scale) atmosferik basınçta 773 K'de yapılmıştır. Hacimce %1 H_2S , %25 CO ve/veya %15 H_2 ve dengede N_2 ile simüle gaz karışımı hazırlanmıştır. Elde edilen gaz karışımının homojen olması için sisteme verilmeden önce bir karıştırıcıda karıştırılmıştır. Çıkış gaz konsantrasyonları hem FT-IR hem de GC/FPD ile analiz edilmiştir. Sorbentin H_2S tutma kapasitesi, CO- H_2 varlığında ve yokluğunda test edilmiştir. Ayrıca olabilecek homojen gaz fazı reaksiyonlarının belirlenebilmesi için boş reaktöre gaz beslenerek deneyler yapılmıştır. Sadece %1 H_2S-N_2 gaz karışımının sisteme gönderilerek yapıldığı deney sonucunda sorbentin XRD analizinde FeS pikleri görülmüştür. Yani Fe_2O_3 ve H_2S reaksiyonu sonucunda FeS oluşmuştur. Deneyler sorbentsiz boş kolonda %1 H_2S , %25 CO ve/veya %15 H_2 gaz karışımı ile yapıldığında ise COS oluşumu gözlenmiştir. Hidrojenin etkisini incelemek için azot içinde %1 H_2S ve %15 H_2 bulunan gaz karışımı ile yapılan deney sonucunda su pikleri görülmüştür. Bunun sebebi ise sorbentteki demir oksitin tüketilmesi olarak açıklanmıştır. Karbon monoksitin etkisini incelemek için azot içinde hacimce %1 H_2S ve %25 CO içeren gaz karışımı sisteme gönderilmiştir. H_2O ve CO_2 pikleri görülmüştür bunun sebebi ise Fe_2O_3 , H_2S ve CO'nin reaksiyonu sonucu H_2O , CO_2 ve FeS oluşması ile açıklanmıştır. Hem CO hem de H_2 'in etkisini incelemek için ise azot içinde hacimce %1 H_2S , %25 CO ve %15 H_2 içeren gaz karışımı ile deney yapılmıştır. En başta görülen CO_2 piki daha sonra görülmemiştir. Bu durum Fe_2O_3 'ün CO ile H_2 'ye göre yeterince hızlı reaksiyona girememesi ile açıklanmıştır [5].

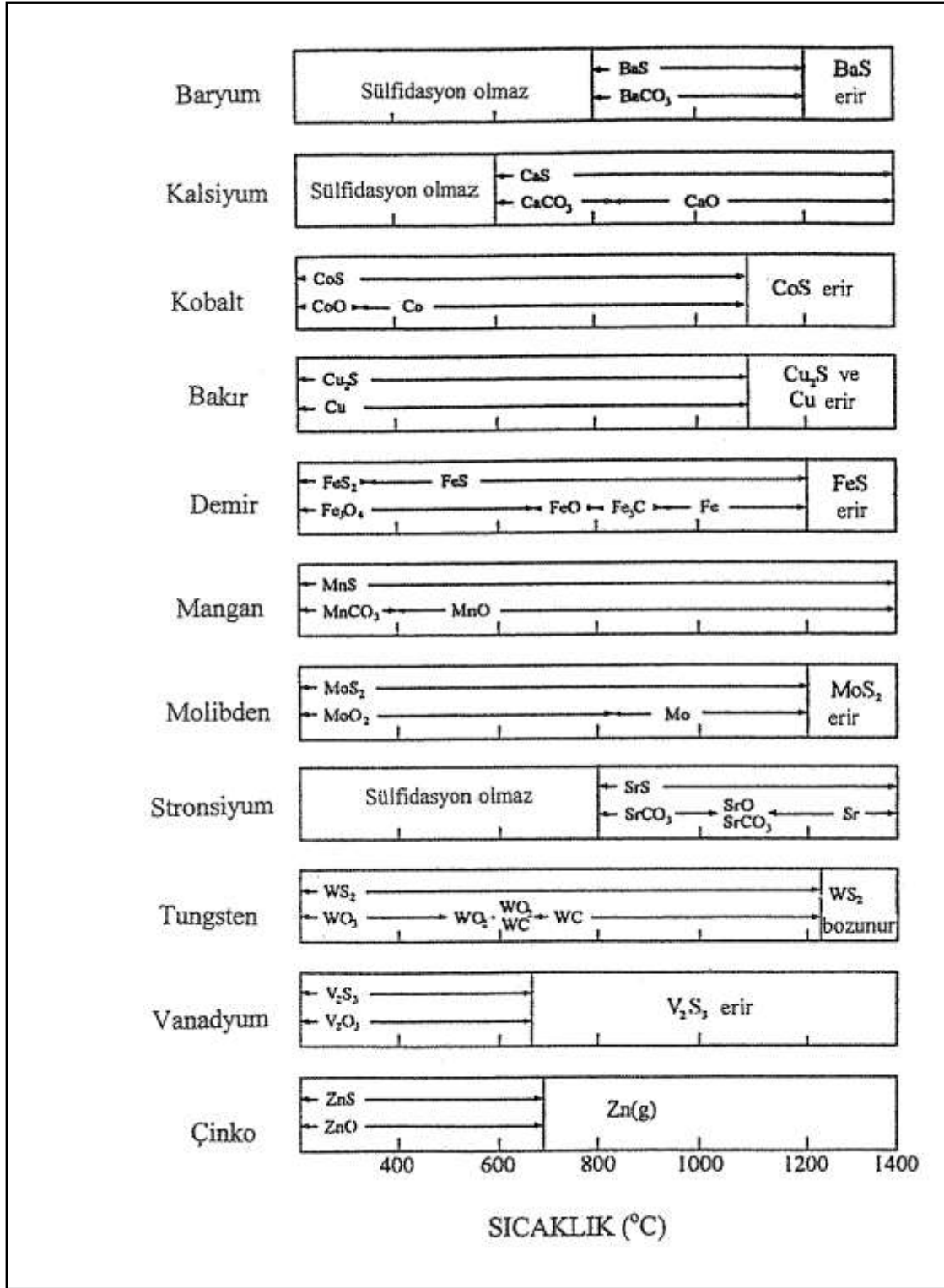
Bu bölümde anlatılan çalışmalar ile sentez hakkında öngörü sahibi olunmuştur. Bu çalışmalardan elde edilen sentez şartları derlenerek geliştirilen reçeteler “DENEYSEL METOT” bölümünde detaylı olarak anlatılmaktadır.

2.2. Yüksek Sıcaklık Hidrojen Sülfür Desülfürizasyonu

Literatürdeki yüksek sıcaklık desülfürizasyon çalışmalarının temelinin Westmoreland ve Harrison’ın 1976 yılında yapmış oldukları kapsamlı çalışma oluşturmaktadır. Bu çalışmada Westmoreland ve Harrison, yüksek sıcaklık desülfürizasyon potansiyeli olan metal oksitlerin belirlenmesi için araştırma yapmışlardır. Yüksek sıcaklık desülfürizasyonunda termodinamik kriter olarak desülfürizasyonda kükürt ayırma oranı (%95) ve katının kararlılığı temel alınmıştır. Bunun için periyodik cetvelde metal olmayan, radyoaktif elementler, toksik elementler ve pahalı elementler haricindeki yirmi sekiz metal oksit seçilmiştir. Seçilen yirmi sekiz metal oksitin, C-H-O-N-S sisteminde olabilecek ihtimal reaksiyonları serbest enerji minimizasyonu ile incelenmiştir. Seçilen metal oksitlerden yüksek sıcaklıkta H₂S tutma kapasitesi yüksek olan on bir (Ba, Ca, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Sr, W, V, Zn) element belirlenmiştir. On bir metal oksitin desülfürizasyon potansiyelleri Şekil 2.1’de ve kararlı katı fazları Şekil 2.2’de verilmektedir. Mangan esaslı sorbentler son yıllarda birçok araştırmacı için önem kazanmıştır. Westmoreland ve Harrison’un raporlarına göre atmosferde 400-1000°C arasında Mn oksitler kararlıdır ve V, Ca ve Zn oksitler ile karşılaştırıldığında daha üstün başlangıç desülfürizasyon oranına sahiptir. Mangan oksitin, yüksek kararlılık ve yüksek desülfürizasyon oranını 1000°C’nin üzerinde sağladığı tahmin edilmektedir [3].



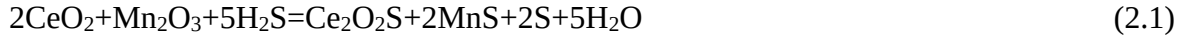
Şekil 2.1. Aday elementleri desulfürizasyon potansiyelleri [3]



Şekil 2.2. Desülfürizasyon için aday elementlerin kararlı katı fazları [3]

Son yıllarda yapılan çalışmalarda Mn-Ce esaslı sorbentlerin farklı destek malzemeleri kullanılarak ya da karışık metal oksit formlarının farklı sentez reçeteleri ile geliştirilerek araştırıldığı görülmektedir. Mn-Ce karışık oksit formlarının yüksek sıcaklıkta H₂S tutulması için geliştirildiği çalışmalardan Yaşyerli (2008), farklı molar oranlarda Ce-Mn (molar oranlar: 3/1, 2/2 ve 1/3) ve ayrıca V-Mn, Zn-Mn, Fe-Mn (eşmolar) karışık metal oksitleri kompleksleştirme yöntemi ile hazırlamıştır. Sentez sonrası karakterizasyon çalışmasında SEM-EDS, BET ve XRD analizleri yapılmıştır. Desülfürizasyon öncesi Ce/Mn:1/3 sorbentin XRD desenlerinde sadece CeO₂ pikleri görülmektedir. Hazırlanan sorbentlerin kükürt tutma kapasite testleri sabit yataklı kuvars reaktörde %1 H₂S-%10 H₂-He gaz karışımı ile 600°C'de yapılmıştır. Sıcaklığın kükürt tutma kapasitesi üzerindeki etkisi araştırmak için 500°C ve 700°C sıcaklıklarda da çalışılmıştır. Reaktör çıkış gazlarının (H₂S, SO₂ ve H₂O) analizleri Perkin Elmer FT-IR cihazı ile yapılmıştır. En dik "break-through" eğrisi, Ce/Mn:1/3 sorbent ile elde edilmiştir. Kükürt tutma kapasitelerine bakıldığında Mn oranı arttıkça kükürt tutma kapasitesinin arttığı görülmüştür. Ce/Mn:1/3 sorbentinin kükürt tutma kapasitesi 600°C'de 0,115 g S/g sorbent değerindedir. Sülfidasyon-yenilenme döngüleri ile sorbentin tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir. Sülfidasyon sonrası sorbentin yenilenme basamağı %6 O₂-N₂ gaz karışımı kullanılarak aynı şartlarda yapılmıştır. Yenilenme basamağı, SO₂ konsantrasyonu sıfır olana kadar devam etmiştir. Ardışık on sülfidasyon-yenilenme döngüsünden sonra sorbentin kararlılığını koruduğu görülmüştür. Son olarak Zn-Mn, V-Mn ve Fe-Mn karışık metal oksit sorbentlerin deneyleri de aynı şartlarda yapılmıştır. Mn-Ce sorbenti ile gerçekleştirilen sülfidasyon-yenilenme döngüleri sırasında sorbent tarafından tutulan kükürdün %90'ının elementel kükürde dönüştüğü rapor edilmiştir. Bu nedenle seryum dioksitli bileşiklerin yüksek sıcaklıkta H₂S tutulmasında yenilenebilir sorbent olarak kullanılmasının önemi vurgulanmıştır [1]. Mn-Ce'un destek malzemesi üzerine yüklenmesi ile sülfidasyon performansının araştırılması Liu, Zhou ve Wu'nun (2016) çalışmasında görülmektedir. Araştırmacılar, 600-800°C sıcaklık aralığında H₂S tutulması için sol-jel metoduyla xCe₁Mn/ZSM-5 sorbentlerini hazırlamışlardır. Kütlece %50 ZSM-5 içeren ve farklı molar oranlarda hazırladıkları sorbentler 9Ce1Mn/ZSM-5, 7Ce1Mn/ZSM-5, 5Ce5Mn/ZSM-5, 3Ce7Mn/ZSM-5 ve 1Ce9Mn/ZSM-5 olarak adlandırılmıştır. Desülfürizasyon öncesi sorbentlerin XRD analiz sonuçları ile yapıda seryum miktarı arttıkça mangan oksit piklerinin kaybolduğu görülmüştür. Hazırlanan sorbentlerin, farklı sıcaklıklarda ve farklı gaz bileşimleri ile kükürt tutma kapasitelerini araştırılmıştır. Sülfidasyon basamağında boşluk hızı (GHSV) değeri 45000 mL/h.g olarak belirlenmiştir. Araştırmacılar, %0,5 H₂S-N₂ gaz karışımı ile gerçekleştirilen ön-deneylerden

sonra, besleme gazında CO (%0-%10-%20) ve H₂ (%0-%10-%20) varlığının kükürt tutma kapasitesi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Sülfidasyon basamağında önerdikleri reaksiyon Eşitlik 2.1’de verilmektedir:



Gaz bileşimi içerisindeki hidrojen varlığı “break-through” zamanını kısaltırken, sorbentin kükürt tutma kapasitesini de azaltmıştır. Araştırmacılar hidrojen miktarı arttıkça H₂O üretiminin arttığını ($\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$), metal oksitlerin indirgenmesi sebebiyle sülfidasyon reaksiyonlarının kısıtlandığını belirtmişlerdir. Besleme gaz karışımındaki CO miktarı %0-%10 aralığında olduğunda Bouduard reaksiyonu ($2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$) ile oluşan karbonun aktif sitelere dolması ve yüzey alanı düşürmesi sebebiyle kükürt tutma kapasitesinin azaldığını belirtmişlerdir. Besleme gaz karışımındaki CO miktarı %10-%20 aralığındayken ise su gazı reaksiyonu ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$) ile kükürt tutma kapasitesinin kısmen arttığını rapor etmişlerdir. Sülfidasyon sonrası sorbentlerde yapılan FT-IR analizlerinde istenmeyen ürün olan MnSO₄ görülmemiştir. Yenilenme basamağı, aynı akış hızında 750°C’de %5 O₂-N₂ gaz karışımı ile gerçekleştirilmiştir. En iyi performansı eş molar oranda hazırlanan 5Ce5Mn/ZSM-5 sorbenti 7653,1 µmol S/g kükürt tutma kapasitesi ile 750°C’de göstermiştir [6]. Huang, Liu, Tang, Wang ve Amin’in (2016) çalışmasında, Mn-Ce’un farklı destek malzemeleri üzerine yüklenmesinin sorbent performansındaki etkisi araştırılmıştır. Sıcak kömür gazı desülfürizasyonunda kullanılmak üzere, değişik silika destekleri (MCM-48, MCM-41, SBA-15, MCF) ile toprak oksit (rare earth oxides: CeO₂, La₂O₃, Sm₂O₃) katkılı Mn sorbentleri hazırlanmıştır. Sol-jel yöntemiyle 50%Mn/MCM-41, 50%Mn/SBA-15, 50%Mn/MCM-48 ve 50%95Mn5Ce/MCF, 50%95Mn5La/MCF, 50%95Mn5Sm/MCF (Mn:Ce molar oranı 95:5) sorbentleri hazırlanmıştır. Sülfidasyon deneyleri 0,5 g sorbent ile 700°C’de %0,33 H₂S, %10,5 H₂, %18 CO ve N₂ gaz karışımı ile yapılırken yenilenme deneyleri 700°C’de %5 O₂ ve N₂ gaz karışımıyla yapılmıştır. Yapılan desülfürizasyon deneyleri sonrası sorbent performansları karşılaştırıldığında en yüksek performansı Mn/MCF sorbentinin gösterdiği rapor edilmiştir. Çalışmanın devamında toprak oksitlerin bu yüksek performanslı sorbente (Mn/MCF) ilavesi ile desülfürizasyon performansını nasıl etkileyeceği araştırılmıştır. Bunlar içerisindeki en yüksek performansı da 50%95Mn5Ce/MCF sorbentinin gösterdiğini belirtmişlerdir. Sülfidasyon basamağında gaz bileşimine farklı oranlarda su buharı (hacimce %5-10) ilavesinin %50 Mn/MCF sorbentinin performansını nasıl etkilediği araştırılmıştır. Su buharı ilavesi arttıkça sorbent

performansının azaldığı rapor edilmiştir. Son olarak Mn/MCF sorbentinin sülfidasyon-yenilenme döngülerindeki performansı araştırılmıştır. Bu sorbent beş sülfidasyon-yenilenme döngüsü boyunca kükürt tutma kapasitesini korumuştur [7]. Mn-Ce esaslı sorbentler kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda manganın sorbent içerisindeki miktarı arttıkça kükürt tutma kapasitesinin arttığı ve seryumun yenilenme basamağında avantaj sağladığı belirtilmiştir.

Literatürde birçok alanda araştırmacıların destek malzemesi olarak kullandığı alümina, yüksek sıcaklık desülfürizasyonu çalışmalarında da mangan esaslı sorbentlerle araştırılmıştır. Bu kapsamda Atakül, Wakker, Gerritsen ve Van Den (1996), yakıt gazlarından H₂S tutulması için kütlece %8 MnO içeren γ -Al₂O₃ destekli sorbentleri ıslak emdirme yöntemi ile hazırlamışlardır. Sülfidasyon ve yenilenme deneyleri, iç çapı 9 mm "U" şekilli kuars tüp kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Partikül çapı 0,33 mm olan sorbentten 2 gram kullanılmıştır. Sülfidasyon basamağı 600°C'de hacimce %1,41 H₂S içeren gaz bileşimi ile gerçekleştirilirken, aynı şartlar altında yenilenme basamağı N₂/H₂ ve buhar/N₂/H₂ gaz karışımları hazırlanarak gerçekleştirilmiştir. Sülfidasyon ve yenilenme basamakları için önerilen tersinir reaksiyon Eşitlik 2.2 ile verilmiştir.



Yenilenme basamağı N₂/H₂ gaz karışımı kullanılarak gerçekleştirildiğinde H₂S tutma oranı %20-25 olmuştur. Bunun fiziksel yenilenme olduğu belirtilmiş ve yenilenme basamağının buhar/N₂/H₂ gaz karışımı ile yapılması gerektiğine karar verilmiştir. Gaz karışımının akış hızı arttıkça, "break-through" kapasitesi yavaşça azalmıştır. Ancak toplam sorbent kapasitesinde önemli bir azalış görülmemiştir [8]. Meng ve arkadaşlarının yaptığı derleme çalışmasında (2010), Türkdogan ve arkadaşları'nın (1979), sıcak gaz desülfürizasyonunda MnO peletinin sorbent olarak araştırılmasını rapor etmişlerdir. 800°C'de H₂ ve H₂S varlığında alümina pelete kütlece 3/1 oranında mangan yüklenen sorbentlerin kükürt tutma kapasitelerini araştırmışlardır [2]. Aynı derleme çalışmasında, (2010) Slimane ve Hepworth (1994), sıcak kömür gazı desülfürizasyonu için temel malzeme olarak mangan cevheri ve mangan karbonatın farklı kombinasyonları hazırlanmıştır. Destek malzemesi olarak alümina kullanılmış ve bağlayıcı madde olarak dekstrin ve bentonit kullanılmıştır. Mangan esaslı sorbentlerin 700–1000°C'de ve yüksek H₂S konsantrasyonundaki (yaklaşık 150 ppmv) gaz bileşimi ile yüksek kükürt tutma kapasitesine sahip ve yenilenebilir olduğu belirtilmiştir.

Çalışmada dört farklı mangan esaslı sorbent sentezlenmiştir. Sentezlenen sorbentlerden en iyi kükürt tutma kapasitesini FORM1-A (kütlece %68,18 MnCO_3 + %22,73 Al_2O_3 + %9,09 dekstrin) ve FORM4-A (kütlece %81,31 MnCO_3 + %16,73 Al_2O_3 + %1,96 bentonit) göstermiştir. Sorbentlerin sülfidasyon sonrası yenilenme basamağı oksijen yokluğunda ve hava ile 900°C'nin üzerinde incelenmiştir [2]. Yine mangan esaslı bir çalışmada Wang, Liang ve Parnas (2013), yüksek sıcaklık desülfürizasyonu için kütlece %13,7; 26,9; 35,4; 46,5 ve 69,6 mangan içerikli sorbentleri alüminyum nitrat tuzu ile birlikte çöktürme metoduyla hazırlamışlardır. Düşük mangan içerikli sorbentin (%13,7) XRD desenlerinde Al_2O_3 ve Mn_3O_4 pikleri görülürken, mangan içeriği arttıkça Mn_2O_3 kristal fazın pik şiddeti artmıştır. Mangan içeriği %16,2'den fazla olduğunda sorbent yapısında mangan ve alümina arasındaki zayıf bağlardan dolayı mangan oksitlerin Mn_2O_3 formuna dönmeye eğilimli olduğunu belirtmişlerdir. Sülfidasyon deneyleri hidrojen içerisinde %1 H_2S bulunan hazır gaz karışımı kullanılarak akış hızı 50 ml/dk olacak şekilde 850°C'de gerçekleştirilmiştir. Sülfidasyon koşulları sabit tutularak seyreltik hava veya SO_2 veya buhar kullanılarak yenilenme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Seyreltik hava ortamında yapılan yenilenme basamağında SO_2 ve elementel kükürt oluşurken, SO_2 ile yenilenme basamağında S_2 , buhar ile yenilenme basamağında ise H_2S oluşmuştur. Sorbent kararlılığını test etmek amacıyla ardışık beş sülfidasyon-yenilenme döngüsü yapmışlardır. Mangan içeriği, yenilenme basamağında kullanılan O_2 miktarı ve yenilenme basamağındaki toplam akış hızı arttıkça elementel kükürt dönüşümünün azaldığını rapor etmişlerdir [9]. Yüksek sıcaklık desülfürizasyonu çalışmaları içerisinde farklı mangan kaynağının sorbent üzerindeki etkisini Jiancheng ve diğerleri (2013) araştırmışlardır. Bu çalışmada sıcak kömür gazında H_2S tutulması için alümina destekli mangan oksit sorbentleri mangan nitrat ve mangan asetat tuzlarını kullanarak emdirme yöntemi ile sentezlemişlerdir. Sülfidasyon deneyleri; 400°C sıcaklıkta, 1 bar basınçta, 3000 h^{-1} boşluk hızında, 500 ppm H_2S , %55 H_2 ve %35 CO ve dengede N_2 içeren gaz karışımı ile sabit yatak reaktörde gerçekleştirilmiştir. Yenilenme deneyleri, aynı reaktörde azot içerisinde hacimce %1,5 O_2 ve %10 H_2O olan gaz karışımı ile 550°C'de gerçekleştirilmiştir. Çıkış akımındaki H_2S ve SO_2 konsantrasyonları gaz kromatografisi (GC) ile analiz edilmiştir. Araştırmacıların önerdiği farklı mangan bileşikleriyle H_2S gazı arasında gerçekleşen sülfidasyon reaksiyonları Eşitlik 2.3 ve 2.4 ile verilmektedir:





Sorbentlerin Mn içeriği arttıkça desülfürizasyon kapasitelerinin arttığı görülmüştür. Ayrıca, mangan asetat tuzundan sentezlenen sorbentin mangan nitrat tuzundan sentezlenen sorbentten daha yüksek desülfürizasyon performansı gösterdiği rapor edilmiştir. Mangan asetat ile hazırlanan sorbentin 480 dakika boyunca desülfürizasyon verimi %100 olmuştur [10].

Yenilenme sırasında sülfat oluşumunu önlemek ve sülfidasyon sırasında sorbent kararlılığını artırmak için mangan ve bakır karışık oksit sorbentler önerilmiştir. Karayılan, T. Dogu, Yasyerli ve G. Dogu (2005), sıcak gaz desülfürizasyonu için Mn-Cu ve Mn-Cu-V karışık oksit sorbentleri kompleksleştirme yöntemi ile sentezlemişlerdir. Sentez sonrası karakterizasyon çalışmalarından XRD, SEM ve BET analizleri yapılmıştır. Sülfidasyon deneyleri 627°C’de, sabit yatak reaktörde, %1 H₂S, %10 H₂ ve dengede helyum içeren gaz karışımı ile gerçekleştirilmiştir. Yenilenme deneyleri 700°C’de azot içinde %6 O₂ içeren gaz karışımı ile gerçekleştirmiştir. Yenilenme basamağında mangan sülfürlü bileşik için önerilen reaksiyon Eşitlik 2.5 ile verilmektedir:

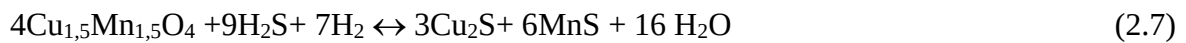


Ardışık altı-sülfidasyon-yenilenme döngüsünden sonra Mn-Cu karışık oksit sorbentin diğer Mn-Cu-V sorbentine göre daha yüksek aktivite ve daha yüksek kararlılık gösterdiği gözlemlenmiştir. Ardışık altı-sülfidasyon-yenilenme döngüsü sonrasında Mn-Cu karışık oksit sorbentin kükürt tutma kapasitesi 0,152 g S/g sorbent’ten 0,141 g S/ g sorbente düşerken, Mn-Cu-V sorbentin kükürt tutma kapasitesi 0,11 g S/g sorbent’ten 0,054 g S/g sorbent değerine düşmüştür. Yenilenme aşamasında MnSO₄ oluşumu, desülfürizasyon kapasitesinde azalışa neden olabilmektedir. Yenilenme basamağında MnSO₄ oluşum reaksiyonu Eşitlik 2.6 ile verilmektedir:



Sülfat oluşumunu önlemek için hava veya saf oksijen yerine azot içinde %6 O₂ içeren gaz karışımı kullanılmıştır. Yenilenme sonrası XRD ile belirlenen MnSO₄ oluşumu desülfürizasyon kapasitesinde önemli bir azalışa neden olmamıştır [11]. Başka bir

çalışmada, Alonso, Palacios, García ve Moliner (2000), sıcak kömür gazı desülfürizasyonu için yenilenebilir sorbentler üzerinde çalışmışlardır. Sorbentler, farklı molar oranlarda (0,13:1, 1,04:1, 1,6:1) MnO₂ ve CuO tozlarının 950°C’de kalsine edilmesi ile hazırlanmıştır. Sülfidasyon öncesi, indirgenme sonrası, sülfidasyon sonrası ve yenilenme sonrası sorbentlerin SEM-EDX, XRD, TPR, XPS, FT-IR analizleri yapılmıştır. Sülfidasyon-yenilenme döngüleri sabit yatak reaktörde yapılmıştır. Sülfidasyon deneyleri, boşluk hızı 6000 h⁻¹ iken 600°C’de azot içinde hacimce %0,5 H₂S, %10 H₂, %15 H₂O(v), % 5 CO₂ ve %15 CO bulunan gaz karışımı ile yapılırken; yenilenme deneyleri ise 710°C’de azot içerisinde hacimce % 3 O₂, % 30 H₂O(v) bulunan gaz karışımı ile yapılmıştır. Sülfidasyon sonrası XRD desenlerinde MnS yapısı görülürken bakır sülfürlü bileşikler görülmemiştir. Araştırmacılar mangan oksitin bakır oksite göre sülfidasyona daha yatkın olduğunu rapor etmişlerdir. Ardışık beş-sülfidasyon-yenilenme döngüsü sonrası SEM-EDX analizinde Mn ve S elementlerinin bulunduğu belirtilmiş ve bunun mangan sülfat oluşumundan kaynaklı olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca bakır oksitin varlığı, yenilenme basamağında mangan sülfat oluşumunu engelleyememiştir. Bu nedenle yenilenmenin 700°C’den büyük sıcaklıklarda hava varlığında yapılması gerektiğini rapor etmişlerdir [12]. Destek malzemesinin mangan ve bakır içerikli sorbentlerdeki performansının araştırılması için F. M. Zhang ve diğerleri (2012), sıcak kömür gazı desülfürizasyonu için yüksek kararlılıkta ve yenilenebilir Mn esaslı SBA-15 destekli sorbentleri geliştirmişlerdir. Sorbentler sol-gel yöntemi ile sentezlenmiş ve destek malzemesi SBA-15 üzerine kütlece %50 CuO ve Mn₂O₃ yüklenmiştir. Farklı molar oranlarda hazırlanan karışık metal oksit sorbentler 3Cu7Mn/SBA-15, 1Cu9Mn/SBA-15 ve 10Mn/SBA-15 olarak adlandırılmıştır. Sentez sonrası karakterizasyon çalışmalarında N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, XPS, HRTEM ve TG/DSC analizleri yapılmıştır. Desülfürizasyon deneyleri sabit yatak reaktörde %0,33 H₂S, %10,5 H₂, %17,1 CO ve %77 N₂ gaz karışımı ile 800°C’de yapılmıştır. Yenilenme deneyleri ise aynı şartlar altında %6 O₂-N₂ gaz karışımı ile yapılmıştır. Sülfidasyon reaksiyonları Eşitlik 2.7, 2.8 ve 2.9 ile verilmektedir:



Sorbentlerin Cu miktarı azaldıkça, "break-through" zamanları artmaktadır. 1Cu9Mn/SBA-15 sorbenti 13,8 g S/100 g sorbent değeri ile en iyi kükürt tutma kapasitesine sahiptir. Aynı sorbentin 700-850°C sıcaklık aralığındaki desülfürizasyon performansı incelenmiş ve en dik "break-through" eğrisinin 800°C'de olduğu rapor edilmiştir. Ardışık dokuz-sülfidasyon-yenilenme döngüsü sonrası sorbentin kükürt tutma kapasitesi 10,2 g S/100 g sorbent değerine azalmıştır [13].

Fe-Mn esaslı yenilenebilir sorbentleri, B. Zeng ve diğerleri (2015) yüksek sıcaklık H₂S desülfürizasyonu için araştırmışlardır. Desülfürizasyon ve yenilenme deneyleri 900°C'de gerçekleştirilmiştir. Sülfidasyon deneyi sonrası Mn₇Fe₃, Mn₅Fe₅, Mn₃Fe₇ sorbentlerinin kükürt tutma kapasiteleri sırasıyla 20,71, 20,72 ve 20,14 g S/g sorbent olarak belirlenmiştir. Yenilenme sonrası SO₂ ve S₂ elde edilmiştir. Sorbent içerisindeki Mn içeriği azaldıkça, elementel kükürt dönüşümünün arttığı görülmüştür. Ardışık beş-sülfidasyon-yenilenme döngüleri sonrası bu sorbentlerin kararlılıklarını koruduğu belirtilmiştir. Ayrıca %10 H₂-N₂ gaz bileşimi ile yapılan indirgenme deneylerinin 10 dakika içerisinde tamamlandığı belirtilmiştir. Bu durum indirgenme reaksiyonlarının 5 dakika içinde hızla gerçekleştiğini göstermektedir. Tek başına demir esaslı sorbentler kimyasal denge limitasyonu nedeniyle düşük desülfürizasyon verimine ve kükürt tutma kapasitesine sahiptir. Bu nedenle araştırmacılar farklı molar oranlarda Fe/Mn karışık metal oksit sorbentleri hazırlamışlar ve böylece mangan ilavesi ile sorbentin desülfürizasyon verimi geliştirilmiş ve kükürt tutma kapasitesi artırılmıştır [14]. Y. Zhang, Liu, F. M. Zhang ve Z. F. Zhang (2013), sıcak kömür gazı desülfürizasyonu için farklı molar oranlarda (Fe_xMn_{2-x})O₃/MCM-41 sorbentleri sol-jel yöntemi ile hazırlamışlardır. Destek malzemesinin, sülfidasyon öncesi ve sonrası sorbentlerin karakterizasyon çalışmasında BET, XRD, XPS, HRTEM, LRS ve EDX analizleri yapılmıştır. Desülfürizasyon çalışmaları, sabit yatak reaktörde %0,33 H₂S, %10,5 H₂, %18 CO ve %71,7 N₂ gaz karışımı ile gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler sonucunda, "break-through" kükürt tutma kapasitesinin en yüksek olduğu sıcaklık 600°C olarak bulunmuştur. Ağırlıkça %45 Fe-Mn içerikli MCM41 destekli sorbent (%45 FM4/M41, Fe/Mn:1/4 molar oranı) yüksek kükürt tutma kapasitesi ve kararlılık göstermiştir. 600°C'de ardışık dokuz-sülfidasyon-yenilenme döngüsü yapılmıştır. İlk döngü sonrası kükürt tutma kapasitesinde MnSO₄ oluşumuna bağlı olarak azalma görülmüştür. Ancak sonraki döngülerde önemli bir değişiklik olmamıştır. Yenilenme basamağı sonrası sorbent, yaklaşık %76,5 "break-through" kükürt tutma kapasitesi göstermiştir [15]. Sıcak gaz desülfürizasyonunda kullanılmak üzere Xia, Liua, Lib, Huang

ve Cheung (2017), FSM-16 (Folded Sheets Mesoporous Materials) destekli Fe-Mn-Mo sorbenti geliştirmişlerdir. Geliştirilen destek malzemesinin yüzey alanı 1079 m²/g değerindedir. FSM-16 destekli Mn-Fe (Mn/Fe:4/1) sorbentlerinde molibden ilavesinin desülfürizasyona etkisini araştırılmıştır. En iyi kükürt tutma kapasitesini 600°C sıcaklıkta 4Mn1Fe-%3Mo/FSM-16 sorbenti 18,18 g S/100 g sorbent değeri ile göstermiştir [16].

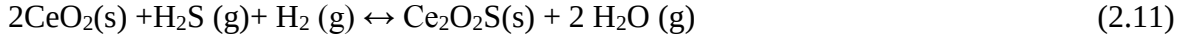
Z.F. Zhang, Liu, Wang ve Zheng (2015), yüksek sıcaklık desülfürizasyonu için destek malzemesi olan silika esaslı KIT-1 (Korea Advanced Institute of Science and Technology Number 1) ve farklı molar oranlarda Mn/Mo içeren sorbentleri sol-jel metoduyla sentezlemişlerdir. Farklı molar oranlarda hazırladıkları sorbentleri 50%Mn₁₀₀/KIT-1, 50%Mn₉₅Mo₅/KIT-1, 50%Mn₉₀Mo₁₀/KIT-1, 50%Mn₈₅Mo₁₅/KIT-1, 50%Mn₈₀Mo₂₀/KIT-1 ve 50%Mn₅₀Mo₅₀/KIT-1 olarak adlandırmış ve sorbentlerin farklı sıcaklıklarda kükürt tutma kapasitelerini araştırmışlardır. Sülfidasyon deneyleri buharlı ve buharsız ortamda %0,33 H₂S, %10,6 H₂, %28 CO ve N₂ gaz karışımı ile 600-800°C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Yenilenme deneyleri ise %2,5 O₂/N₂ gaz karışım ile (165 mL/dk) 700°C’de yapılmıştır. En iyi kükürt tutma kapasitesini 50%Mn₉₀Mo₁₀/KIT-1 sorbenti 700°C’de göstermiştir ve kükürt tutma kapasitesi 168,4 mg S/g sorbent’tir. En yüksek kapasiteyi gösteren sorbent ile ardışık beş-sülfidasyon-yenilenme döngüsü yapılmıştır. Sülfidasyon basamağının buharlı ortamda yapılması Eşitlik 2.10’da verilen reaksiyona göre desülfürizasyon performansını azaltmıştır [17].



Verilen bu çalışmalar kısaca özetlenirse, sıcak gaz desülfürizasyonu için mangan esaslı sorbentlerin kullanımı önem kazanmıştır. Bu çalışmalarda sorbent içerisinde mangan oranı arttıkça sorbentin desülfürizasyon performansının arttığı ve yenilenme basamağında MnSO₄ oluşumunun sorbentin desülfürizasyon kapasitesinde azalışa neden olduğu rapor edilmiştir.

Seryum oksitin oksijen depolama özelliğinden dolayı yüksek sıcaklık desülfürizasyon sorbentine ilavesiyle ilgili çalışmalar literatürde mevcuttur. Bununla beraber H₂S gazı ve seryum oksit bileşikleri arasında olabilecek reaksiyonlar ve sorbent olarak kullanımı ile ilgili çalışmalar da bulunmaktadır. Bu kapsamda Y. Zeng, S. Zhang, Groves ve Harrison (1999), yüksek sıcaklık desülfürizasyonu sırasında elementel kükürt üretebilmek için sorbent olarak seryum oksit kullanmışlardır. Yüksek saflıkta 6 g CeO₂ ve 3 g Al₂O₃’nın fiziksel karışımı ile

sorbent hazırlanmıştır. Seryum oksitin H_2S uzaklaştırılmasında çok etkili bir sorbent olmadığını ancak yenilenme aşamasında faydalı olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacıların önerdiği sülfidasyon reaksiyonu Eşitlik 2.11 ve yenilenme reaksiyonu ise Eşitlik 2.12 ile verilmiştir:



"Pre-break-through" süresi yaklaşık 75 dakika olarak belirlenmiş ve bu sürenin sonunda H_2S 'ün %97'sinin tutulduğu rapor edilmiştir. Sülfidasyon sırasında CeO_2 'nin Ce_2O_2S 'e etkili ve tam dönüşümü gerçekleşmiştir. Yenilenme deneyleri $350^\circ C$ ile $700^\circ C$ sıcaklık aralığında farklı akış hızında ve farklı bileşimde SO_2/N_2 gaz karışımı ile yapılmıştır. Farklı sülfidasyon sıcaklıklarında ($600^\circ C$, $650^\circ C$ ve $700^\circ C$) benzer "break-through" eğrileri elde edilmiştir. Yenilenme basamağından sonra sorbentin %20'si (molar oran) elementel kükürt olarak bulunmuştur. Ardışık on-sülfidasyon-yenilenme döngüsü sonunda aktivite kaybı olmamıştır [18]. Y. Zeng, Kaytakoglu ve Harrison (2000) diğer bir çalışmada, indirgenmiş seryum oksiti yüksek sıcaklık desülfürizasyon sorbenti olarak kullanmışlardır. Deneyler ardışık 25-indirgeme-sülfidasyon-yenilenme döngüleri şeklinde gerçekleşmiştir. İndirgeme basamağı, $800^\circ C$ sıcaklıkta 5 atm basınçta 1. ve 15. Döngüler arası % 10 H_2 ve % 90 N_2 gaz karışımı ile 16. ve 25. döngüler arası %100 H_2 gazı ile gerçekleştirilmiştir. Sülfidasyon basamağı, $800^\circ C$ 'de 5 atm'de %1 H_2S , %10 H_2 ve %89 N_2 gaz karışımı ile yenilenme basamağı ise $600^\circ C$ 'de 1 atm'de %12 SO_2 ve %88 N_2 gaz karışımı ile gerçekleştirilmiştir. Sülfidasyon basamağında H_2S konsantrasyonu 1 ppmv'e düşmüştür. Yenilenme basamağı SO_2 gazı kullanılarak gerçekleştirildiğinde, sülfidasyon sonrası ürün olan Ce_2O_2S ile elementel kükürt üretildiğini rapor etmişlerdir [19]. Başka bir çalışmada Kobayashi ve Flytzani-Stephanopoulos (2002), seryum oksitin indirgenme reaksiyonu için Eşitlik 2.13 ve sülfidasyon reaksiyonları için Eşitlik 2.14, 2.15, 2.16 ve 2.17'yi önermişlerdir. Seryum oksit ve bakır içerikli sorbentler, organik tuzların sulu çözeltilerinden üre çöktürme jelleşme yöntemi ile hazırlanmıştır. Sorbentlerin indirgenebilirliği ve H_2S tutma kapasiteleri 350 ile $750^\circ C$ sıcaklık aralığında ve 0,10 MPa basınçta araştırılmıştır. İndirgeme reaksiyonları %10 H_2 - %90 N_2 gaz karışımı ile sülfidasyon reaksiyonları ise %1 H_2S -%10 H_2 - N_2 gaz karışımı ile yapılmıştır. Araştırmacılar, sorbent içinde bakır bulunması ile seryum oksitin indirgenmesinin ve kükürt tutma kapasitesinin arttığını belirtmişler ve en belirgin etkinin %5 bakır içeren sorbentte olduğunu rapor etmişlerdir [20].



Cheah, Parent, Jablonski, Vinzant ve Olstad (2012), 700°C sıcaklıkta sentez gazından H₂S giderilmesi için sorbentler geliştirmişlerdir. Bunun için Cu-seryum dioksit ve mangan esaslı iki sorbent sentezlenmiştir. İçerisinde %45 buhar bulunan sentez gazında sorbent kapasitesinin düşük olduğu rapor edilmiştir. Kuru sentez gazında Cu-seryum dioksit sorbenti tarafından tutulan H₂S miktarında hem bakırın hem de seryum dioksitin etkin rol oynadığı belirtilmiştir [21].

Seryum oksitle ilgili çalışmalar kısaca özetlenirse bu sorbentler son zamanlarda oksijen depolama özelliği sebebiyle birçok çalışmada önem kazanmıştır. Araştırmacılar H₂S uzaklaştırılmasında çok etkili bir sorbent olmadığını ancak yenilenme basamağında faydalı olduğunu belirtmişlerdir. Yenilenme basamağında elementel kükürt oluşumunu sağlaması, seryum oksitli karışık metal oksit sorbentlerin yüksek sıcaklık desülfürizasyonunda kullanımı önem kazandırmaktadır.

Sorbent hazırlanmasında mikrodalga ile kalsinasyonun H₂S tutulmasına etkisini incelemek için Wu, Hu, Feng, Fan ve Mi (2015), CeO₂ katkılı çinko oksit sorbentlerle çalışmışlardır. Araştırmacılar çinko esaslı sorbenti (ZnO: CeO₂: modifiedsemi-coke: kaolin=30:5:18:47) “solid-state reaction” yöntemi ile sentezlenmişlerdir. Hazırlanan karışım 3*3mm boyutlarında peletler haline getirilmiştir. Sorbentler hem tüp fırın (konvansiyonel) hem de mikrodalga ortamında 500°C’de 1 saat azot ortamında kalsine edilmiştir. Hazırlanan simüle kömür gazı bileşiminde H₂S (2000-3000 ppm), CO (%27), H₂ (%39), CO₂ (%12) ve N₂ bulunmaktadır. Desülfürizasyon sıcaklığı 500°C ve boşluk hızı 2000 h⁻¹ olarak belirlenmiştir. Konvansiyonel sistemde hazırlanan malzemenin “pre-break-through” zamanı yaklaşık olarak 8 saat iken, mikrodalga ortamında hazırlanan malzemenin “pre-break-through” zamanı yaklaşık olarak 11 saattir. Araştırmacılar mikrodalga ortamında yapılan kalsinasyonun daha iyi gözenek yapısı sağladığını, aktif sitelerin daha düzgün dağıldığını ve ZnO ile H₂S arasındaki temasın arttığını rapor etmişlerdir [22].

Bu bölümde özetlenen yüksek sıcaklık desülfürizasyonu ile ilgili çalışmaları Çizelge 2.1'de özetlenmektedir.

Çizelge 2.1. Yüksek sıcaklık H₂S desülfürizasyonu ile ilgili yapılan literatür çalışmaları

Araştırmacı	Sorbent ve Hazırlama Metodu	Deney Şartları		Sonuçlar
		Sülfidasyon	Yenilenme	
Yaşyerli (2008) [1]	Ce/Mn: 3/1,2/2, 1/3 V-Mn: 1/1 Mn-Fe: 1/1 Mn/ Zn :1/1 Kompleksleştirme yöntemi	T: 600°C Akış hızı: 100 cm ³ /dk H ₂ S/ H ₂ /He: %1/10/89 Sabit yatak reaktör sistemi	Akış hızı: 100 cm ³ /dk O ₂ /N ₂ : %6/94	Ce/Mn molar oranı 1/3 olan sorbent ile yapılan döngüler sonucunda %90 elementel kükürt oluşumu gözlenmiştir.
		10 döngü		
Atakül ve diğerleri (1996) [8]	%8 MnO@Al ₂ O ₃ Islak emdirme	T: 600°C %1,41 H ₂ S-N ₂	T: 600°C H ₂ /N ₂ ve Buhar/H ₂ /N ₂	H ₂ /N ₂ gaz karışımı ile yapılan yenilenmenin fiziksel yenilenme olduğu rapor edilmiştir.
Jiancheng ve diğerleri (2013) [10]	Alümina destekli mangan oksit sorbentler Emdirme yöntemi	T: 400°C Boşluk hızı: 3000h ⁻¹ H ₂ S/H ₂ /CO: 500ppm/55/35	T: 710°C O ₂ /H ₂ O: %1,5/10	Sorbentlerin desülfürizasyon kapasiteleri mangan miktarı arttıkça artmıştır.
		3 döngü		
Karayılan ve diğerleri (2005) [11]	Mn-Cu Mn-Cu-V Kompleksleştirme yöntemi	T: 627°C Akış hızı: 100 cm ³ /dk H ₂ S/ H ₂ /He: %1/10/89	T: 700°C Akış hızı: 100 cm ³ /dk O ₂ /N ₂ : %6/94	Döngüler sonunda Mn-Cu sorbentinin kükürt tutma kapasitesi, 0,152 g S/g sorbent değerinden 0,141 g S/g sorbent değerine azalmıştır.
		6 döngü		
Alonso ve diğerleri (2000) [12]	MnO ₂ ve CuO tozları farklı molar oranlarda kalsine edilerek hazırlanmıştır.	T: 600°C Boşluk hızı: 6000h ⁻¹ H ₂ /H ₂ O/CO ₂ /CO/H ₂ / H ₂ S: %10/15/5/15/0,5	T: 710°C O ₂ /H ₂ O/N ₂ : %3/30/67	Yenilenmenin 700°C'den yüksek sıcaklıklarda hava varlığında yapılması gerektiği rapor edilmiştir.
		5 döngü		
F. M. Zhang ve diğerleri (2012) [13]	SBA-15 5Cu5Mn/ SBA-15 3Cu7Mn/ SBA-15 10Mn/ SBA-15 1Cu9Mn/ SBA-15 Sol-jel yöntemi	T: 700-850°C Akış hızı: 165 cm ³ /dk N ₂ / H ₂ /CO/H ₂ S: %72/10,5/17,1/0,33	T: 800°C Akış hızı: 165 cm ³ /dk O ₂ /N ₂ : %6/94	Döngüler sonunda 1Cu9Mn/ SBA-15 sorbentinin kükürt tutma kapasitesi 13,8 g S/100 g sorbent olarak belirlenmiştir.
		9 döngü		

Çizelge 2.1. (devam) Yüksek sıcaklık H₂S desülfürizasyonu ile ilgili yapılan literatür çalışmaları

Araştırmacı	Sorbent ve Hazırlama Metodu		Deney Şartları		Sonuçlar
			Sülfidasyon	Yenilenme	
B. Zeng ve diğerleri (2015) [14]	Mn7Fe3, Mn5Fe5, Mn3Fe7		T: 900°C	O2/N2: %2/98	Mangan içeriğinin artması ile sorbentin kükürt tutma kapasitesini artmıştır.
			5 döngü		
Y. Zhang ve diğerleri (2013) [15]	(FexMn2-x)O3/ MCM-41 Sol -jel yöntemi		T: 600°C N2/ H2/CO/H2S: % 71,7/10,5/18/0,33	T: 700°C O2/N2: %5/95	Döngüler sonunda %45FM4/M41 sorbentinin kükürt tutma kapasitesi 15,5 g S/ 100 g sorbent olarak bulunmuştur.
			9 döngü		
Y. Zeng ve diğerleri (1999) [18]	6 g CeO2 + 3g Al2O3 Fiziksel karışım Tablet oluşturma		T: 800°C P: 5 atm Akış hızı: 400 cm3/dk H2S / H2/N2: % 1/10/89	T: 350-700°C SO2/N2	"Pre-break-through" süresi 75 dakika olarak belirlenmiştir. Yenilenme döngüleri sonunda sorbentin %20'si (molar oran) elementel kükürt olarak bulunmuştur.
			10 döngü		
Wu ve diğerleri (2015) [22]	ZnO: CeO2: modifiedsemi-coke: kaolin= 30:5:18:47 “solid-state reaction” yöntemi		T: 500°C GHSV: 2000 h-1 H2S/ CO/ H2/CO2/N2: % 2000-3000 ppm/27/ 39/12		Araştırmacılar mikrodalga ortamında yapılan kalsinasyonun daha iyi gözenek yapısı sağladığını, aktif sitelerin daha düzgün dağıldığını ve ZnO ile H2S arasındaki temasın arttığını rapor etmişlerdir.
	Kalsinasyon Şartları T: 500°C 1 saat azot ortamında				
	Tüp fırın (konvansiyonel)	Mikrodalga			

Çalışma kapsamında mangan ve seryum esaslı sorbentler ile yapılan çalışmalar yoğun olarak özetlenmiştir. Ancak literatürde demir, çinko, bakır ve kalsiyum esaslı sorbentlerin yüksek sıcaklık desülfürizasyonu ile ilgili çalışmalar da mevcuttur. Çinko oksit esaslı sorbentlerin 600°C'den yüksek sıcaklıklarda indirgenerek elementel çinkoya dönüşmesi ve buharlaşması sonucunda verimin azaldığı bilinmektedir. J. Zhang, Wang, Ma ve Wu (2003), Mn-Fe/ γ -Al₂O₃ sorbentine ZnO ilavesinin sıcak gaz desülfürizasyonuna etkisini incelemişlerdir. Araştırmacılar 650°C'den yüksek sıcaklıklarda elementel çinkonun buharlaşması sonucunda olan aktivite kaybını göz önüne alarak, az miktarda çinko ilavesi yapmışlardır. Sorbente az miktardaki çinko ilavesi ile kükürt tutma kapasitesinin değişmediğini rapor etmişlerdir [23]. Ko, Chu ve Liou (2007), yüksek sıcaklık H₂S desülfürizasyonu için Zn-Mn esaslı sorbenti SiO₂, γ -Al₂O₃ ve ZrO₂ gibi farklı destek malzemeleri kullanarak hazırlamışlardır. Ancak çinkonun buharlaşmasının önlenmesi amacıyla sülfidasyonu 600°C'den yüksek sıcaklıklarda yapmamışlardır. Bu sıcaklıkta bu sorbentin yüksek sıcaklık H₂S desülfürizasyonu için uygun olduğunu belirtmişlerdir [24].

Maliyetinin diğer sorbentlere göre uygunluğu ve kolay bulanabilirliği nedeniyle, demir oksit sıcak gaz desülfürizasyonu için kullanılan en eski sorbentlerdendir. Zn, Cu, Mn ile karşılaştırıldığında desülfürizasyon oranı daha düşüktür. Demir esaslı sorbentler 700°C sıcaklıkta Fe₂O₃ formundan FeO formuna ve daha sonra elementel demire indirgenir. Bu durum sorbent kararlılığını ve sülfidasyon verimini olumsuz etkiler. Bu nedenle demir esaslı sorbentlerin düşük sıcaklıklarda kullanımı uygundur.

Yaşyerli ve diğerleri (2001, 2003), H₂S'ün yüksek sıcaklık desülfürizasyonu için hidrojen varlığında ve yokluğunda CuO, Cu-V, Cu-Mo Cu-V-Mo karışık metal oksit sorbentlerini kompleksleştirme yöntemi ile hazırlamış ve 300-700°C sıcaklık aralığında desülfürizasyonu çalışmışlardır. Ayrıca deaktivasyon modeli ile deneysel sonuçların değerlendirildiği "break-through" eğrilerinin analizi yapılmış ve reaksiyon hız parametreleri belirlenmiştir. Bakır oksit sorbentin indirgen ortamda hızla indirgendiği rapor edilmiş ve bakır oksit sorbenti ile desülfürizasyon için iki ayrı reaksiyon mekanizması önerilmiştir [25]. Karışık oksit sorbentler ile hidrojen varlığında SO₂ oluşumu saptanmıştır [26]. Özaydın, Yaşyerli ve Dogu (2008), bakır içerikli MCM-41 tipi yüksek yüzey alanlı mezogözenekli sorbentler ile yüksek sıcaklık desülfürizasyonunu çalışmışlardır. Sorbentlerin 500°C sıcaklıkta gerçekleşen desülfürizasyon deneyleri sırasında SO₂ oluşmadığını ve Cu@MCM-41(III) sorbentinin

hidrojen varlığında yüksek sıcaklıkta H_2S tutulmasında yüksek kükürt tutma oranı (0,0787 g S/g sorbent) verdiğini rapor etmişlerdir [27].

Ayrıca, Karvan ve Atakül (2008) tarafından sıcak gaz desülfürizasyonu için $CuO/SBA-15$ sorbenti geliştirilmiş ve test edilmiştir. Kütlece %21,97 ve %40,22 bakır içerikli silika destekli iki sorbent emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Sülfidasyon deneyleri $515^{\circ}C$ sıcaklıkta %0.2044 H_2S (2044 ppm), %20 H_2 ve N_2 gaz karışımı ile yenilenme deneyleri ise $565^{\circ}C$ sıcaklıkta % O_2-N_2 gaz karışımı ile yapılmıştır. Her iki sorbent için ardışık üç sülfidasyon-yenilenme döngüsü yapılmıştır. Sülfidasyon-yenilenme döngüleri sonunda kütlece %21,97 bakır içerikli silika destekli sorbentin performansında keskin bir değişiklik görülmemişken, %40,22 bakır içerikli silika destekli sorbentin döngü sayısı arttıkça performansının azaldığı belirtilmiştir. Ayrıca döngüler sonrası %21,97 ve %40,22 bakır içerikli silika destekli sorbentlerin kükürt tutma kapasiteleri sırasıyla 0,63 ve 1,57 g S/ g sorbent olarak rapor edilmiştir [28].

Doğal olması ve dolayısıyla düşük maliyeti ile dolomit ($CaCO_3.MgCO_3$) ve kireçtaşı ($CaCO_3$) da yüksek sıcaklık desülfürizasyonu için yoğun olarak araştırılmış sorbentlerdir. Yüksek kükürt tutma kapasitesine rağmen $CaSO_4$ yapısının kararlılığı yenilenme sırasında kalsiyum esaslı sorbentlerin olumsuz özelliği olarak rapor edilmektedir. Wang, Guo, Parnas ve Liang (2015), yüksek sıcaklık H_2S tutulması için yenilenebilir kalsiyum esaslı sorbentleri birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlamışlardır. Sülfidasyon deneyleri %1 H_2S-He gaz karışımı ile $850^{\circ}C$ 'de yapılmış ve çıkış akımındaki gaz konsantrasyonları GC ile analiz edilmiştir. Sülfidasyon sonrası sorbentlerin yenilenme basamakları hava, buhar veya oksitlenme/indirgenme döngüleri olmak üzere üç farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Sülfidasyon sonrasında sorbent yapısında $CaSO_4$ oluşumundan dolayı yenilenme basamağının hava ile tam olarak gerçekleştirilemediği rapor edilmiştir. Çünkü $CaSO_4$ oluşumunun oksijen difüzyonunu engellediği, yenilenme basamağını yavaşlattığı, hatta durdurduğu belirtilmiştir. Kalsiyum esaslı sorbentlerin yenilenebilirliğinin ancak oksitlenme/indirgenme prosesi ile mümkün olacağı belirtilmiştir. Bu süreçte kalsiyum sülfürün önce kalsiyum sülfata sonra da kalsiyum oksite dönüştüğü rapor edilmiştir. Oksitlenme basamağında farklı konsantrasyonlardaki oksijen ile çalışılmış ve yüksek oksijen konsantrasyonunda sıcaklık kaynaklı sinterleşme olduğu ve sorbentte aktivite kaybı olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle oksitlenme %3 O_2/N_2 gaz karışımı ile yapılırken, indirgenme %10 H_2/N_2 gaz karışımı ile yapılmıştır. Buhar ile yapılan yenilenme basamağı

ise %81 H_2O/N_2 içeren gaz karışımı ile $850^{\circ}C$ 'de yapılmıştır. Ardışık altı-sülfidasyon-yenilenme döngüsünden sonra kütlege %61,2 kalsiyum içerikli sorbentin kükürt tutma kapasitesi 36 g S/100 g sorbent olarak rapor edilmiştir [29].

Çalışma kapsamında oto-termal reformlama ile üretilecek olan hidrojen gaz karışımındaki H_2S giderimi amaçlandığı için bu kapsamda yapılan birkaç literatür araştırması özetlenmiştir.

Cheekatamarla ve Lane (2005), katalitik oto-termal reformlama (ATR) yöntemi ile dizel kullanılarak polimer elektron membran için hidrojen üretimini araştırmışlardır. ATR için Pt/CeO₂ katalizörün kararlılığını ve katalitik aktivitede kükürt zehirlenmesinin etkisini araştırmışlardır. Hidrokarbon yakıtlar içinde bulunan kükürt, oksitleyici olmayan bir atmosferde ve düşük sıcaklıklarda ($300-400^{\circ}C$) H_2S 'e dönüşür. Oksitleyici bir atmosferde ve daha yüksek sıcaklıklarda ($>600^{\circ}C$) ise SO₂'ye dönüşür. Sentetik dizel yakıtta küçük miktarlarda SO₂ ya da H_2S 'ün ilave edilmesi ile kükürt içeren yakıtlar hazırlanmıştır. S-içeren yakıt, reaktöre verildiği zaman hidrojen veriminin belli bir süre düştüğü, yavaşladığı ve sabitlendiği görülmektedir. Katalizör zehirlenmesi kısmen tersinir görülmektedir. Çünkü S-içeren yakıt yerine kükürtsüz besleme gazı ile değiştirildiğinde hidrojen veriminde çok keskin bir artış görülmüştür. Bu artış bir süre devam etmiş ancak ilk elde edilen değere ulaşamamıştır. Düşük sıcaklıktaki ($450^{\circ}C$) katalizör yatağında, çok yavaş kükürt desorpsiyonu olduğu için adsorbe kükürdün tamamının geri kazanılamadığı ve katalizör deaktivasyonu sonucunda H_2 veriminin düştüğü belirtilmiştir [30].

Yoon ve diğerleri (2012), ayrı ayrı olmak üzere sırasıyla ATR reaktörü, desülfürizasyon reaktörü ve "post-reforming" reaktörü bulunan entegre dizel yakıt sistemi kurmuşlardır. ATR reaktöründe Gd katkılı CeO₂ üzerine Pt yüklenmiş katalizör (CGO-Pt), desülfürizasyon reaktörüne ZnO (Süd-Chemie, tablet) ve "post-reforming" reaktöründe Gd katkılı CeO₂ üzerine Ru yüklenmiş (CGO-Ru) katalizör ile çalışılmıştır. CGO-Pt ATR katalizörünün H_2 ve CO seçiciliğinin yüksek ve aynı zamanda kükürtlü ve aromatik bileşiklere karşı dayanıklı olduğu belirtilmiştir. Yakıtın "post-reforming" ünitesine gönderilmeden önce ZnO ile desülfürizasyon $400^{\circ}C$ sıcaklıkta %100 H_2S dönüşümü ile gerçekleşmiştir. Ürün analizleri için kullanılan gaz kromatografında dedektör olarak H_2 , CO, CO₂, O₂ ve N₂ için TCD (Termal İletkenlik Dedektörü), hidrokarbonlar (CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, i-C₄H₁₀, n-C₄H₁₀) için FID (Alev İyonizasyon Dedektörü) ve kükürt içerikli bileşikler için ise

PFPD (Pulslu Alev Fotometrik Dedektörü) kullanılmıştır. Araştırmacılar kullandıkları ticari dizelin (GS-Caltex, South, Korea) hacimce %20 aromatikler ve kütlece 10-20 ppm aralığında kükürtlü bileşikler içerdiğini belirtmişlerdir. ATR reaktöründen gelen gaz karışımına 0-1000 ppm aralığında $C_2H_6S_2$ beslenerek H_2S içeren gaz karışımı elde edilmiştir. Kükürt konsantrasyonu yükseldikçe yakıt dönüşümünün azaldığını rapor etmişlerdir [31].

Bu çalışmada, manganın yüksek sıcaklıkta H_2S veriminin yüksek olması, seryum dioksitin oksijen depolama özelliği ile yenilenme basamağında kolaylık sağlaması, alüminanın yüksek yüzey alanı ve mekanik dayanıklılığa sahip olması sebebiyle literatürde bulunmayan alümina destekli Mn ve Ce içeren sorbentler hazırlanarak desülfürizasyon testleri gerçekleştirilmiştir.

3. DENEYSEL METOD

Yürütülen yüksek lisans çalışmaları kapsamında yüksek sıcaklık desülfürizasyonu için sorbent geliştirilmesi, geliştirilen sorbentin kükürt tutma kapasitesi ve sorbentin yenilenebilirliği araştırılmıştır. Alümina destekli Mn ve Ce içeren (Mn/Ce molar oranı: 3/1) sorbentlerin (Mn-Ce@Al₂O₃) hazırlanma şartlarının belirlenebilmesi amacıyla ıslak ve kuru emdirme yöntemleri uygulanmıştır. Mangan ve seryumun alümina üzerinde düzenli bir dağılımının olabilmesi amacıyla ıslak emdirme yönteminin şartları değiştirilerek uygulanan reçeteler (Reçete-1, 2, 3, 4) alt başlıklar halinde sunulmuştur. Kuru emdirme yöntemi ile sorbent hazırlanması Reçete-6 olarak adlandırılmış ve bir diğer alt başlık olarak verilmiştir. Sentezlenen sorbentlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM-EDS ve TPR analizleri yapılmıştır. Sülfidasyon ön-deneyleri Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde kurulu olan deney sisteminde referans gaz karışımı (H₂S-He) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sülfidasyon-yenilenme döngü çalışmalarının yapılması amacıyla Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yeni sistem kurulmuştur. Sentez şartları ve sülfidasyon-yenilenme deney basamakları alt başlıklar halinde sunulmuştur.

3.1. Islak Emdirme (IE) Yöntemi ile Sorbent Hazırlanması

Islak emdirme yönteminde metal tuzu çözeltileri hazırlanarak destek malzemesi ile temas ettirilir. Devamında kurutma ve kalsinasyon işlemleri ile sorbent hazırlanır.

Sentez aşamasında kullanılan kimyasallar:

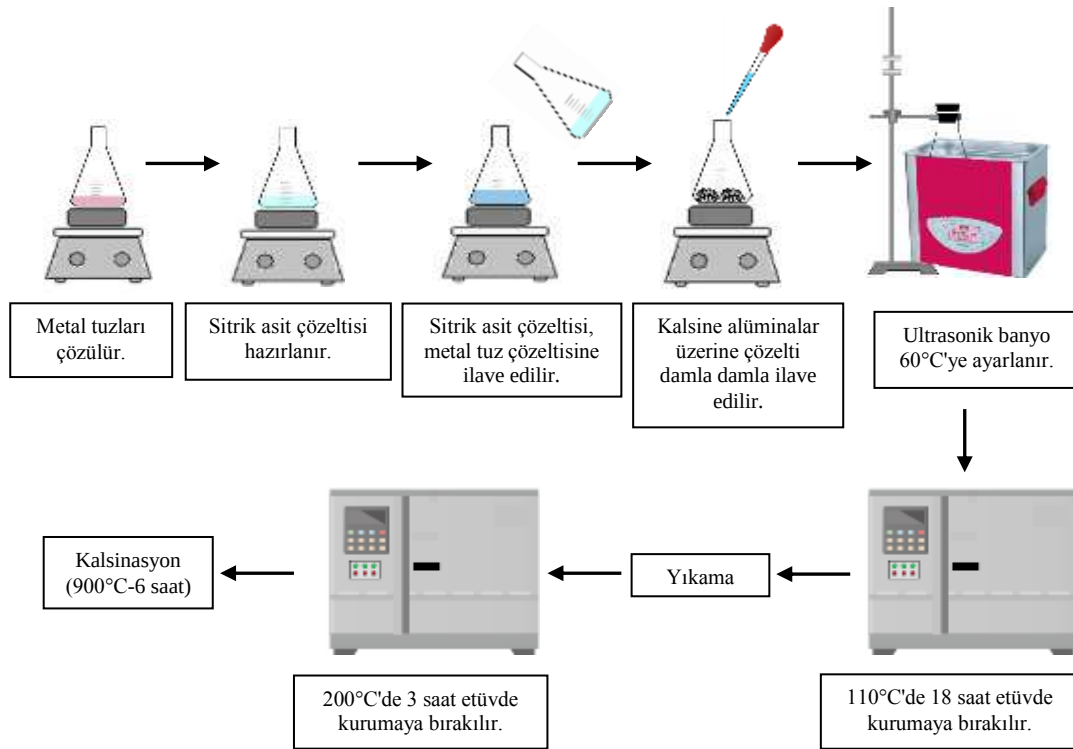
- Mangan kaynağı: Mangan (II) asetat tetrahidrat ((CH₃COO)₂Mn.4H₂O, %99 saflıkta, Merck)
- Seryum kaynağı: Seryum (III) nitrat heksahidrat (Ce(NO₃)₃.6H₂O, %98,5 saflıkta, Merck)
- Destek malzemesi: Ticari silindirik γ -Al₂O₃ (Saint-Gobain NorPro, SA 6*73, Çap: 3 mm, Uzunluk: 6 mm)
- Deiyonize su

Mn ve Ce'un alümina pelet üzerine düzenli dağılımının sağlanabilmesi amacıyla sentez şartlarında yapılan değişiklikler Reçete-1, Reçete-2, Reçete-3 ve Reçete-4 olarak adlandırılmaktadır. Reçete-1 uygulanarak sorbent hazırlama basamakları maddeler halinde verilmektedir:

Reçete-1:

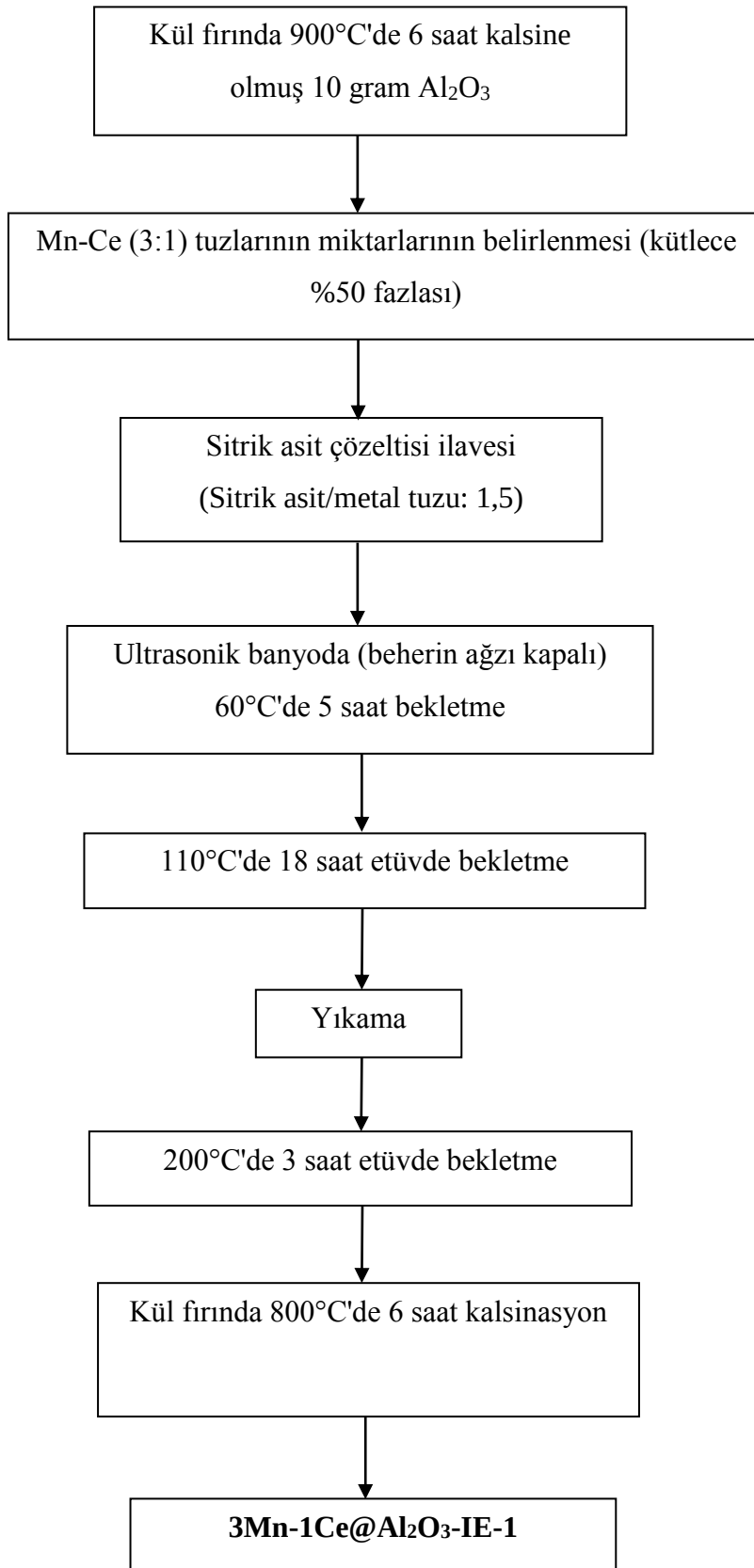
- Metal/destek oranı istenilen miktarda (Mn-Ce: %20 kütlece) olacak şekilde Mn ve Ce tuzlarının miktarları belirlenir.
- Çözücü miktarını belirlemek amacıyla erlene tek sıra halinde peletlerden yaklaşık 10 gram konulur. Buna göre sentezde peletlerin üzerini kaplayacak deiyonize su miktarı 20 ml olarak belirlenmiştir.
- Sitrik asit/metal tuzu molar oranı 1,5 olacak şekilde sitrik asit miktarı belirlenir. Sitrik asit monohidrat ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) 5 ml suda çözülür.
- 15 ml deiyonize suda mangan ve seryum tuzları çözülür. Sitrik asit çözeltisi, bu çözeltiye ilave edilir.
- Kalsine olmuş 10 gram pelet $\gamma-Al_2O_3$ çözeltiye ilave edilir.
- 110°C'de 18 saat etüvde kurumaya bırakılır.
- Etüvden alınan numuneler süzülür ve ~6 ml deiyonize su ile yıkama yapılır.
- 200°C'de 3 saat tekrar etüvde kurumaya bırakılır.
- Kül fırında 800°C'de 6 saat kalsine edilir.

Islak emdirme yöntemi ile sorbent hazırlanmasının şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmektedir. Yukarıda basamaklar halinde verilen sentez için değişen şartlar dikkate alınarak uygulanan reçetelerin (Reçete-1, 2, 3, 4) akış diagramları Şekil 3.2, Şekil 3.3, Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te verilmektedir.

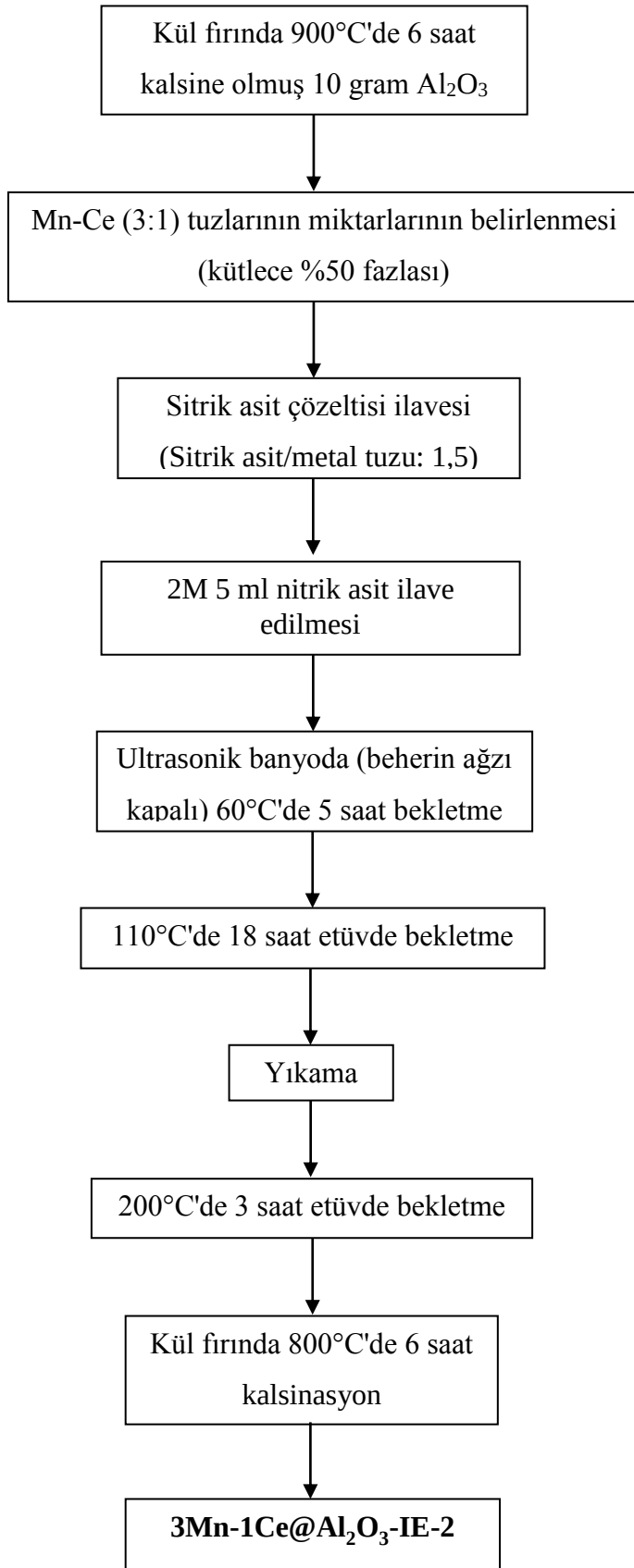


Şekil 3.1. Islak emdirme yöntemi ile sorbent hazırlanmasının şematik gösterimi

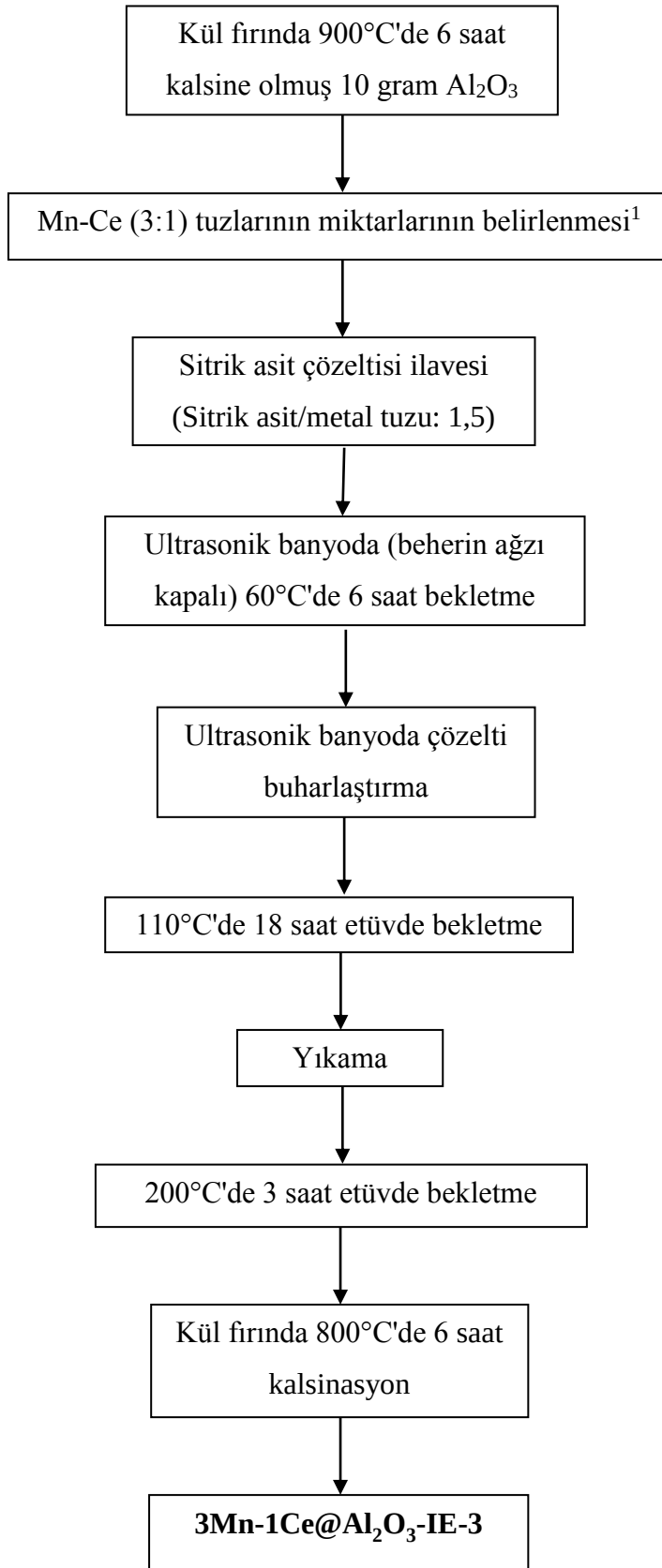
Reçete-1'den farklı olarak metal tuzu ve sitrik asit çözeltisine 2M 5 ml nitrik asit ilavesi Reçete-2 olarak, ultrasonik banyoda bekleme süresinin 6 saate çıkarılarak çözeltinin buharlaşma aşamasının banyoda gerçekleştirilmesi şartları Reçete-3 olarak ve destek malzemesi alüminanın kuru hava akımı ortamında 450°C'de kalsine edilmesi ile sorbent hazırlanması Reçete-4 olarak adlandırılmıştır.



Şekil 3.2. Reçete-1 uygulanarak ıslak emdirme yöntemi için akış diyagramı

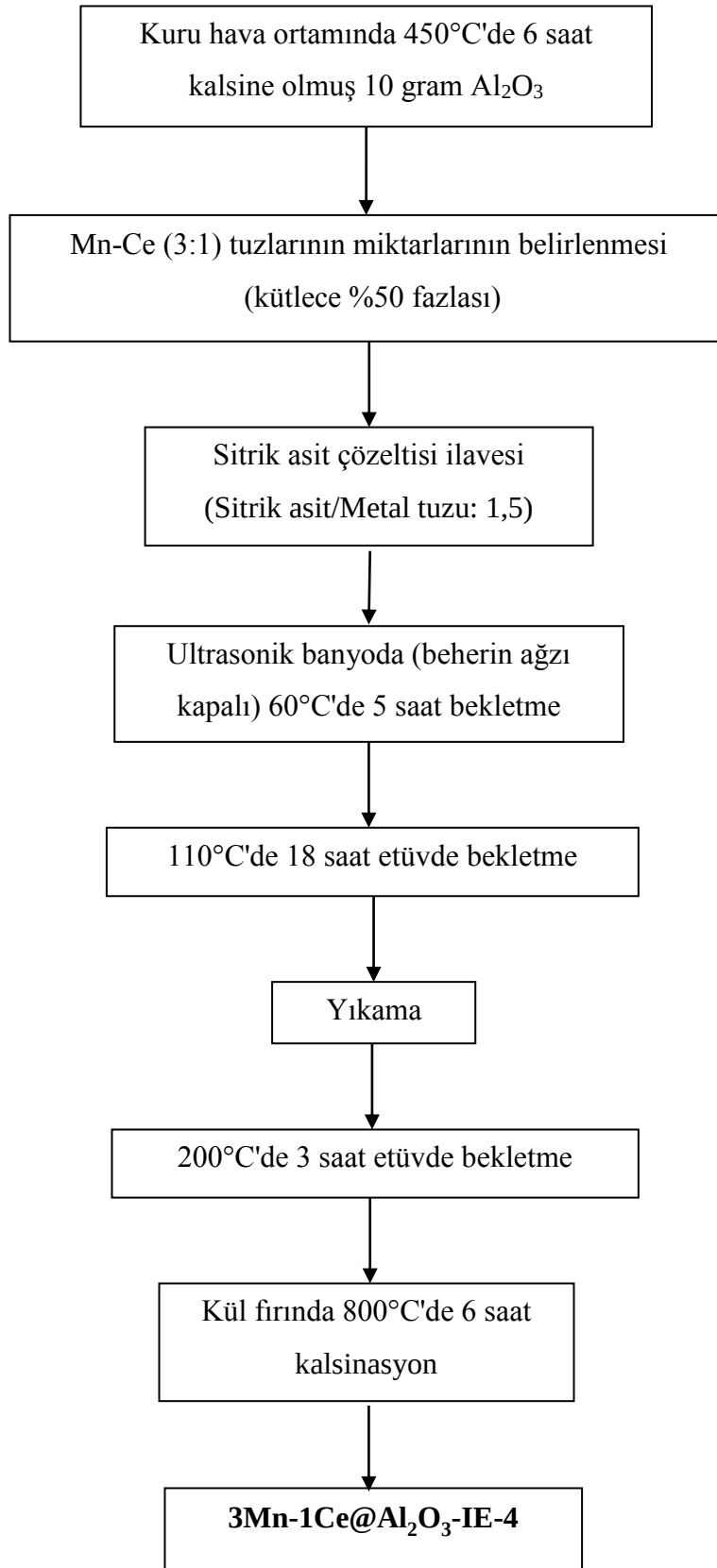


Şekil 3.3. Reçete-2 uygulanarak ıslak emdirme yöntemi için akış diyagramı



Şekil 3.4. Reçete-3 uygulanarak ıslak emdirme yöntemi için akış diyagramı

¹Ayrıca sentez çözeltisinde %50 fazla Mn ve Ce ilavesi yapılmamıştır.



Şekil 3.5. Reçete-4 uygulanarak ıslak emdirme yöntemi için akış diyagramı

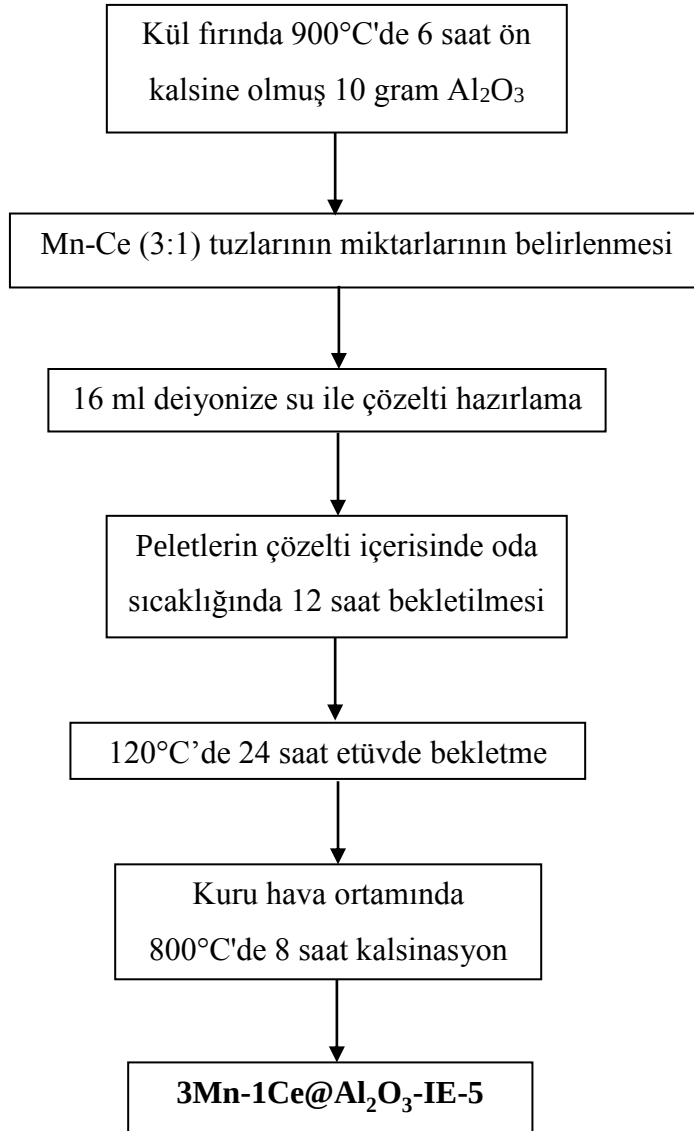
Ayrıca Lin ve diğerlerinin (2015) yaptıkları çalışmada verilen sorbent hazırlama yöntemi de uygulanmıştır [5]. Bu yöntem Reçete-5 olarak adlandırılmıştır ve akış diyagramı Şekil 3.6'da verilmektedir.

Sentez aşamasında kullanılan kimyasallar:

- Mangan kaynağı: Mangan (II) asetat tetrahidrat ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, %99 saflıkta, Merck)
- Seryum kaynağı: Seryum (III) nitrat heksahidrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %98,5 saflıkta, Merck)
- Destek malzemesi: Ticari silindirik $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Saint-Gobain NorPro, SA 6*73, Çap: 3 mm, Uzunluk: 6 mm)
- Deiyonize su

Sentez basamakları aşağıda özetlenmiştir.

- Seryum ve mangan tuzları kütlece %10 yükleme olacak şekilde miktarları belirlenir.
- 16 ml deiyonize su ile oda sıcaklığında mangan ve seryumun tuzlarının çözeltisi hazırlanır.
- Çözelti 900°C'de kül fırında 6 saat kalsine olmuş 10 gram $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ üzerine damla damla ilave edilir.
- Çözeltinin destek içerisine iyice nüfuz etmesi için 12 saat oda sıcaklığında bekletilir.
- 120°C'de 24 saat etüvde kurumaya bırakılır.
- Kuru hava ortamında 800°C'de 8 saat kalsine edilir.



Şekil 3.6. Reçete-5 uygulanarak ıslak emdirme yöntemi için akış diyagramı

3.2. Kuru Emdirme (KE) Yöntemi ile Sorbent Hazırlanması

Alonso ve diğerlerinin (2008) çalışmasındaki kuru emdirme yöntemi kullanılarak da sorbent hazırlanmıştır [4]. Kuru emdirme yöntemi, destek malzemesinin gözenek hacmi kadar metal tuzu çözeltisi miktarı hazırlama esasına dayanmaktadır.

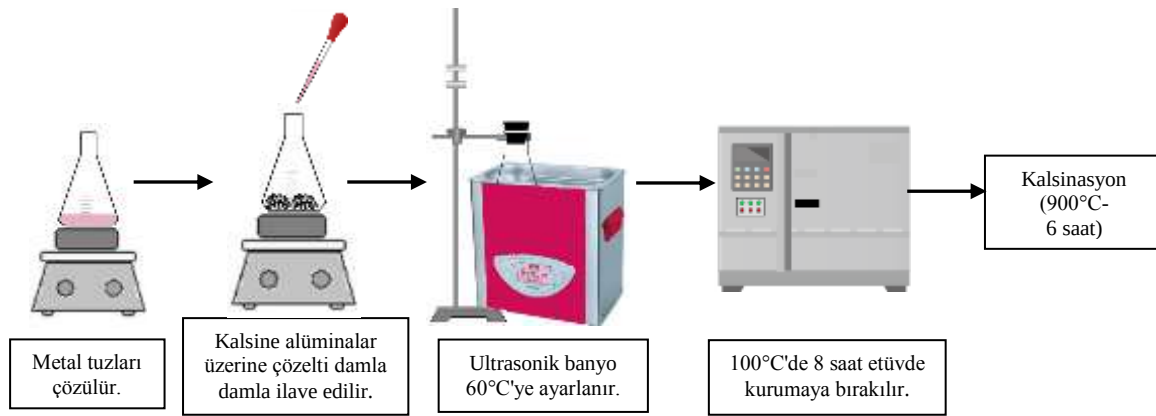
Sentez aşamasında kullanılan kimyasallar:

- Mangan kaynağı: Mangan (II) asetat tetrahidrat ((CH₃COO)₂Mn.4H₂O, %99 saflıkta, Merck)

- Seryum kaynağı: Seryum (III) nitrat heksahidrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %98,5 saflıkta, Merck)
- Destek malzemesi: Ticari silindirik $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Saint-Gobain NorPro, SA 6*73, Çap: 3 mm, Uzunluk: 6 mm)
- Deiyonize su

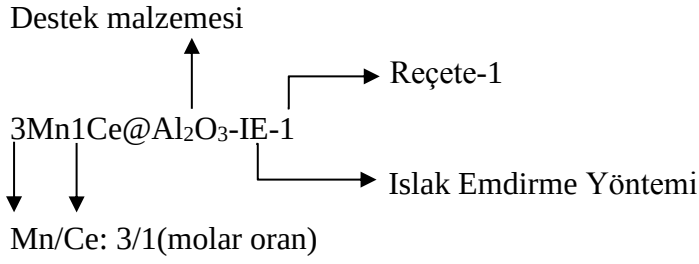
Reçete-6 olarak adlandırılan bu yöntemde, sentezin şematik gösterimi Şekil 3.7’de ve akış diyagramı Şekil 3.9’da verilmektedir.

- Alümina malzemesi kül fırında 900°C ’de 6 saat kalsine edilir.
- Mangan asetat ve seryum nitrat tuzları 7,5 ml deiyonize suda çözülür.
- Alüminalar üzerine damla damla metal çözeltisi ilave edilir.
- Ultrasonik banyoda 60°C ’de beherin ağzı kapalı şekilde 2 saat bekletilir.
- 100°C ’de 8 saat etüvde kurumaya bırakılır.
- Kül fırında 800°C ’de 6 saat kalsinasyon yapılır.

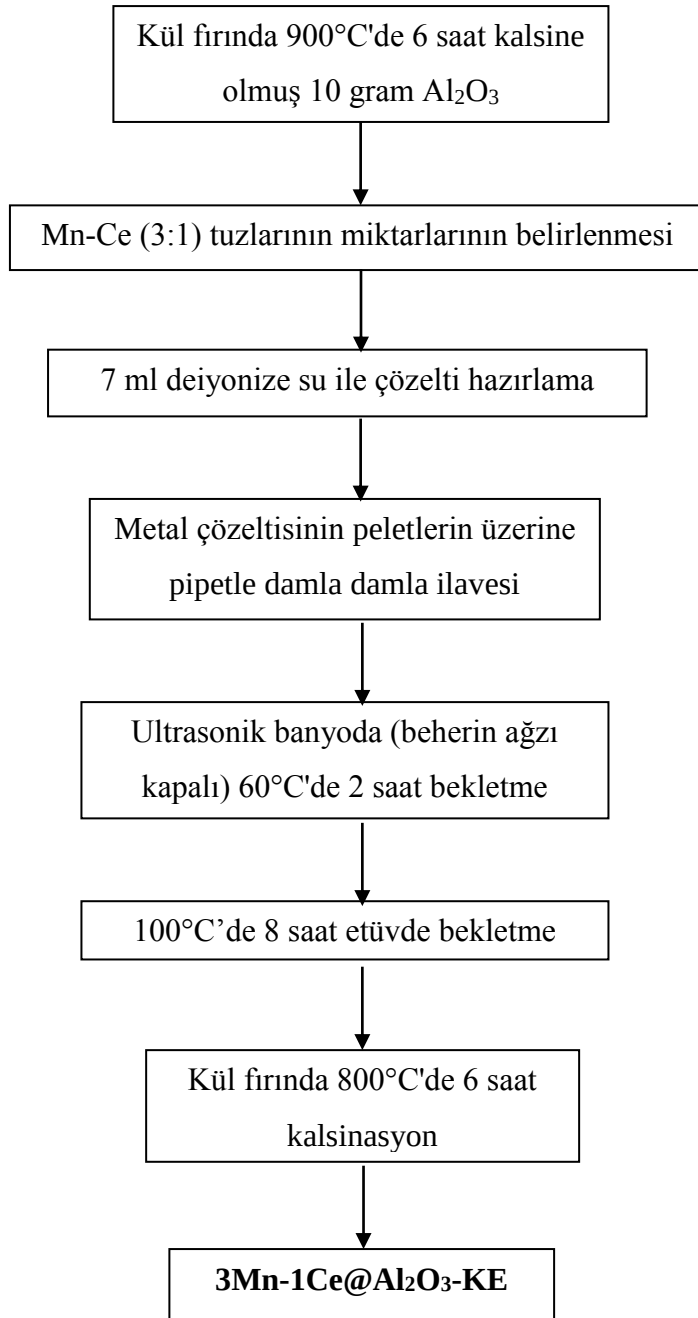


Şekil 3.7. Kuru emdirme yöntemi ile sorbent hazırlanmasının şematik gösterimi

Sorbent sentezinde destek malzemesi olarak $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kullanılmıştır. Islak ve kuru emdirme yöntemleriyle destek üzerine Mn ve Ce yüklenmiştir. Sorbentlerin adlandırılması Şekil 3.8’de verilmektedir.



Şekil 3.8. Alümina destekli Mn-Ce sorbentleri için örnek adlandırma



Şekil 3.9. Reçete-6 uygulanarak kuru emdirme yöntemi için akış diyagramı

Sorbent performansı üzerindeki etkiyi görebilmek amacıyla alümina malzemesinin kalsinasyon işlemi kuru hava akımı ortamında 800°C ve 6 saat süreyle de gerçekleştirilmiştir. Kuru hava akımı ortamında kalsinasyonu yapılan alümina ile kuru emdirme yöntemi kullanılarak sorbent hazırlanmış ve sorbent performansı araştırılmıştır. Sorbent 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-K olarak adlandırılmıştır.

Kuru emdirme yöntemiyle “seryumsuz” sorbent sentezlenmiştir. Sorbent 3Mn@Al₂O₃-KE olarak adlandırılmıştır.

3.3. Karakterizasyon Çalışmaları

Çalışma kapsamında destek malzemesi alüminanın, sentezlenen, sentez tekrarlanabilirliği yapılan, sülfidasyon ve yenilenme döngülerine tabi tutulan sorbentlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla BET, XRD, SEM-EDS ve TPR karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları ile ilgili detaylar alt başlıklarda verilmektedir.

3.3.1. BET (Brunauer- Emmett- Teller) yüzey alanı analizi

Tek nokta (Singlepoint) BET yüzey alanı analizi

Malzemelerin tek nokta BET yüzey alanı ölçümü için Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Kinetik Laboratuvarı'nda bulunan Quanto Chorome Monosorb BET yüzey alanı cihazı kullanılmıştır. Cihazın çalışma prensibi BET izotermine dayanmaktadır. Cihaz % 30 N₂ - % 70 He içeren gaz karışımı ile çalışır ve sıvı azotun gözenekli malzeme üzerinde adsorpsiyonu sağlanır. Cihaz yatışkın duruma geldikten sonra 1 ml hava enjekte edilerek kalibrasyonu yapılır. 1ml havanın yüzey alanı değeri 2.84±0.03 m²/ml N₂'dir. Cihazda bu değer görüldükten sonra analize başlanır. 1 gece etüvde bekletilen, nemi giderilmiş toz malzemenin tartımı yapıldıktan sonra yüzey alanı analiz kısmına yerleştirilir. Yüzey alanı ölçümü sırasında numune sıvı azot kabına daldırılır. Böylece gaz akımındaki azotun, katı yüzeylerine adsorplanması sağlanır. Adsorpsiyon tamamlandığında sıvı azot kabı otomatik olarak aşağıya iner. Numune kabına sıcak hava üflenmesi ile adsorplanan azotun desorpsiyonu başlar. Desorplanan azotun alanı cihazın göstergesinden m² cinsinden okunur. Okunan değer tartım değerine bölünerek m²/g cinsinden yüzey alanı bulunmuş olur.

Çok nokta (Multipoint) BET yüzey alanı analizi

Sorbentlerin gözenek boyut dağılımı, gözenek yapısı ve yüzey alanı gibi değerlerinin belirlenmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri yapılmıştır. Analizler, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvar’da bulunan Quantachrome Autosorb-1-C/MS cihazı ile yürütülmüştür. Analizler toz numune kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3.2. XRD (X-ışını Kırınımı) ile katı fazın belirlenmesi

Destek malzemesi alüminanın ve sentezlenen sorbentlerin katı fazlarının belirlenmesi amacıyla Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku Ultima IV X-ışını Kırınım cihazı ile XRD desenleri alınmıştır. Cihazın X-ışını kaynağı Cu- K α 'dır ($\lambda=1,5406$). Tarama hızı 0,5 derece/dakika olacak şekilde 10-90 derece arasında tarama yapılmıştır. Malzemelerin kristal yapısı, X-ışını gelme açıları ve Bragg Yasası ile d (düzlemler arası uzaklık) değerleri belirlenmiştir. Elde edilen X-ışını kırınım desenleri ile literatür değerleri karşılaştırılarak kristal yapısı belirlenmiştir.

3.3.3. EDS (Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi) analizi

Metallerin alümina içerisindeki dağılımının belirlenmesi amacıyla Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan QUANTO 400F Field Emission SEM yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

3.3.4. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) fotoğrafları

Sorbentlerin yüzey morfolojisinin ve yüzeydeki element yoğunluğunun belirlenebilmesi amacıyla Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı’nda bulunan QUANTO 400F Field Emission yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu ile toz numunelerin analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.5. Sıcaklık programlı indirgeme (TPR) analizleri

Sorbent yapısındaki metallerin indirgenme sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla TPR analizi yapılmıştır. Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kinetik Laboratuvarı’nda

bulunan TPR cihazı (QuantoChrome) ile analizler gerçekleştirilmiştir. Kalsine sorbent He ile 10°C/dakika sıcaklık artışıyla oda sıcaklığından 150°Ca kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat He ortamında bekletilmiştir. Numuneler 10°C/dakika sıcaklık artışıyla oda sıcaklığından 900°Ca kadar %5 H₂-%95 N₂ gaz karışımı ile indirgenmiştir. Bilgisayardan deney çıktıları alınmış ve grafiğe geçirilmiştir.

Kalsine edilen alüminalar, hazırlanan sorbentler ve sorbentlerle yapılan döngü çalışmalarında gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmalarının özetleri Çizelge 3.1, Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.1. Alümina malzemesine ve sorbentlere uygulanan karakterizasyon çalışmaları

Malzeme	Sülfidasyon Öncesi					Sülfidasyon Sonrası		
	N ₂ ADS-DES	XRD	EDS	SEM	TPR	N ₂ ADS-DES	XRD	EDS
γ -Al ₂ O ₃	√	-	-	-	-	-	-	-
γ -Al ₂ O ₃ -450-4h	√	√	-	-	-	-	-	-
γ -Al ₂ O ₃ -900-6h	√	√	-	√	-	-	-	-
3Mn1Ce@ Al ₂ O ₃ -IE-1	√	√	√	√	-	-	-	-
3Mn1Ce@ Al ₂ O ₃ -IE-2	√	√	√	-	-	-	-	-
3Mn1Ce@ Al ₂ O ₃ -IE-3	√	-	√	-	-	-	-	-
3Mn1Ce@ Al ₂ O ₃ -IE-4	√	-	√	-	-	-	-	-
3Mn1Ce@ Al ₂ O ₃ -IE-5	√	√	√	-	-	-	-	-
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE	√	√	√	√	-	√	√	√
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-t1	√	√	√	-	-	-	-	-
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-t2	√	√	√	-	-	-	-	-
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-t3	√	√	√	-	-	-	√	-
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S	-	-	√	-	√	-	√	√
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-K	-	√	-	-	-	-	√	√
3Mn@Al ₂ O ₃ -KE	-	√	√	-	-	-	√	-

Çizelge 3.2. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentine döngülerde uygulanan karakterizasyon çalışmaları

Döngü Sayısı Analizler	Sülfidasyon sonrası		Yenilenme sonrası	
	XRD	EDS	XRD	EDS
1. Döngü	√	√	√	√
2. Döngü		√		√
3. Döngü		√	√	√
4. Döngü	√	√		
5. Döngü			√	√
6. Döngü	√	√		

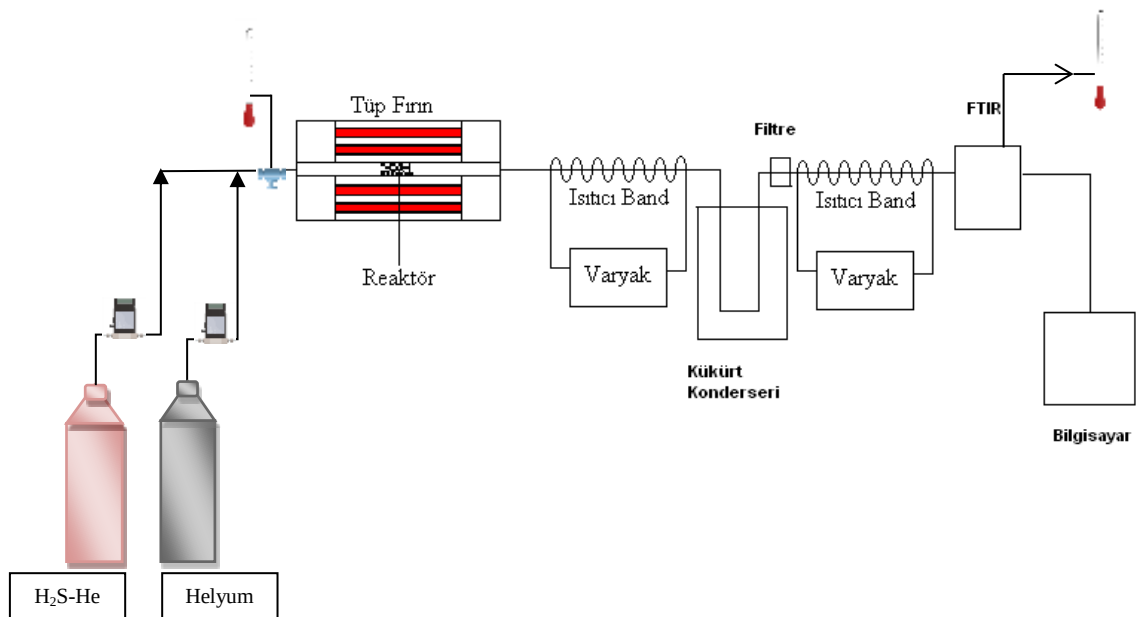
Çizelge 3.3. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-K sorbentine döngülerde uygulanan karakterizasyon çalışmaları

Döngü Sayısı Analizler	Sülfidasyon sonrası	Yenilenme sonrası
	EDS	EDS
1. Döngü	√	
2. Döngü		
3. Döngü		√
4. Döngü		
5. Döngü		√
6. Döngü	√	

3.4. Referans Gaz Karışımı (H₂S-He) ile Desülfürizasyon Çalışmaları

Çalışmanın ilk aşamasında Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Kinetik Laboratuvarı'nda bulunan dolgulu kolon reaktör sisteminde desülfürizasyon ön-deneyleri gerçekleştirilmiştir. Desülfürizasyon deneylerinin gerçekleştirildiği dolgulu kolon reaktör sistemi H₂S ve He gaz karışımının hazırlandığı, reaksiyonun gerçekleştirildiği sıcaklık kontrollü tüp fırının olduğu ve reaktör çıkışına "on-line" bağlı olan "Perkin Elmer" marka "Fourier Transform Infrared Spektrometresi" (FT-IR) ile çıkış gazlarının analizlerinin yapıldığı üç ana kısımdan oluşmaktadır. Yürütülen desülfürizasyon ön-deneyinin aşamaları basamaklar halinde aşağıda verilmektedir:

1. He gazı 100 ml/dk akış hızında sisteme gönderilerek 45°C sıcaklıkta gaz hücresinin temizliği yapılır.
2. Filtreli reaktöre (Dış çapı: 1,6 cm, Uzunluk: 75 cm, kuvars) sorbent yerleştirilir. Peletlerin arasındaki boşlukları azaltmak amacıyla vibratör kullanılır. Numunenin arka kısmı cam yünü ile desteklenir (1,0 gram sorbentin reaktördeki uzunluğu 1,2 cm'dir).
3. Hazırlanan dolgulu kolon reaktör, tüp fırına yerleştirilir. Reaksiyonlar sırasında oluşan su buharının yoğunlaşmasını önleyebilmek amacıyla reaktör çıkışı ısıtıcı şeritle 100°C'ye ısıtılır. Sorbentteki nemin ve safsızlıkların giderilmesi amacıyla sisteme tekrardan He gönderilir.
4. Fırın sıcaklığı istenilen sıcaklığa ayarlanır.
5. Ön deneyler %1 H₂S ve %99 He referans gaz karışımı ile yapıldı. "By-pass" hattında toplam akış hızı 100 ml/dk olacak şekilde H₂S gazının akış hızı 1 ml/dk'ya ayarlanır. Hazırlanan gaz karışımı sisteme gönderilerek zamana karşı FT-IR cihazından spektrumlar alınır. Reaktör çıkış gazı akımındaki H₂O, SO₂ ve H₂S analizleri yapılır. FT-IR cihazının H₂S gazı ile 2614-2772 cm⁻¹ dalga boyu aralığında, SO₂ gazı ile 1050-1230 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ve H₂O ile 1414-1972 cm⁻¹ dalga boyu aralığında kalibrasyonları ile gaz bileşenlerinin konsantrasyonları belirlenir. SO₂ ve H₂S gazlarına ait kalibrasyonları EK-1'de verilmektedir.
6. Desülfürizasyon tamamlandıktan sonra gaz hücresi 120°C'ye ısıtılarak ve 100 ml/dk akış hızında He gazı geçirilerek temizleme işlemi yapılır. Deney sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.10'da verilmektedir.



Şekil 3.10. Referans gaz karışımı (He, H₂S) ile desülfürizasyon deneyi sistemi

Çalışma kapsamında FT-IR’da farklı sorbentlerle, farklı sıcaklıklarda ve farklı sorbent miktarı kullanılarak gerçekleştirilen ön-deneyler Çizelge 3.4’te özetlenmektedir.

Çizelge 3.4. Referans gaz karışımıyla (%1 H₂S-%99 He) gerçekleştirilen desülfürizasyon testleri (Toplam akış hızı: 100 ml/dk)

Sorbent	Sülfidasyon Sıcaklığı, °C	Sorbent miktarı, g
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-1	800	0,5
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-1 (tekrar)	800	0,5
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-1	800	1,0
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-1	800	2,0
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-1	550	0,5
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-1	700	0,5
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-2	800	0,5
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-3	800	0,5
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-4	800	0,5
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-5	800	0,5
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE	800	0,5
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-t1	800	0,5
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-t2	800	0,5
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-t3	800	0,5
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S	800	0,5
3Mn@Al ₂ O ₃ -KE	800	0,5
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-K	800	0,5
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S	550	0,5

3.5. Sülfidasyon-Yenilenme Döngü Çalışmaları

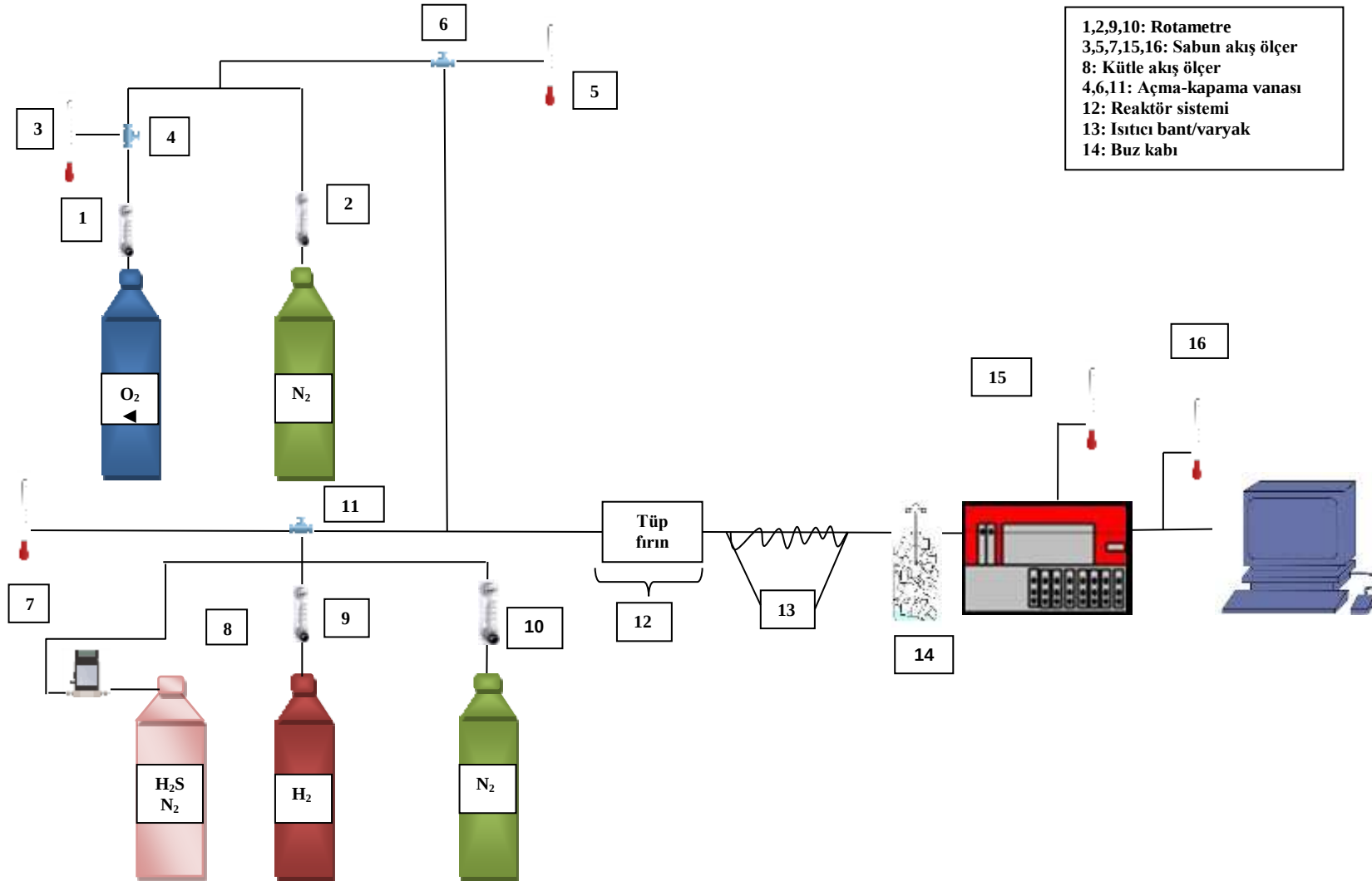
Sülfidasyon-yenilenme döngü çalışmalarının yürütülmesi amacıyla Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kinetik Laboratuvarı'nda deneysel sistem hazırlanmıştır. Sistemde sülfidasyon-yenilenme deneylerinin ardışık döngüler halinde yapılması ve bu döngülerdeki sorbentin kükürt tutma kapasitesi araştırılmaktadır. Döngü sistemi sülfidasyon (H_2S , H_2 , N_2) ve yenilenme (O_2 , N_2) gaz bileşimlerinin hazırlanmasından oluşan iki ayrı besleme bölümünden, sülfidasyon-yenilenme reaksiyonlarının gerçekleşeceği tüp fırın bölümünden ve deneyler sırasında oluşan reaktör çıkış akımlarının (Sülfidasyon sırasında reaktör çıkış akımındaki bileşenler: H_2S , H_2 , SO_2 , H_2O ; Yenilenme sırasında reaktör çıkış akımındaki bileşenler: H_2S , SO_2 , O_2 , S) analiz edileceği gaz kromatografisi (GC) cihazından oluşmaktadır. H_2O ve kükürt, GC tarafından analiz edilememektedir. Gaz kromatografisi bir termal iletkenlik dedektörü ve "Chromosil-310" kolonu içermektedir. EK-2'de Chromosil 310 kolonunun kromatogramı verilmektedir. Dolgulu kolon reaktör sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.11'de verilmektedir.

Çalışma kapsamında sorbent performansı ve sorbent geri kazanımı olmak üzere iki önemli tanımlama yapılmıştır.

Sorbent performansı: Sorbentin yapısındaki manganın kullanım miktarının belirlenebilmesi amacıyla performans değeri tanımlanmıştır. Sorbent performans değerleri, EDS ile belirlenen %S değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplama sentez aşamasında sorbente yüklenen mangan miktarı ve mangan oksitle H_2S arasında gerçekleşen reaksiyon ($MnO + H_2S \rightarrow MnS + H_2O$) esas alınmıştır. Bu kapsamda yapılan örnek hesap EK-3'te verilmektedir.

Sorbentin geri kazanımı: Yenilenme basamağında uzaklaştırılan kükürdün aynı döngüdeki sülfidasyonda tutulan kükürde oranı olarak tanımlanmıştır.

Ayrıca reaktör etrafında yapılan kükürt denklemleri için örnek hesaplama EK-4'te verilmektedir. Kükürt denkliği yapılırken EDS sonuçları kullanılmıştır.



Şekil 3.11. Sülfidasyon-Yenilenme sistemi şematik gösterimi

Fırın sıcaklığı 65°C ve dedektör sıcaklığı 150°C olarak belirlenmiştir. Sistemde kullanılan H₂, O₂ ve N₂ gazlarına ait rotametrelerin kalibrasyonları yapılmıştır ve kalibrasyon grafikleri EK-5'te verilmektedir. Ardından gaz çiftleriyle kalibrasyonlar tekrarlanmış piklerin yerleri belirlenmiş ve deneylere başlanmıştır. Gaz kromatografi cihazının kalibrasyonu için yapılan işlemler ve H₂S ve SO₂ gazlarına ait kalibrasyon grafikleri de EK-6'da verilmektedir. Kalibrasyonlar tamamlandıktan sonra sülfidasyon-yenilenme sistemi için tüm bağlantılar yapılmış ve kaçak kontrolleri de yapıldıktan sonra sülfidasyon-yenilenme döngüleri için gerekli sistem prosedürü geliştirilmiştir.

Sülfidasyon çalışmaları genel olarak 800°C'de ve toplam akış hızı 100 ml/dk olan %1 H₂S-%50 H₂-%49 N₂ (hacimce) gaz karışımıyla gerçekleştirilmektedir. Yenilenme çalışmaları 800°C'de ve toplam akış hızı 100 ml/dk ile %6 O₂-%94 N₂ (hacimce) gaz karışımıyla gerçekleştirilmiştir. Sülfidasyon ve yenilenme deneylerinin aşamaları basamaklar halinde verilmektedir:

1. Gaz kromatografinin (GC) referans gazı olan N₂ (20 ml/dk.) açılır.
2. GC açılır. (Fırın sıcaklığı: 65°C, Taşıyıcı gaz (N₂): 20 ml/dk, Dedektör sıcaklığı: 150°C)
3. GC'nin bağlı olduğu bilgisayar açılır.
4. Bilgisayardan "PeakSimple" programı çalıştırılır.
5. Yenilenme hattındaki N₂ gazının akış hızı 94 ml/dk olacak şekilde ayarlanır. Şartlama sıcaklığında (65°C) 3 saat Chromosil-310 kolonu "purge" edilir. "Purge" sonrası N₂ gazı "by-pass"a alınır.
6. Sorbent filtreli kuvars reaktöre yerleştirilir. Peletlerin arasındaki boşlukları azaltmak amacıyla vibratör kullanılır. Numunenin arka kısmı cam yünü ile desteklenir (1,0 gram sorbentin reaktördeki uzunluğu 1,2 cm'dir).
7. Reaktör fırına yerleştirilir. Fırın istenilen sülfidasyon sıcaklığına getirilir ve 15 dakika süreyle beklenir.
8. Reaksiyonlar sırasında oluşan su buharının ve elementel kükürdün yoğunlaşmasını önleyebilmek amacıyla reaktör çıkışı ısıtıcı şeritle 200°C'ye ısıtılır.
9. Reaksiyonlar sonucu oluşan su buharı ve elementel kükürdün GC'ye gitmeden tutulması için ürün gazları buz kabı içerisinden geçirilir.
10. Yenilenme hattındaki N₂ gazının akış hızı değiştirilmeden tekrar sisteme verilir. 45 dakika süre ile purge yapılır.

11. İlgili “by-pass” hattında, toplam akış hızı 100 ml/dk olacak şekilde sülfidasyon gaz karışımı ($H_2S-N_2-H_2$: %1/49/50) hazırlanır. Gazların stabilitesinin sağlanması amacıyla bir saat süreyle gazın “by-pass” hattında akması sağlanır.
12. Sülfidasyon gaz karışımı akış hızları kontrol edilerek sisteme gönderilir. Zamana karşı GC’den veri alınır.
13. Sülfidasyon basamağı tamamlanınca $H_2S-H_2-N_2$ gaz karışımı “by-pass” a alınır.
14. Aynı sıcaklıkta N_2 gazı sorbent üzerinden geçirilir. H_2S , H_2 ve SO_2 ’yi uzaklaştırmak için yaklaşık bir saat süreyle “purge” yapılır.
15. İlgili “by-pass” hattında O_2 gazının akış hızı 6 ml/dk’ya ayarlanır ve yenilenme gaz karışımı (O_2/N_2 :6/94) sisteme gönderilir. Yenilenme basamağı SO_2 bitene kadar yaklaşık bir saat süreyle devam eder.
16. Yenilenme bittikten sonra O_2 gazı “by-pass”a alınır ve N_2 gazı ile aynı akış hızında 30 dakika süreyle tekrar “purge” yapılır.
17. Şartlama sıcaklığında ($65^\circ C$) bir saat Chromosil-310 kolonu temizlenir ve N_2 gazı “by-pass”a alınır.
18. Böylelikle bir sülfidasyon-yenilenme döngüsü tamamlanmış olur ve diğer döngüler için bu basamaklar tekrarlanır.

Çalışma kapsamında $3Mn1Ce@Al_2O_3-KE-S$ sorbenti ile GC’de yapılan hidrojenizasyon ortam deneyleri, $3Mn1Ce@Al_2O_3-KE-S$ ve $3Mn1Ce@Al_2O_3-KE-K$ sorbentleri kullanılarak farklı konsantrasyonlarda H_2S ve H_2 içeren gaz bileşimleri ile yapılan deneyler ve farklı besleme akış hızlarında gerçekleştirilen deneyler sırasıyla Çizelge 3.5, Çizelge 3.6 ve Çizelge 3.7’de verilmektedir. Boşluk hızı (GHSV) örnek hesabı olarak EK-7’de verilmektedir. $3Mn1Ce@Al_2O_3-KE-S$ ve $3Mn1Ce@Al_2O_3-KE-K$ sorbentleri kullanılarak gerçekleştirilen sülfidasyon-yenilenme döngü deneyleri sırasıyla Çizelge 3.8 ve Çizelge 3.9’da verilmektedir.

Çizelge 3.5. Referans gaz bileşimi (%1 H_2S -%99 N_2) ile gerçekleştirilen desülfürizasyon testleri (Toplam akış hızı:100 ml/dk)

Sorbent	Sorbent Miktarı, g	Sülfidasyon Sıcaklığı, $^\circ C$	Deney süresi, dakika	% H_2S giriş konsantrasyonu kontrolü
$3Mn1Ce@Al_2O_3-KE-S$	0,5	800	90	Yapıldı, 0,98
$3Mn1Ce@Al_2O_3-KE-S$ Tekrar-1	0,5	800	40	Yapıldı, 0,99

Çizelge 3.6. Farklı gaz bileşimleri ile $3Mn1Ce@Al_2O_3-KE-S$ ve $3Mn1Ce@Al_2O_3-KE-K$ sorbentlerinin sülfidasyon deneyleri (Sıcaklık:800°C, Toplam akış hızı: 100 ml/dak, $m_{sorbent}$:1,0 gram)

Sorbent	Gaz bileşimi	Deney süresi, dakika
$3Mn1Ce@Al_2O_3-KE-S$	%0,30 H_2S -%50 H_2 - N_2	45
	%0,35 H_2S -%50 H_2 - N_2	45
	%0,40 H_2S -%50 H_2 - N_2	45
	%0,45 H_2S -%50 H_2 - N_2	45
	%0,50 H_2S -%50 H_2 - N_2	45
	%0,80 H_2S -%50 H_2 - N_2	45
	%1,0 H_2S -%10 H_2 - N_2	45
	%1,0 H_2S -%30 H_2 - N_2	45
	%1,0 H_2S -%40 H_2 - N_2	45
	%1,0 H_2S -%50 H_2 - N_2	45
$3Mn1Ce@Al_2O_3-KE-K$	%0,3 H_2S -%50 H_2 - N_2	45
	%0,5 H_2S -%50 H_2 - N_2	45
	%0,8 H_2S -%50 H_2 - N_2	45
	%1,0 H_2S -%50 H_2 - N_2	45

Çizelge 3.7. Farklı akış hızlarında $3Mn1Ce@Al_2O_3-KE-S$ sorbenti ile sülfidasyon deneyleri (Sıcaklık:800°C, %1 H_2S -%50 H_2 -%49 N_2)

Sorbent miktarı, g	Akış hızı, ml/dk	Boşluk hızı (GHSV, h^{-1} @800°C)
1,0	100	8955
	125	11191
	150	13431

50

[illegible]

Çizelge 3.8. (devam) 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbenti ile yapılan sülfidasyon-yenilenme döngü çalışmaları deneyleri
(Gaz bileşimi: %1 H₂S-%50 H₂-%49 N₂, Toplam akış hızı: 100 ml/dk, m_{sorbent}:1,0 gram)

I. DÖNGÜ				II. DÖNGÜ				III. DÖNGÜ				IV. DÖNGÜ				V. DÖNGÜ				VI. DÖNGÜ	
Sülfidasyon		Yenilenme		Sülfidasyon		Yenilenme		Sülfidasyon		Yenilenme		Sülfidasyon		Yenilenme		Sülfidasyon		Yenilenme		Sülfidasyon	
Sıcaklık(°C)	Deney süresi, (dakika)	Sıcaklık(°C)	Deney süresi, (dakika)	Sıcaklık(°C)	Deney süresi, (dakika)	Sıcaklık(°C)	Deney süresi, (dakika)	Sıcaklık(°C)	Deney süresi, (dakika)	Sıcaklık(°C)	Deney süresi, (dakika)	Sıcaklık(°C)	Deney süresi, (dakika)	Sıcaklık(°C)	Deney süresi, (dakika)	Sıcaklık(°C)	Deney süresi, (dakika)	Sıcaklık(°C)	Deney süresi, (dakika)	Sıcaklık(°C)	Deney süresi, (dakika)
800	45	800	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
800	45	800	60	800	45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
600	45	800	60	600	45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
700	45	800	60	700	45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
700	45	800	60	700	45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
800	45	800	60	800	45	800	60	800	45	800	60	800	45	-	-	-	-	-	-	-	-
800	45	800	60	800	45	800	60	800	45	800	60	800	45	800	60	800	45	800	60	800	45

Çizelge 3.9. $3Mn1Ce@Al_2O_3$ -KE-K sorbenti ile yapılan sülfidasyon-yenilenme döngü çalışmaları deneyleri
(Gaz bileşimi: %1 H₂S-%50 H₂-%49 N₂, Toplam akış hızı:100 ml/dk, m_{sorbent}:1,0 gram)

I. DÖNGÜ		II. DÖNGÜ		III. DÖNGÜ		IV.DÖNGÜ		V.DÖNGÜ		VI.DÖNGÜ	
Sülfidasyon		Yenilenme		Sülfidasyon		Yenilenme		Sülfidasyon		Yenilenme	
Sıcaklık(°C)	Deney süresi, (dakika)	Sıcaklık(°C)	Deney süresi, (dakika)	Sıcaklık(°C)	Deney süresi, (dakika)	Sıcaklık(°C)	Deney süresi, (dakika)	Sıcaklık(°C)	Deney süresi, (dakika)	Sıcaklık(°C)	Deney süresi, (dakika)
800	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
800	13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
800	45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
800	45	800	60	800	45	-	-	-	-	-	-
800	45	800	60	800	45	-	-	-	-	-	-
800	45	800	60	800	45	800	60	800	45	800	60
800	45	800	60	800	45	800	60	800	45	800	60

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentez gazı üretilen proseslerde, kükürlü bileşiklerin varlığı sebebiyle oluşan H_2S 'ün giderilmesi önemlidir. Tez çalışmaları kapsamında mangan ve seryum esaslı sorbentlerle yüksek sıcaklık desülfürizasyonu ve tekrar geri kazanılması için sorbentin yenilenmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yüksek sıcaklık desülfürizasyonu, H_2S gazı ile metal oksit sorbent arasındaki katalitik olmayan gaz-katı reaksiyonunu esas almaktadır. Yüksek sıcaklık desülfürizasyonu için mangan esaslı sorbentlerin yüksek kükürt tutma kapasitesi sağladığı bilinmektedir. Ayrıca seryum oksitin oksijen depolama özelliği ile yenilenme basamağında kolaylık sağlaması ve alüminanın yüksek yüzey alanı ve mekanik dayanıklılığa sahip olması sebebiyle, alümina destekli Mn ve Ce içeren sorbentler (Mn/Ce molar oran: 3/1, Mn-Ce@ Al_2O_3) hazırlanarak desülfürizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Destek malzemesi γ - Al_2O_3 ticari silindirik pelet olup malzeme yüzeyinde mangan ve seryum dağılımlarının homojen olması amacıyla farklı reçeteler hazırlanmıştır. Bu bölümde ilk olarak alüminanın, farklı sentez reçeteleri ile hazırlanan sorbentlerin karakterizasyonları ve sorbentlerin referans gaz karışımı (H_2S -He) ile gerçekleştirilen desülfürizasyon ön-deneyleri bulunmaktadır. En iyi kükürt tutma kapasitesi olan sorbentin tekrarlanabilirlik testleri ve karakterizasyonları bir sonraki bölümü oluşturmaktadır. Ardından sülfidasyon-yenilenme testlerinin gerçekleştirileceği deney sistemi tasarlanmış, kurulmuş ve sistem kalibrasyonları yapılmıştır. Son olarak sülfidasyon-yenilenme döngü çalışmaları gerçekleştirilmiş ve karakterizasyon sonuçları ile kükürt tutma kapasiteleri ve sorbent performansları değerlendirilmiştir.

4.1. Alümina Malzemesi

Çalışma kapsamında ticari silindirik pelet γ - Al_2O_3 (Saint-Gobain NorPro, Ürün Kodu: SA 6*73) sorbent destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Destek malzemesi alüminanın yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla tek nokta BET, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon ve XRD analizleri yapılmıştır. Ortalama boyutları, çap: 3 mm ve uzunluk: 6 mm olan silindirik ham destek malzemesinin yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacmi değerlerinin firmadan alınan özellikleri ile karşılaştırılması Çizelge 4.1'de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Ticari silindirik γ - Al_2O_3 'nın özellikleri

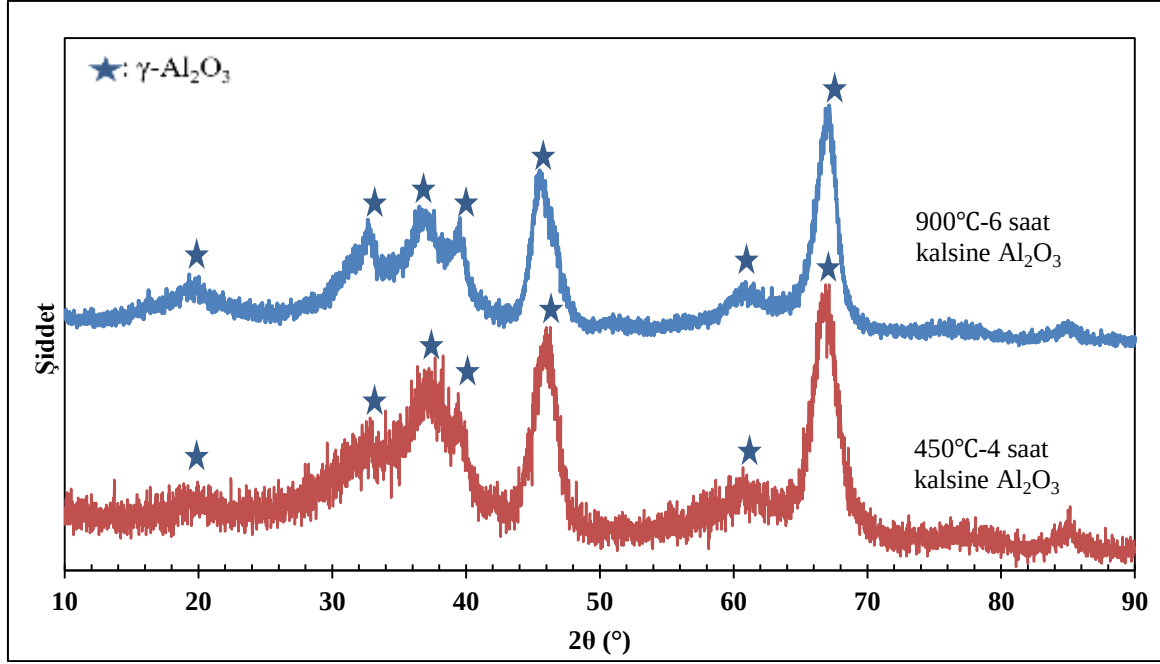
	Tek nokta BET yüzey alanı, m^2/g	Gözenek çapı, nm	Gözenek hacmi, cm^3/g	Yoğunluk, kg/m^3
Firma değerleri (Ürün Kodu: SA 6*73)	200	7	0,60	640
Alümina	200	7,6	0,58	-

Farklı şartlarda kalsinasyonu gerçekleştirilen alümina malzemesinin BET yüzey alanı değerleri Çizelge 4.2’de karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

Çizelge 4.2. Ticari silindirik γ - Al_2O_3 'in tek nokta BET yüzey alanı sonuçları

Sorbent	Kalsinasyon Sıcaklığı ve süresi	Tek nokta BET (m^2/g)
γ - Al_2O_3 -450-4h	450°C- 4 saat (Hava akımı ortamında tüp fırın)	206
γ - Al_2O_3 -900-6h	900°C- 6 saat (Kül fırını)	173

Kalsinasyonu 900°C sıcaklıkta ve 6 saatte gerçekleştirilen alüminanın N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek çap dağılımı EK-8’de verilmektedir. Hazırlanan malzemelerin katı faz tayini için XRD analizleri yapılmış ve analizlerden elde edilen veriler Bragg yasası ile yorumlanmıştır. Kalsinasyonu kül fırında, 900°C sıcaklıkta ve 6 saatte gerçekleştirilen ve kuru hava akımı ortamında 450°C sıcaklıkta ve 4 saatte gerçekleştirilen alümina malzemesinin Şekil 4.1’de verilen XRD desenlerinde γ - Al_2O_3 'e ait karakteristik pikler gözlenmektedir. Alüminanın XRD analiz sonuçları ve literatür ile karşılaştırılması Çizelge 4.3’te verilmiştir.



Şekil 4.1. Alümina malzemesinin X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.3. Alümina malzemesinin XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması

900°C-6 saat kalsine γ -Al ₂ O ₃			450°C-4 saat kalsine γ -Al ₂ O ₃			Literatür Dosya No: 29-63 γ -Al ₂ O ₃	
2 θ	d (Å°)	I/I ₀	2 θ	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀
19,30	4,60	18	19,94	4,45	15	4,53	35
32,66	2,74	27	32,82	2,73	28	2,80	45
36,52	2,46	21	37,68	2,39	38	2,39	65
39,56	2,28	22	39,40	2,29	25	2,28	40
45,52	1,99	73	46,02	1,97	80	1,98	80
60,90	1,52	14	60,70	1,52	25	1,53	10
67,14	1,39	100	66,88	1,40	100	1,40	100

4.2. Alümina Destekli Mn-Ce Sorbentlerinin Karakterizasyon Çalışmaları

Çalışma kapsamında yüksek sıcaklık desülfürizasyonu için alümina destekli Mn-Ce karışık oksit sorbentlerinin hazırlanması ve kükürt tutma performanslarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Alümina destekli Mn-Ce sorbentlerinin (Mn-Ce@Al₂O₃) sentezi için temel olarak ıslak ve kuru emdirme yöntemleri esas alınmıştır. Islak emdirme yönteminde Lin ve arkadaşlarının (2015) ve çalışma grubumuzun deneyimleri olmak üzere temel olarak iki

farklı sentez reçetesi kullanılmıştır. Reçete-1 ile ıslak emdirme yönteminde mangan ve seryum tuz çözeltilerinin hazırlanması, sitrik asit çözeltisi hazırlanması (sitrik asit/metal tuz: 1,5), hazırlanan çözeltinin pelet üzerine ilavesi, ultrasonik banyoda bekletme, kurutma, yıkama, kurutma ve kalsinasyon basamaklarından oluşmaktadır. Metal tuzu ve sitrik asit çözeltisine nitrik asit ilavesi Reçete-2 (3Mn-1Ce@Al₂O₃-IE-2), ultrasonik banyoda daha uzun bekletildiği sentez şartları Reçete-3 (3Mn-1Ce@Al₂O₃-IE-3), alüminanın 450°C sıcaklıkta kalsinasyonunun yapıldığı durum Reçete-4 (3Mn-1Ce@Al₂O₃-IE-4) olarak adlandırılmıştır. Islak emdirme yönteminin farklı bir kaynaktan (Lin ve arkadaşları, 2015) alınarak uygulandığı Reçete-5 ise, aynı konsantrasyondaki Mn+Ce (Mn/Ce: 3/1) çözeltilerinde alümina peletlerin oda sıcaklığında bekletilmesi, kurutulması ve kalsinasyonundan oluşmaktadır (3Mn-1Ce@Al₂O₃-IE-5). Ayrıca, Alonso ve arkadaşlarının (2012) çalışmalarında verilen kuru emdirme yöntemi de uygulanarak sorbent hazırlanmıştır (3Mn-1Ce@Al₂O₃-KE). Islak emdirme yöntemi ve kuru emdirme yöntemi ile hazırlanan alümina destekli Mn-Ce sorbentlerinin yüzey alanı değerleri karşılaştırılmalı olarak Çizelge 4.4'te verilmektedir. Sorbentlerin tek nokta yüzey alanı değerleri 138 m²/g ile 170 m²/g arasında değişmektedir. Destek malzemesi alüminanın 900°C de 6 saat kalsinasyon sonrası yüzey alanı 173 m²/g değerinde iken Reçete-1 ile ıslak emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan 3Mn-1Ce@Al₂O₃-IE-1 sorbentinin yüzey alanı 139 m²/g değerine azalmıştır. Benzer şekilde Reçete-6 ile kuru emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan 3Mn-1Ce@Al₂O₃-KE sorbentinin yüzey alanı 135 m²/g değerine azalmıştır.

Çizelge 4.4. Ticari silindirik γ - Al₂O₃ destekli Mn-Ce içeren sorbentlerin tek nokta BET yüzey alanı sonuçları

Sorbent	Emdirme yöntemi/ Reçete numaraları	Alümina Yüzey Alanı (m ² /g)	% Ağırlık (Mn+Ce) (Sentez Aşaması)	Sorbent Yüzey Alanı (m ² /g)
3Mn-1Ce@ Al ₂ O ₃ -IE-1	Islak/Reçete-1	173	27	139
3Mn-1Ce@ Al ₂ O ₃ -IE-2	Islak/Reçete-2		27	138
3Mn-1Ce@ Al ₂ O ₃ -IE-3	Islak/Reçete-3		20	142
3Mn-1Ce@ Al ₂ O ₃ -IE-4	Islak/Reçete-4	206	27	170
3Mn-1Ce@ Al ₂ O ₃ -IE-5	Islak/Reçete-5	173	10	157
3Mn-1Ce@ Al ₂ O ₃ -KE	Kuru/Reçete-6		20	135

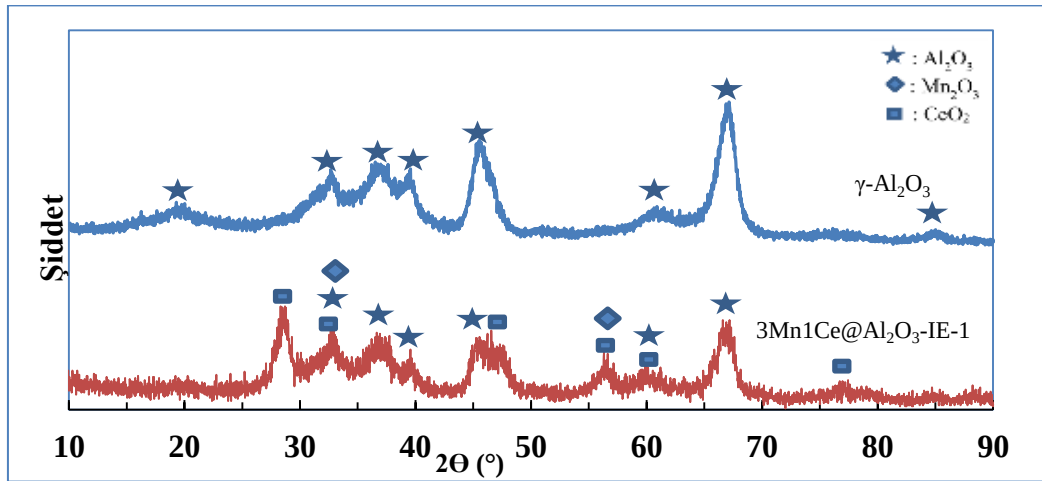
Sorbent destek malzemesi olarak kullanılan alümina 3 mm çapında ve 6 mm uzunluğunda silindirik geometride pelettir. Mn ve Ce'un istenilen oranlarda ve düzgün dağılımda pelet üzerine yerleştirilmesi sorbent hazırlamanın önemli bölümünü oluşturmaktadır. Alümina destek malzemesine yüklenen mangan ve seryumun oranlarının belirlenebilmesi amacıyla SEM-EDS analizleri yapılmıştır. Alümina peletlerin dış yüzeylerinde ve kırılarak iç yüzeylerinde farklı noktalarda EDS analizi tekrarlanmıştır. Farklı reçeteler ile hazırlanan sorbentlerdeki EDS analizine göre belirlenen Mn/Ce oranları Çizelge 4.5'te verilmektedir. Reçete-1 ile hazırlanan sorbentin EDS sonuçlarına göre toplam Mn ve Ce kütle oranı pelet yüzeyinde çözelti oranına yakın ancak pelet iç yüzeyinde yarıya düşmektedir. Aynı sentez şartlarına nitrik asit ilavesi (Reçete-2) yapıldığında yüzeyde ortalama Mn ve Ce ağırlık oranı %48,2 bulunurken iç yüzeyde ortalama %18,0 olarak bulunmuştur. Ultrasonik banyoda bir saat fazla bekletme süresi uygulanan Reçete-3 ile hazırlanan sorbentin EDS sonuçları %40'lık dış yüzey ve yaklaşık %19 iç yüzey toplam Mn-Ce ağırlık oranlarını vermektedir. Alüminanın kalsinasyon sıcaklığının daha düşük olduğu Reçete-4 ile hazırlanan sorbentin toplam Mn ve Ce ağırlık oranları dış yüzey için %28,0 ve iç yüzey için %11,7 olarak bulunmuştur. Temel olarak aynı basamakları içeren Reçete-1, 2, 3 ve 4 ile hazırlanan sorbentlerden en yüksek Mn-Ce ağırlık oranları nitrik asit ilave edildiği Reçete-2 ile hazırlanan $3\text{Mn}1\text{Ce}@Al_2O_3\text{-IE-2}$ sorbentine aittir. Lin ve diğerlerinin (2015) çalışmasındaki sentez hazırlama basamaklarını içeren Reçete-5 ile hazırlanan sorbentin EDS analiz sonuçları dış yüzey için %15 Mn-Ce oranlarını verirken iç yüzey için yaklaşık %10 değerindedir. Kuru emdirme yöntemi ile hazırlanan Alonso ve diğerlerinin (2008) çalışmasındaki sorbent sentez yöntemi esas alınan Reçete-6 ile hazırlanan sorbentin EDS analiz sonuçlarına göre pelet dış yüzeyinde Mn+Ce oranı ortalaması %31 civarında iken iç yüzeyde belirlenen kütle Mn-Ce oranları daha düşüktür (%18,5). Farklı reçeteler ile hazırlanan alümina destekli Mn-Ce sorbentlerinin EDS analizleriyle belirlenen Mn/Ce oranları ile sentez aşaması genel olarak uyumludur. Reçete-1 için örnek EDS grafikleri EK-9'da verilmektedir. Uygulanan sentez reçetelerinin uygulanabilirlikleri ve sentez sonrası EDS sonuçları değerlendirilerek kuru emdirme yöntemi ile çalışmalara devam edilmiştir.

Çizelge 4.5. Farklı reçetelere göre hazırlanan sorbentlerin EDS sonuçları (Çözeltide Mn/Ce: 3/1)

Sorbent	Emdirme yöntemi	% Ağırlık (Mn+Ce) (Sentez Aşaması)	% Ağırlık (Mn+Ce) EDS		Mn/ Ce Mol Oranı EDS	
			Pelet dış yüzeyi	Pelet iç yüzeyi	Pelet dış yüzeyi	Pelet iç yüzeyi
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-1 (Reçete 1)	Islak	27	Analiz 1: 29,9 Analiz 2: 25,1 Analiz 3: 24,2 Analiz ortalama: 26,4	Analiz 1: 8,2 Analiz 2: 12,2 Analiz 3: 19,5 Analiz 4: 16,1 Analiz 5: 16,9 Analiz 6: 19,9 Analiz 7: 19,3 Analiz ortalama: 16,0	Analiz 1: 2,6 Analiz 2: 2,4 Analiz 3: 2,5 Analiz ortalama: 2,5	Analiz 1: 5,2 Analiz 2: 3,4 Analiz 3: 2,7 Analiz 4: 2,5 Analiz 5: 2,4 Analiz 6: 3,5 Analiz 7: 2,0 Analiz ortalama: 3,1
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-2 (Reçete 2)	Islak	27	Analiz 1: 34,2 Analiz 2: 40,7 Analiz 3: 69,8 Analiz ortalama: 48,2	Analiz 1: 18,0 Analiz 2: 20,2 Analiz 3: 16,3 Analiz 4: 25,2 Analiz 5: 10,0 Analiz 6: 11,4 Analiz 7: 25,2 Analiz ortalama: 18,1	Analiz 1: 3,3 Analiz 2: 2,7 Analiz 3: 2,8 Analiz ortalama: 2,9	Analiz 1: 2,4 Analiz 2: 2,4 Analiz 3: 2,3 Analiz 4: 2,8 Analiz 5: 5,2 Analiz 6: 4,0 Analiz 7: 2,4 Analiz ortalama: 3,1
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-3 (Reçete 3)	Islak	20	Analiz 1: 50,0 Analiz 2: 34,8 Analiz 3: 37,0 Analiz ortalama: 40,6	Analiz 1: 26,0 Analiz 2: 34,9 Analiz 3: 15,6 Analiz 4: 22,5 Analiz 5: 13,0 Analiz 6: 9,7 Analiz 7: 10,4 Analiz ortalama: 18,8	Analiz 1: 3,1 Analiz 2: 3,1 Analiz 3: 3,2 Analiz ortalama: 3,1	Analiz 1: 2,6 Analiz 2: 3,0 Analiz 3: 2,5 Analiz 4: 2,9 Analiz 5: 2,9 Analiz 6: 3,1 Analiz 7: 3,1 Analiz ortalama: 2,9
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-4 (Reçete 4)	Islak	27	Analiz 1: 23,6 Analiz 2: 27,6 Analiz 3: 35,1 Analiz ortalama: 28,7	Analiz 1: 16,0 Analiz 2: 14,7 Analiz 3: 8,1 Analiz 4: 7,0 Analiz 5: 10,8 Analiz 6: 13,2 Analiz 7: 11,8 Analiz ortalama: 11,7	Analiz 1: 1,7 Analiz 2: 2,0 Analiz 3: 2,1 Analiz ortalama: 1,9	Analiz 1: 2,2 Analiz 2: 3,0 Analiz 3: 4,7 Analiz 4: 6,2 Analiz 5: 3,6 Analiz 6: 4,7 Analiz 7: 5,3 Analiz ortalama: 4,2
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-5 (Reçete 5)	Islak	10	Analiz 1: 13,7 Analiz 2: 19,4 Analiz 3: 11,8 Analiz ortalama: 15,0	Analiz 1: 8,7 Analiz 2: 14,7 Analiz 3: 11,0 Analiz 4: 10,8 Analiz 5: 7,3 Analiz 6: 8,0 Analiz 7: 6,6 Analiz ortalama: 9,6	Analiz 1: 2,2 Analiz 2: 2,1 Analiz 3: 2,2 Analiz ortalama: 2,2	Analiz 1: 2,6 Analiz 2: 2,9 Analiz 3: 2,7 Analiz 4: 2,5 Analiz 5: 2,5 Analiz 6: 2,0 Analiz 7: 2,1 Analiz ortalama: 2,5
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE (Reçete 6)	Kuru	20	Analiz 1: 20,4 Analiz 2: 46,2 Analiz 3: 26,4 Analiz ortalama: 31,0	Analiz 1: 21,4 Analiz 2: 19,2 Analiz 3: 18,8 Analiz 4: 17,6 Analiz 5: 15,6 Analiz 6: 17,8 Analiz 7: 19,4 Analiz ortalama: 18,5	Analiz 1: 3,6 Analiz 2: 2,8 Analiz 3: 3,1 Analiz ortalama: 3,1	Analiz 1: 3,7 Analiz 2: 2,8 Analiz 3: 2,5 Analiz 4: 3,6 Analiz 5: 5,1 Analiz 6: 4,3 Analiz 7: 3,2 Analiz ortalama: 3,6

Sorbent yapısındaki Mn, Ce ve alüminanın katı fazlarının belirlenebilmesi için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Alümina destekli Mn-Ce (3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-1) sorbentinin X-ışınımı kırınım deseni ile destek malzemesi alüminanın X-ışınımı kırınım deseni Şekil 4.2’de karşılaştırmalı olarak verilmektedir. 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-1 sorbentinin XRD

verilerinin literatür ile karşılaştırılması Çizelge 4.6’da verilmektedir. X-ışını kırınım desenlerinde sentez sonrası 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-1 sorbentinde γ -Al₂O₃, Mn₂O₃ ve CeO₂ yapılarına ait karakteristik pikler gözlenmektedir (Çizelge 4.6). Mn₂O₃ yapısına ait 2 θ :23,90’deki (d₁₀₀) piki γ -Al₂O₃ ve CeO₂ yapıları ile çakışırken, 2 θ : 55,15’deki (d₃₀) piki CeO₂ ile çakışmaktadır. Ancak Mn₂O₃ yapısına ait 2 θ : 23,14’deki (d₂₅) pik XRD deseninde bulunmamaktadır.

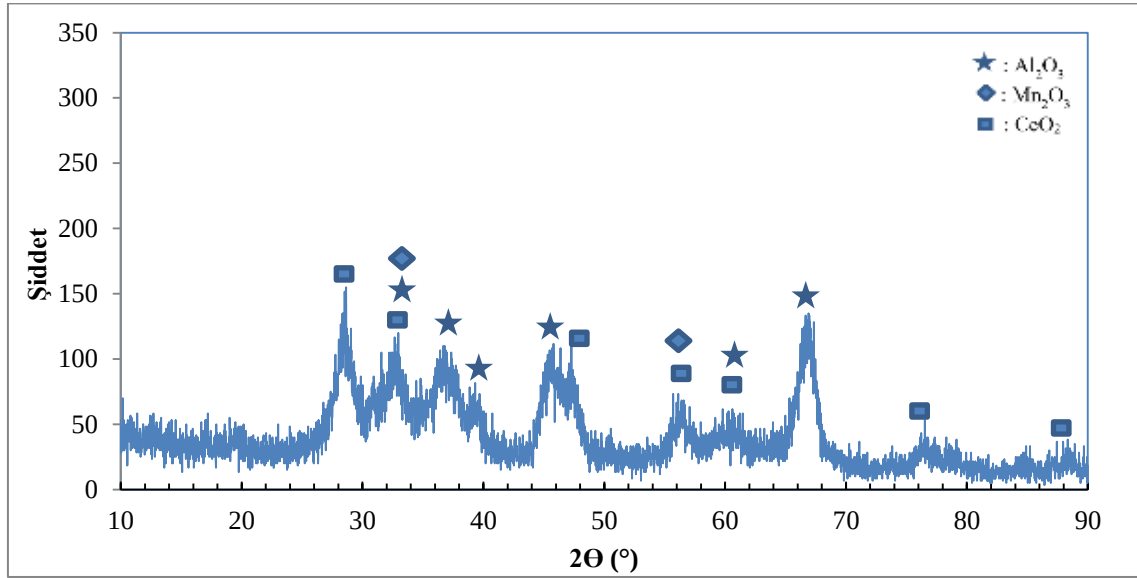


Şekil 4.2. γ -Al₂O₃ malzemesinin ve 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-1 sorbentinin X-ışını kırınım desenlerinin karşılaştırılması

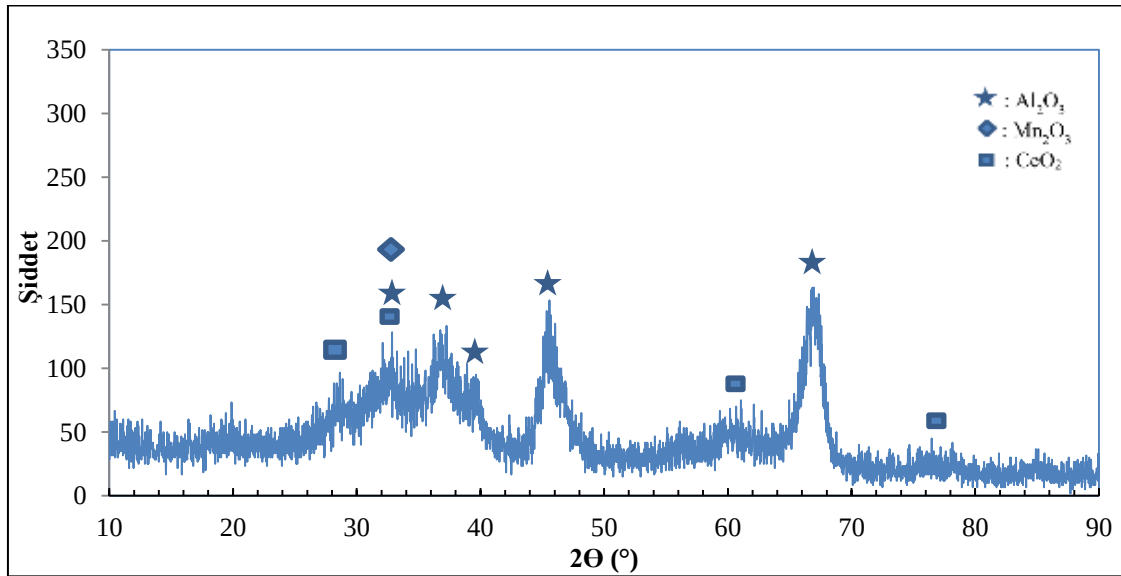
Çizelge 4.6. 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-1 sorbentinin XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması

Numune 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-1			Literatür					
			CeO ₂ Dosya No: 4-593		γ - Al ₂ O ₃ Dosya No: 29-63		Mn ₂ O ₃ Dosya No: 10-69	
2 θ	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀
-	-	-	-	-	4,53	35	-	-
-	-	-	-	-	-	-	3,84	25
28,32	3,04	95	3,12	100	-	-	-	-
32,92	2,72	52	2,71	29	2,80	45	2,72	100
36,64	2,45	47	-	-	2,39	65	2,51	4
39,56	2,27	43	-	-	2,28	40	2,35	12
45,30	2,00	66	-	-	1,98	80	2,01	14
47,58	1,91	57	1,91	51	-	-	-	-
56,32	1,63	52	1,63	44	-	-	1,66	30
59,88	1,54	29	1,56	5	1,53	10	1,45	10
-	-	-	-	-	-	-	1,42	14
66,60	1,40	100	-	-	1,40	100	1,39	6
77,44	1,23	24	1,24	15	-	-	-	-
88,22	1,11	19	1,10	12	-	-	-	-

Reçete-2 ıslak emdirme yöntemi ile hazırlanan 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-2 sorbentinin ve Reçete-5 ıslak emdirme yöntemi ile hazırlanan 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-5 sorbentinin XRD desenleri sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilmektedir. Her iki sorbentin de XRD analizleri, γ -Al₂O₃, Mn₂O₃ ve CeO₂ yapısının bulunduğunu göstermektedir. Ancak, nitrik asit ilavesi ile hazırlanan 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-2 sorbentinin XRD desenlerinde CeO₂ yapısına ait karakteristik pikler daha belirgindir (Şekil 4.3).

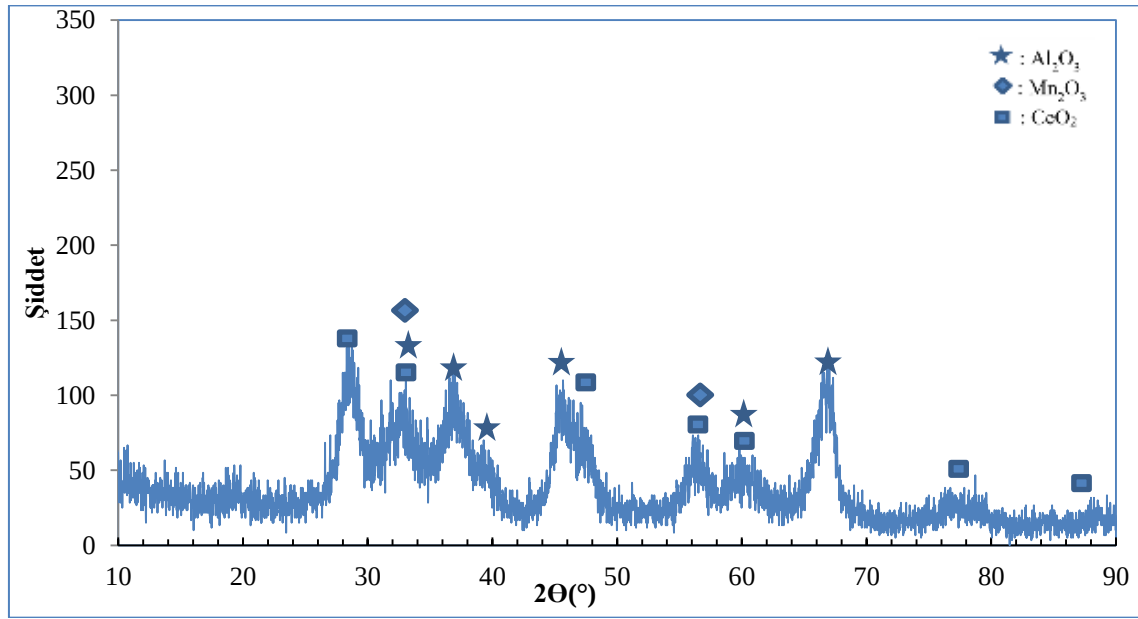


Şekil 4.3. 3Mn1Ce@ Al₂O₃-IE-2 sorbentinin X-ışını kırınım desenleri (Reçete-2)



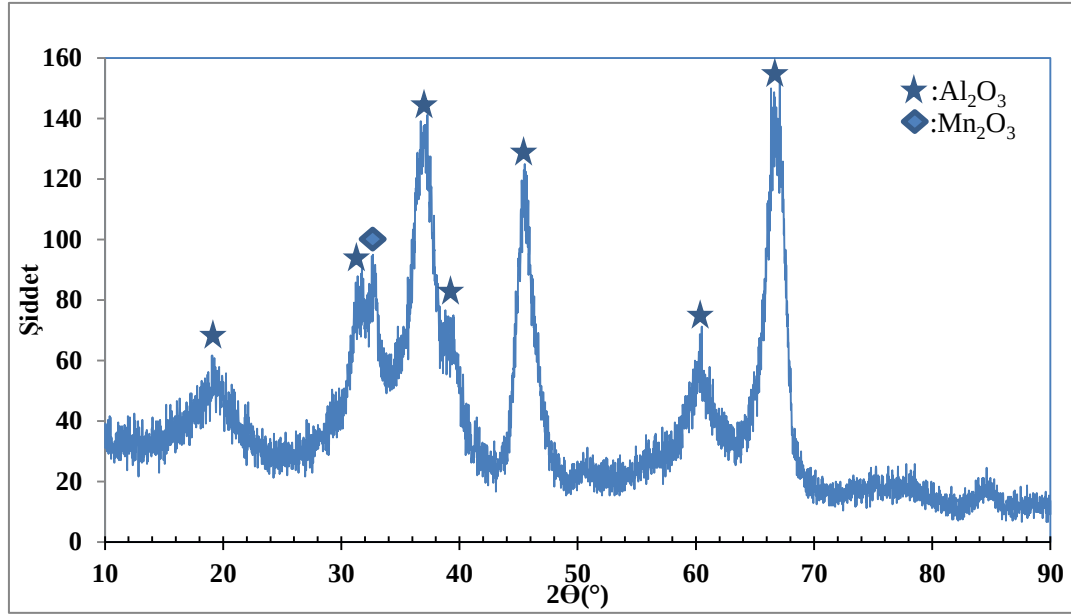
Şekil 4.4. 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-5 sorbentinin X-ışını kırınım desenleri (Reçete-5)

Kuru emdirme yöntemi ile hazırlanan 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentinin XRD desenleri Şekil 4.5'te verilmektedir. Sorbentin XRD desenlerinde γ -Al₂O₃, Mn₂O₃ ve CeO₂'ye ait karakteristik pikler gözlemlenmektedir. Sırasıyla Reçete-1,2 ve 5 ile hazırlanan 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-1, 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-2 ve 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-5 sorbentlerinin XRD desenlerinde de aynı pikler gözlenmekte ve γ -Al₂O₃, Mn₂O₃ ile CeO₂ yapıları bulunmaktadır. Sorbentlerin XRD değerlerinin literatür ile karşılaştırılması EK-10'da verilmektedir.



Şekil 4.5. 3Mn1Ce@ Al₂O₃-KE sorbentinin X-ışını kırınım desenleri (Reçete-6)

Karşılaştırma amacıyla yapısında yalnız mangan içeren 3Mn@Al₂O₃-KE sorbenti hazırlanmıştır. Sorbentin XRD desenleri Şekil 4.6'da verilmektedir. 3Mn@Al₂O₃-KE sorbentinin XRD desenlerinde alüminaya ait karakteristik pikler gözlenirken Mn₂O₃ yapısına ait 2 θ : 32,68 açısında ana karakteristik pik gözlenmiştir. 3Mn@Al₂O₃-KE sorbentine ait XRD analiz sonuçları, d değerleri ve literatür ile karşılaştırılması Çizelge 4.7'de verilmektedir. Farklı reçetelerle hazırlanan sorbentlerde seryum ilavesinin Mn-O kristal boyutunu düşürdüğü düşünülmektedir. Mn-O'lerin düzgün dağılımına yardımcı olduğu XRD analizleri ile gözlenmektedir.



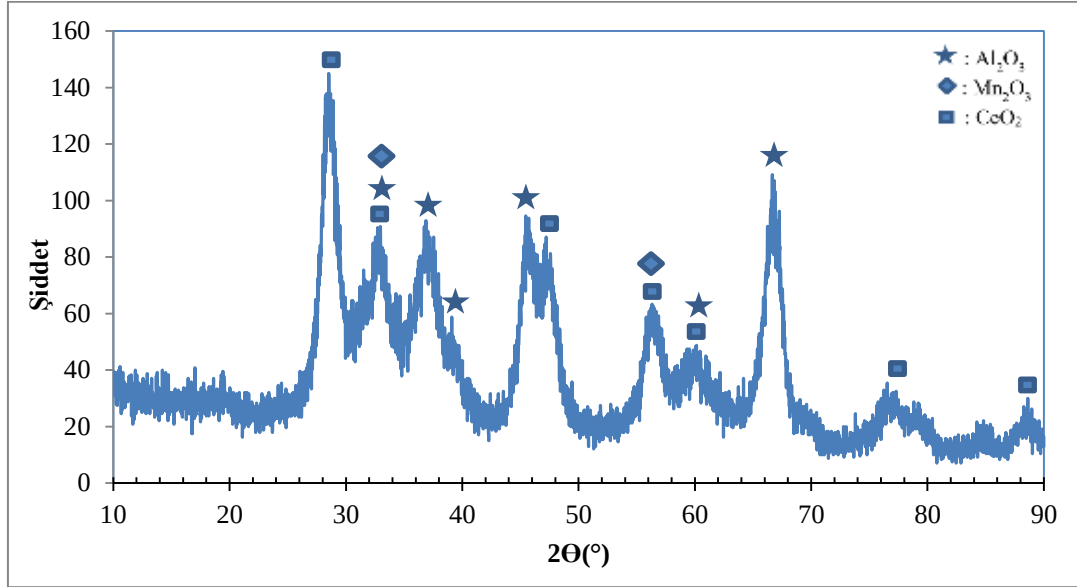
Şekil 4.6. 3Mn@Al₂O₃-KE sorbentinin X-Işını kırınım desenleri

Çizelge 4.7. 3Mn@Al₂O₃-KE sorbentinin XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması

Numune 3Mn@Al ₂ O ₃ -KE			Literatür			
			γ- Al ₂ O ₃ Dosya No: 29-63		Mn ₂ O ₃ Dosya No: 10-69	
2θ	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀
19,04	4,66	22	4,53	35	-	-
-	-	-	-	-	3,84	25
31,74	2,82	29	2,80	45	-	-
32,58	2,75	32	-	-	2,72	100
36,72	2,45	64	-	-	2,51	4
38,80	2,32	21	2,39	65	2,35	12
-	-	-	2,28	40	-	-
45,46	1,99	87	1,98	80	2,01	14
-	-	-	-	-	1,66	30
60,50	1,53	28	1,53	10	-	-
-	-	-	-	-	1,45	10
-	-	-	-	-	1,42	14
67,10	1,39	100	1,40	100	1,39	6

Önceki çalışmalarda alüminanın kalsinasyonu 5°C/dk ısıtma hızı ile 900°C’de kuru hava akımı ortamında 6 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyonu kuru hava akımı ortamında gerçekleştirilen alümina kullanılarak kuru emdirme yöntemi ile 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-K sorbenti hazırlanmıştır. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-K sorbentinin XRD desenleri Şekil 4.7’de

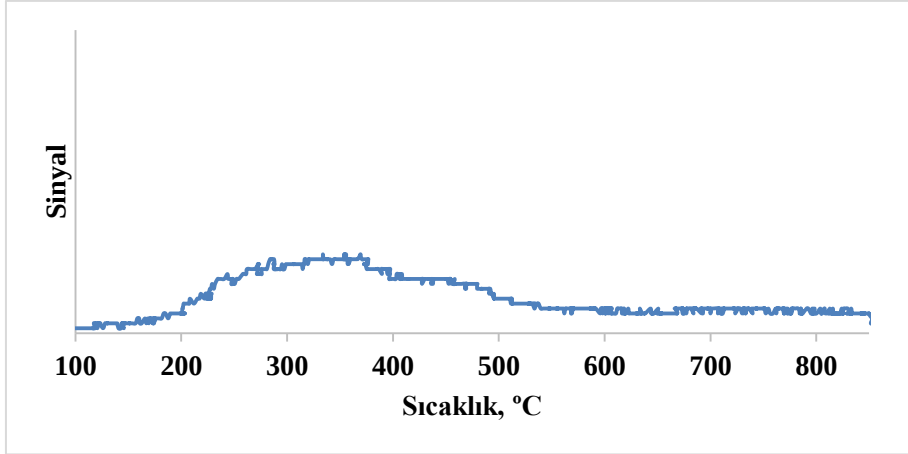
verilmektedir. Sorbentin XRD desenlerinde γ - Al_2O_3 , Mn_2O_3 ve CeO_2 yapısına ait pikler bulunmaktadır. Sorbentin Bragg yasası kullanılarak elde edilen d değerleri ve literatür karşılaştırmaları ayrıntılı olarak Çizelge 4.8’de verilmektedir.



Şekil 4.7. 3Mn1Ce@ Al_2O_3 -KE-K sorbentinin X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.8. 3Mn1Ce@ Al_2O_3 -KE-K sorbentinin XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması

Numune 3Mn1Ce@ Al_2O_3 -KE-K			Literatür					
			γ - Al_2O_3 Dosya No: 29-63		CeO_2 Dosya No: 4-593		Mn_2O_3 Dosya No: 10-69	
2 θ	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀
19,28	4,60	14	-	-	-	-	3,84	25
-	-	-	4,53	35	-	-	-	-
28,52	3,13	100	-	-	3,12	100	-	-
32,72	2,73	42	2,80	45	2,71	29	2,72	100
36,74	2,44	47	2,39	65	-	-	2,51	4
39,10	2,30	20	2,28	40	-	-	2,35	12
45,46	1,99	79	1,98	80	-	-	2,01	14
47,10	1,93	65	-	-	1,91	51	-	-
56,08	1,64	35	-	-	1,63	44	1,66	30
59,86	1,54	17	-	-	1,56	5	1,45	10
60,44	1,53	12	1,53	10	-	-	1,42	14
66,66	1,40	88	1,40	100	-	-	1,39	6
76,54	1,24	17	-	-	1,24	15	-	-
88,62	1,10	16	-	-	1,10	12	-	-



Şekil 4.8. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentinin TPR analizi

H₂-TPR analizinde 200-500°C sıcaklık aralığında H₂ tüketimi oldukça geniş tek bir pik oluşumuyla gözlenmiştir. Huang ve diğerleri (2016) çalışmasında, 320-380°C sıcaklık aralığında görülen piklerin sorbent yapısındaki Mn₂O₃'ün Mn₃O₄ formuna indirgendiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar ayrıca sorbentin elementel Mn formuna dönebilmesinin H₂ ile 1000°C'den düşük sıcaklıklarda gerçekleşmeyeceğini belirtmişlerdir [7]. Sentezlenen sorbentlerin XRD desenlerinde mangan ve oksit formlarına ait pikler analiz edilemezken, yalnız mangan içeren 3Mn@Al₂O₃-KE sorbentinin XRD desenlerinde Mn₂O₃ formu görülmüştü. Bu sebeple çalışma kapsamında Mn₂O₃ formu en kararlı ve oluşması muhtemel form olarak kabul edilmiştir. Sülfidasyon esnasında sorbentteki aktif faz olan Mn₂O₃'ün H₂ varlığı ile Mn₃O₄ formuna indirgendiği söylenebilir. Ancak, Mn₃O₄'ün Mn₂O₃.MnO olarak ifade edildiği literatürde belirtildiğinden TPR analizi indirgenmenin kısmen de olsa gerçekleştiğini göstermektedir.

4.3. Referans Gaz Karışımı (H₂S-He) ile Desülfürizasyon Deneyi Sonuçları

Yüksek lisans çalışması kapsamında yüksek sıcaklık desülfürizasyonunda kullanılmak üzere alümina destekli Mn-Ce karışık oksit sorbentler geliştirilmiştir. Bu bölümde ilk olarak farklı reçeteler ile hazırlanan alümina destekli Mn-Ce (Mn-Ce@Al₂O₃) sorbentlerinin referans gaz karışımı (H₂S-He) kullanılarak sabit yatak reaktör sisteminde 800°C sıcaklıkta gerçekleştirilen desülfürizasyon test sonuçları verilmektedir. Devamında farklı miktarlarda (0,5 g; 1,0 g; 2,0 g) 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-1 sorbenti kullanılarak 800°C sıcaklıkta ve farklı sıcaklıklarda (550°C, 700°C) gerçekleştirilen desülfürizasyon çalışmaları sunulmaktadır.

Yüksek sıcaklıkta H₂S'ün uzaklaştırılması, Mn-Ce sorbentindeki manganın ve/veya oksitlerinin H₂S ile vereceği katalitik olmayan gaz-katı reaksiyonu ile gerçekleşmesi beklenmektedir. Manganın muhtemel oksit formları Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO olup sülfidasyon basamağında H₂S ile önerilen reaksiyonlar Eşitlik 4.1 ve 4.2'de verilirken H₂S-H₂ ile önerilen reaksiyonlar Eşitlik 4.3 ve 4.4'te verilmektedir.

H₂S ile reaksiyonlar [6]:



H₂S ve H₂ ortamında gerçekleşen reaksiyonlar [13]:

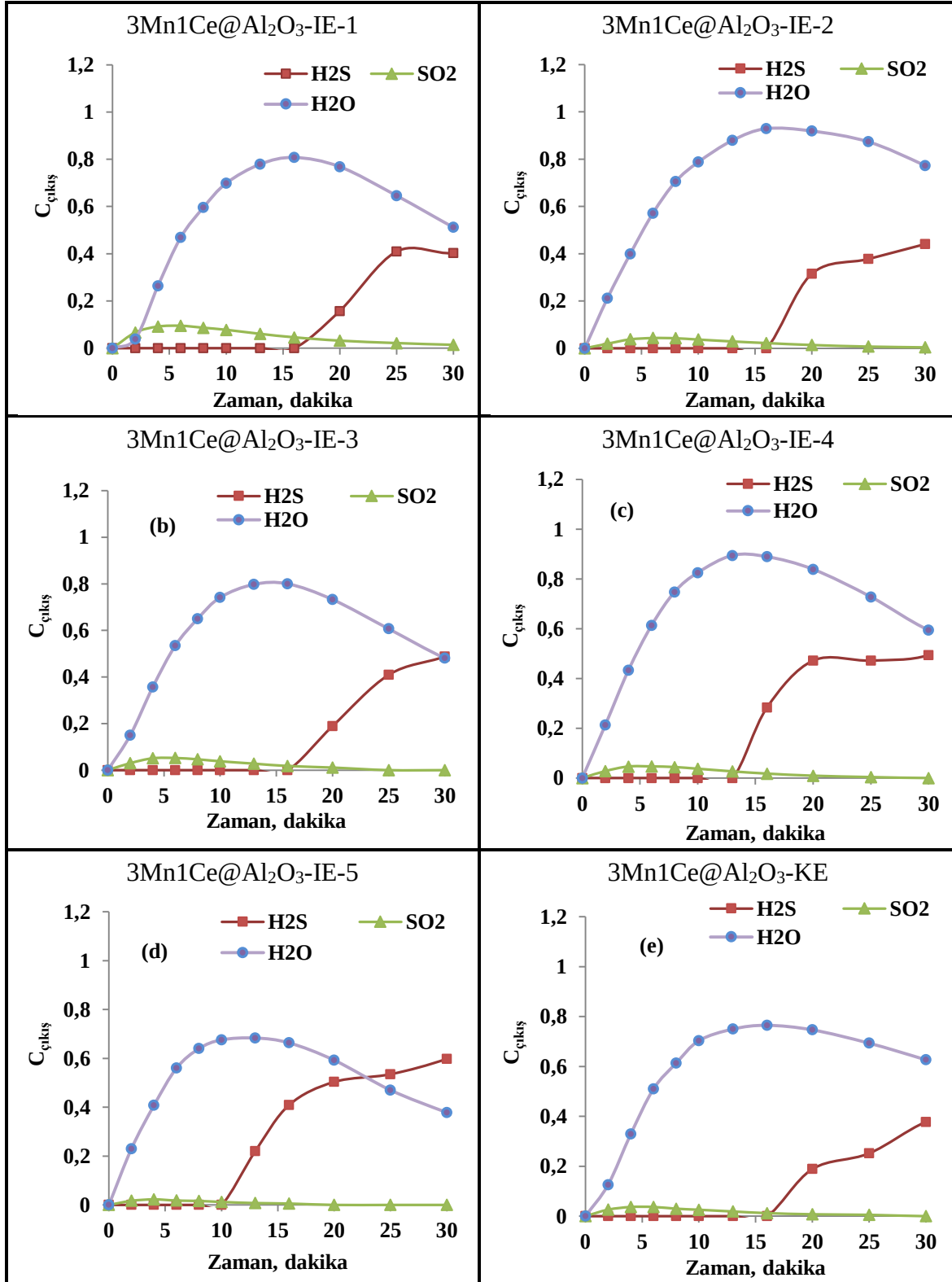


Sorbentlerin H₂S tutma davranışları, reaktör çıkışındaki H₂S gazının konsantrasyonunun zamana karşı çizilmesi ile elde edilen “break-through” eğrileri ile yorumlanmaktadır. Devam eden bölümde farklı sentez reçeteleri ile hazırlanan sorbentlerin referans gaz karışımı ile gerçekleştirilen desülfürizasyon test sonuçları sunulmaktadır.

4.3.1. Farklı sentez reçeteleri kullanılarak hazırlanan sorbentler ile desülfürizasyon

Geliştirilen farklı sentez reçeteleri ile hazırlanan alümina destekli Mn-Ce sorbentlerinin referans gaz karışımı ile 800°C sıcaklıkta desülfürizasyon testleri yapılmıştır. Reaktör çıkışındaki H₂S, SO₂ ve H₂O bileşenlerinin sisteme "on-line" bağlı olan FT-IR cihazıyla analizi yapılarak sorbentlerin sülfidasyon performansları değerlendirilmiştir. Reçete-1 ile hazırlanan 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-1 sorbentinin, Reçete-1'e nitrik asitin ilavesi ile hazırlanan 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-2 (Reçete-2) sorbentinin, Reçete-1'de ultrasonik banyoda bekleme süresinin bir saat uzatılması ile hazırlanan 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-3 (Reçete-3) sorbentinin, alüminanın 450°C sıcaklıkta kalsinasyonu ile hazırlanan 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-4 (Reçete-4) sorbentinin, Lin ve diğerlerinin (2015) uyguladığı reçete ile hazırlanan 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-5 (Reçete-5) sorbentinin ve kuru emdirme yöntemi ile hazırlanan 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE (Reçete-6) sorbentinin desülfürizasyon test sonuçları Şekil 4.9'da verilmektedir (Deneylerin

80'er dakikalık desülfürizasyon sonuçları EK-11'de verilmektedir.). "Break-through" eğrilerinde reaksiyonun başlangıcında sorbent ile H_2S arasına gerçekleşen reaksiyon sonrası metal sülfür formunun oluşması H_2S gazının çıkmaması ve sorbentin zamanla kükürde doymasıyla beraber reaktör çıkışında H_2S gazının gözlenmesi beklenmektedir. Sorbentlerin "pre-break-through" bölgesinde davranışlarının görülebilmesi amacıyla 30 dakikalık test süresindeki sonuçlar verilmektedir. "Break-through" eğrilerinin dik olması, sorbent ile H_2S gazı arasındaki reaksiyon hızını ifade etmektedir.



Şekil 4.9. Farklı reçeteler ile hazırlanan alümina destekli Mn-Ce sorbentleri ile desülfürizasyonda reaktör çıkışındaki H₂S, H₂O ve SO₂ derişimlerinin zaman ile değişimi (800°C, %1 H₂S-%99 He, 100 ml/dk, 0,5 g sorbent)

Kuru emdirme yöntemi ile hazırlanan $3\text{Mn1Ce@Al}_2\text{O}_3\text{-KE}$ sorbenti biraz farklılık gösterirken, diğer sorbentler ile elde edilen “break-through” eğrileri genel olarak aynı davranışı sergilemektedir. Sorbentlerin EDS analizlerine göre belirlenen %Mn-Ce ağırlık oranları ve desülfürizasyon sonrası $3\text{Mn1Ce@Al}_2\text{O}_3\text{-IE-1}$ ve $3\text{Mn1Ce@Al}_2\text{O}_3\text{-KE}$ sorbentlerinin kükürt tutma kapasiteleri ve sorbent performans yüzdeleri Çizelge 4.9’da karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Peletlerin dış yüzeyindeki EDS analizleri belirlenen mangan ve seryumun miktarının, sentez çözeltisine nitrik asit ilavesiyle (Reçete-2) ve ultrasonik banyoda fazla bekletme (Reçete-3) ile arttığı belirlenmiştir.

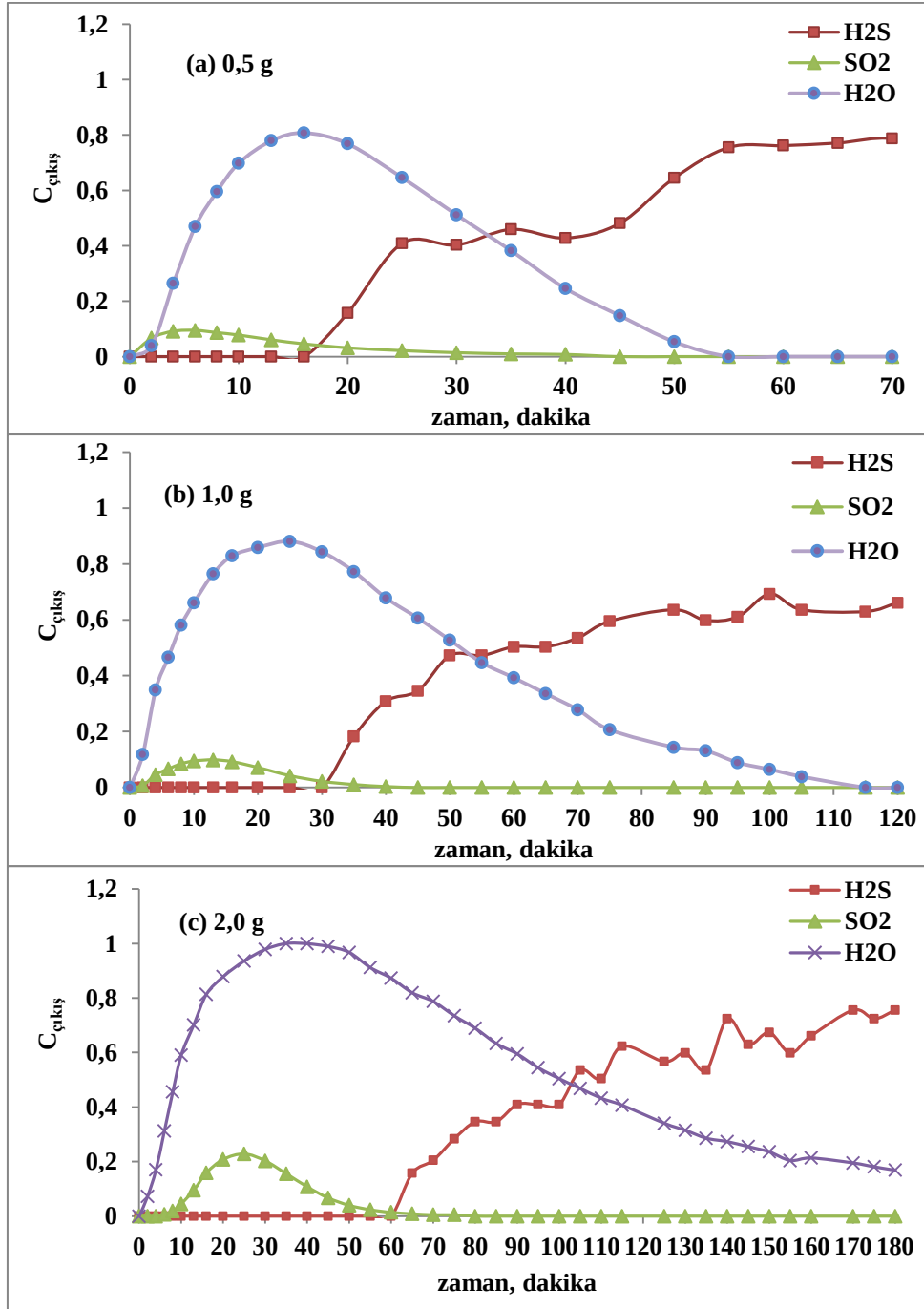
Çizelge 4.9. Farklı reçetelerle hazırlanan sorbentlerin EDS analizi ile belirlenen Mn-Ce oranlarının ve kükürt tutma kapasitelerinin karşılaştırılması (800°C, %1 H_2S -He, 0,5 g sorbent)

Sorbent	% Ağırlık (Mn+Ce)			Kükürt tutma kapasitesi g S/g sorbent (EDS)	Sorbent performansı (%)
	Sentez Aşaması	Pelet dış yüzey (EDS)	Pelet iç yüzey (EDS)		
$3\text{Mn1Ce@Al}_2\text{O}_3\text{-IE-1}$	27	26,4	16,0	0,033	42
$3\text{Mn1Ce@Al}_2\text{O}_3\text{-IE-2}$	27	48,2	18,1	-	-
$3\text{Mn1Ce@Al}_2\text{O}_3\text{-IE-3}$	20	40,6	18,8	-	-
$3\text{Mn1Ce@Al}_2\text{O}_3\text{-IE-4}$	27	28,7	11,7	-	-
$3\text{Mn1Ce@Al}_2\text{O}_3\text{-IE-5}$	10	15,0	9,6	-	-
$3\text{Mn1Ce@Al}_2\text{O}_3\text{-KE}$	20	31,0	18,5	0,030	38

Sorbent yapısındaki Mn’in kullanım miktarının belirlenebilmesi amacıyla sorbent performans değeri tanımlanmıştı (Bölüm 3.5) Hesaplamada sentez aşamasında sorbente yüklenen mangan miktarı ve mangan oksitle H_2S arasında gerçekleşen reaksiyon ($\text{MnO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{MnS} + \text{H}_2\text{O}$) esas alınmıştır. Sorbent performansı değerleri, EDS ile belirlenen %S değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Bu kapsamda yapılan örnek hesap EK-3’te verilmektedir.

4.3.2. 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-1 sorbenti ile desülfürizasyon

Desülfürizasyon çalışmalarının devamında, farklı miktarlarda (0,5 g; 1,0 g; 2,0 g) 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-1 sorbenti kullanılarak aynı şartlarda (800°C, %1 H₂S-He, 100 ml/dk) deneyler tekrarlanmıştır. Şekil 4.10 a, b, c'de sırasıyla 0,5 g, 1,0 g ve 2,0 g 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-1 sorbent miktarlarıyla elde edilen "break-through" eğrileri verilmektedir. "Break-through" eğrilerinde beklenildiği gibi sorbent miktarının artması ile beraber sağ tarafa doğru kayma olmaktadır. 0,5 g, 1,0 g ve 2,0 g sorbent kullanıldığı durumda sırasıyla 16., 30., 60., dakikalara kadar reaktör çıkışında H₂S gazı FT-IR tarafından analiz edilmemiştir. Şekil 4.10'da verilen su buharı konsantrasyonunun zaman ile değişimi sorbent ve H₂S gazı arasındaki reaksiyonun gerçekleştiğinin metal sülfür ve su buharının oluştuğunun bir göstergesidir. (Reaksiyon başlangıcında su buharı konsantrasyonunun artması ve sonrasında azalması sorbent yatağının kükürde doygunluğunun bir diğer göstergesidir.) Desülfürizasyon testlerinin başlangıcında reaktör çıkış akımında düşük konsantrasyonda SO₂ gözlenmiştir.



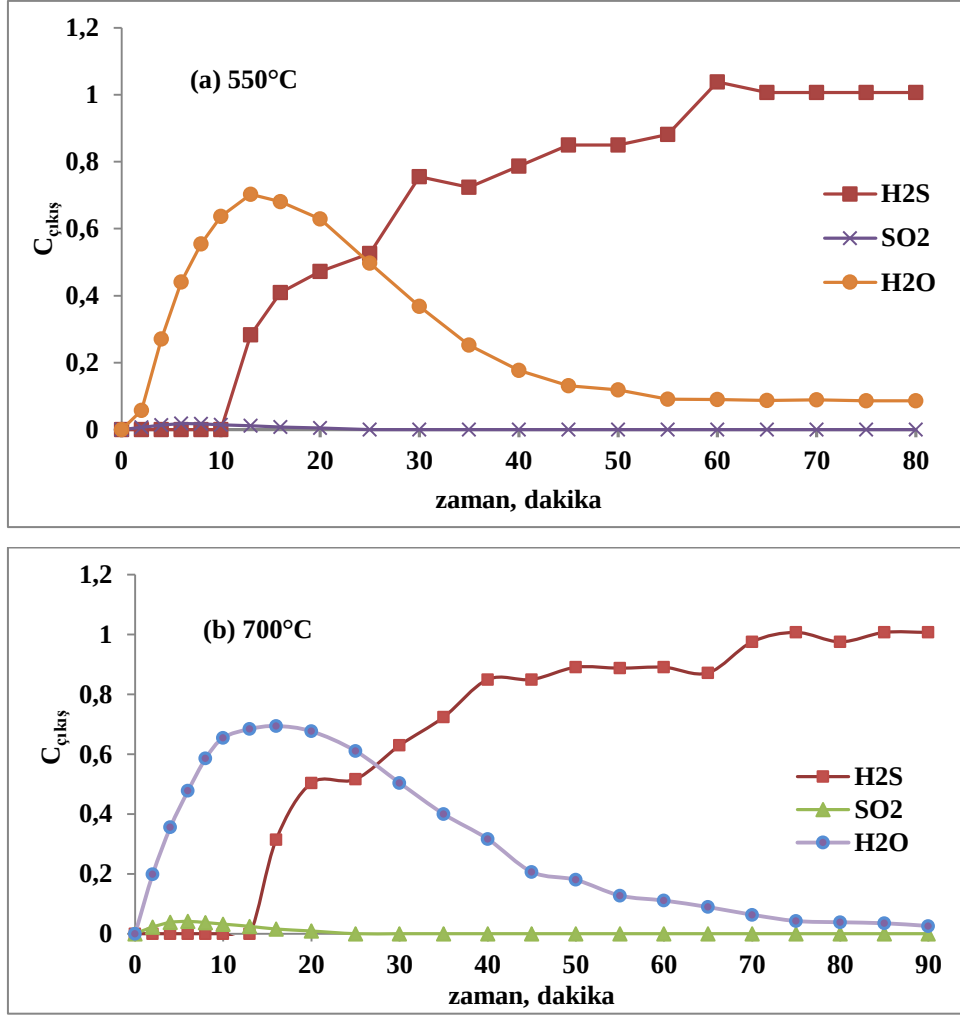
Şekil 4.10. Farklı miktarlardaki 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-1 sorbenti ile sülfidasyonda reaktör çıkışındaki H₂S, H₂O ve SO₂ derişimlerinin zaman ile değişimi (800°C, %1 H₂S-%99 He, 100 ml/dk)

Farklı miktarlarda sorbent kullanılarak geręekleřtirilen desülfürizasyon deneyleri sonrası yapılan EDS analizi sonuçları Çizelge 4.10'da verilmektedir. EDS analizi ile belirlenen kükürt tutma kapasitelerinde az miktarda bir artış gözlenmektedir.

Çizelge 4.10. Farklı miktarlardaki 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-1 sorbenti ile gerçekleştirilen sülfidasyon sonrası EDS analizi ile belirlenen kükürt tutma kapasiteleri (%1 H₂S-He, 800°C, 100 ml/dk)

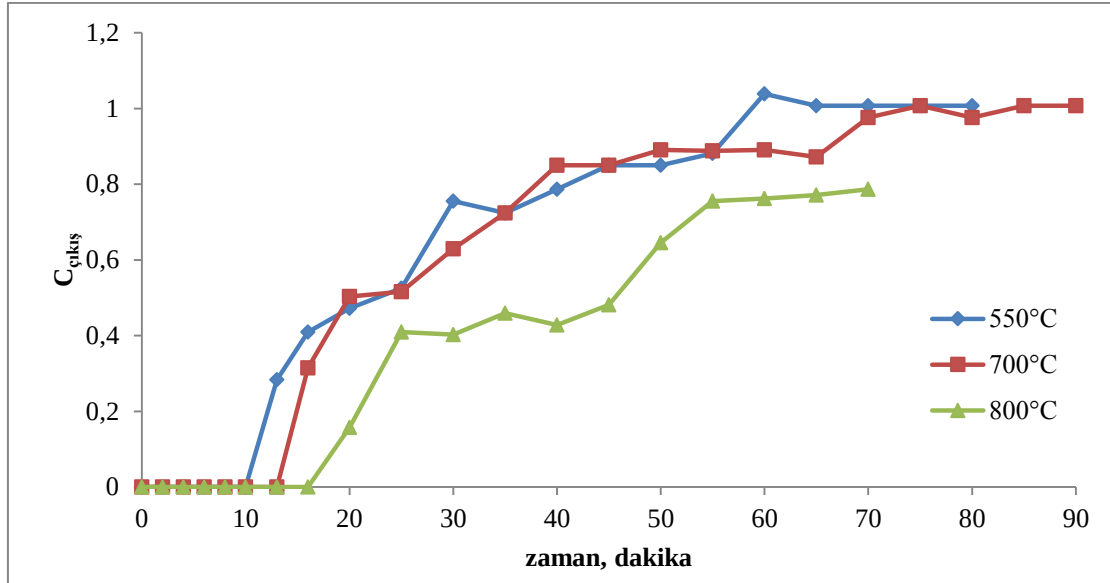
Sorbent miktarı, g	EDS sonuçları %Mn+Ce (ağırlıkça)	Kükürt tutma kapasitesi g S/g sorbent (EDS)	Sorbent performansı (%)
0,5	Analiz 1: 12,1 Analiz 2: 15,0 Analiz 3: 11,3 Analiz 4: 24,5 Analiz ortalama: 15,7	0,033	42
1,0	Analiz 1: 13,4 Analiz 2: 21,6 Analiz 3: 23,0 Analiz 4: 19,0 Analiz 5: 15,8 Analiz 6: 16,0 Analiz 7: 13,3 Analiz ortalama: 17,4	0,043	54
2,0	Analiz 1: 20,6 Analiz 2: 13,6 Analiz 3: 19,8 Analiz 4: 16,4 Analiz 5: 18,0 Analiz 6: 14,3 Analiz 7: 17,1 Analiz ortalama: 17,1	0,050	64

3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-1 sorbentinden 0,5 g sorbent kullanılarak referans gaz karışımı (H₂S-He) ile aynı şartlarda 550°C ve 700°C sıcaklıklarda desülfürizasyon testleri tekrarlanmıştır. Şekil 4.11’de reaktör çıkışındaki H₂S, SO₂ ve H₂O konsantrasyonlarının zaman ile değişimleri verilmektedir. Desülfürizasyon sıcaklığının düşmesi ile beraber sorbentin “pre-break-through” süresinin çok fazla değişmemekle birlikte biraz azaldığı ve SO₂ konsantrasyonunun düştüğü gözlenmektedir.



Şekil 4.11. 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-1 sorbenti ile farklı sıcaklıklardaki desülfürizasyonda reaktör çıkışındaki H₂S, H₂O ve SO₂ derişimlerinin zaman ile değişimi (%1 H₂S-%99 He, 100 ml/dk, 0,5 g sorbent)

Farklı sıcaklıklarda yapılan desülfürizasyon testlerindeki kükürt tutma davranışı Şekil 4.12’de karşılaştırılmaktadır. Desülfürizasyon sıcaklığının yükselmesi ile beraber reaktör çıkışındaki H₂S konsantrasyonunda az da olsa gecikme gözlenmektedir. Farklı sıcaklıklarda 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-1 sorbenti ile gerçekleştirilen desülfürizasyon sonrası yapılan EDS analiz sonuçları Çizelge 4.11’de karşılaştırılmalı olarak verilmektedir. EDS sonuçlarına göre alümina destekli mangan esaslı 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-1 sorbentinin sıcaklık arttıkça kükürt tutma kapasitesinde çok az bir artış gözlenmiştir.



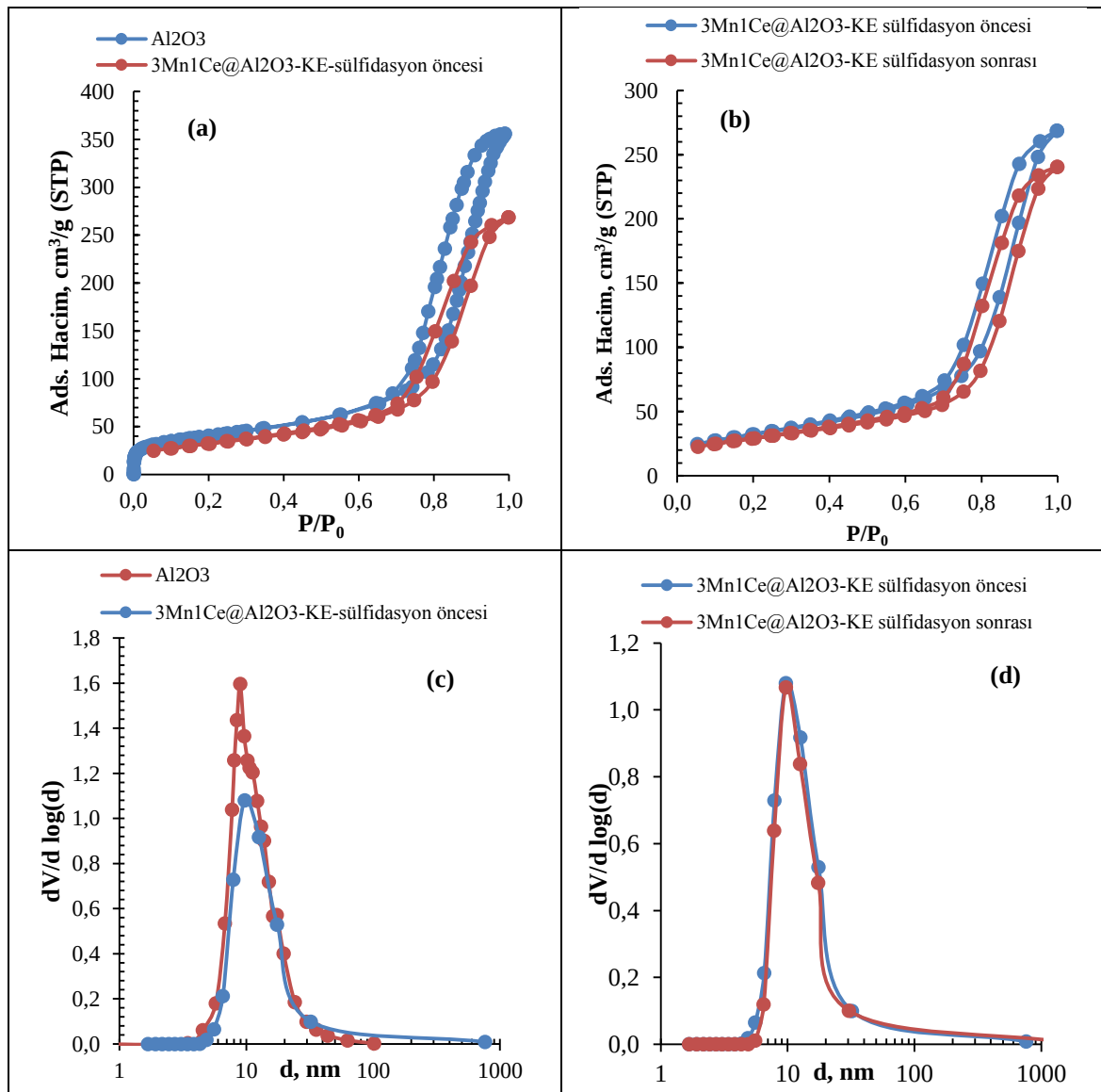
Şekil 4.12. 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-1 sorbenti ile farklı sıcaklıklardaki desülfürizasyon sırasında reaktör çıkışındaki H₂S derişimlerinin zaman ile değişiminin karşılaştırılması (%1 H₂S-%99 He, 100 ml/dakika, 0,5 g sorbent)

Çizelge 4.11. Farklı sıcaklıklarda 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-1 sorbenti ile gerçekleştirilen sülfidasyon sonrası EDS analizi ile belirlenen kükürt tutma kapasiteleri (%1 H₂S-He, m_{sorbent}: 0,5 g, 100 ml/dk)

Sıcaklık, °C	EDS sonuçları (ağırlıkça)	Kükürt tutma kapasitesi g S/g sorbent (EDS)	Sorbent performansı (%)
	%Mn+Ce		
550	Analiz 1: 17,4 Analiz 2: 15,6 Analiz 3: 20,2 Analiz 4: 18,6 Analiz 5: 15,7 Analiz 6: 17,3 Analiz 7: 19,9 Analiz ortalama: 17,8	0,029	37
700	Analiz 1: 12,7 Analiz 2: 32,1 Analiz 3: 11,1 Analiz 4: 12,1 Analiz 5: 12,3 Analiz 6: 15,3 Analiz 7: 17,4 Analiz ortalama: 16,2	0,031	39
800	Analiz 1: 12,1 Analiz 2: 15,0 Analiz 3: 11,3 Analiz 4: 24,5 Analiz ortalama: 15,7	0,033	42

4.3.3. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbenti ile desülfürizasyon

Çalışma kapsamında yüksek sıcaklık desülfürizasyonunda kullanılmak üzere geliştirilen sorbentlerden kuru emdirme yöntemi (Reçete-6) ile hazırlanan 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentin sülfidasyon öncesi ve sonrası N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, EDS ve Sem-haritalama analizleri yapılmıştır. Destek malzemesi alümina ile sülfidasyon öncesi ve ayrıca 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentinin sülfidasyon öncesi ve sonrası N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek çap dağılımları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.13'te görülmektedir.



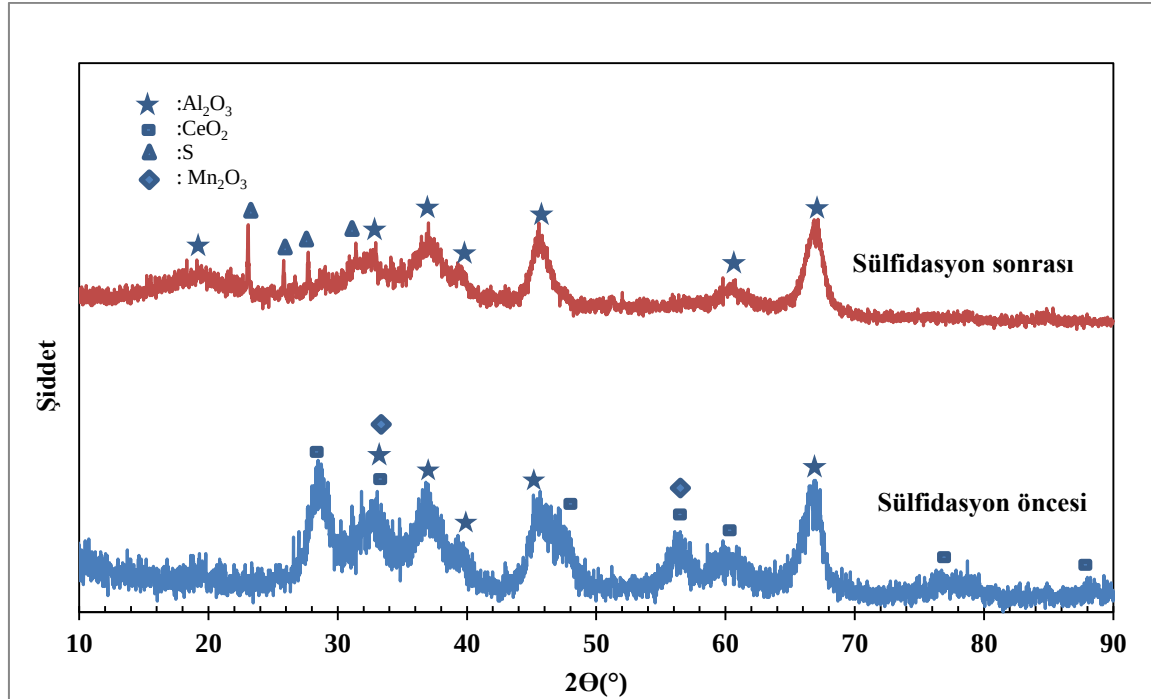
Şekil 4.13. Alüminanın ve 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentinin sülfidasyon öncesi (a, c) ve 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentinin sülfidasyon öncesi ve sonrası (b, d) izotermi ve gözenek çap dağılımlarının karşılaştırılması

Reçete-6 yöntemi ile hazırlanan sorbentin 800°C’de 100 ml/dk akış hızındaki %1 H₂S-%99 He gaz karışımı ile yapılan desülfürizasyon testi (Şekil 4.9-e) sonrası ve öncesinde yüzey alanları, gözenek hacmi ve gözenek çapları Çizelge 4.12’de verilmektedir. Sülfidasyon sonrası sorbentin yüzey alanı ve gözenek hacminde az bir değişim gözlenmektedir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri, sülfidasyon sonrasında yapının temel olarak korunduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.12. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentinin sülfidasyon öncesi ve sonrası N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon değerlerinin karşılaştırılması

Sorbent 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE	Çok nokta BET yüzey alanı, m ² /g	Gözenek hacmi, cm ³ /g	Gözenek çapı, nm
Sülfidasyon öncesi	114,4	0,43	9,7
Sülfidasyon sonrası	102,7	0,39	9,7

3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentinin EDS analizi ile belirlenen kükürt tutma kapasitesi 0,029 g S/g sorbent olarak belirlenmişti (Çizelge 4.9). Kuru emdirme yöntemiyle hazırlanan 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentinin 800°C’de %1 H₂S-%99 He gaz karışımı ile yapılan sülfidasyon öncesi ve sonrası XRD desenleri Şekil 4.14’te karşılaştırılmaktadır. Sülfidasyon öncesi XRD desenlerinde γ -Al₂O₃ Mn₂O₃ ve CeO₂’e ait karakteristik pikler bulunmaktadır. Sülfidasyon basamağında mangan oksit ile H₂S arasında gerçekleşen temel reaksiyon sonunda mangan sülfür ve su buharı oluşması beklenmektedir. Sülfidasyon sonrası XRD desenlerinde sorbent yapısında γ -Al₂O₃ formunun korunduğu, Mn₂O₃ ve CeO₂’ye ait karakteristik piklerin kaybolduğu ve elementel kükürde ait üç ana pikin oluştuğu görülmektedir. Sülfidasyon sonrası yapıda olması beklenen muhtemel MnS’e ait karakteristik pikler de literatürden taranmıştır ve yapıda bulunamamıştır. Ayrıca, destek malzemesi alümina ile aynı şartlarda (800°C, 100 ml/dk., %1 H₂S-%99He, 0,5 gram alümina) sülfidasyon yapılmıştır. Sülfidasyon sonrası EDS analizi yapılan destek malzemesinde, beklenildiği gibi elementel kükürt bulunamamıştır. Sorbent yapısında sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçları ve literatür ile karşılaştırılması Çizelge 4.13’te verilmektedir.



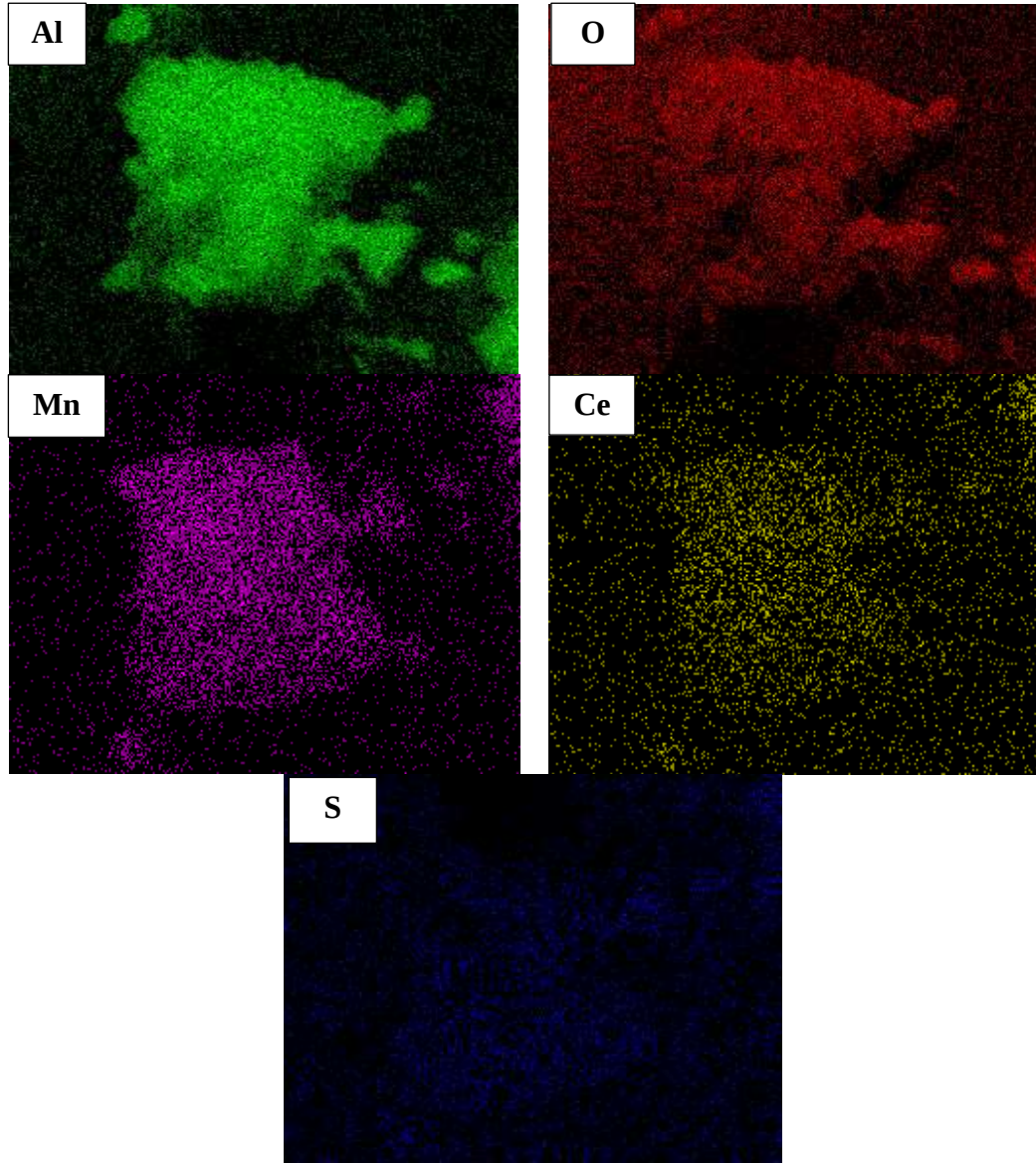
Şekil 4.14. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentinin sülfidasyon öncesi ve sonrası XRD desenleri

Çizelge 4.13. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması

3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE Sülfidasyon sonrası			Literatür			
			γ- Al ₂ O ₃ Dosya No: 29-63		S Dosya No: 8-247	
2θ	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀
19,68	4,51	27	4,53	35	-	-
23,06	3,85	55	-	-	3,85	100
25,80	3,45	36	-	-	3,44	40
-	-	-	-	-	3,33	25
27,70	3,22	45	-	-	3,21	60
-	-	-	-	-	3,11	25
31,40	2,84	25	-	-	2,85	18
-	-	-	-	-	2,61	14
32,60	2,74	27	2,80	45	-	-
36,64	2,45	59	2,39	65	2,42	14
39,34	2,29	27	2,28	40	-	-
45,60	1,99	91	1,98	80	1,99	4
60,04	1,54	23	1,53	10	1,54	2
-	-	-	-	-	1,53	2
67,10	1,39	100	1,40	100	1,39	2

Sorbentin yapısındaki metal dağılımının gözlenmesi amacıyla için SEM-haritalama karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentinin sülfidasyon

sonrası haritalama işlemi uygulanan bölgenin SEM fotoğrafı EK-12’de verilmiştir. Haritalama işleminde alüminyum yeşil renk, oksijeni kırmızı renk, mangan metalini mor renk, seryumu sarı renk ve kükürdü ise mavi renk ifade etmektedir. Haritalama işlemi yapılmış bölgedeki Al, O, Mn, Ce ve S elementlerine ait görüntüler Resim 4.1’de verilmektedir.



Resim 4.1. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentinin sülfidasyon sonrası seçilmiş bölgedeki elementel yoğunluğunu gösteren SEM fotoğrafları

3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentinin seçilen bölgesine ait SEM fotoğraflarında mangan ve seryumun bulunduğu bölgede düzgün bir dağılım görülmektedir. Ayrıca sülfidasyon sonrasında sorbent üzerinde biriken kükürdün bir bölgede toplanmadığı, düzgün dağıldığı gözlenmektedir.

4.4. Kuru Emdirme Yöntemi ile Sorbent Hazırlanması ve Tekrarlanabilirliği

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında alümina destekli Mn-Ce sorbentlerinin yüksek sıcaklık desülfürizasyonunda kükürt tutma davranışları araştırılmaktadır. Sorbentlerin ATR (Oto-termal reformlama) sistemlerinde reformlama ünitesindeki gaz karışımından H_2S 'ü uzaklaştırmak amaçlanmaktadır. Bu amaçla laboratuvar ortamında sorbentlerin fazla miktarda hazırlanması gerekmektedir. Farklı reçetelerle hazırlanan sorbentlerden en iyi kükürt tutma kapasitesine sahip olan, yüksek reaksiyon hızına sahip ve yenilenebilir olan sorbenti belirlemek amacıyla aynı şartlarda desülfürizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. H_2S -He gaz karışımıyla gerçekleştirilen desülfürizasyon ön deneylerinde sorbentler birbirlerine benzer kükürt tutma performansı göstermişlerdir. Geliştirilen farklı sentez reçetelerinde kullanılan kimyasal miktarı, yıkama ve kurutma basamakları göz önüne alındığında kuru emdirme yönteminin daha ekonomik ve daha hızlı uygulanabilmesi gibi avantajları bulunmaktadır. Bu avantajlar dikkate alınarak kuru emdirme olan Reçete-6 ile ($3Mn1Ce@Al_2O_3$ -KE) sorbent hazırlama çalışmalarına devam edilmiştir.

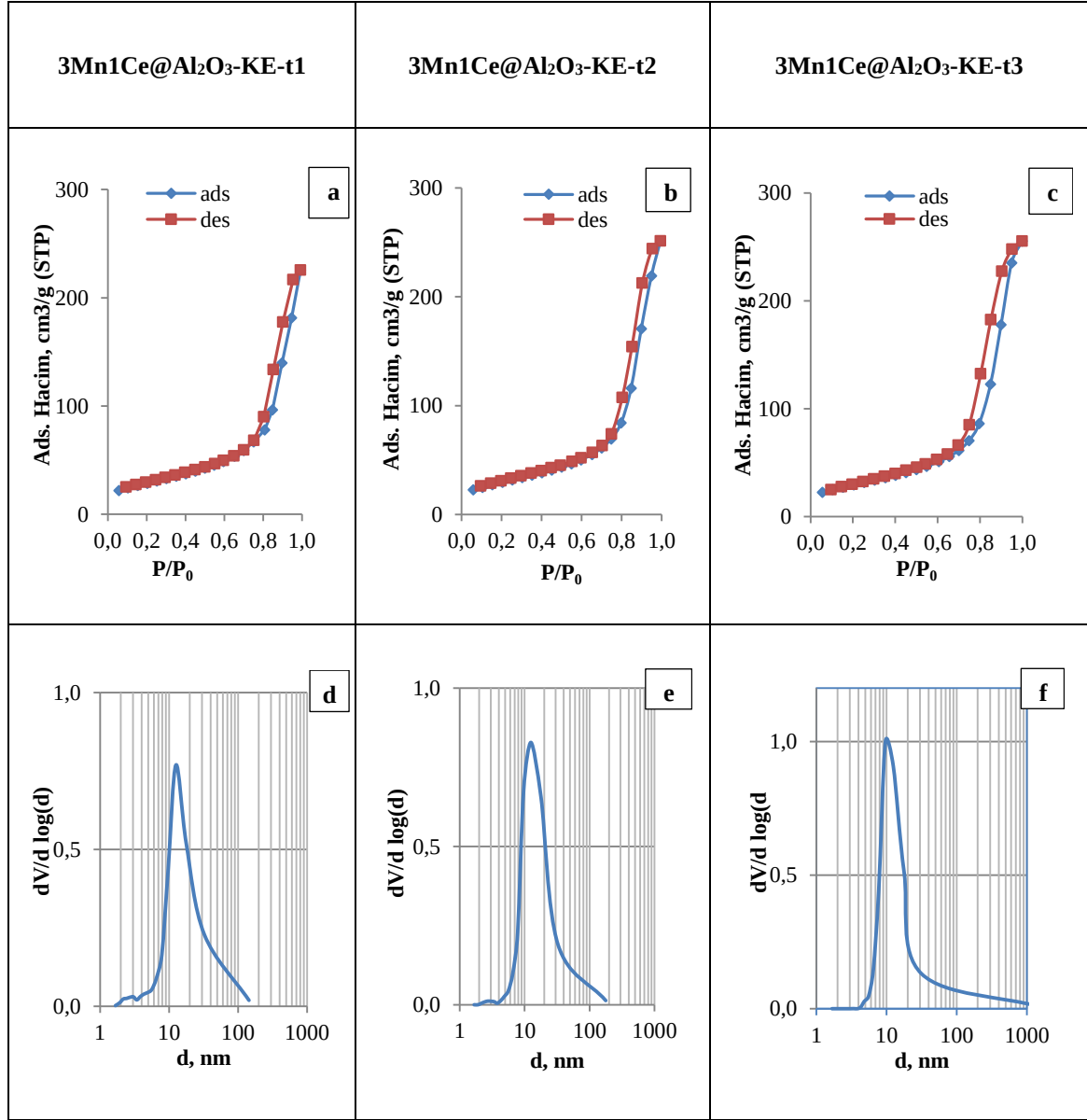
Bu bölümde kuru emdirme yöntemi (Reçete-6) aynı şartlarda üç defa tekrarlanarak alümina destekli Mn-Ce sorbentleri hazırlanmıştır. Sorbentlerin EDS, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon ve XRD karakterizasyon sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

Sentez aşamasında çözeltideki toplam Mn-Ce kütlece %20 ve Mn/Ce molar oranı 3/1'dir. Alümina peletlerin (Çap: 3mm ve Uzunluk: 6mm) kırılarak iç yüzeylerinde farklı noktalarda EDS analizi tekrarlanmıştır. Aynı şartlarda gerçekleştirilen sentez tekrarında mangan ve seryumun dağılımının ve oranının belirlenebilmesi amacıyla yapılan SEM-EDS analiz sonuçları Çizelge 4.14'te verilmektedir. Aynı şartlarda tekrarlanan sentezler ile elde edilen alümina destekli Mn-Ce oksit sorbentlerin EDS analizleri ile belirlenen Mn ve Ce oranları birbiri ile uyumludur. Sorbent yapısında ağırlıkça belirlenen Mn+Ce oranı %15 ile %20 arasında ve Mn/Ce molar oranı ise 2,6 ile 3,4 arasında değişmektedir. Ayrıca, bu sonuçlar Çizelge 4.5'te aynı sorbent için verilen EDS sonuçları ile uyumludur.

Çizelge 4.14. Aynı şartlarda sentezlenen 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentlerinin EDS sonuçları
(Sentez çözeltisi ağırlıkça Mn+Ce: %20, Mn/Ce molar oran: 3/1)

Sorbent	Toplam Mn+Ce % Ağırlıkça, EDS	Mn/ Ce Mol Oranı, EDS
	Pelet iç yüzeyinde yapılan analiz	Pelet iç yüzeyinde yapılan analiz
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ - KE-t1 (Reçete 6-Tekrar-1)	Analiz 1: 18,3 Analiz 2: 18,3 Analiz 3: 13,7 Analiz 4: 20,8 Analiz 5:15,3 Analiz ortalama: 17,3	Analiz 1: 2,3 Analiz 2: 2,4 Analiz 3: 2,9 Analiz 4: 2,5 Analiz 5:2,7 Analiz ortalama: 2,6
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-t2 (Reçete 6-Tekrar-2)	Analiz 1: 16,7 Analiz 2: 15,7 Analiz 3: 14,2 Analiz 4: 13,9 Analiz 5: 12,4 Analiz ortalama: 14,6	Analiz 1: 3,2 Analiz 2: 3,4 Analiz 3: 3,1 Analiz 4: 3,1 Analiz 5: 4,0 Analiz ortalama: 3,4
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ - KE-t3 (Reçete 6-Tekrar-3)	Analiz 1: 24,8 Analiz 2: 21,4 Analiz 3: 18,0 Analiz 4: 21,6 Analiz 5: 15,8 Analiz ortalama: 20,3	Analiz 1: 2,4 Analiz 2: 3,5 Analiz 3: 3,8 Analiz 4: 3,6 Analiz 5: 3,4 Analiz ortalama: 3,3

Aynı şartlarda sentezler ile elde edilen 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek çap dağılımları karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.15'te verilmektedir.



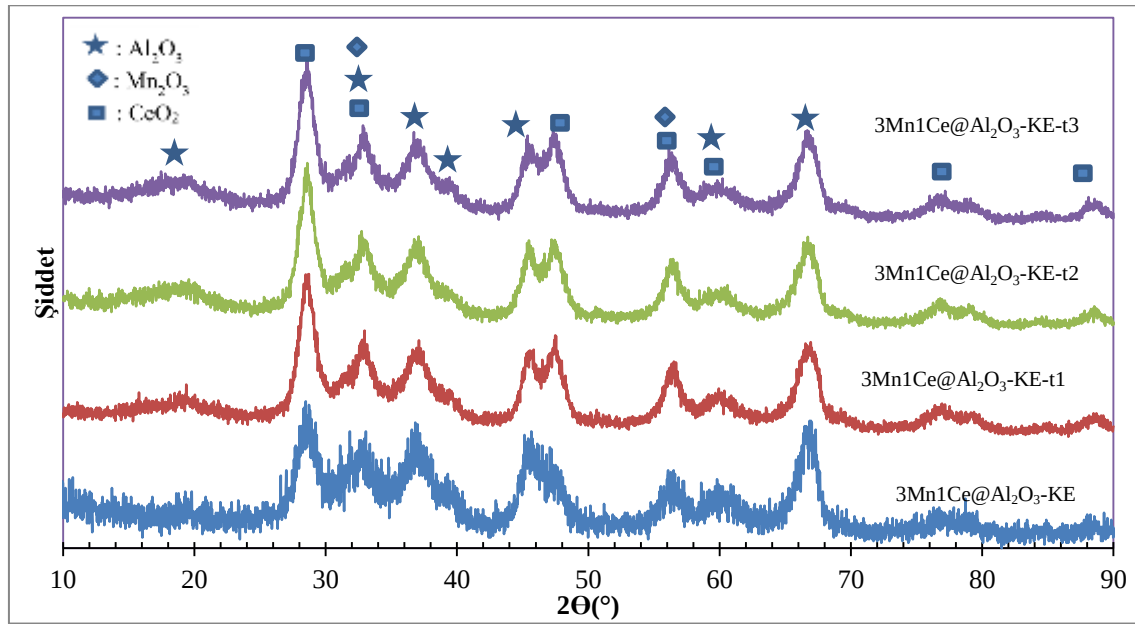
Şekil 4.15. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE malzemesinin tekrar sentezlerinin izoterm ve gözenek çap dağılımlarının karşılaştırılması, tekrar-1 sentezi a,d; tekrar-2 sentezi b,e; tekrar-3 sentezi c,f.

Sorbentlerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Tip IV izoterm davranışı gösterdiği Şekil 4.15 a, b, c’de görülmektedir. Şekil 4.15 d, e, f’de desorpsiyon verileri ile çizilen BJH (Barret-Joiner-Halenda) yöntemi ile belirlenen gözenek çap dağılımları verilmektedir. Ayrıca tekrar sentezlerinin BET yüzey alanı değerleri ve BJH ortalama gözenek çaplarının karşılaştırılması Çizelge 4.15’te verilmektedir. Kuru emdirme yönteminin tekrarlanması ile hazırlanan sorbentlerin yüzey alanları birbirine yakın elde edilmiştir.

Çizelge 4.15. Kuru emdirme yöntemi ile aynı şartlarda hazırlanan 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentlerinin BET yüzey alanları ve BJH ortalama gözenek çaplarının karşılaştırılması

Sorbent	Çok nokta BET, m ² /g	BJH gözenek hacmi, cc/g	BJH gözenek çapı, nm
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-t1	102,10	0,35	12,60
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-t2	105,00	0,39	9,66
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-t3	104,30	0,40	9,66

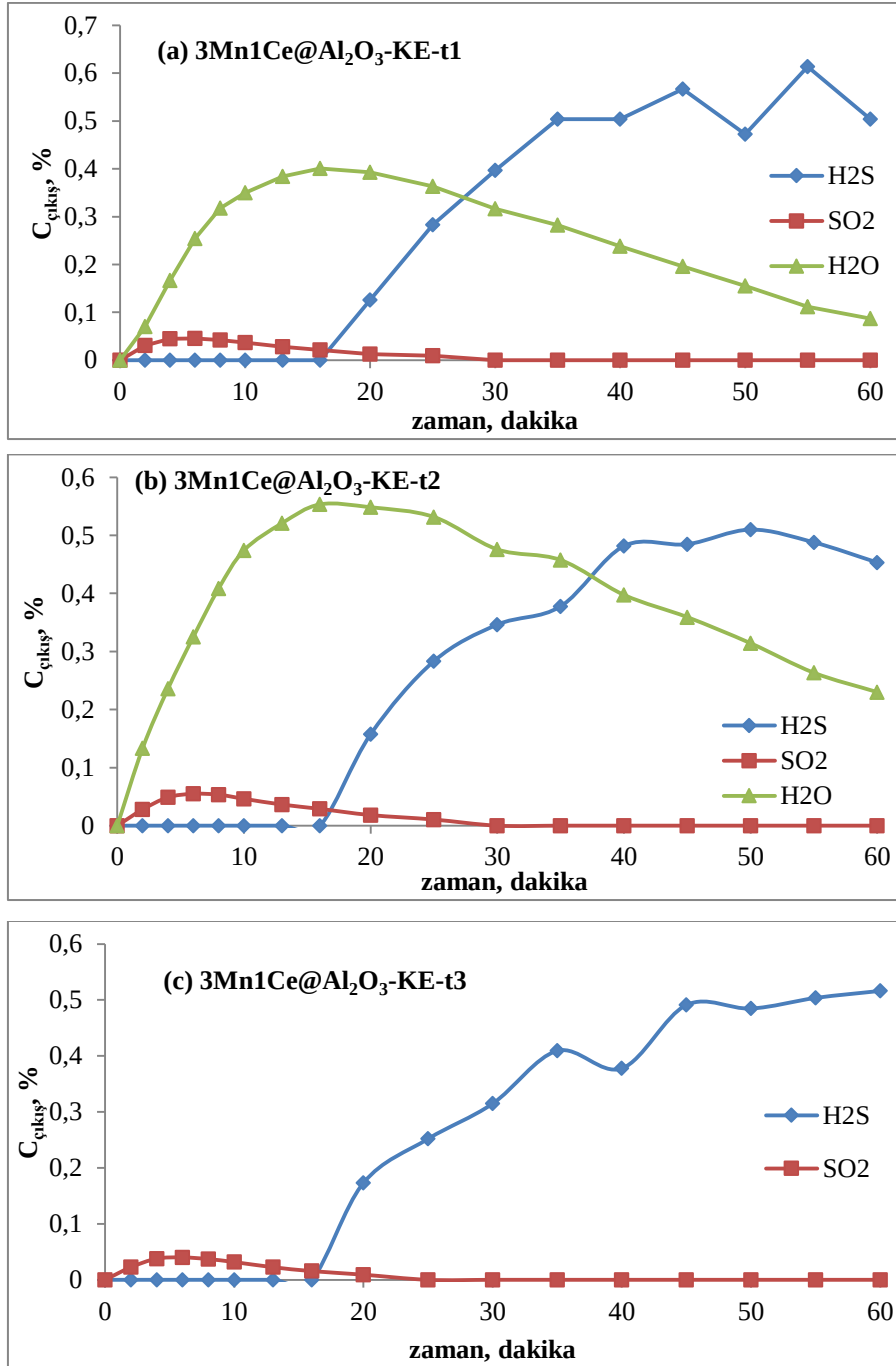
Kuru emdirme yöntemi ile aynı şartlarda sentezlenen 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentlerinin XRD desenleri karşılaştırılmalı Şekil 4.16’da olarak verilmektedir. Analizlerden elde edilen veriler Bragg yasası ile yorumlanmıştır. Yapılan tekrar sentezleri ile aynı XRD desenleri elde edilmiştir. Tekrar sentezleri ile hazırlanan sorbentlerin XRD desenlerinde γ -Al₂O₃, Mn₂O₃ ve CeO₂ yapısına ait pikler bulunmaktadır.



Şekil 4.16. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentinin tekrar sentezlerinin XRD desenlerinin karşılaştırılması

Kuru emdirme yöntemi ile hazırlanan 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentlerinin XRD, EDS ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin uyumlu olması, aynı şartlarda sentezin tekrarlanarak benzer özellikte sorbent hazırlanabildiğini göstermektedir.

Aynı şartlardaki sentezler sonucunda sorbent özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları beraberinde H₂S-He gaz karışımı ile desülfürizasyon çalışmaları da yürütülmüştür. Bu bölümde farklı setlerde aynı şartlarda hazırlanan 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentlerinin 800°C’de sıcaklıkta 0,5 g sorbent ile gerçekleştirilen desülfürizasyon sonuçları Şekil 4.17’de sunulmaktadır. Farklı setlerde hazırlanan 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentleri benzer “break-through” davranışı sergilemişlerdir. Her üç sorbent ile desülfürizasyon başlangıcında az miktarda SO₂ oluşumu gözlenmiştir.

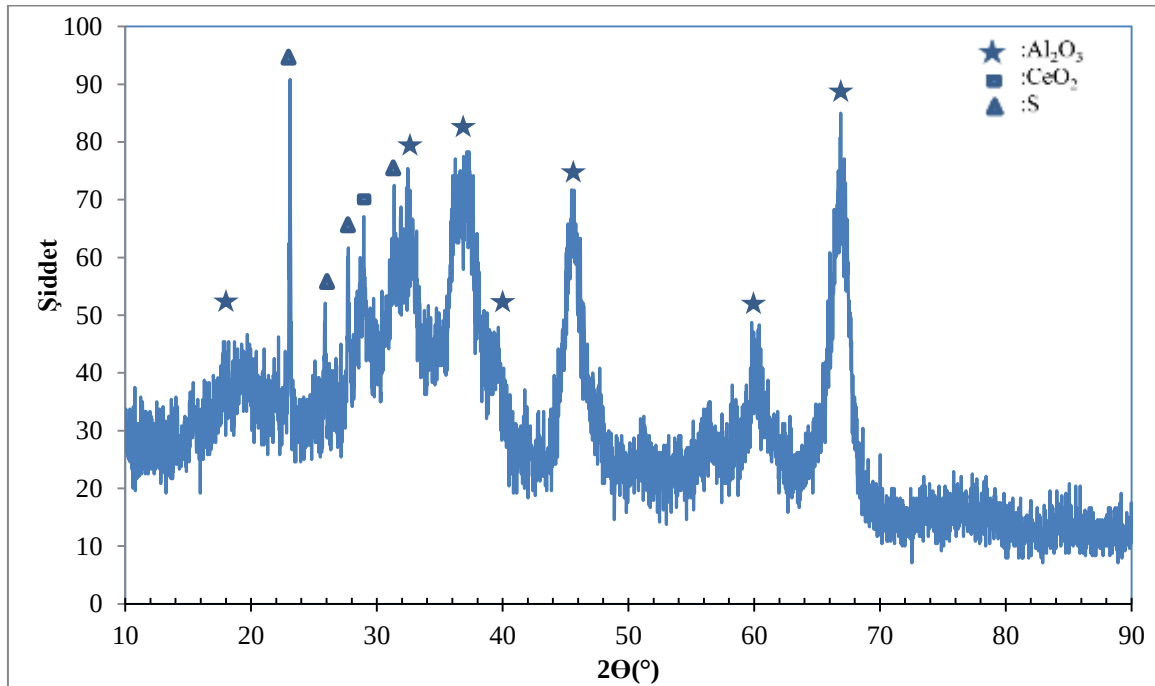


Şekil 4.17. Tekrar sentezleri yapılan 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentinin reaktör çıkışındaki H₂S, H₂O ve SO₂ derişimlerinin zaman ile değışimi (800°C, %1 H₂S-%99 He, 100 ml/dk)

Tekrar sentezleri gerçekleştirilen sorbentlerin sentez sonrası karakterizasyonları ve desulfürizasyon performanslarında uyum görülmektedir. Ayrıca hazırlanan sorbentlerden 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-t3 sorbentinin EDS ve XRD analizleri yapılmıştır. Üçüncü tekrarda hazırlanmış olan 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-t3 sorbentinin EDS analizi ile belirlenen kükürt tutma kapasitesi 0,029 g S/g sorbent ve sorbent performansı ise %37 değerindedir. Tekrar

sentezleri ile hazırlanan sorbentler benzer “break-through” davranışı sergiledikleri için kükürt tutma kapasitelerinin de benzer olduğunu söylemek mümkündür.

3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-t3 sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD desenleri Şekil 4.18’de verilmektedir. Sorbentin sülfidasyon öncesi XRD desenlerinde γ -Al₂O₃, Mn₂O₃ ve CeO₂ yapısına ait pikler bulunmaktadır. Sülfidasyon sonrası ise yapıda γ -Al₂O₃ formu korunurken CeO₂’in ana karakteristik piki (2 θ : 27,70) ve elementel kükürde ait şiddetli 4 ana pik gözlenmiştir. XRD değerlerinin literatür ile karşılaştırılması Çizelge 4.16’da verilmektedir. Sülfidasyon sonrası yapıda beklenen MnS (d₁₀₀: 2,61; d₆₂: 1,85, d₂₁: 1,17) formuna ait karakteristik piklere rastlanmamıştır. Ayrıca Ce₂O₂S (d₁₀₀: 3,07; d₄₀:3,44; d₃₅: 3,42) formu da taranmıştır ancak yapıda bulunmamaktadır.



Şekil 4.18. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-t3 sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD desenleri

Çizelge 4.16. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-t3 sorbentinin XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması

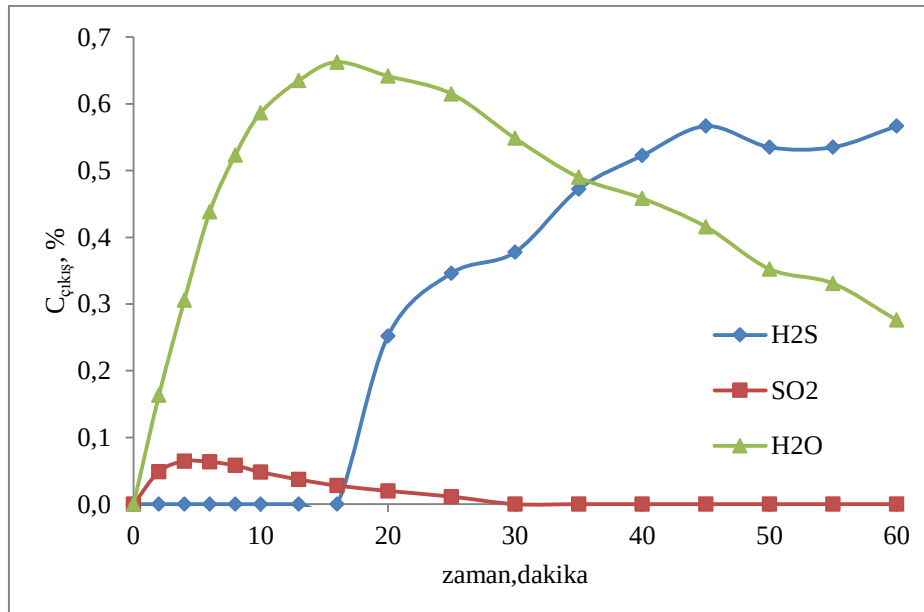
Numune 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-t3			Literatür					
			γ- Al ₂ O ₃ Dosya No: 29-63		S Dosya No: 8-247		CeO ₂ Dosya No: 4-593	
2θ	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀
19,24	4,61	25	4,53	35	-	-	-	-
23,10	3,85	90	-	-	3,85	100	-	-
25,90	3,44	32	-	-	3,44	40	-	-
-	-	-	-	-	3,33	25	-	-
27,74	3,21	38	-	-	3,21	60	3,12	100
28,76	3,10	37	-	-	3,11	25	-	-
31,38	2,85	35	2,80	45	2,85	18	-	-
32,46	2,76	52	-	-	-	-	2,71	29
-	-	-	-	-	2,61	14	-	-
37,32	2,41	54	2,39	65	2,42	14	-	-
39,48	2,28	30	2,28	40	-	-	-	-
45,68	1,98	73	1,98	80	1,99	4	-	-
-	-	-	-	-	-	-	1,91	51
-	-	-	-	-	-	-	1,63	44
-	-	-	-	-	1,54	2	1,56	5
60,32	1,53	38	1,53	10	1,53	2	-	-
66,88	1,40	100	1,40	100	1,39	2	-	-
-	-	-	-	-	-	-	1,24	15
-	-	-	-	-	-	-	1,10	12

Çalışmanın devamında kuru emdirme yöntemi 25 defa sentez tekrarlanarak yaklaşık 1000 g 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbenti hazırlanmıştır. Ardışık setlerde hazırlanan sorbentler 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S olarak adlandırılmıştır. Hazırlanan sorbentler bir araya getirilmiş ve içinden farklı bölgelerden alınan numunenin EDS analizleri yapılmıştır. Alümina destek malzemesine yüklenen mangan ve seryumun dağılımının ve oranının belirlenebilmesi amacıyla yapılan SEM-EDS analiz sonuçları Çizelge 4.17’de verilmektedir. Seri sentez ile hazırlanan 1000 gram sorbentten alınan örneğin EDS analiz sonuçları sentez çözeltisi ile uyumludur ve Mn+Ce %15-17 arasında ve Mn/Ce molar oranı 2,4-3,9 arasında değişmektedir.

Çizelge 4.17. Sentez sentezi yapılan 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentinin EDS sonuçları
(Sentez çözeltisi ağırlıkça Mn+Ce: %20, Mn/Ce molar oran: 3/1)

	%Ağırlık (Mn+Ce) EDS		Mn/Ce Mol oranı EDS	
	Pelet dış yüzeyinde yapılan analiz	Pelet iç yüzeyinde yapılan analiz	Pelet dış yüzeyinde yapılan analiz	Pelet iç yüzeyinde yapılan analiz
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ - KE-S (Reçete 6-Seri Sentez) (1000 g numuneden alınan örnek)	Analiz 1: 13,6 Analiz 2: 15,6 Analiz 3: 13,7 Analiz 4: 18,8 Analiz 5: 14,5 Analiz ortalama: 15,2	Analiz 1: 12,3 Analiz 2: 19,2 Analiz 3: 16,2 Analiz 4: 15,4 Analiz 5: 14,5 Analiz 6: 18,2 Analiz 7: 23,0 Analiz ortalama: 17,0	Analiz 1: 3,3 Analiz 2: 2,2 Analiz 3: 2,5 Analiz 4: 2,0 Analiz 5: 2,1 Analiz ortalama: 2,4	Analiz 1: 3,9 Analiz 2: 3,5 Analiz 3: 4,2 Analiz 4: 3,9 Analiz 5: 4,1 Analiz 6: 3,7 Analiz 7: 4,0 Analiz ortalama: 3,9

Hazırlanan sorbent içerisinde örnek alınarak %1 H₂S-He gaz karışımı ile 800°C sıcaklıkta desülfürizasyon gerçekleştirilmiştir. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin desülfürizasyon sonuçları Şekil 4.19’da verilmektedir.

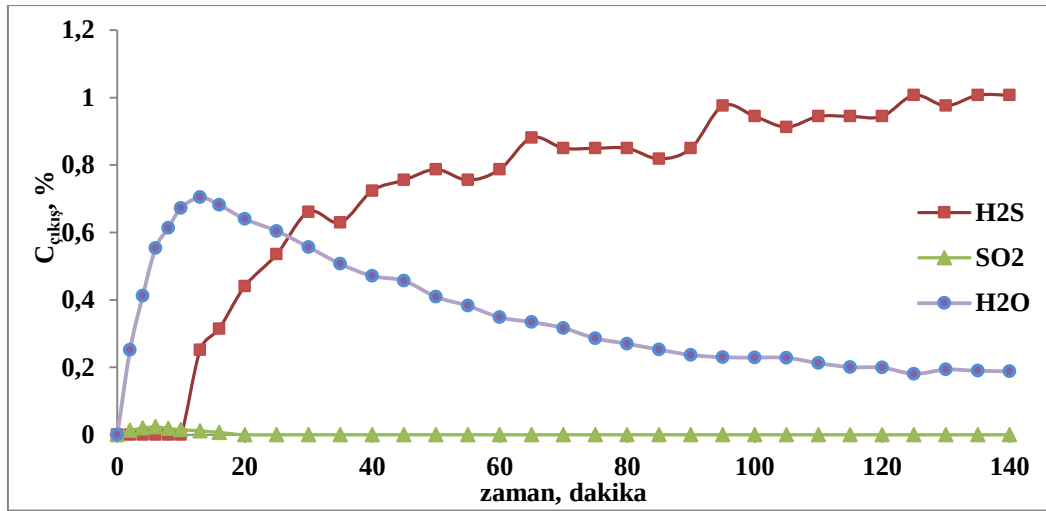


Şekil 4.19. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin reaktör çıkışındaki H₂S, H₂O ve SO₂ derişimlerinin zaman ile değişimi (800°C, %1 H₂S-%99 He, 100 ml/dk)

Kuru emdirme yöntemiyle hazırlanmış 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentlerin H₂S-He referans gaz karışımı ile gerçekleştirilen desülfürizasyon deneyleri sonucu ile farklı setlerde seri sentezle hazırlanan 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentlerinin H₂S uzaklaştırılmasında aynı

davranışı gösterdiği gözlenmektedir. Desülfürizasyon sonrası sorbentin EDS analizi ile belirlenen kükürt tutma kapasitesi 0,030 g S/g sorbent değerindedir.

Kuru emdirme yöntemi ile hazırlanan 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbenti ile 550°C sülfidasyon sıcaklığında H₂S-He referans gaz karışımı ile gerçekleştirilen desülfürizasyon test sonucu Şekil 4.20’de verilmektedir. Seri sentez sorbentinin 550°C ile 800°C sıcaklıktaki desülfürizasyon testi sonrası yapılan EDS analizi sonuçları ve EDS sonuçları ile belirlenen kükürt tutma kapasiteleri Çizelge 4.18’de verilmektedir. Sıcaklık arttıkça sorbentin kükürt tutma kapasitesi artmıştır.



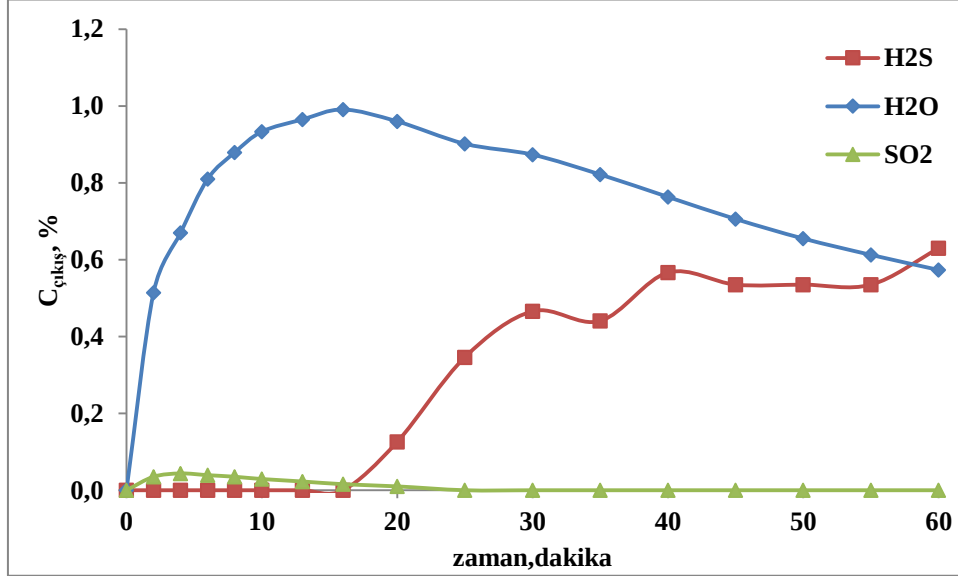
Şekil 4.20. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin reaktör çıkışındaki H₂S, H₂O ve SO₂ derişimlerinin zaman ile değişimi (550°C, %1 H₂S-%99 He, 100 ml/dk)

Çizelge 4.18. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen desülfürizasyon sonrası EDS belirlenen kükürt tutma kapasiteleri (%1 H₂S-%99 He, 100 ml/dk)

Sorbent	Sıcaklık, °C	Kükürt tutma kapasitesi g S/g sorbent (EDS)	Sorbent performansı (%)
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S	550	0,027	34
	800	0,030	38

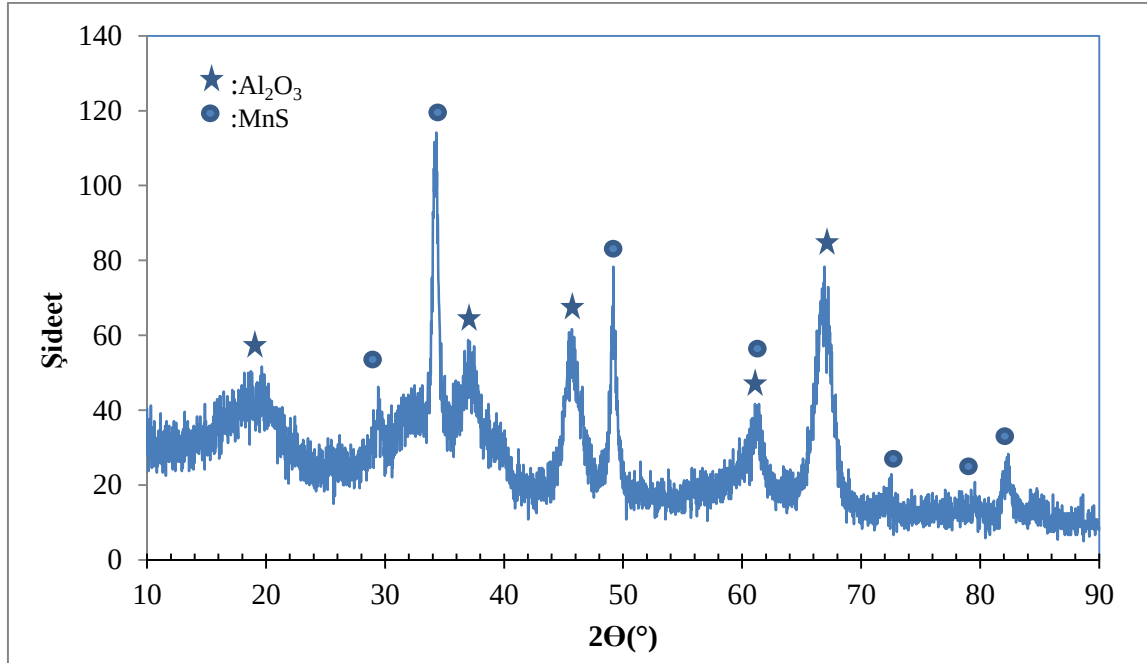
Sorbent kükürt tutma performansının yükseltilebilmesi amacıyla destek malzemesi alüminanın kuru hava akımı ortamında kalsinasyonu yapılmıştı. Hazırlanan sorbent (3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-K) sorbent ile desülfürizasyon gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.21’de

verilmektedir. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-K sorbentin referans gaz karışımı içerisindeki H₂S'i tutma davranışı 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbenti ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.21. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-K sorbentinin reaktör çıkışındaki H₂S ve SO₂ derişimlerinin zaman ile değışimi (800°C, %1 H₂S-%99 He, 100 ml/dk)

Alüminanın kalsinasyonu kuru hava ortamında yapıldıktan sonra bu malzemeden sentezlenen sorbentin %1 H₂S-%99 He gaz karışımı ile yapılan desülfürizasyon deneyi sonrası XRD desenleri Şekil 4.22’de verilmektedir. Sorbentin sülfidasyon öncesinde XRD desenlerinde γ -Al₂O₃, Mn₂O₃ ve CeO₂’ye ait karakteristik pikler gözlemlenmişti (Şekil 4.7). Sülfidasyon sonrasında MnS ve γ -Al₂O₃’e ait şiddetli karakteristik pikler görülürken kül fırında kalsine olan malzemede görülen elementel kükürde ait karakteristik pikler kaybolmuştur. Sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçları, d değeri ve literatür ile karşılaştırılması Çizelge 4.19’da verilmektedir.



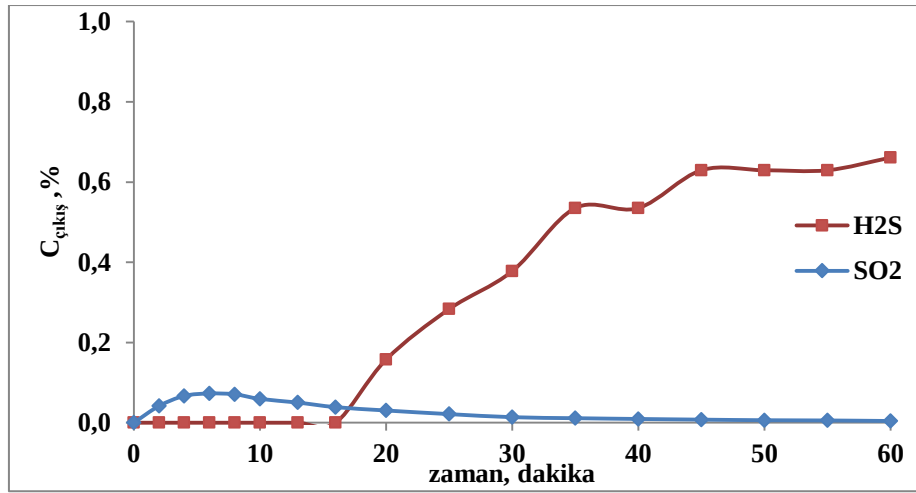
Şekil 4.22. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-K sorbentinin sülfidasyon sonrası X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.19. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-K sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması

Numune 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-K			Literatür			
			γ - Al ₂ O ₃ Dosya No: 29-63		MnS [32]	
2 θ	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀
19,64	4,52	31	4,53	35	-	-
29,42	3,03	24	-	-	3,01	13
-	-	-	2,80	45	-	-
34,30	2,61	100	-	-	2,61	100
36,98	2,43	31	2,39	65	-	-
-	-	-	2,28	40	-	-
45,70	1,98	48	1,98	80	-	-
49,18	1,85	84	-	-	1,85	62
61,28	1,51	32	1,53	10	1,51	19
66,92	1,39	87	1,40	100	-	-
72,54	1,32	16	-	-	1,31	8
80,06	1,20	13	-	-	1,20	2
82,36	1,17	22	-	-	1,17	21

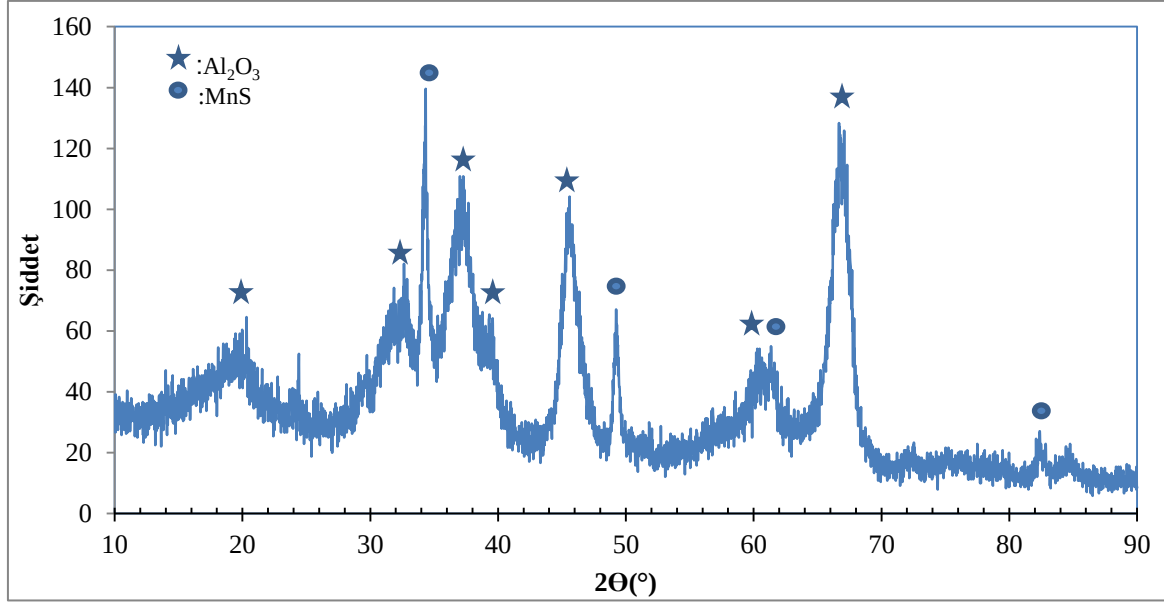
4.4.1. 3Mn@Al₂O₃-KE sorbenti ile desülfürizasyon

Sorbent hazırlama çalışmaları kapsamında yapısında aynı oranda Mn içeren ve seryum içermeyen 3Mn@Al₂O₃-KE sorbenti de hazırlanmıştı. Sorbentin referans gaz karışımı (H₂S-He) ile 800°C sıcaklıktaki desülfürizasyon test sonucu Şekil 4.23'te verilmektedir. Seryumsuz hazırlanan 3Mn@Al₂O₃-KE sorbenti, 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbenti ile aynı performansı göstermiştir (Şekil 4.9-e). Ayrıca desülfürizasyon başlangıcında az miktarda SO₂ oluşumu da gözlenmiştir. EDS analizleri ile belirlenen kükürt tutma kapasitesi 0,028 g S/g sorbent değerindedir. Sorbent %35 performans ile H₂S'ü gaz karışımdan ayırmıştır.



Şekil 4.23. 3Mn@Al₂O₃-KE sorbentinin reaktör çıkışındaki H₂S derişiminin zaman ile değişimi (800°C, %1 H₂S-%99 He, 100 ml/dk)

3Mn@Al₂O₃-KE sorbentinin desülfürizasyon deneyi sonrası XRD desenleri Şekil 4.24'te verilmektedir. Sülfidasyon öncesinde sorbentin XRD desenlerinde γ -Al₂O₃ ve Mn₂O₃ formlarına ait karakteristik pikler gözlemlenmişti (Şekil 4.6).



Şekil 4.24. 3Mn@Al₂O₃-KE sorbentinin sülfidasyon sonrası X-ışını kırınım desenleri

Sadece mangan oksit ile hazırlanan sorbentin sülfidasyon sonrası XRD desenlerinde γ -Al₂O₃, MnS ve elementel kükürde ait pikler bulunmaktadır. Yapısında seryum bulunan sorbentin sülfidasyon sonrası XRD desenlerinde esas olarak elementel kükürt bulunurken, 3Mn@Al₂O₃-KE sorbentinde MnS yapısının olduğu gözlenmektedir. Sorbentteki γ -Al₂O₃ yapısı sülfidasyon sonrasında korunmaktadır. 3Mn@Al₂O₃-KE sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçları, d değerleri ve literatür ile karşılaştırılması Çizelge 4.20’de verilmektedir. Yapısında yalnızca Mn ve Mn-Ce içeren alümina destekli sorbentlerin sülfidasyon öncesi ve sonrasında XRD desenlerinde gözlenen fazları Çizelge 4.21’de karşılaştırılmalı olarak verilmektedir.

Çizelge 4.20. 3Mn@Al₂O₃-KE sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması

Numune 3Mn@Al ₂ O ₃ -KE-sülfidasyon sonrası			Literatür			
			γ - Al ₂ O ₃ Dosya No: 29-63		MnS [32]	
2 θ	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀
19,46	4,56	21	4,53	35	-	-
-	-	-	-	-	3,01	13
31,86	2,81	28	2,80	45	-	-
32,64	2,74	35	-	-	-	-
34,34	2,61	88	-	-	2,61	100
37,28	2,41	56	2,39	65	-	-
39,32	2,29	19	2,28	40	-	-
45,60	1,99	79	1,98	80	-	-
49,24	1,85	44	-	-	1,85	62
60,28	1,53	32	1,53	10	1,57	5
61,36	1,51	25	-	-	1,51	19
66,68	1,40	100	1,40	100	-	-
-	-	-	-	-	1,31	8
-	-	-	-	-	1,19	2
82,40	1,17	15	-	-	1,17	21

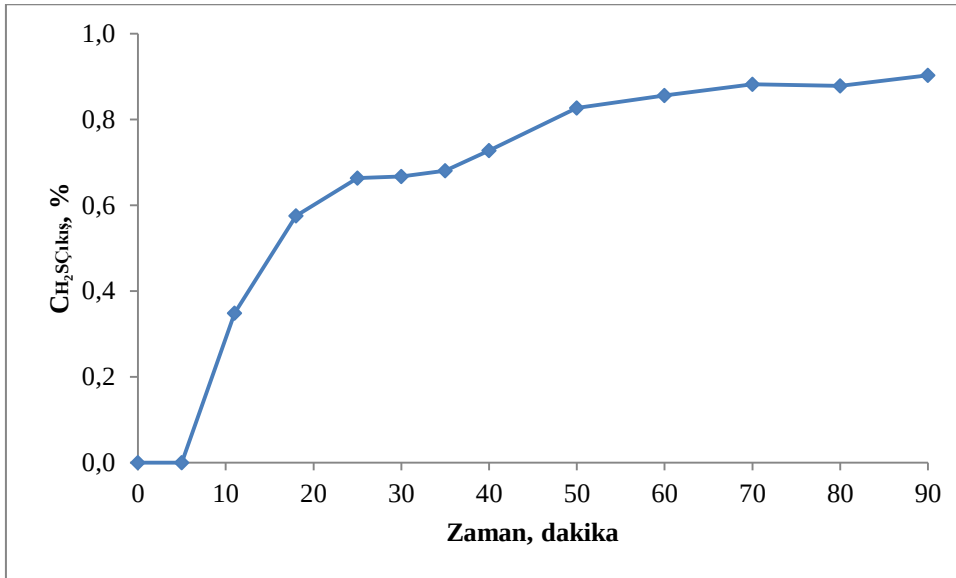
Çizelge 4.21. Alümina destekli sorbentlerin desülfürizasyon testi sonrasında XRD analizi ile belirlenen kristal fazları

Sorbent	Hazırlama yöntemi	Kristal faz	
		Sülfidasyon öncesi	Sülfidasyon sonrası
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-1	Islak emdirme	γ -Al ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ ve CeO ₂	γ -Al ₂ O ₃ ve S
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE	Kuru emdirme	γ -Al ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ ve CeO ₂	γ -Al ₂ O ₃ ve S
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-K	Kuru emdirme	γ -Al ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ ve CeO ₂	γ -Al ₂ O ₃ ve MnS
3Mn@Al ₂ O ₃ -KE	Kuru emdirme	γ -Al ₂ O ₃ ve Mn ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃ ve MnS

4.5. Sülfidasyon-Yenilenme Sistemi Döngü Çalışmaları Sonuçları

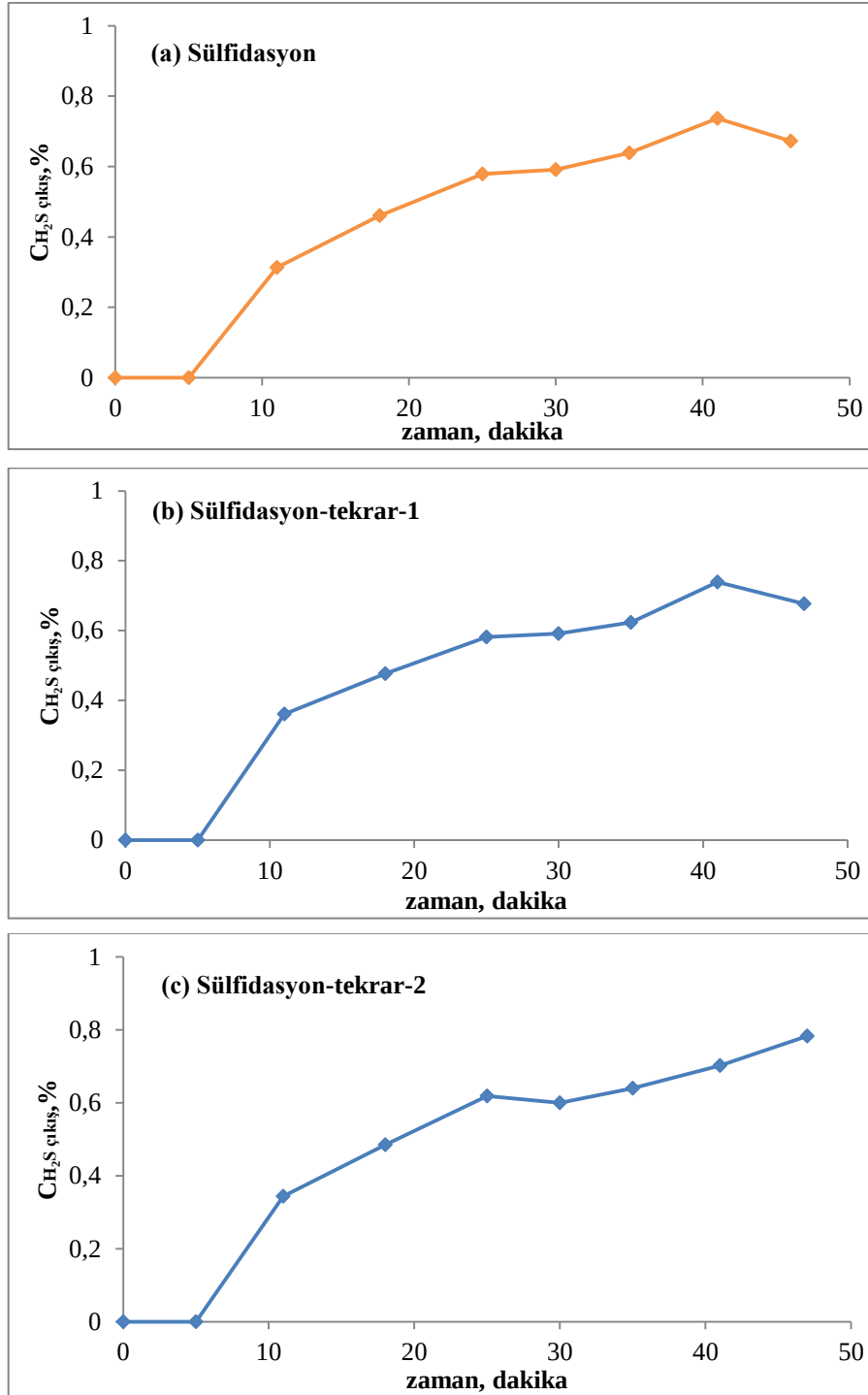
Sorbentin yüksek kükürt tutma kapasitesine sahip olması kadar geri kazanılabilirliği ile katı atık probleminin önüne geçmesi ve maliyeti düşürmesi de oldukça önemlidir. Çalışma kapsamında kuru emdirme yöntemi ile hazırlanan 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentlerinin sülfidasyon-yenilenme döngülerindeki davranışlarının belirlenebilmesi amacıyla yeni reaksiyon sistemi kurulmuştur. Hazırlanan sülfidasyon-yenilenme sisteminin ayrıntıları ve deney basamakları Bölüm 3.5'te verilmiştir. Sülfidasyon-yenilenme döngü çalışmalarının

başlangıcında yeni sistemin çalışmasının test edilmesi amacıyla $3\text{Mn}1\text{Ce}@Al_2O_3\text{-KE}$ sorbenti ile 800°C sıcaklıkta referans gaz ($\%1\text{ H}_2\text{S}-\%99\text{ N}_2$) karışımı ile gerçekleştirilen desülfürizasyon test sonucu Şekil 4.25'te verilmektedir. Aynı şartlarda tekrarlanan desülfürizasyon test sonucu EK-12'de verilmektedir. Sülfidasyon-yenilenme döngü sisteminde $\text{H}_2\text{S}-\text{N}_2$ gaz karışımıyla gerçekleştirilen desülfürizasyon testinde GC ile SO_2 oluşumu analiz edilememiştir. Sorbentler ile desülfürizasyon çalışmalarında H_2S konsantrasyonunun yükselmeye başladığı "pre-break-through" bölgesi temel alınarak deneylere yaklaşık 45 dakikadan fazla devam edilmemiştir. Desülfürizasyon testi sonucunda sorbentin EDS analizleri ile belirlenen kükürt tutma kapasitesi $0,030\text{ g S/g sorbent}$ olarak bulunmuştur. Sorbentin performansı $\%38$ değerindedir.



Şekil 4.25. $3\text{Mn}1\text{Ce}@Al_2O_3\text{-KE-S}$ sorbentinin reaktör çıkışındaki H_2S derişiminin zaman ile değişimi (Sülfidasyon sıcaklığı: 800°C , $\%1\text{ H}_2\text{S}-\%99\text{ N}_2$, 100 ml/dakika)

Çalışmanın amacı, hidrojen zengin gaz karışımı içerisindeki H_2S 'ün uzaklaştırılmasıdır. Bu amaçla $\%1\text{H}_2\text{S}-\%50\text{H}_2-\%49\text{N}_2$ gaz karışımıyla desülfürizasyon testleri 800°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. $3\text{Mn}1\text{Ce}@Al_2O_3\text{-KE}$ sorbenti kullanılarak aynı şartlarda tekrarlanan desülfürizasyon test sonuçları Şekil 4.26 a, b ve c'de verilmektedir.



Şekil 4.26. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin reaktör çıkışındaki H₂S derişiminin zaman ile değişimi (Sulfidasyon sıcaklığı: 800°C, %1 H₂S-%50 H₂-%49 N₂, 100 ml/dakika)

Aynı şartlarda tekrarlanan sulfidasyon testlerinde elde edilen “break-through” eğrileri benzer davranış sergilemektedir. Desulfürizasyon testleri sonrasında sorbent tarafından tutulan kükürt miktarının belirlenmesi için EDS analizleri yapılmıştır. Çizelge 4.22’de sorbentin kükürt tutma kapasiteleri ve sorbent performansları verilmektedir. EDS analizleriyle

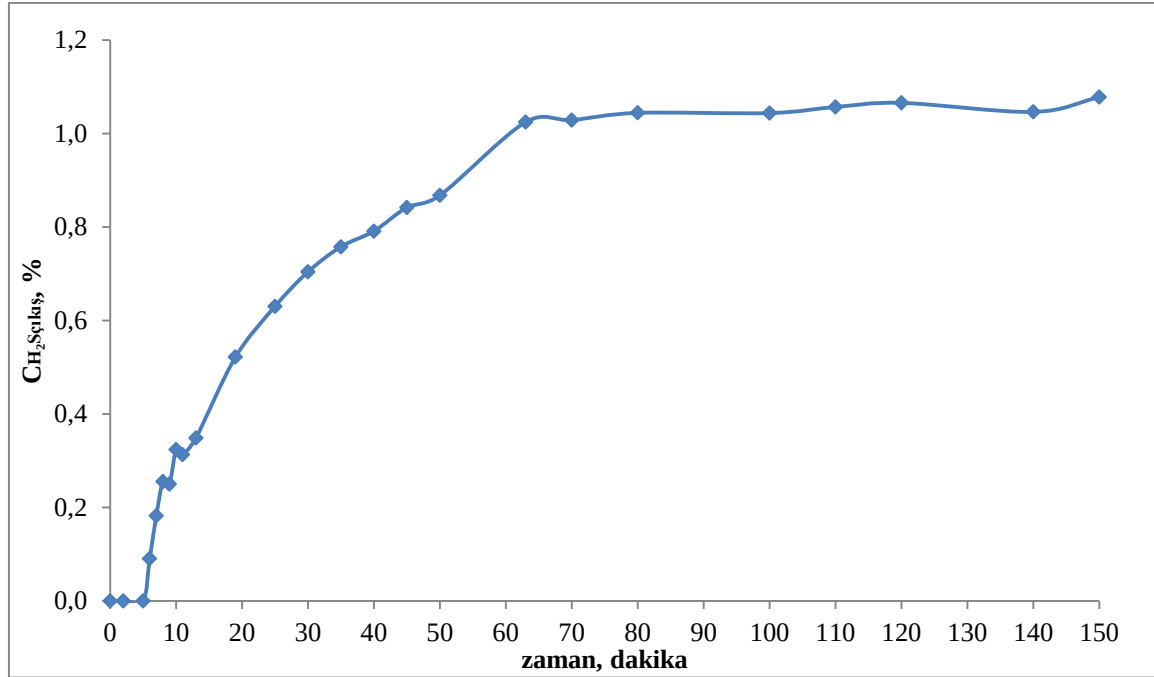
belirlenen kükürt tutma kapasitelerinin birbirine yakın olması desülfürizasyon testlerinin tekrarlanabilirliğinin göstergesidir.

Çizelge 4.22. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin tekrar deneylerinin kükürt tutma kapasitelerinin karşılaştırılması (800°C, %1 H₂S-%50 H₂-%49 N₂)

Sorbent	Kükürt tutma kapasitesi g S/g sorbent (EDS)	Sorbent performansı (%)
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S	0,044	56
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S- tekrar-1	0,043	55
3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S- tekrar-2	0,044	56

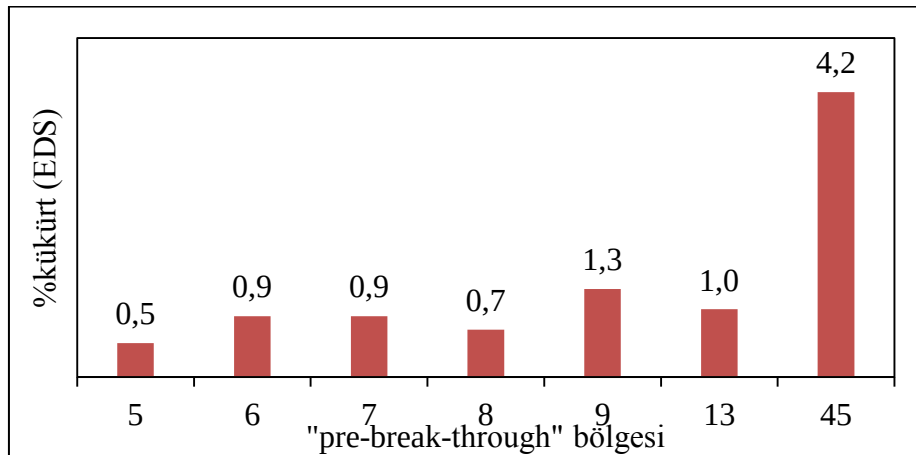
4.5.1. “Pre-break-through” bölgesi çalışması

Tez çalışması kapsamında desülfürizasyon test sonuçları, dolgu kolon çıkışındaki gaz akımındaki H₂S’ün zamana karşı çizilmesi ile elde edilen “break-through” eğrileri ile değerlendirilmektedir. Desülfürizasyon testleri “break-through” eğrilerinde giren gaz karışımındaki H₂S konsantrasyonu ile reaktörden çıkan gaz karışımındaki H₂S konsantrasyonunun birbirine eşit olması ve kolonun doyumluğa ulaşması ile sonuçlandırılmaktadır. Elde edilen “S” şeklindeki eğrinin dik olması H₂S gazı ile metal oksit sorbent arasındaki reaksiyonun hızı hakkında bilgi vermektedir. Hidrojence zengin gaz karışımındaki H₂S gazının sorbent tarafından tutulması kolon çıkışında yüksek konsantrasyonlara ulaşmadan önce desülfürizasyonun sonlanması ATR sistemi için oldukça önemlidir. Bu kapsamda sorbentin “pre-break-through” bölgesindeki kükürt tutma kapasitesinin belirlenebilmesi gereklidir. “Pre-break-through” H₂S gazının alümina destekli Mn-Ce sorbent içeren kolon tarafından halen tutulduğu ve kolonun doymaya başladığını gösteren bölgedir. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin “pre-break-through” zamanını araştırmak için desülfürizasyon testleri 5, 6, 7, 8, 9 ve 13 dakikalarda sonlandırılarak tekrarlanmıştır. Bu çalışmanın 150 dakika sürdürülen desülfürizasyon testi sonuçları Şekil 4.27’de verilmektedir.



Şekil 4.27. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin reaktör çıkışındaki H₂S derişiminin zaman ile değişimi (800°C, %1 H₂S-%50 H₂-%49 N₂, 100 ml/dakika)

“Pre-break-through” bölgesinde farklı zamanlarda sonlandırılan desülfürizasyon testleri sonrasında alümina destekli Mn-Ce sorbentinin kükürt tutma kapasiteleri EDS analizleri ile belirlenmiştir. Peletler boyuna kırılarak farklı bölgelerinde EDS analizleri tekrarlanmıştır. Sorbent tarafından sülfidasyonunun 5.dakikasında %0,5 kükürt; 8. dakikasında %0,7; 13. dakikada %1,0 ve 45.dakika sonunda ortalama %4,2 değerinde kükürt tutulmaktadır. Farklı dakikalarda sorbent içerisindeki ağırlıkça %kükürt miktarları bar grafiği ile Şekil 4.28’de ve ayrıca Çizelge 4.23’te sunulmaktadır.



Şekil 4.28. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin “pre-break-through” bölgesindeki EDS analizi ile belirlenen % kükürt içeriği

Çizelge 4.23. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin “pre-break-through” bölgesindeki kükürt tutma kapasiteleri (800°C, %1 H₂S-%50 H₂-%49 N₂)

Sülfidasyon süresi, dakika	EDS (ağırlıkça)		Kükürt tutma kapasitesi g S/g sorbent (EDS)	H ₂ S çıkış konsantrasyonu %H ₂ S
	% Mn+Ce	% S		
5	Analiz 1: 18,1 Analiz 2: 28,6 Analiz 3: 17,4 Analiz 4: 14,3 Analiz 5: 18,0 Analiz 6: 19,3 Analiz 7: 18,9 Analiz ortalama: 19,2	Analiz 1: 1,0 Analiz 2: 0 Analiz 3: 0,7 Analiz 4: 0,5 Analiz 5: 0 Analiz 6: 0,6 Analiz 7: 0,8 Analiz ortalama: 0,5	5,03*10 ⁻³	0
6	Analiz 1: 14,5 Analiz 2: 13,6 Analiz 3: 17,5 Analiz 4: 17,5 Analiz 5: 14,8 Analiz 6: 17,4 Analiz 7: 25,5 Analiz ortalama: 17,2	Analiz 1: 0,3 Analiz 2: 0,9 Analiz 3: 1,6 Analiz 4: 0,9 Analiz 5: 0,3 Analiz 6: 1,2 Analiz 7: 1,1 Analiz ortalama: 0,9	9,08*10 ⁻³	0,09
7	Analiz 1: 18,2 Analiz 2: 17,7 Analiz 3: 16,0 Analiz 4: 13,7 Analiz 5: 17,9 Analiz 6: 19,2 Analiz 7: 16,9 Analiz ortalama: 17,1	Analiz 1: 7,8 Analiz 2: 0,5 Analiz 3: 0,6 Analiz 4: 0,4 Analiz 5: 1,0 Analiz 6: 2,0 Analiz 7: 0,7 Analiz ortalama: 0,9	9,08*10 ⁻³	0,18
8	Analiz1: 11,9 Analiz 2: 11,2 Analiz 3: 18,7 Analiz 4: 22,0 Analiz 5: 19,3 Analiz 6: 23,3 Analiz 7: 16,1 Analiz ortalama: 17,5	Analiz1: 0,1 Analiz 2: 0,1 Analiz 3: 0,6 Analiz 4: 2,9 Analiz 5: 0,4 Analiz 6: 0,3 Analiz 7: 0,3 Analiz ortalama: 0,7	7,05*10 ⁻³	0,25
9	Analiz 1: 15,7 Analiz 2: 17,5 Analiz 3: 12,5 Analiz 4: 21,9 Analiz 5: 21,9 Analiz 6: 22,2 Analiz 7: 18,2 Analiz ortalama: 18,6	Analiz 1: 1,7 Analiz 2: 1,8 Analiz 3: 0,5 Analiz 4: 0,5 Analiz 5: 1,0 Analiz 6: 2,0 Analiz 7: 1,3 Analiz ortalama: 1,3	0,013	0,25
13	Analiz 1: 13,4 Analiz 2: 11,0 Analiz 3: 11,1 Analiz 4: 25,2 Analiz 5: 12,2 Analiz 6: 19,4 Analiz 7: 11,9 Analiz ortalama: 14,9	Analiz 1: 3,1 Analiz 2: 0,6 Analiz 3: 0,1 Analiz 4: 1,0 Analiz 5: 0,1 Analiz 6: 1,9 Analiz 7: 0,2 Analiz ortalama: 1,0	0,010	0,35
45	17,2	4,2	0,044	0,78

“Pre-break-through” bölgesinin belirlenmesi amacıyla benzer çalışma 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-K sorbenti ile de tekrarlanmıştır. Sorbentin 8. ve 13. dakikaya ait EDS analizleri ile belirlenen % S miktarları Çizelge 4.24’te verilmektedir. Sorbent sülfidasyonunun 8. dakikasında %0,7 kükürt tutarken, 13. dakikada %1,1 ve 45.dakika sonunda ortalama %4,2 değerinde kükürt tutulmaktadır.

Çizelge 4.24. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-K sorbentinin “pre-break-through” bölgesinde kükürt tutma kapasiteleri (%1 H₂S-%50 H₂-%49 N₂)

Sülfidasyon süresi, dakika	EDS (ağırlıkça)		Kükürt tutma kapasitesi g S/g sorbent (EDS)	H ₂ S çıkış konsantrasyonu %H ₂ S
	%Mn+Ce	%S		
8	Analiz 1: 11,5 Analiz 2: 31,2 Analiz 3: 15,2 Analiz 4: 17,0 Analiz 5: 14,3 Analiz 6: 9,9 Analiz 7: 18,8 Analiz ortalama: 16,8	Analiz 1: 0,4 Analiz 2: 2,2 Analiz 3: 0,6 Analiz 4: 0,3 Analiz 5: 0,2 Analiz 6: 0,2 Analiz 7: 1,0 Analiz ortalama: 0,7	7,05*10 ⁻³	0,34
13	Analiz 1: 10,8 Analiz 2: 12,6 Analiz 3: 20,0 Analiz 4: 19,0 Analiz 5: 13,5 Analiz 6: 14,1 Analiz 7: 16,8 Analiz ortalama: 15,3	Analiz 1: 0,3 Analiz 2: 0,8 Analiz 3: 0,7 Analiz 4: 1,4 Analiz 5: 0,5 Analiz 6: 0,4 Analiz 7: 3,7 Analiz ortalama: 1,1	0,011	0,48
45	Analiz 1: 25,9 Analiz 2: 25,4 Analiz 3: 29,3 Analiz 4: 25,6 Analiz 5: 23,5 Analiz 6: 8,7 Analiz 7: 20,4 Analiz 8: 10,6 Analiz 9: 13,3 Analiz 10: 16,2 Analiz ortalama: 19,9	Analiz 1: 5,5 Analiz 2: 5,3 Analiz 3: 4,4 Analiz 4: 5,6 Analiz 5: 4,6 Analiz 6: 2,2 Analiz 7: 2,5 Analiz 8: 3,4 Analiz 9: 4,3 Analiz 10: 4,6 Analiz ortalama: 4,2	0,044	0,77

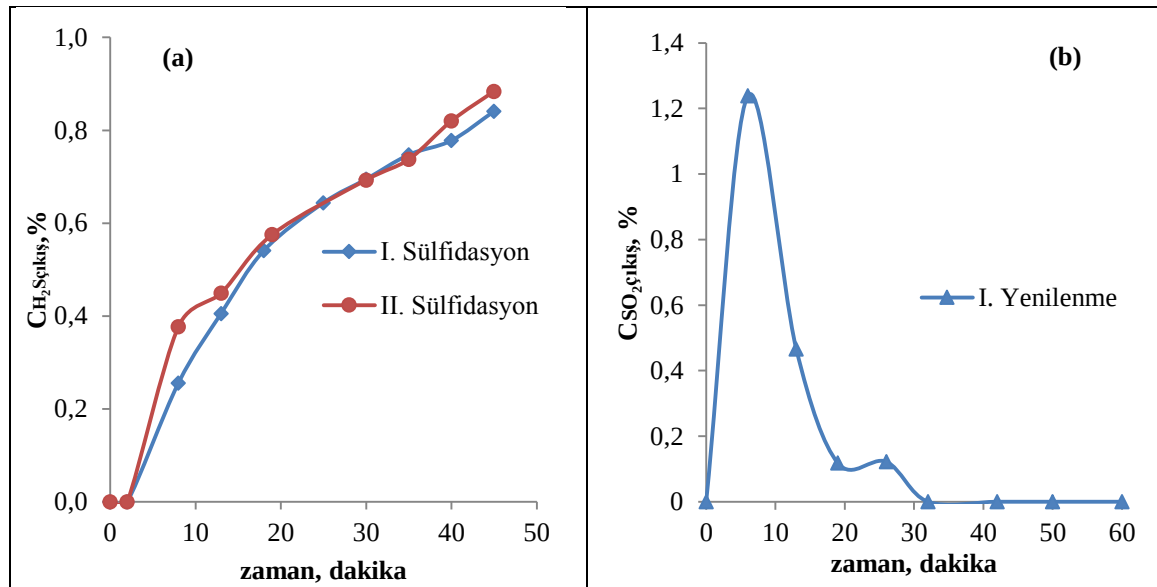
4.5.2. Sülfidasyon-Yenilenme deneyleri

Sülfidasyon basamağında, H₂S içeren gaz karışımı metal oksit sorbentlerle reaksiyon vererek metal sülfür formuna dönüşür ($\text{MeO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{MeS} + \text{H}_2\text{O}$). Yenilenme basamağında ise, sülfidasyon basamağında oluşan metal sülfür sorbentlerin O₂/SO₂/su buharı veya karışımları kullanılarak tekrar kullanılabilirliği sağlanır ($\text{MeS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{MeO} + \text{SO}_2$). Çalışma kapsamında bu basamakta O₂-N₂ gaz karışımı kullanılmıştır.

Sorbentin geri kazanımının sağlanabilmesi amacıyla sülfidasyon-yenilenme döngü sisteminde alümina destekli Mn-Ce sorbenti ile döngü deneyleri gerçekleştirilmiştir. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin sülfidasyon-yenilenme döngüsü aynı şartlarda iki defa tekrarlanmıştır ve sonuçları EK-12’de verilmektedir. I.Yenilenmede reaktör gazı çıkış akımında SO₂ gözlenmiştir. Önemli miktarda oluşan SO₂, sorbentin yenilenebilirliğini göstermektedir. Yenilenme basamağı SO₂ analiz edilemeye kadar sürdürülmüş ve buna ek olarak yarım saat daha sorbent üzerinden O₂-N₂ gaz karışımı geçirilmiştir. Yenilenme

basamağından sonra EDS analizi ile belirlenen sorbentin üzerindeki kükürt oranları %1,3 ve %1,5 değerlerindedir. Bu değerler sorbent içerisinde yenilenmeden kalan mangan sülfür oranlarıdır.

Sorbentin bir sonraki döngüdeki kükürt tutma performansının araştırılabilmesi amacıyla ile sülfidasyon-yenilenme-sülfidasyon döngüsü tamamlanmıştır. I. ve II. Sülfidasyon Şekil 4.29a'da ve yenilenme sonuçları Şekil 4.29b'de verilmektedir. I. ve II. Sülfidasyonda zamanla artan ve kararlı “break-through” eğrileri vermesi sorbentin yenilenebilir olduğunun bir göstergesidir. Sorbentin I. Sülfidasyon, I. Yenilenme ve II. Sülfidasyon sonrasında EDS analizi ile belirlenen kükürt tutma kapasiteleri Çizelge 4.25'te verilmektedir.



Şekil 4.29. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin I. ve II. Sülfidasyon sonrası reaktör çıkışındaki H₂S derişiminin (a) ve I. Yenilenme sonrası SO₂ derişiminin (b) zaman ile değişimi (Sülfidasyon sıcaklığı: 800°C, Yenilenme sıcaklığı: 800°C)

Çizelge 4.25. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin döngü çalışması sonrasında EDS analizleri ile belirlenen kükürt tutma kapasiteleri (g S/g sorbent)

I.Sülfidasyon	I. Yenilenme	II.Sülfidasyon
0,044	0,014	0,048

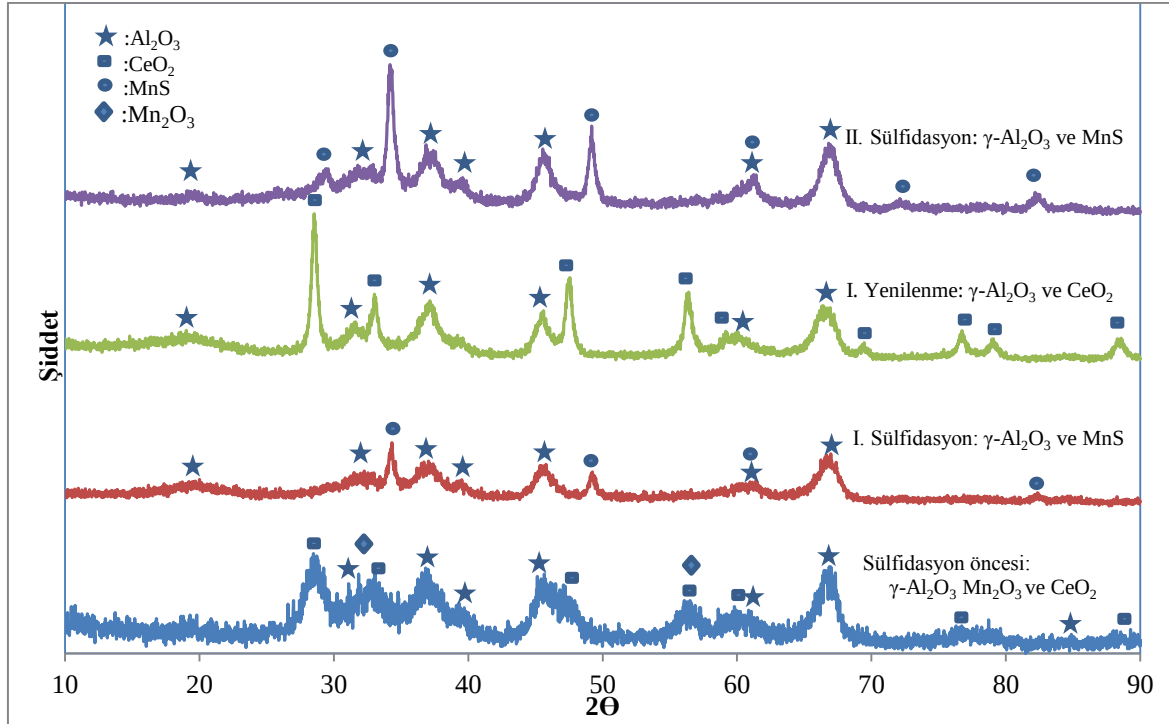
Sorbent geri kazanımı, yenilenme basamağında uzaklaştırılan kükürdün aynı döngüdeki sülfidasyondaki tutulan kükürde oranı olarak tanımlanmıştır. Çizelge 4.25'te verildiği gibi yenilenme çalışması sonrasında sorbentteki kükürt yaklaşık %66 oranında geri kazanılmıştır.

II. Sülfidasyon çalışması sonrasında sorbentin kükürt tutma kapasitesi I. Sülfidasyon değerine ulaşmıştır. Sülfidasyon-Yenilenme-Sülfidasyon basamağı gerçekleştirilmiş ve EDS sonuçlarında yararlanılarak reaktör etrafında kükürt dengliği yapılmıştır. Kükürt dengliğinde; yenilenme basamağında açığa çıkan SO_2 'den gelen kükürt ve yenilenme sonunda sorbent yapısında kalan kükürt, aynı döngüdeki sülfidasyon basamağında tutulan kükürt miktarına eşittir. Yapılan kükürt dengliği sonuçları Çizelge 4.26'da özetlenmektedir. Sülfidasyon basamağında tutulan kükürdün tamamı yenilenme basamağında uzaklaştırılamamıştır.

Çizelge 4.26. I. Döngü sonrasında yapılan kükürt dengliği sonuçları

I. Sülfidasyonda sorbent tarafından tutulan H_2S ($\text{mol} \cdot 10^3$)	I. Yenilenmede açığa çıkan SO_2 ($\text{mol} \cdot 10^3$)	I. Yenilenme sonunda sorbent yapısındaki kükürt ($\text{mol} \cdot 10^3$)	Yenilenme sırasında oluşan elementel kükürt ($\text{mol} \cdot 10^3$)
1,37	0,60	0,44	0,32

Sorbentin sırasıyla sülfidasyon öncesi, I. Sülfidasyon, I. Yenilenme ve II. Sülfidasyon sonrası yapılan XRD analiz sonuçları Şekil 4.30'da karşılaştırılmalı olarak ve literatür ile karşılaştırılması sırasıyla Çizelge 4.27, Çizelge 4.28 ve Çizelge 4.29'da verilmektedir. Sülfidasyon öncesi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Mn_2O_3 ve CeO_2 karakteristik piklerine sahip olan sorbentin, I. Sülfidasyon sonrası XRD desenlerinde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve MnS pikleri görülmüştür. Yenilenme basamağı sonrası sorbentte tekrar $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve CeO_2 pikleri bulunurken, II. Sülfidasyon sonrası sorbentte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve MnS pikleri görülmüştür. Yenilenme sonrası XRD desenleri sorbentin yenilenebildiğini göstermektedir. Ayrıca, I. Yenilenme sonrası EDS analizi ile belirlenen kükürt XRD ile analiz edilmemiştir. Sorbentin sülfidasyon-yenilenme döngülerinde kararlı bir yapıya sahip olduğu EDS ve XRD analizleri ile belirlenmiştir.



Şekil 4.30. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin sülfidasyon öncesi, I. Sülfidasyon, I. Yenilenme ve II. Sülfidasyon sonrası XRD desenlerinin karşılaştırılması

Çizelge 4.27. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin I. Sülfidasyon sonrası XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması

Numune 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S I. Sülfidasyon sonrası			Literatür			
			γ -Al ₂ O ₃ Dosya No: 29-63		MnS [32]	
2θ	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀
19,22	4,61	33	4,53	35	-	-
-	-	-	-	-	3,01	13
32,66	2,74	34	2,80	45	-	-
34,32	2,61	98	-	-	2,61	100
37,04	2,43	54	2,39	65	-	-
39,52	2,28	24	2,28	40	-	-
45,34	2,00	73	1,98	80	-	-
49,24	1,85	55	-	-	1,85	62
60,96	1,52	33	1,53	10	1,51	19
66,98	1,40	100	1,40	100	-	-
-	-	-	-	-	1,31	8
-	-	-	-	-	1,20	2
82,32	1,17	20	-	-	1,17	21

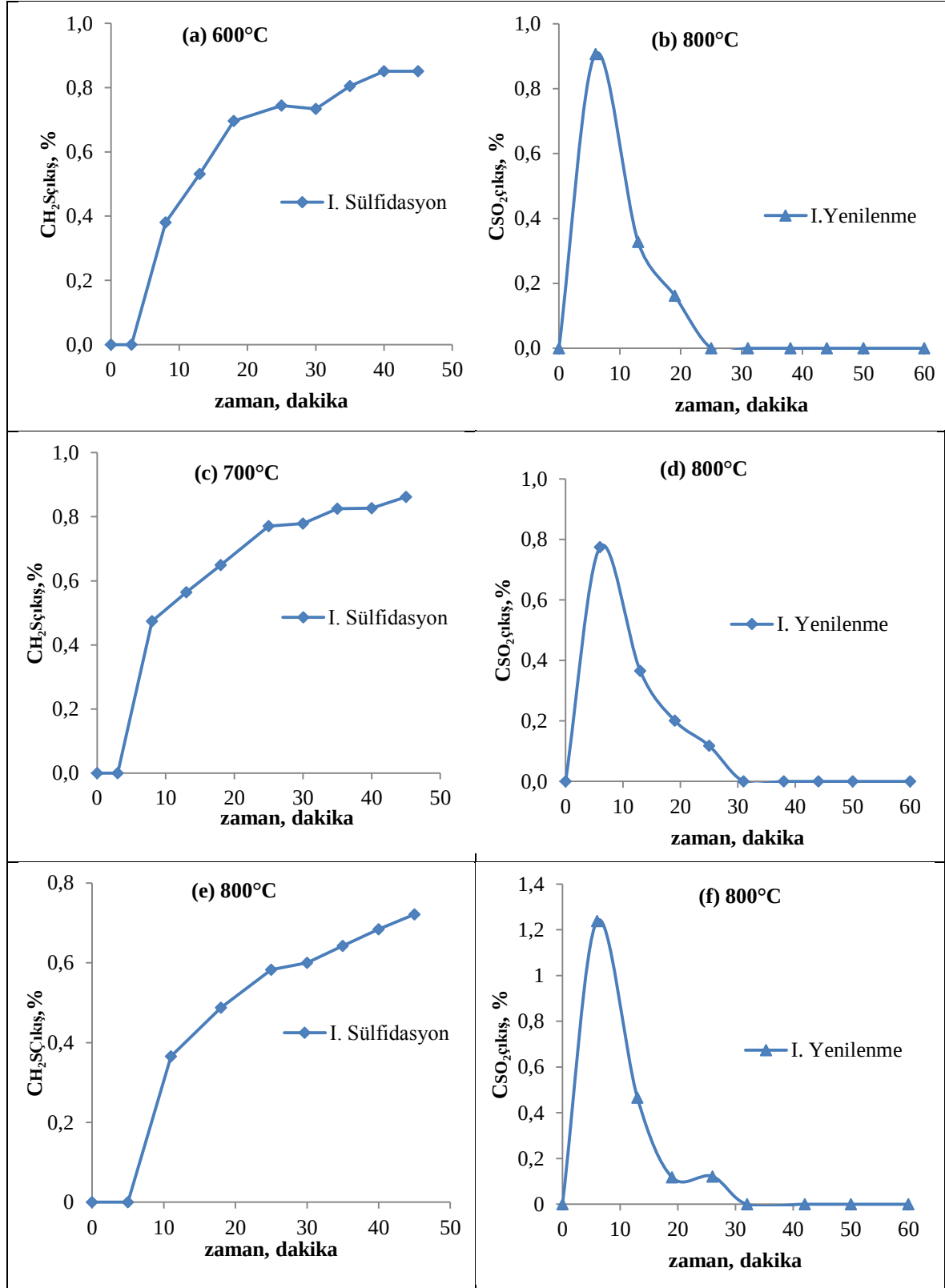
Çizelge 4.28. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S Sorbentinin I. Yenilenme sonrası XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması

Numune 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S I. Yenilenme sonrası			Literatür			
			CeO ₂ Dosya No: 4-593		γ -Al ₂ O ₃ Dosya No: 29-63	
2 θ	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀
19,02	4,66	10	-	-	4,53	35
28,52	3,13	100	3,12	100	-	-
31,30	2,86	17	-	-	2,80	45
33,03	2,71	39	2,71	29	-	-
37,00	2,43	32	-	-	2,39	65
38,56	2,33	10	-	-	2,28	40
45,56	1,99	33	-	-	1,98	80
47,56	1,91	58	1,91	51	-	-
56,26	1,63	41	1,63	44	-	-
59,16	1,56	15	1,56	5	-	-
60,08	1,54	14	-	-	1,53	10
66,04	1,41	36	-	-	1,40	100
69,46	1,35	10	1,35	8	-	-
76,74	1,24	17	1,24	15	-	-
78,96	1,21	12	1,21	8	-	-
88,56	1,10	15	1,10	12	-	-

Çizelge 4.29. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin II. Sülfidasyon sonrası XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması

Numune 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE-S II. Sülfidasyon sonrası			Literatür			
			γ -Al ₂ O ₃ Dosya No: 29-63		MnS [32]	
2 θ	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀
19,22	4,61	90	4,53	35	-	-
29,42	3,03	17	-	-	3,01	13
31,92	2,80	19	2,80	45	-	-
34,18	2,62	100	-	-	2,61	100
36,86	2,44	34	2,39	65	-	-
39,58	2,28	11	2,28	40	-	-
45,54	1,99	35	1,98	80	-	-
49,18	1,85	62	-	-	1,85	62
61,24	1,51	26	1,53	10	1,51	19
66,82	1,40	53	1,40	100	-	-
72,10	1,31	9	-	-	1,31	8
-	-	-	-	-	1,20	2
82,18	1,17	16	-	-	1,17	21

Farklı sıcaklıklarda (600°C, 700°C, 800°C) sülfidasyonu gerçekleştirilmiş sorbentlerin yenilenme özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla aynı şartlarda (800°C, %6 O₂-N₂) yenilenme çalışmaları yapılmıştır. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin 600°C, 700°C ve 800°C sıcaklıklarda sülfidasyon-yenilenme döngülerinde elde edilen H₂S ve SO₂ konsantrasyonlarının zaman ile değişimleri Şekil 4.31’de verilmektedir. Ayrıca 700°C sıcaklıkta aynı şartlarda tekrarlanan deneyin sonuçları EK-14’te sunulmuştur. Farklı sıcaklıklarda 45 dakikalık sülfidasyon deneyi sonrası, aynı şartlarda gerçekleştirilen yenilenme basamağında oluşan önemli miktardaki SO₂, metal sülfürlerin veya kükürdün önemli bir bölümünün oksijenle reaksiyonunun gerçekleştiğinin ve metal oksit formlarının oluştuğunun bir göstergesi olarak yorumlanmıştır.



Şekil 4.31. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin farklı sıcaklıklardaki I. Sülfidasyon sonrası reaktör çıkışındaki H₂S derişiminin (a), (c), (e) ve I. Yenilenme sonrası SO₂ derişiminin (b), (d), (f) zaman ile değışimi

Farklı sıcaklıklarda sülfidasyon ve devamında aynı şartlarda yenilenme döngüleri yapılan sorbentlerin EDS analizleri ile belirlenen kükürt tutma kapasiteleri ve % sorbent geri kazanımları Çizelge 4.30'da verilmiştir.

Çizelge 4.30. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin farklı sıcaklıklarda sülfidasyon-yenilenme-sülfidasyon döngüsündeki kükürt tutma performansları (Sülfidasyon: %1 H₂S-%50 H₂-%49 N₂, Yenilenme: %6 O₂-%94 N₂)

Deney şartları		Kükürt tutma kapasitesi g S/ g sorbent (EDS)	Sorbent performansı Sorbent geri kazanımı (%)
Sıcaklık, °C	Deney süresi, dakika		
1.S: 600	1.S: 45	0,028	Sorbent performansı: 35
1.R: 800	1.R: 60	0,015	Sorbent geri kazanımı: 44
2.S: 600	2.S: 45	0,036	Sorbent performansı: 46
1.S: 700	1.S: 45	0,040	-
1.R: 800	1.R: 60		-
2.S: 700	2.S: 45		Sorbent performansı: 50
1.S: 800	1.S: 45	0,044	Sorbent performansı: 56
1.R: 800	1.R: 60	0,014	Sorbent geri kazanımı: 66
2.S: 800	2.S: 45	0,048	Sorbent performansı: 61

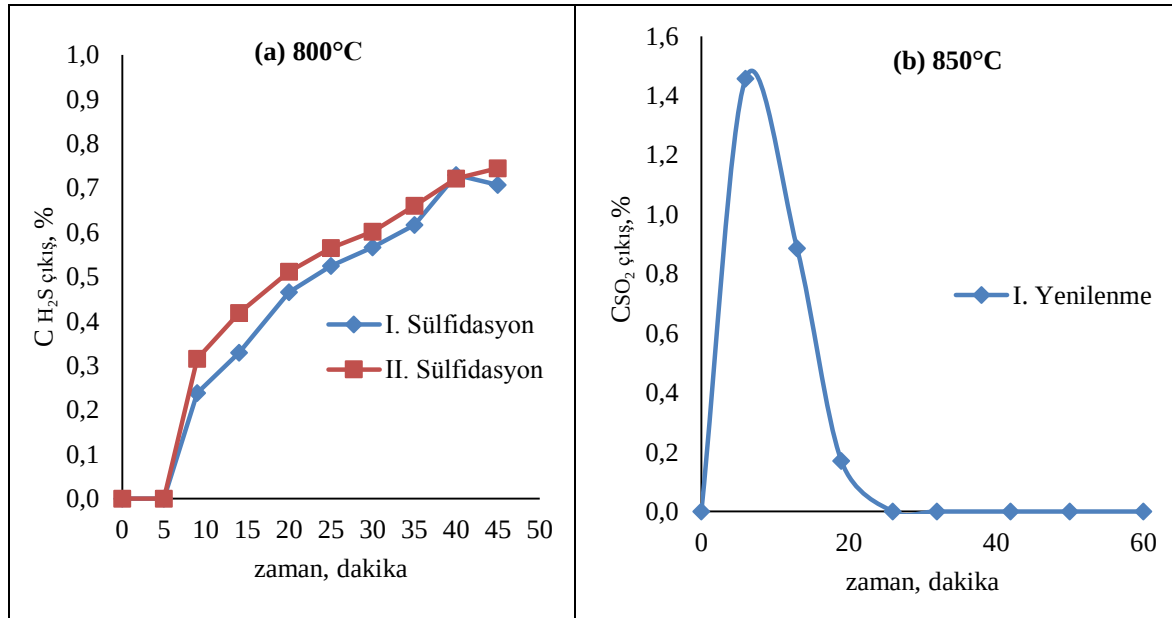
Sorbentlerin sülfidasyon sıcaklığının yükselmesi ile beraber (600°C→800°C) kükürt tutma kapasitelerinde artış gözlenmektedir. 600°C sıcaklıkta gerçekleşen sülfidasyon ve sonrasında gerçekleşen yenilenme basamağında sorbent tarafından tutulan kükürdün %44'ü geri kazanılmıştır. 800°C sıcaklıkta gerçekleşen sülfidasyon basamağında ise kükürdün %66'sı geri kazanılmıştır. Her iki sülfidasyon sıcaklığında (600°C ve 800°C) bir-döngü sonrasında kükürt tutma kapasitelerinde küçük bir artış ile beraber kararlılık gözlenmektedir.

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen döngü çalışmalarının kükürt denkliliği karşılaştırılmalı olarak Çizelge 4.31'de verilmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda 600°C'de I. Sülfidasyon sonunda tutma kapasitesi $8,7 \cdot 10^{-4}$ mol, 800°C sıcaklıkta ise $1,36 \cdot 10^{-3}$ mol değerine ulaşmıştır. Sıcaklık arttıkça tutma kapasitesi artmıştır. Ayrıca yüksek sıcaklıkta gerçekleşen sülfidasyon ve yenilenmede daha fazla elementel kükürt elde edilmiştir.

Çizelge 4.31. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen döngü sonrasında yapılan kükürt denklığı sonuçları

Sülfidasyon sıcaklığı, (°C)	I. Sülfidasyonda sorbent tarafından tutulan kükürt (mol*10 ³)	I. Yenilenmede açığa çıkan SO ₂ (mol*10 ³)	I. Yenilenme sonunda sorbent yapısındaki kükürt (mol*10 ³)	Yenilenme sırasında oluşan elementel kükürt (mol*10 ³)
600	0,87	0,33	0,48	0,06
800	1,36	0,60	0,44	0,32

Bu bölümün devamında yenilenme sıcaklığının etkisinin görülebilmesi amacıyla 850°C sıcaklıkta aynı gaz karışımı ile sorbentin sülfidasyon-yenilenme-sülfidasyon döngüsü gerçekleştirilmiştir. Yüksek kükürt tutma kapasitesine sahip ve kararlı 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbenti ile çalışılmıştır. Sorbentin I. Sülfidasyon ve II. Sülfidasyon sonrası "break-through" eğrileri Şekil 4.32a'da verilmektedir. 850°C sıcaklıkta gerçekleştirilen yenilenme basamağı sonrası çıkan SO₂ konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.32b'de verilmektedir.



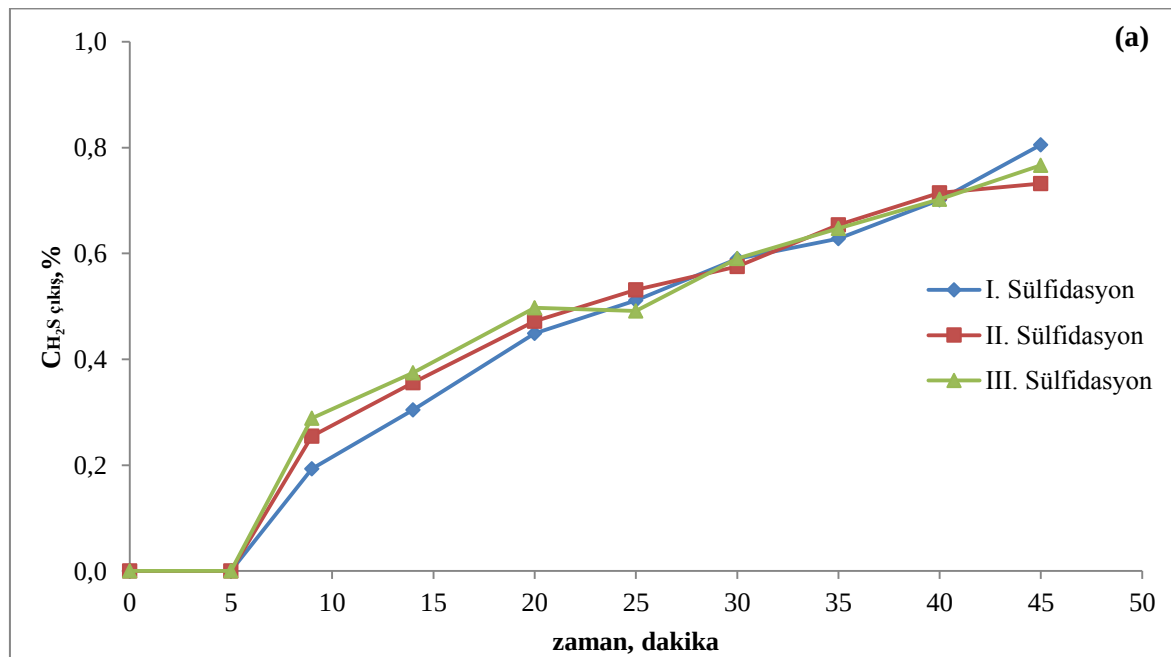
Şekil 4.32. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin I. ve II. Sülfidasyon sonrası reaktör çıkışındaki H₂S derişiminin (a) ve I. Yenilenme sonrası SO₂ derişiminin (b) zaman ile değişimi (Sülfidasyon sıcaklığı: 800°C, Yenilenme sıcaklığı: 850°C)

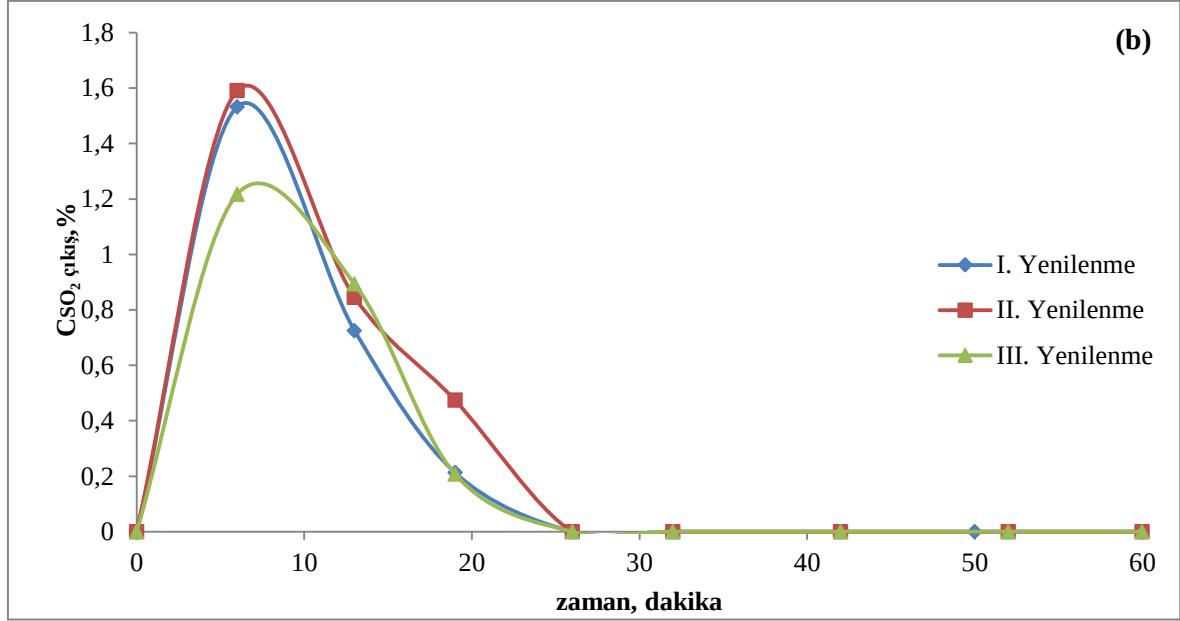
I. ve II. Sülfidasyon basamağındaki "break-through" eğrilerinin kararlılığı performans kaybının olmadığını göstermektedir. Sorbent performansındaki kararlılığın araştırılması için

EDS analizi yapılmıştır ve sorbentin II. Sülfidasyon sonrası EDS ile belirlenen kükürt tutma kapasitesi 0,043 g S/g sorbent olarak belirlenmiştir. Yenilenme basamağında açığa çıkan önemli miktardaki SO₂, sorbentin yüksek sıcaklıkta yenilenebildiğini göstermektedir. Yenilenme basamağı 800°C sıcaklıkta gerçekleştirilen 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin bu basamakta açığa çıkan SO₂ miktarı $0,60 \cdot 10^{-3}$ mol olarak belirlenmişti (Çizelge 4.26). Şekil 4.32-b’de eğrinin altında kalan alandan, açığa çıkan SO₂ miktarı hesaplanmıştır. Yenilenme basamağı 850 °C sıcaklıkta gerçekleştirildiğinde, açığa çıkan SO₂ miktarı $0,61 \cdot 10^{-3}$ mol olarak belirlenmiştir. Yenilenme basamağındaki sıcaklık artışı ile açığa çıkan SO₂ miktarı değişmemiştir. Bu nedenle 800°C yenilenme sıcaklığı ile çalışmalara devam edilmiştir.

4.5.3. Ardışık Sülfidasyon-Yenilenme Döngü Çalışması

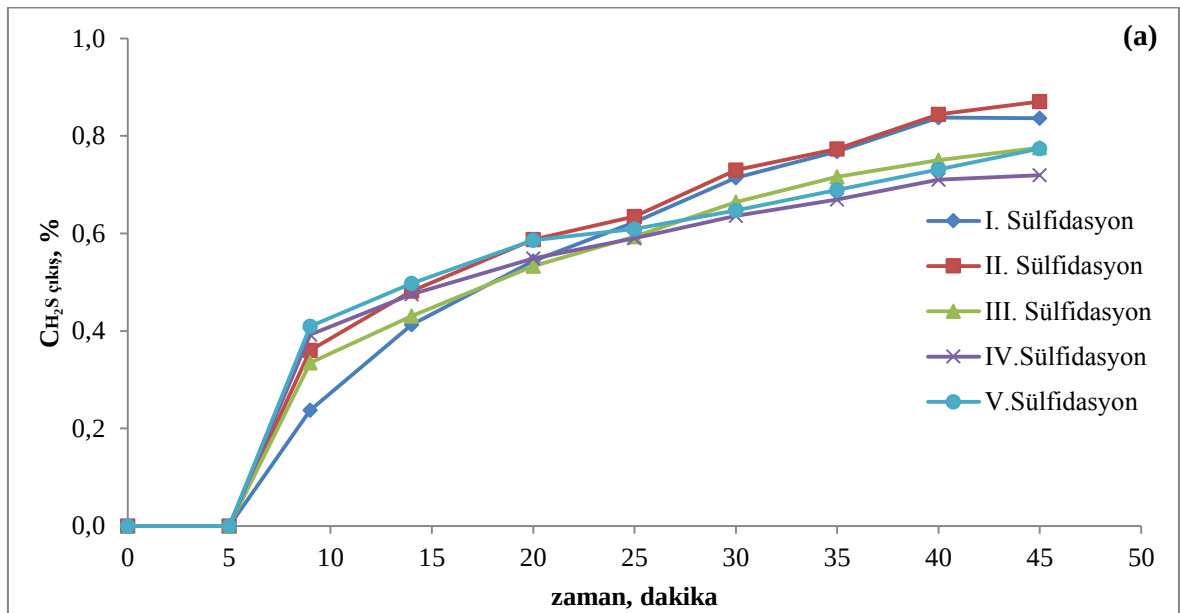
Çalışma kapsamında hazırlanan 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentlerinin sülfidasyon-yenilenme döngülerindeki kararlılıkların belirlenebilmesi amacıyla ardışık üç döngü çalışması gerçekleştirilmiştir. Sülfidasyonda elde edilen “break-through” eğrileri Şekil 4.33-a’da ve yenilenme basamağında reaktör çıkışındaki SO₂ konsantrasyonunun zaman ile değişimi Şekil 4.33-b’de verilmektedir. Ardışık döngülerde sülfidasyon basamaklarında elde edilen “break-through” eğrilerinin çakışması ve yenilenmede de aynı miktarda SO₂ çıkması sorbentin döngülerde kararlı bir davranış sergilediğini göstermektedir. Sülfidasyon-yenilenme döngülerindeki sorbent davranışının açıklanabilmesi amacıyla aynı sorbent ile ardışık döngü sayısı artırılarak beş-sülfidasyon-yenilenme çalışması gerçekleştirilmiştir.

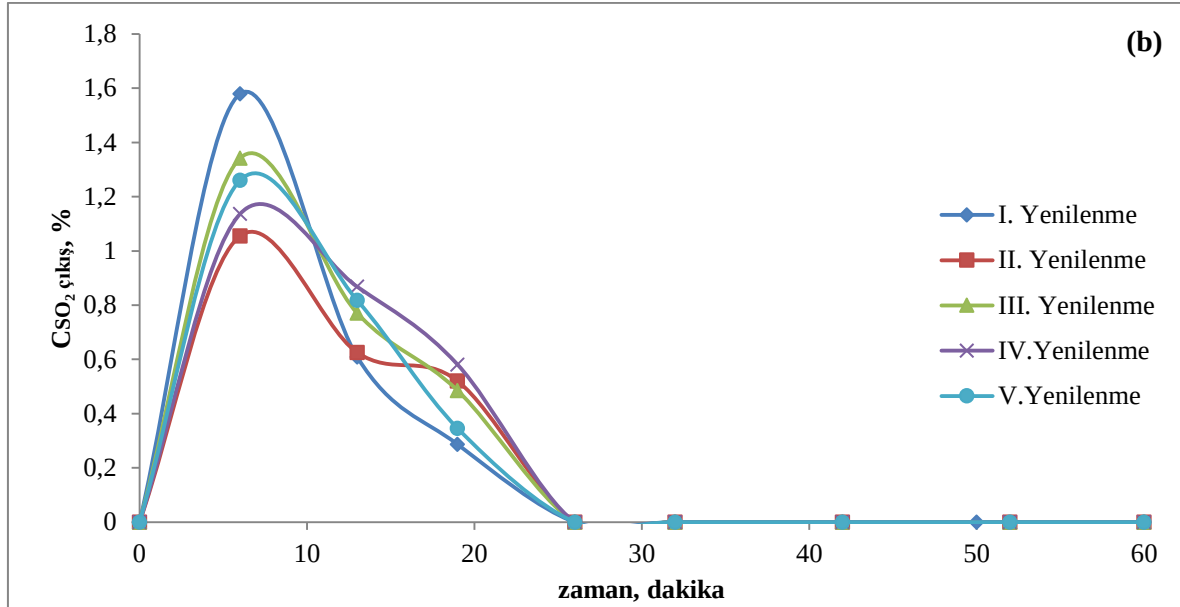




Şekil 4.33. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbenti ile gerçekleştirilen ardışık üç-sülfidasyon-yenilenme döngülerinde elde edilen reaktör çıkışındaki (a) sülfidasyonda H₂S ve (b) yenilenmede SO₂ derişimlerinin zaman ile değişimi (Sülfidasyon sıcaklığı:800°C, Yenilenme sıcaklığı:800°C)

800°C sıcaklıkta %1 H₂S-%50H₂-%49N₂ gaz bileşimi kullanılarak 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin beş döngü boyunca sülfidasyon ve yenilenme basamaklarında gösterdiği performans Şekil 4.34’da verilmiştir. Sorbent ardışık beş-sülfidasyon-yenilenme döngüsünde benzer “break-through” eğrileri ile kararlı bir davranış sergilemiştir. Yenilenme basamağında önemli miktarda SO₂ oluşumu, sorbentin yenilenebilirliğini göstermektedir.





Şekil 4.34. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbenti ile gerçekleştirilen ardışık beş-sülfidasyon-yenilenme döngülerinde elde edilen reaktör çıkışındaki (a) sülfidasyonda H₂S ve (b) yenilenmede SO₂ derişimlerinin zaman ile değişimi (Sülfidasyon sıcaklığı: 800°C, yenilenme sıcaklığı: 800°C)

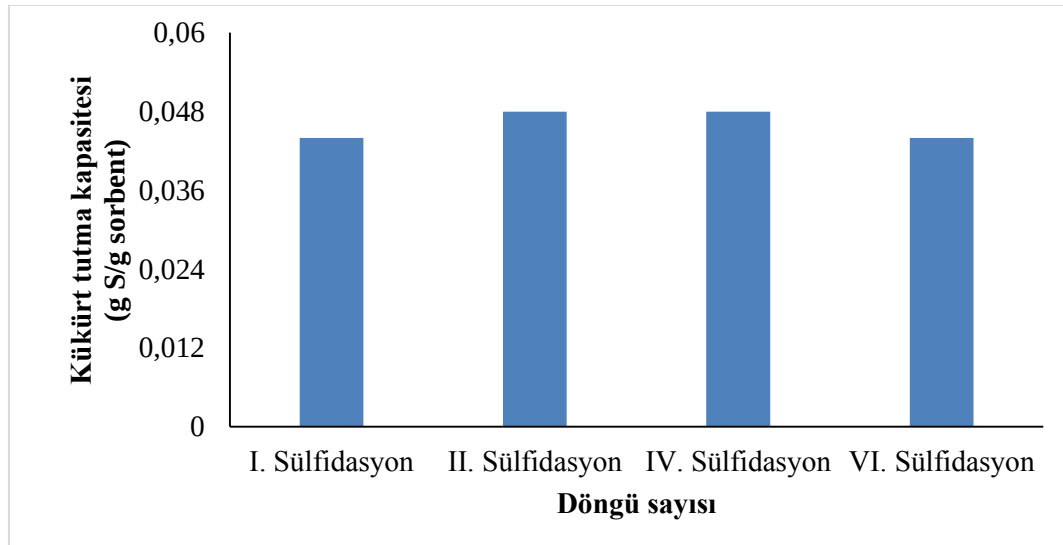
Sorbentin döngüler sırasında EDS analizleriyle belirlenen kükürt tutma kapasiteleri ve yenilenme basamağında sorbentin üzerinde kalan kükürt miktarları Çizelge 4.32’de verilmektedir. Ayrıca, sorbent performansları ve sorbent geri kazanım yüzdeleri de verilmektedir. Gerçekleştirilen her döngünün sülfidasyon basamağı sonrasında belirlenen kükürt tutma kapasiteleri birbirine yakın çıkmıştır. Sorbentin geri kazanımı, yenilenme basamağında uzaklaştırılan kükürdün aynı döngüdeki sülfidasyonda tutulan kükürde oranı olarak daha önce tanımlanmıştı. Yenilenme basamaklarında sorbentin tuttuğu kükürt yaklaşık %66, %70 ve %82 oranlarında geri kazanılabilmıştır. Bu sonuçlar sorbentin tekrar tekrar aynı ölçüde kullanılabilirliğini, hatta geri kazanılabilirliğini de göstermektedir. Sorbentin %52-61 aralığında bir performansla çalıştığı görölmektedir. VI. Döngüde %56 performansla çalışan sorbent halen kararlıdır.

Çizelge 4.32. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin ardışık sülfidasyon-yenilenme döngülerindeki kükürt tutma performansları (Sülfidasyon: %1 H₂S-%50 H₂-%49 N₂, Yenilenme: %6 O₂-%94 N₂)

Döngü sayısı	Kükürt tutma kapasitesi g S/g sorbent (EDS)	Sorbent performansı (%)	Sorbent geri kazanımı (%)

1	Sülfidasyon: 0,044 Yenilenme: 0,014	56	66
2	Sülfidasyon: 0,048 Yenilenme: 0,014	61	70
3	Sülfidasyon: 0,041 Yenilenme: 0,007	52	82
4	Sülfidasyon: 0,048	61	-
5	Yenilenme: 0,012	-	-
6	Sülfidasyon: 0,044	56	-

3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin ardışık döngülerdeki kükürt tutma kapasiteleri Şekil 4.35'te sunulmaktadır. Döngü çalışmasında kükürt tutma oranlarında azalma gözlenmemektedir. Bu sonuçlar 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin beş-sülfidasyon-yenilenme döngüsünde kararlı davranış sergilediğini göstermektedir.



Şekil 4.35. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin ardışık sülfidasyon-yenilenme döngülerinde EDS analizi ile belirlenen kükürt tutma kapasiteleri

Ardışık döngüler halinde gerçekleştirilen sülfidasyon-yenilenme deneyleri sonrasında reaktör etrafında kükürt dengliği yapılmıştır. Sülfidasyon basamağından sonra yapılan EDS analizleri ile sorbent tarafından tutulan kükürt miktarı hesaplanmıştır. Yenilenme basamağında, SO₂ derişiminin zamanla değişimi ile oluşan eğrinin altında kalan alan

kullanılarak bu basamakta açığa çıkan SO_2 miktarı hesaplanmıştır. Ardışık döngülerde reaktör etrafında yapılan kükürt denklığı Çizelge 4.33'te özetlenmektedir.

Çizelge 4.33. Ardışık döngüler sonrasında EDS değerleri kullanılarak yapılan kükürt denklığı sonuçları (800°C)

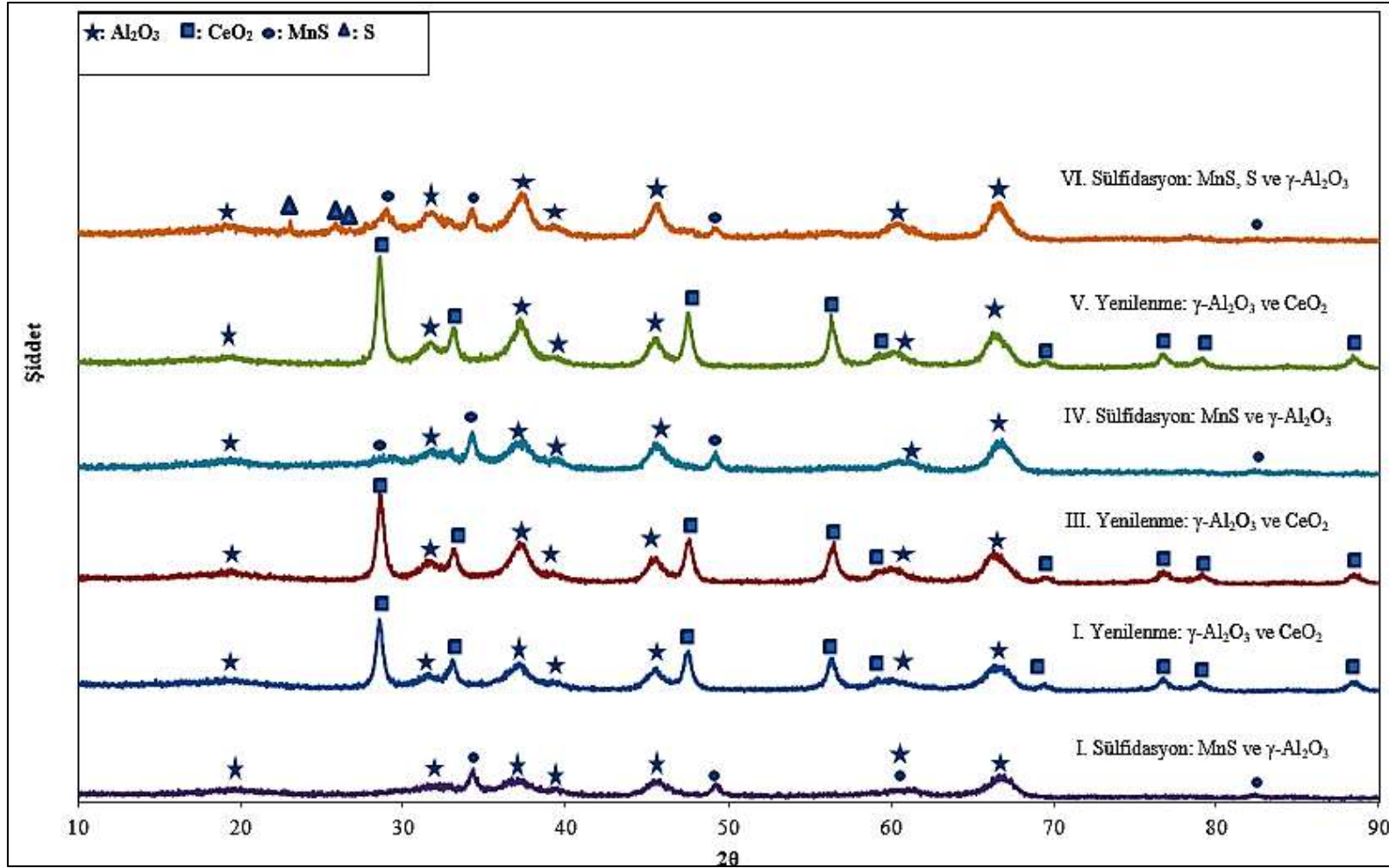
Döngü sayısı	I. Sülfidasyonda sorbent tarafından tutulan kükürt ($\text{mol}\cdot 10^3$)	I. Yenilenmede açığa çıkan SO_2 ($\text{mol}\cdot 10^3$)	Yenilenmede açığa çıkan SO_2 'in sorbentteki kükürde oranı (%)	I. Yenilenme sonunda sorbent yapısındaki kükürt ($\text{mol}\cdot 10^3$)	Yenilenme sırasında oluşan elementel kükürt ($\text{mol}\cdot 10^3$)	Elementel kükürdün sorbentteki kükürde oranı (%)
1	1,37	0,60	44	0,44	0,32	24
2	1,51	0,52	34	0,44	0,55	36
3	1,27	0,63	50	0,22	0,42	33

Sülfidasyon basamağında tutulan kükürt miktarı ardışık döngülerde çok değişmemektedir. Yenilenme basamağında önemli miktarda SO_2 oluşmuştur ama yenilenme sonrası halen yapıda kükürt bulunmaktadır. Örneğin, I. Sülfidasyonda tutulan EDS ile belirlenen kükürt miktarı $1,36\cdot 10^{-3}$ mol değerindedir. Devam eden yenilenmede, kükürt SO_2 olarak açığa çıkmıştır ve I. Yenilenme sonrası EDS ile belirlenen sorbent yapısındaki kükürt $0,44\cdot 10^{-3}$ mol dür. Reaktör etrafında gerçekleştirilen kükürt denklığı sonucunda:

- 1) Yenilenmede $0,32\cdot 10^{-3}$ mol elementel kükürt oluşmuştur. Sorbent yapısındaki kükürdün %24'ünün elementel kükürt olduğu belirlenmiştir.
- 2) Yenilenmede $0,44\cdot 10^{-3}$ mol kükürt, SO_2 olarak sorbentten uzaklaşmıştır. Sorbent yapısındaki kükürdün %44'ünün SO_2 olarak açığa çıktığı tespit edilmiştir.
- 3) Sorbentin geri kazanımı, yenilenmede uzaklaştırılan kükürdün aynı döngüdeki sülfidasyondaki tutulan kükürde oranı olarak tanımlanmıştır. I. Döngüde sorbent geri kazanımı, %66 oranında bulunmuştur.

Alümina destekli Mn-Ce sorbentlerinin sülfidasyon-yenilenme döngülerindeki yapısal değişimin görülebilmesi amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Sorbentin farklı sülfidasyon ve yenilenme döngüleri sonrası yapılan XRD analizleri Şekil 4.36'da verilmektedir. Sülfidasyon öncesi $3\text{Mn1Ce@Al}_2\text{O}_3\text{-KE-S}$ sorbentinin XRD desenlerinde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Mn_2O_3 ve CeO_2 yapılarına ait pikler gözlenmişti. I. Sülfidasyon sonrasında XRD desenlerinde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yapısının korunduğu ve MnS oluşumu gözlenmiştir. Devam eden

sülfidasyon-yenilenme döngülerinde VI. Sülfidasyon sonrasında sorbent yapısında MnS ve γ -Al₂O₃ yapıları ve elementel kükürde ait küçük pikler gözlenmektedir. I. Yenilenme sonrasında CeO₂ yapısına ait keskin piklerin oluşumuyla beraber γ -Al₂O₃ yapısına ait XRD pikleri de gözlenmiştir. Devam eden döngülerde III. yenilenme ve V. yenilenme sonrasında da benzer XRD desenleri alınmıştır. Yenilenme çalışması sonucunda sorbent yapısı CeO₂ ve γ -Al₂O₃ kristal fazlarını bulundurmaktadır. I. ve II. Yenilenme sonrasında sorbent yapısında yaklaşık $0,44 \cdot 10^{-3}$ mol kükürt belirlenmişti. Bununla beraber, I., III. ve V. Yenilenme sonrasında XRD desenlerinde kükürde ait (MnS, S gibi) pikler gözlenmemiştir. %6 O₂-N₂ içeren gaz karışımı kullanarak yenilenme ile sorbent sülfidasyon öncesinde elde edilen kristal yapıya tekrar dönüşmektedir. Sonuç olarak, ardışık sülfidasyon-yenilenme döngülerinde 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinde sülfidasyon sonrasında MnS ve γ -Al₂O₃ yapıları ve yenilenme sonrasında CeO₂ ve γ -Al₂O₃ yapıları gözlenmektedir. Sorbentin I., IV., VI. Sülfidasyon sonrası ve I., III., V. Yenilenme sonrası XRD analiz sonuçları, d değerleri ve literatür ile karşılaştırılması sırasıyla Çizelge 4.34 ve Çizelge 4.35'te verilmektedir.



Şekil 4.36. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin I., IV., VI. Sülfidasyon sonrası ve I., III., V. Yenilenme sonrası XRD desenlerinin karşılaştırılması

Çizelge 4.34. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin I., IV. ve VI. sülfidasyon sonrası XRD verilerinin analizleri

Literatür						Numune								
MnS [32]		γ -Al ₂ O ₃ Dosya No: 29-63		S Dosya No: 8-247		I. Sülfidasyon			IV. Sülfidasyon			VI. Sülfidasyon		
d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀	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
-	-	4,53	35	-	-	19,22	4,61	33	19,38	4,58	30	19,02	4,66	21
-	-	-	-	3,85	100	-	-	-	-	-	-	23,08	3,85	34
-	-	-	-	3,44	40	-	-	-	-	-	-	25,84	3,45	27
-	-	-	-	3,33	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	3,21	60	-	-	-	-	-	-	27,68	3,22	22
3,01	13	-	-	3,11	25	-	-	-	29,42	3,03	20	28,94	3,08	60
-	-	2,80	45	2,85	18	32,66	2,74	34	31,86	2,81	41	31,70	2,82	48
2,61	100	-	-	2,61	14	34,32	2,61	98	34,26	2,62	94	34,16	2,62	56
-	-	2,39	65	2,42	14	37,04	2,43	54	37,36	2,41	70	37,26	2,41	100
-	-	2,28	40	-	-	39,52	2,28	24	39,24	2,29	25	39,18	2,30	18
-	-	1,98	80	1,99	4	45,34	2,00	73	45,42	2,00	86	45,56	1,99	89
1,85	62	-	-	-	-	49,24	1,85	55	49,22	1,85	59	49,06	1,86	26
-	-	-	-	1,54	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,51	19	1,53	10	1,53	2	60,96	1,52	33	60,50	1,53	33	60,22	1,54	39
1,31	8	1,40	100	1,39	2	66,98	1,40	100	66,84	1,40	100	66,56	1,40	97
1,17	21	-	-	-	-	82,32	1,17	20	82,36	1,17	16	82,54	1,17	11

Çizelge 4.35. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin I., III. ve V. yenilenme sonrası XRD verilerinin analizleri

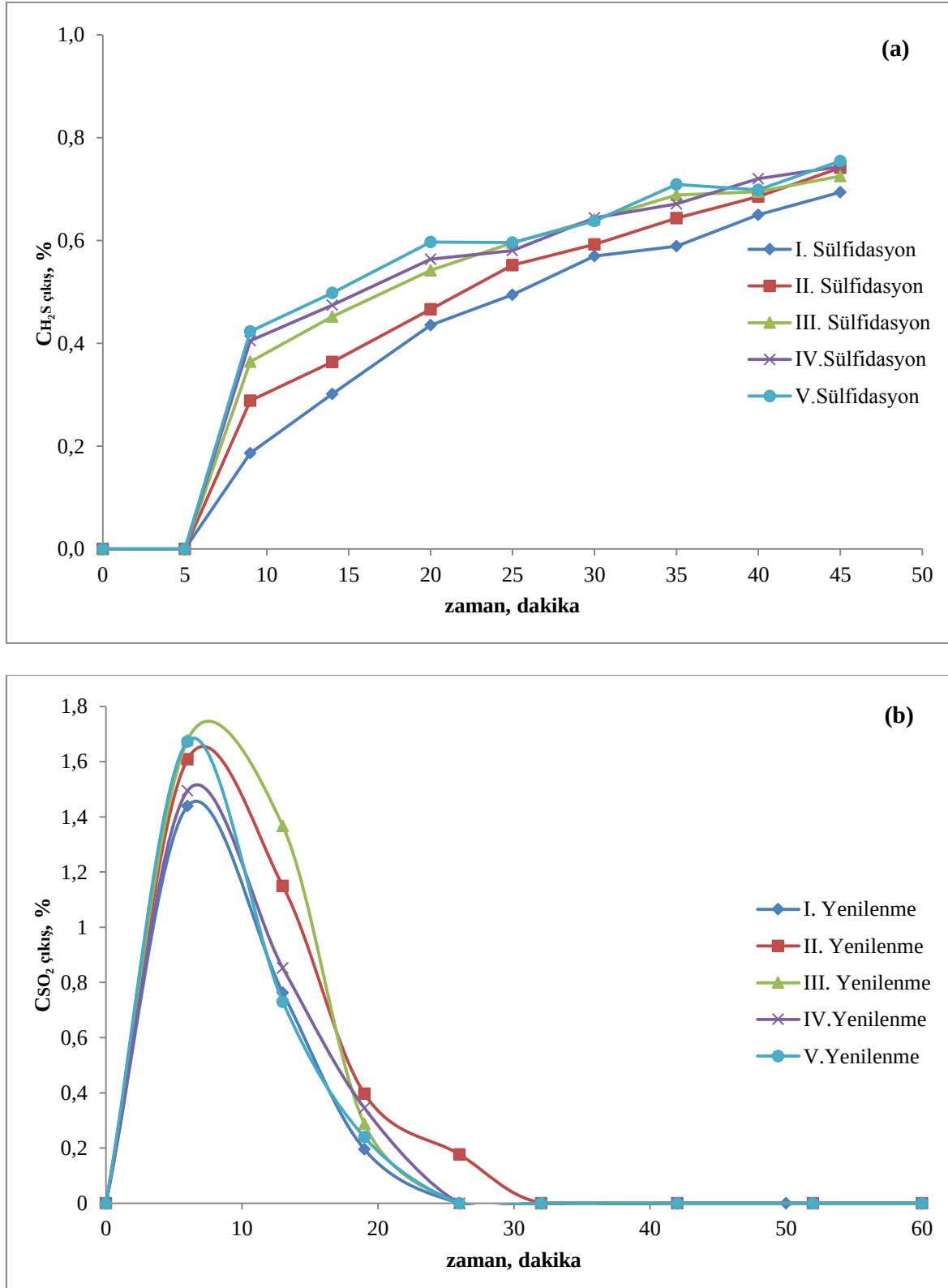
Literatür				Numune								
CeO ₂ Dosya No: 4-593		γ -Al ₂ O ₃ Dosya No: 29-63		I. Yenilenme			III. Yenilenme			V. Yenilenme		
d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀	2 θ	d (Å°)	I/I ₀	2 θ	d (Å°)	I/I ₀	2 θ	d (Å°)	I/I ₀
-	-	4,53	35	19,02	4,66	10	19,24	4,61	8	18,88	4,70	6
3,12	100	-	-	28,52	3,13	100	28,56	3,12	100	28,58	3,12	100
-	-	2,80	45	31,30	2,86	17	31,42	2,84	20	31,56	2,83	18
2,71	29	-	-	33,03	2,71	39	33,04	2,71	34	33,10	2,70	32
-	-	2,39	65	37,00	2,43	32	37,14	2,42	40	37,20	2,42	39
-	-	2,28	40	38,56	2,33	10	38,64	2,33	7	38,86	2,32	4
-	-	1,98	80	45,56	1,99	33	45,26	2,00	28	45,42	2,00	24
1,91	51	-	-	47,56	1,91	58	47,60	1,91	49	47,50	1,91	50
1,63	44	-	-	56,26	1,63	41	56,48	1,63	49	56,32	1,63	47
1,56	5	-	-	59,16	1,56	15	59,06	1,56	45	59,28	1,56	11
-	-	1,53	10	60,08	1,54	14	59,88	1,54	12	60,04	1,54	12
-	-	1,40	100	66,04	1,41	36	66,30	1,41	15	66,22	1,41	27
1,35	8	-	-	69,46	1,35	10	69,32	1,35	7	69,32	1,35	7
1,24	15	-	-	76,74	1,24	17	76,74	1,24	14	76,58	1,24	11
1,21	8	-	-	78,96	1,21	12	79,14	1,21	13	79,06	1,21	8
1,10	12	-	-	88,56	1,10	15	88,42	1,10	12	88,40	1,10	13

Alüminanın kuru hava akımı ortamında kalsine edilmesiyle hazırlanan $3\text{Mn1Ce@Al}_2\text{O}_3\text{-KE-K}$ sorbentinin 800°C sıcaklıkta %1 H_2S -%50 H_2 -%49 N_2 gaz bileşimi kullanılarak beş sülfidasyon-yenilenme döngüsü tekrarlanmıştır. Sorbentin aynı şartlarda beş döngü boyunca sülfidasyon ve yenilenme basamaklarında gösterdiği performans Şekil 4.37’de verilmiştir. Gerçekleştirilen beş döngüde “break-through” eğrileri analizi ile sorbentin H_2S tutma performansını koruduğu görülmüştür. Sülfidasyon basamaklarında H_2S ’ün $3\text{Mn1Ce@Al}_2\text{O}_3\text{-KE-S}$ sorbenti ile (Şekil 4.34) benzer “break-through” sergilemesi ve ayrıca yenilenme basamaklarında oluşan önemli miktardaki SO_2 sorbentin yenilenebilir olduğunu göstermektedir.

$3\text{Mn1Ce@Al}_2\text{O}_3\text{-KE-K}$ sorbentinin farklı döngülerde EDS ile belirlenen kükürt tutma kapasiteleri, yenilenme basamaklarında sorbentin üzerinde kalan kükürt değerleri ve sorbent performans oranları Çizelge 4.36’de verilmektedir. $3\text{Mn1Ce@Al}_2\text{O}_3\text{-KE-K}$ sorbenti, $3\text{Mn1Ce@Al}_2\text{O}_3\text{-KE-S}$ sorbenti ile hemen hemen aynı kükürt tutma kapasitelerine ve sorbent performans oranlarına sahiptir.

Çizelge 4.36. $3\text{Mn1Ce@Al}_2\text{O}_3\text{-KE-K}$ sorbentinin ardışık sülfidasyon-yenilenme döngülerindeki kükürt tutma performansları (Sülfidasyon: %1 H_2S -%50 H_2 -%49 N_2 , Yenilenme: %6 O_2 -%94 N_2)

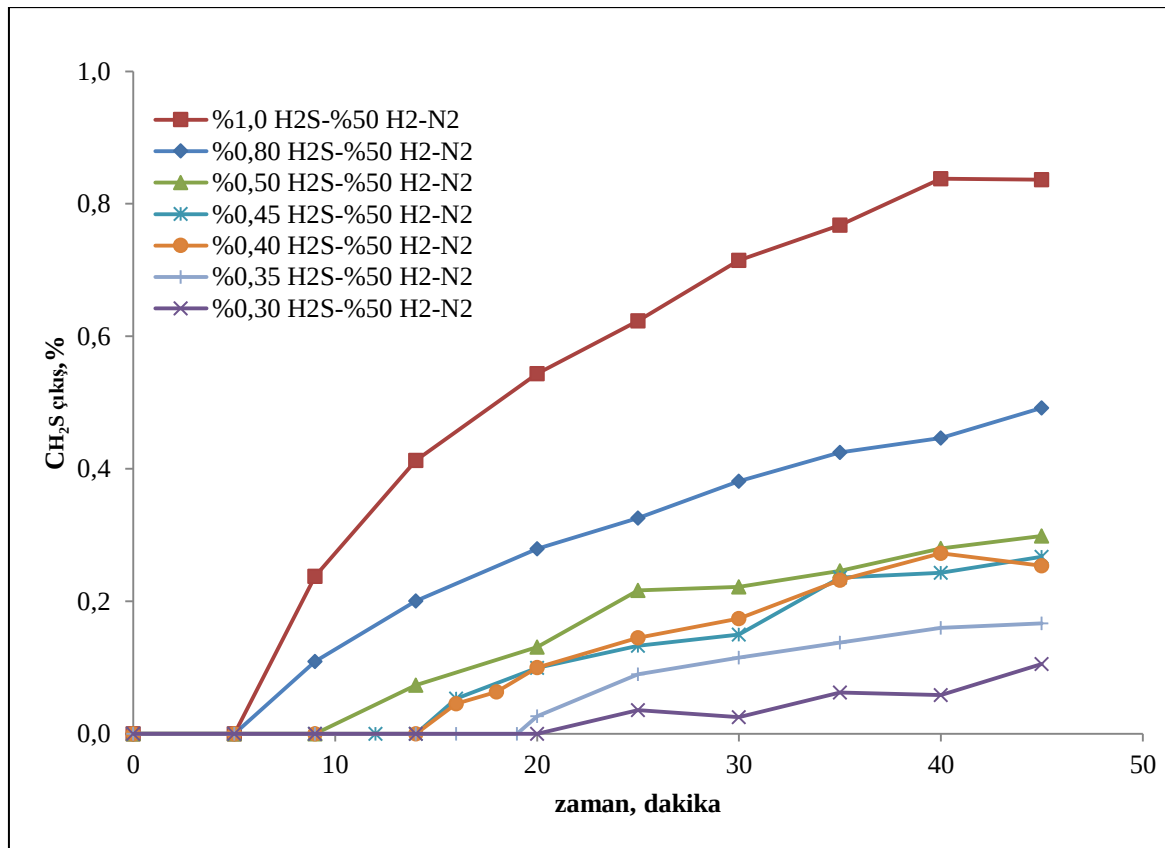
Döngü sayısı	Kükürt tutma kapasitesi g S/g sorbent (EDS)	Sorbent performansı (%)
1	Sülfidasyon: 0,044	56
3	Yenilenme: 0,012	-
5	Yenilenme: 0,012	-
6	Sülfidasyon: 0,044	56



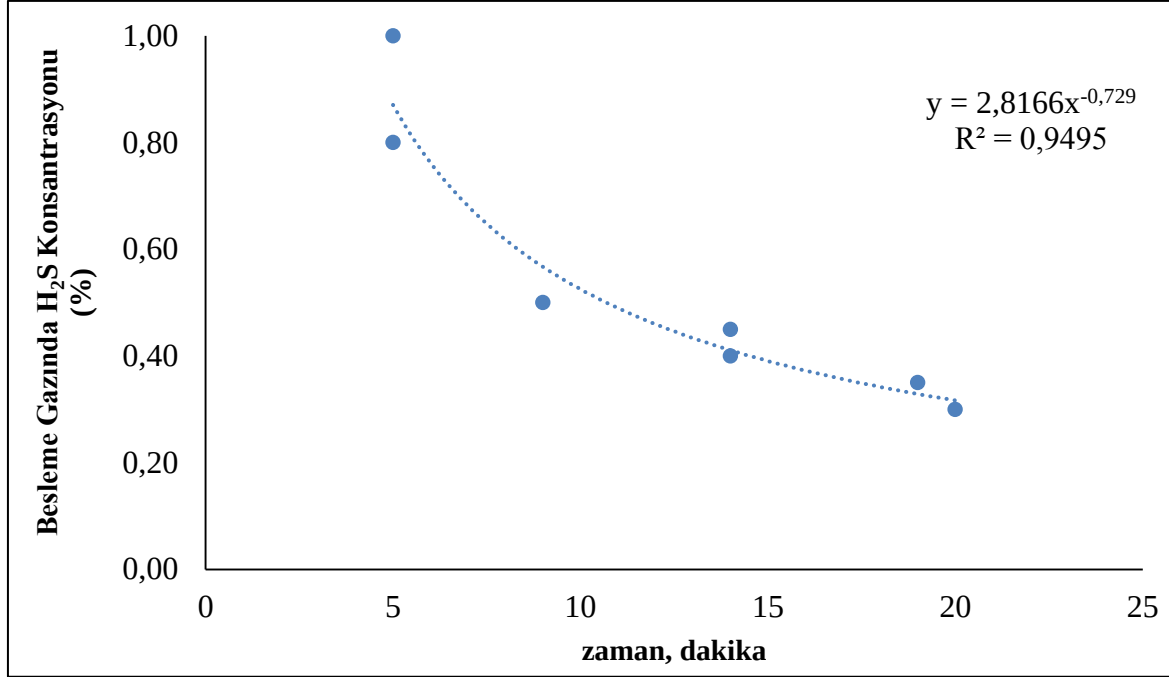
Şekil 4.37. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-K sorbenti ile gerçekleştirilen ardışık beş-sülfidasyon-yenilenme döngülerinde elde edilen reaktör çıkışındaki (a) sülfidasyonda H₂S ve (b) yenilenmede SO₂ derişimlerinin zaman ile değişimi (Sülfidasyon sıcaklığı:800°C, Yenilenme sıcaklığı:800°C)

4.5.4. Farklı akış hızlarında ve farklı gaz bileşimleri ile desülfürizasyon testleri

Desülfürizasyon deneylerinin büyük bir kısmı %1H₂S-%50H₂-N₂ gaz karışımı ile yapılmıştır. Çalışmanın bu bölümünde reformlama basamağında üretilcek gaz bileşimi içerisinde olabilecek farklı H₂ ve H₂S konsantrasyonları göz önüne alınmıştır. Farklı konsantrasyonlardaki gaz karışımlarının sorbent performansı üzerindeki etkisinin görülebilmesi için desülfürizasyon testleri tekrarlanmıştır. İlk olarak hidrojen zengin gaz karışımı içerisinde farklı H₂S konsantrasyonlarda (%0,30; %0,35; %0,40; %0,45; %0,50 ve %0,80 H₂S) desülfürizasyon çalışmaları yapılmıştır. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin 800°C sıcaklıkta farklı oranlarda H₂S içeren gaz bileşimleriyle sülfidasyonda elde edilen “break-through” eğrileri Şekil 4.38’de verilmektedir. Besleme gazındaki H₂S konsantrasyonlarının “pre-break-through” zamanlarına karşı grafiği Şekil 4.39’da verilmektedir. Beklenildiği gibi gaz bileşimi içerisindeki H₂S miktarı azaldıkça sorbentin “pre-break-through” süresinin arttığı görülmektedir.



Şekil 4.38. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbenti ile farklı oranlarda H₂S içeren gaz bileşimi ile yapılan sülfidasyon testlerinin reaktör çıkışındaki H₂S derişimlerinin zaman ile değişimi (Sülfidasyon sıcaklığı:800°C)



Şekil 4.39. Farklı oranlarda H₂S içeren gaz bileşimi ile yapılan sülfidasyon testlerinin “pre-break-through” zamanları

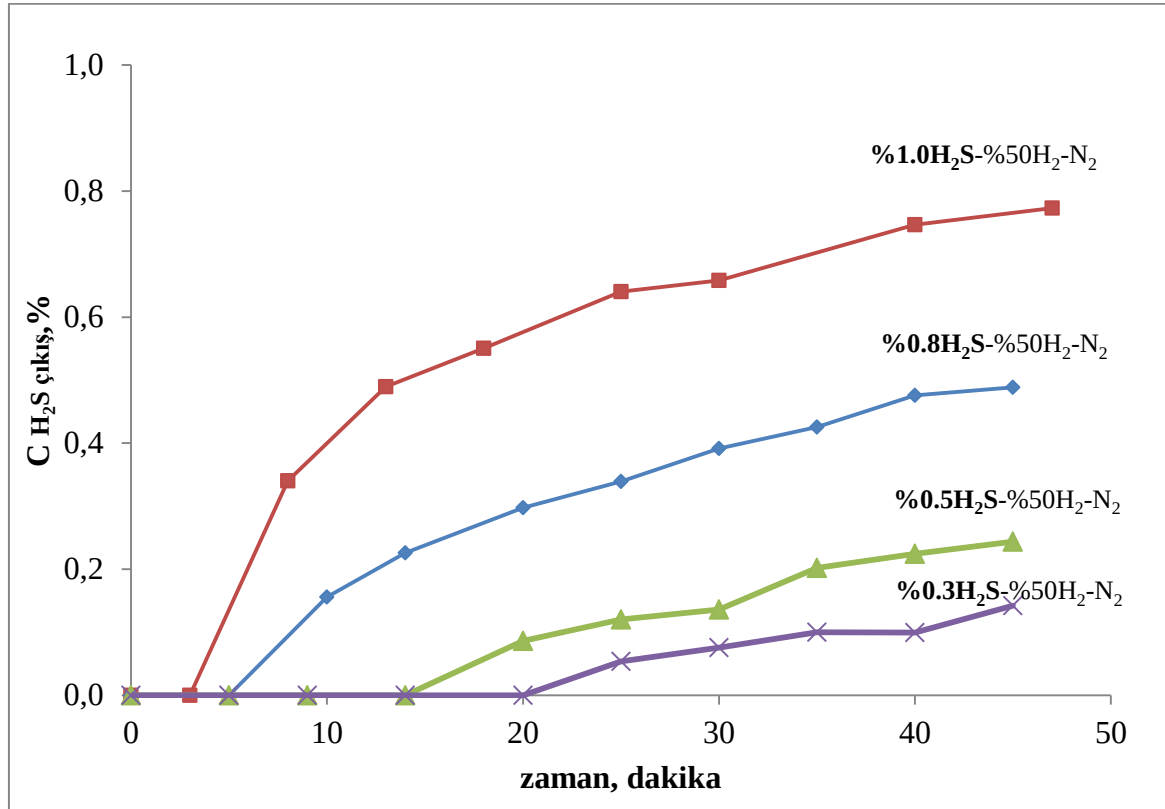
Farklı oranlarda H₂S gazı içeren hidrojen zengin gaz bileşimi ile 45 dakika süreyle gerçekleştirilen sülfidasyon sonrası sorbentlerin kükürt tutma kapasiteleri Çizelge 4.37’de verilmektedir.

Çizelge 4.37. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbenti ile farklı oranlarda H₂S içeren gaz bileşimi ile yapılan sülfidasyon sonrası kükürt tutma kapasiteleri (Sülfidasyon sıcaklığı: 800°C, t: 45 dk)

Gaz bileşimi	Kükürt tutma kapasitesi g S/g sorbent (EDS)	Sorbent performansı (%)
%0,3 H ₂ S-%50 H ₂ -N ₂	0,008	10
%0,5 H ₂ S-%50 H ₂ -N ₂	0,014	19
%0,8 H ₂ S-%50 H ₂ -N ₂	0,027	34
%1,0 H ₂ S-%50 H ₂ -N ₂	0,044	56

Benzer deneysel çalışma (%0,30; %0,50; %0,80 H₂S-%50 H₂-N₂) 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-K sorbenti ile de 800°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Elde edilen “break-through” eğrileri

Şekil 4.40'ta verilmektedir. Kuru hava akımı ortamında kalsinasyonu gerçekleştirilen alümina ile hazırlanmış $3\text{Mn1Ce@Al}_2\text{O}_3\text{-KE-K}$ sorbenti, $3\text{Mn1Ce@Al}_2\text{O}_3\text{-KE-S}$ sorbenti ile benzer performansı göstermektedir.



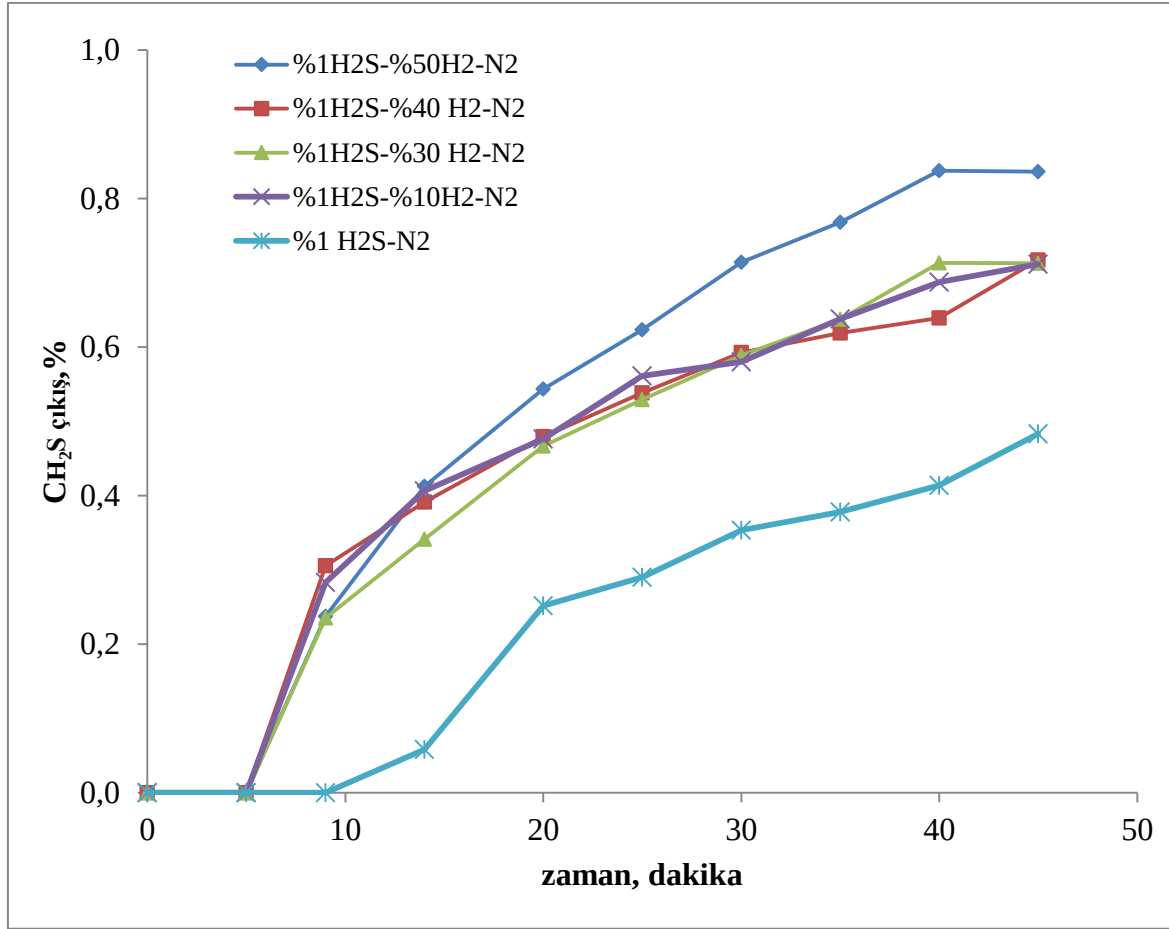
Şekil 4.40. $3\text{Mn1Ce@Al}_2\text{O}_3\text{-KE-K}$ sorbenti ile farklı oranlarda gaz bileşimi ile yapılan sülfidasyon testlerinin reaktör çıkışındaki H_2S derişimlerinin zaman ile değışimi (Sülfidasyon sıcaklığı: 800°C , t:45 dk)

Sorbentin farklı oranlarda H_2S içeren gaz bileşimi ile gerçekleştirilen sülfidasyon deneyi sonrası kükürt tutma kapasiteleri Çizelge 4.38’de verilmektedir. Her iki sorbentin de farklı H_2S içerikli gaz karışımları ile yapılan sülfidasyon testlerinde elde edilen “break-through” eğrileri benzerlik göstermektedir ve kükürt tutma kapasiteleri yakın değerdendir. Bu deneyler sonucunda elde edilen kükürt tutma kapasiteleri (Çizelge 4.36 ve Çizelge 4.37) kurulacak olan ATR pilot sisteminde H_2S gazını uzaklaştırmak amacıyla değerdendirilecektir.

Çizelge 4.38. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-K sorbenti ile farklı oranlarda H₂S içeren gaz bileşimi ile yapılan sülfidasyon sonrası EDS analizleriyle belirlenen kükürt tutma kapasiteleri (Sülfidasyon sıcaklığı:800°C, t: 45 dk)

Gaz bileşimi	Kükürt tutma kapasitesi g S/g sorbent (EDS)	Sorbent performansı (%)
%0,3 H ₂ S-%50 H ₂ -N ₂	0,010	13
%0,5 H ₂ S-%50 H ₂ -N ₂	0,016	21
%0,8 H ₂ S-%50 H ₂ -N ₂	0,022	29
%1,0 H ₂ S-%50 H ₂ -N ₂	0,044	56

Reformlama basamağında üretilecek hidrojen zengin gaz karışımında olabilecek farklı hidrojen konsantrasyonları göz önüne alınarak farklı %H₂ oranlarında desülfürizasyon testleri tekrarlanmıştır. Bu amaçla 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbenti kullanılarak %0, %10, %30, %40, %50 H₂ içeren gaz karışımları (%1 H₂S-N₂) ile 800°C sıcaklıkta elde edilen “break-through” eğrileri Şekil 4.41’de verilmektedir. Şekil 4.41’de görüldüğü gibi farklı H₂ konsantrasyonlarında elde edilen “break-through” eğrileri benzerlik göstermektedir. Farklı H₂ konsantrasyonlarındaki gaz karışımları ile gerçekleştirilen sülfidasyon sonrası EDS analizi ile belirlenen kükürt tutma kapasiteleri ve sorbent performans oranları Çizelge 4.39’da verilmektedir. Gaz bileşiminde H₂ konsantrasyonunun düşmesi ile beraber kükürt tutma kapasitesinde az bir değişim gözlenmektedir.

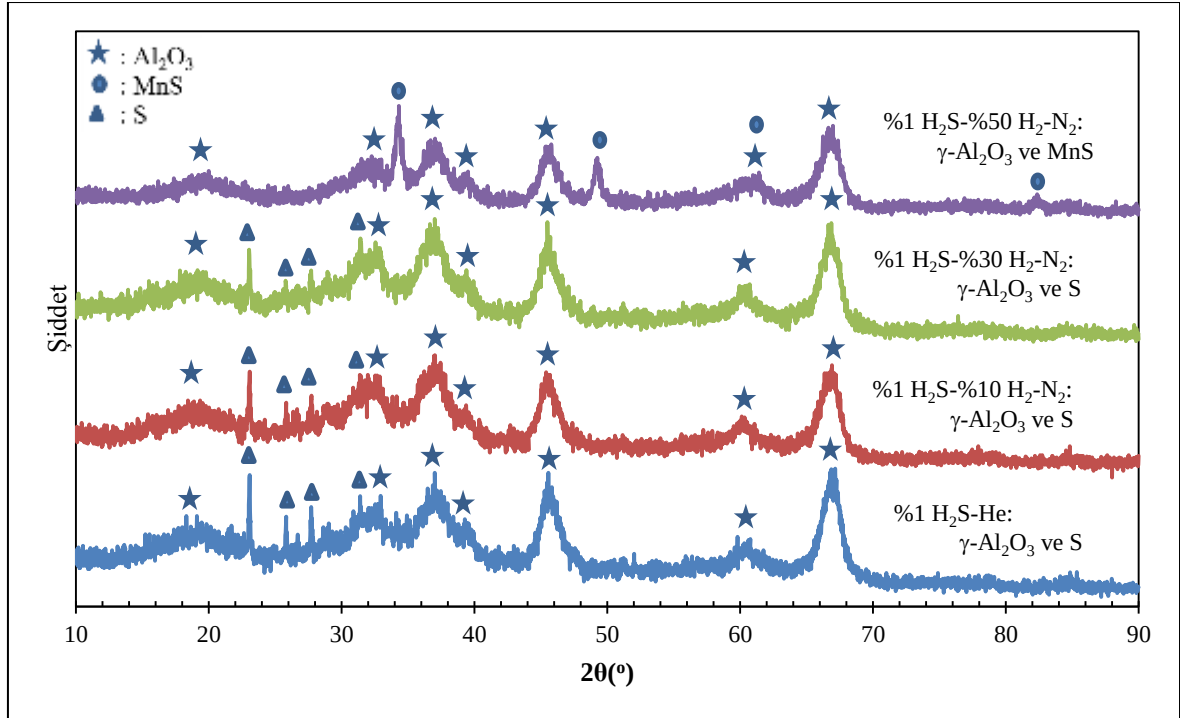


Şekil 4.41. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbenti ile farklı oranlarda H₂ içeren gaz bileşimi ile yapılan sülfidasyon testlerinin reaktör çıkışındaki H₂S derişimlerinin zaman ile değişimi (Sülfidasyon sıcaklığı:800°C)

Çizelge 4.39. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbenti ile farklı oranlarda H₂ içeren gaz bileşimi ile yapılan sülfidasyon sonrası EDS analizleriyle belirlenen kükürt tutma kapasiteleri (Sülfidasyon sıcaklığı:800°C, t: 45 dk)

Gaz bileşimi	Kükürt tutma kapasitesi g S/g sorbent (EDS)	Sorbent performansı (%)
%1,0 H ₂ S-%50 H ₂ -N ₂	0,044	56
%1,0 H ₂ S-%30 H ₂ -N ₂	0,035	45
%1,0 H ₂ S-%10 H ₂ -N ₂	0,022	29
%1,0 H ₂ S- N ₂	0,030	38

Sorbentin farklı oranlarda H_2 içeren gaz karışımı ile gerçekleştirilen sülfidasyon deneyleri sonrası XRD analizleri yapılmıştır. Sorbentlerin XRD analizleri karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.42’de verilmektedir. %1 H_2S -He, %1 H_2S -%10 H_2 - N_2 ve %1 H_2S -%30 H_2 - N_2 gaz karışımları ile gerçekleştirilen deney sonrası sorbent yapısında elementel kükürt, %50 H_2 ’li gaz karışımıyla gerçekleştirilen sülfidasyon sonrasında MnS gözlenmiştir. Farklı gaz bileşimleri ile yapılan sülfidasyon deneyleri sonrası sorbent yapısındaki alümina yapısı korunmuştur. Sorbent yapısında farklı oranlarda H_2 içerikli gaz bileşimleri ile gerçekleştirilen sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçları ve literatür ile karşılaştırılması Çizelge 4.40’ta verilmektedir.

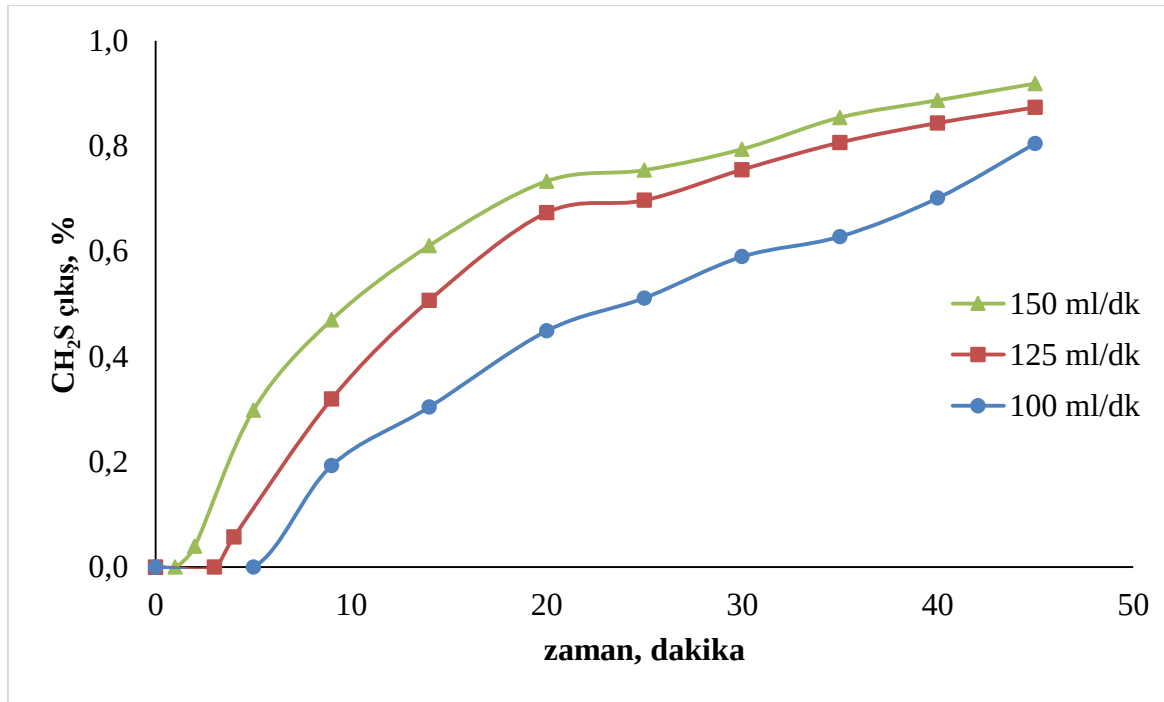


Şekil 4.42. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin farklı konsantrasyonlarda H_2 içeren gaz bileşimleri ile gerçekleştirilen sülfidasyon deneyleri sonrası XRD desenlerinin karşılaştırılması

Çizelge 4.40. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin farklı oranlarda H₂ içerikli gaz bileşimleri ile gerçekleştirilen sülfidasyon sonrası XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması

Literatür								%1,0 H ₂ S-%50 H ₂ -N ₂			%1,0 H ₂ S-%30 H ₂ -N ₂			%1,0 H ₂ S-%10 H ₂ -N ₂			%1,0 H ₂ S-He		
γ - Al ₂ O ₃ Dosya No: 29-63		S Dosya No: 8-247		CeO ₂ Dosya No: 4-593		MnS [32]		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
d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀												
4,53	35	-	-	-	-	-	-	19,22	4,61	33	19,16	4,63	30	19,34	4,59	34	19,68	4,51	27
-	-	3,85	100	-	-	-	-	-	-	-	23,03	3,86	59	23,08	3,85	72	23,06	3,85	55
-	-	3,44	40	-	-	-	-	-	-	-	25,78	3,45	25	25,82	3,45	48	25,80	3,45	36
-	-	3,33	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	26,66	3,34	25	-	-	-
-	-	3,21	60	-	-	-	-	-	-	-	27,72	3,22	29	27,72	3,22	39	27,70	3,22	45
-	-	3,11	25	3,12	100	-	-	-	-	-	28,94	3,08	34	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	3,01	13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	2,85	18	-	-	-	-	-	-	-	31,42	2,84	53	31,46	2,84	49	31,40	2,84	25
2,80	45	-	-	-	-	-	-	32,66	2,74	34	32,56	2,75	49	32,86	2,72	48	32,60	2,74	27
-	-	-	-	2,71	29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	2,61	14	-	-	2,61	100	34,32	2,61	98	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,39	65	2,42	14	-	-	-	-	37,04	2,43	54	37,02	2,43	76	36,96	2,43	75	36,64	2,45	59
2,28	40	-	-	-	-	-	-	39,52	2,28	24	39,40	2,29	22	39,38	2,29	25	39,24	2,29	27
1,98	80	1,99	4	-	-	-	-	45,34	2,00	73	45,50	1,99	97	45,40	2,00	83	45,60	1,99	91
-	-	-	-	1,91	51	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	1,85	62	49,24	1,85	55	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1,63	44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	1,54	2	1,56	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,53	10	1,53	2	-	-	1,51	19	60,96	1,52	33	60,72	1,52	33	60,34	1,53	33	60,04	1,54	23
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,40	100	1,39	2	-	-	1,31	8	66,98	1,40	100	66,86	1,40	100	66,92	1,40	100	67,10	1,39	100
-	-	-	-	1,24	15	1,20	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	1,17	21	82,32	1,17	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1,10	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tez çalışması süresince gerçekleştirilen desülfürizasyon çalışmalarında toplam besleme akış hızı 100 ml/dk değerindedir. Pilot sistemde deneyler gerçekleştirilmeden önce desülfürizasyon sisteminde farklı akış hızlarındaki %1 H₂S-%50 H₂-N₂ gaz bileşimi ile 800°C’de sorbentin desülfürizasyon performansı araştırılmıştır. 125 ml/dk ve 150 ml/dk akış hızlarında tekrarlanan desülfürizasyon deneyleri sırasında elde edilen “break-through” eğrileri karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.43’te verilmektedir. Besleme gazı akış hızı arttıkça (100 ml/dk → 125 ml/dk → 150 ml/dk) beklenildiği gibi sorbentin “pre-break-through” zamanı azalmıştır.



Şekil 4.43. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbenti ile farklı akış hızlarındaki gaz bileşimi ile gerçekleştirilen desülfürizasyon testlerinin reaktör çıkışındaki H₂S derişimlerinin zaman ile değişimi (Sülfidasyon: 800°C, t: 45dk)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, hidrojen zengin gaz karışımının yüksek sıcaklık desülfürizasyonu için yüksek kükürt tutma kapasitesine, yüksek reaksiyon hızına sahip, kararlı ve yenilenebilir sorbentler geliştirilmiştir. Bu kapsamda, silindirik geometride pelet alümina destek malzemesi üzerine, ıslak ve kuru emdirme yöntemleriyle mangan ve seryum yüklemesi yapılmıştır. Sorbentlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, EDS ve TPR analizleri yapılmıştır. Hazırlanan sorbentlerin önce referans gaz karışımıyla (H_2S-He) çoğunlukla $800^\circ C$ sıcaklıkta performansları araştırılmıştır. En iyi kükürt tutma kapasitesine sahip sorbent belirlendikten sonra sülfidasyon-yenilenme döngü çalışmalarına başlanmıştır. Sülfidasyon basamaklarında %1 H_2S -%50 H_2-N_2 gaz karışımı, yenilenme basamaklarında ise %6 O_2-N_2 gaz karışımı kullanılmıştır.

Tez kapsamında yapılan çalışmalar sonunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Farklı sentez reçeteleri sonunda hazırlanan sorbentlerin BET yüzey alanları $138-170 \text{ m}^2/\text{g}$ aralığındadır.
- Hazırlanan sorbentin sentez esnasındaki $Mn+Ce$ oranları ile EDS ile peletin iç ve dış yüzeyinde belirlenen oranlar uyumludur.
- Farklı reçeteler kullanılarak hazırlanan sorbentlerin XRD desenlerinde ise $\gamma-Al_2O_3$, Mn_2O_3 ve CeO_2 yapılarına ait karakteristik pikler gözlenmektedir.
- Kuru emdirme yöntemiyle sadece mangan içerikli sorbent hazırlanmıştır ve XRD desenlerinde Mn_2O_3 ve $\gamma-Al_2O_3$ 'e ait karakteristik pikler gözlenmiştir.
- Farklı sentez reçetelerin kullanılarak hazırlanan sorbentlerin %1 H_2S-He gaz karışımı kullanılarak gerçekleştirilen desülfürizasyon deneyleri sonunda “break-through” eğrileri benzer performans göstermiştir.
- $3Mn1Ce@Al_2O_3-IE-1$ sorbentinin farklı desülfürizasyon sıcaklıklarındaki ($550^\circ C$, $700^\circ C$, $800^\circ C$) “break-through” eğrilerine bakıldığında sıcaklık arttıkça sağa doğru bir öteleme gerçekleşmiştir. Sorbentin sıcaklık arttıkça kükürt tutma kapasitesinde çok az bir artış gözlenmiştir.

- Geliştirilen farklı sentez reçetelerinde sentez basamakları (kullanılan kimyasallar, kurutma, yıkama) göz önüne alındığında, kuru emdirme yöntemi ile daha ekonomik ve daha hızlı sorbent hazırlığı mümkündür.
- Kuru emdirme yöntemi ile hazırlanan $3\text{Mn}1\text{Ce}@Al_2O_3\text{-KE}$ sorbentinin tekrarlanabilirliği araştırılmıştır. Aynı şartlarda ($\text{Mn}+\text{Ce}$: %20, Mn/Ce : 3/1) 3 sentez tekrarı yapılan sorbentlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD ve EDS analizleri yapılmış ve her bir analizin birbiri ile uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir.
- $3\text{Mn}1\text{Ce}@Al_2O_3\text{-KE}$ sorbentinin sülfidasyon öncesi XRD desenlerinde $\gamma\text{-Al}_2O_3$, Mn_2O_3 ve CeO_2 yapılarına ait karakteristik pikler gözlenirken; sülfidasyon sonrası $\gamma\text{-Al}_2O_3$ ve elementel kükürde ait karakteristik pikler gözlenmiştir.
- $3\text{Mn}1\text{Ce}@Al_2O_3\text{-KE}$ sorbentinden farklı olarak, $3\text{Mn}@Al_2O_3\text{-KE}$ sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD desenlerinde $\gamma\text{-Al}_2O_3$ ve MnS 'e ait karakteristik pikler gözlenmiştir.
- Gerçekleştirilen ardışık beş-sülfidasyon-yenilenme döngüsü süresince, $3\text{Mn}1\text{Ce}@Al_2O_3\text{-KE}$ sorbentinin %52-61 aralığında bir performansla çalıştığı görülmektedir. Yenilenme basamaklarında sorbentin tuttuğu kükürt yaklaşık %66, %70 ve %82 oranlarında geri kazanılabilmektedir.
- Ardışık döngülerde reaktör etrafında yapılan kükürt denklığı yapılmıştır. Sülfidasyon basamağında tutulan kükürt miktarı ardışık döngülerde çok değişmemektedir. Yenilenme basamağında önemli miktarda SO_2 oluşmuştur ama yenilenme sonrası halen yapıda kükürt bulunmaktadır.
- Sorbentin farklı sülfidasyon ve yenilenme döngüleri sonrası yapılan XRD analizleri, döngüler süresince sorbent yapısının kararlı olduğu belirlenmiş ve yenilenme ile sülfidasyon öncesi kristal yapı elde edilmiştir.
- Farklı konsantrasyonlarda H_2S içeren gaz karışımı ile gerçekleştirilen sülfidasyon deneyleri sonunda H_2S konsantrasyonu azaldıkça “break-through” eğrilerinde sağa doğru bir öteleme gerçekleşmiştir.
- Farklı H_2 konsantrasyonlarındaki gaz karışımları ile gerçekleştirilen sülfidasyonda, H_2 konsantrasyonunun düşmesi ile beraber kükürt tutma kapasitesinde az bir değişim gözlenmektedir.
- Farklı besleme gazı akış hızlarında gerçekleştirilen sülfidasyon deneylerinde, gaz akış hızı arttıkça (100 ml/dk → 125 ml/dk → 150 ml/dk) beklenildiği gibi sorbentin “pre-break-through” zamanı azalmıştır.

Otothermal reformlama ile üretilen hidrojen zengin gaz karışımı içerisindeki H_2S 'ün yakıt pilline gönderilmeden önce tutulması amacıyla sorbentler geliştirilmiştir. Ayrıca ardışık beş-sülfidasyon-yenilenme döngüsü süresince sorbentin %52-61 oranlarında performansla çalışması kararlı ve yenilenebilir sorbent geliştirildiğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

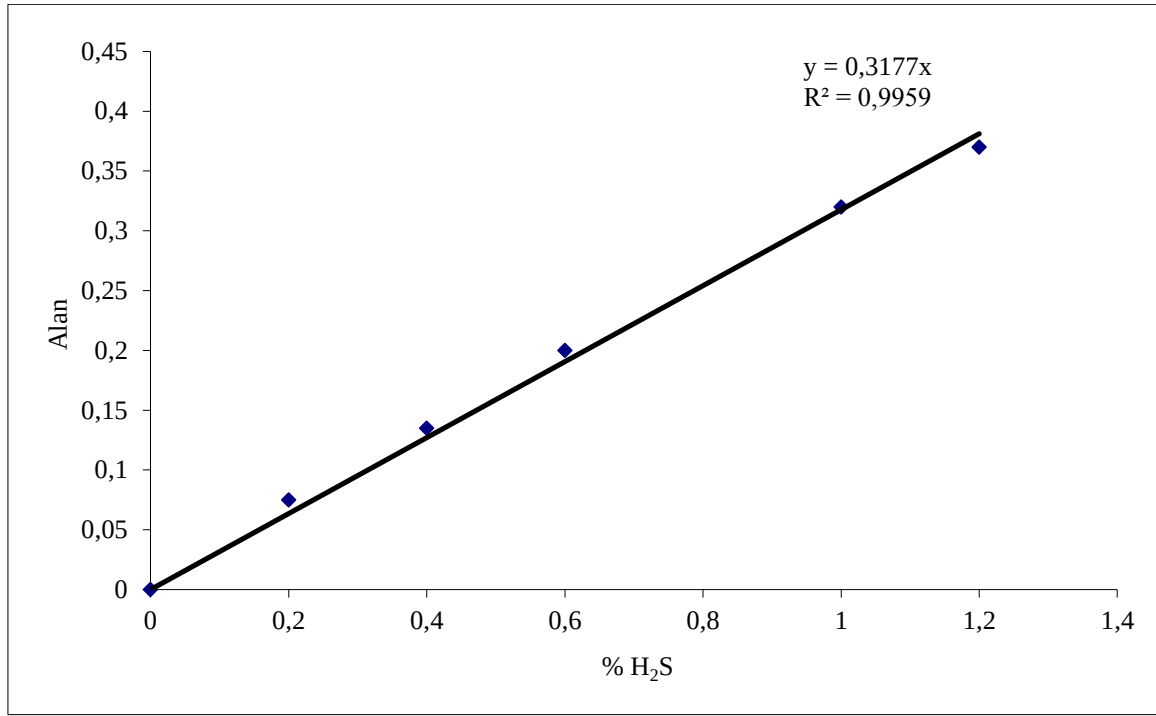
1. Yasyerli, S. (2008). Cerium-manganese mixed oxides for high temperature H₂S removal and activity comparisons with V-Mn, Zn-Mn, Fe-Mn sorbents. *Chemical Engineering and Processing*, 47 (4), 577-584.
2. Meng, X., Jong, W. D., Pal, R., and Verkooijen, A. H. M. (2010). In bed and downstream hot gas desulphurization during solid fuel gasification: A review. *Fuel Processing Technology*, 91(8), 964-981.
3. Westmoreland, P. R. and Harrison, D. P. (1976). Evaluation of candidate solids for high-temperature desulfurization of low-Btu gases. *Environmental Science and Technology*, 10 (7), 659-661.
4. Espinosa-Alonso, L., Jong, K. P., and Weckhuysen, B. M. (2008). Effect of the nickel precursor on the impregnation and drying of γ -Al₂O₃ catalyst bodies: A UV-vis and IR microspectroscopic study. *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (18), 7201-7209.
5. Lin, Y. H., Chen, Y. C., and Chu, H. (2015). The mechanism of coal gas desulfurization by iron oxide sorbents. *Chemosphere*, 121, 62-67.
6. Liu, D., Zhou, W., and Wu, J. (2016). CeO₂-MnO_x/ZSM-5 sorbents for H₂S removal at high temperature. *Chemical Engineering Journal*, 284, 862-871.
7. Huang, Z. B., Liu, B. S., Tang, X. Y., Wang, X. H., and Amin, R. (2016). Performance of rare earth oxide doped Mn-based sorbent on various silica supports for hot coal gas desulfurization. *Fuel*, 177, 217-225.
8. Atakül, H., Wakker, J. P. A., Gerritsen, W., and Van Den, P. J. (1996). Regeneration of MnO/ γ -Al₂O₃ used for high-temperature desulfurization of fuel gases. *Fuel*, 75 (3), 373-378.
9. Wang, J., Liang, B., and Parnas, R. (2013). Manganese-based regenerable sorbents for high temperature H₂S removal. *Fuel*, 107, 539-546.
10. Jiancheng, W., Lianwei, L., Lina, H., Yongfeng, H., Liping, C., and Weiren, B. (2013). Alumina-supported manganese oxide sorbent prepared by sub-critical water impregnation for hot coal gas desulfurization. *Fuel Processing Technology*, 110, 235-241.
11. Karayilan, D., Dogu, T., Yasyerli, S., and Dogu, G. (2005). Mn-Cu and Mn-Cu-V mixed-oxide regenerable sorbents for hot gas desulfurization. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 44 (14), 5221-5226.
12. Alonso, L., Palacios, J. M., García, E., and Moliner, R. (2000). Characterization of Mn and Cu oxides as regenerable sorbents for hot coal gas desulfurization. *Fuel Processing Technology*, 62 (1), 31-44.
13. Zhang, F. M., Liu, B. S., Zhang, Y., Guo, Y. H., Wan, Z. Y., and Subhan, F. (2012). Highly stable and regenerable Mn-based/SBA-15 sorbents for desulfurization of hot coal gas. *Journal of Hazardous Materials*, 233-234, 219-227.

14. Zeng, B., Yue, H., Liu, C., Huang, T., Li, J., Zhao, B., Zhang, M., and Liang, B. (2015). Desulfurization behavior of Fe–Mn-Based regenerable sorbents for high-temperature H₂S removal. *Energy & Fuels*, 29 (3), 1860-1867.
15. Zhang, Y., Liu, B. S., Zhang, F. M., and Zhang, Z. F. (2013). Formation of (Fe_xMn_{2-x})O₃ solid solution and high sulfur capacity properties of Mn-based/M41 sorbents for hot coal gas desulfurization. *Journal of Hazardous Materials*, 248–249 (1), 81-88.
16. Xia, H., Liua, B., Lib, Q., Huang, Z., and Cheung, A.S.C. (2017). High capacity Mn-Fe-Mo/FSM-16 sorbents in hot coal gas desulfurization and mechanism of elemental sulfur formation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 200, 552-565.
17. Zhang, Z. F., Liu, B. S., Wang, F., and Zheng, S. (2015). High-temperature desulfurization of hot coal gas on Mo modified Mn/KIT-1 sorbents. *Chemical Engineering Journal*, 272, 69-78.
18. Zeng, Y., Zhang, S., Groves, F. R., and Harrison, D. P. (1999). High temperature gas desulfurization with elemental sulfur production. *Chemical Engineering Science*, 54 (15–16), 3007-3017.
19. Zeng, Y., Kaytakoglu, S., and Harrison, D. P. (2000). Reduced cerium oxide as an efficient and durable high temperature desulfurization sorbent. *Chemical Engineering Science*, 55 (21), 4893-4900.
20. Kobayashi, M., and Flytzani-Stephanopoulos, M. (2002). Reduction and sulfidation kinetics of cerium oxide and Cu-modified cerium oxide. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 41 (13), 3115–3123.
21. Cheah, S., Parent, Y. O., Jablonski, W. S., Vinzant, T., and Olstad, J. L. (2012). Manganese and ceria sorbents for high temperature sulfur removal from biomass-derived syngas - The impact of steam on capacity and sorption mode. *Fuel*, 97, 612–620.
22. Wu, M., Hu, C., Feng, Y., Fan, H., and Mi, J. (2015). Microwave effects on the structure of CeO₂-doped zinc oxide sorbents for H₂S removal. *Fuel*, 146, 56–59.
23. Zhang, J., Wang, Y., Ma, R., and Wu, D. (2003). A study on regeneration of Mn-Fe-Zn-O supported upon γ -Al₂O₃ sorbents for hot gas desulfurization. *Fuel Processing Technology*, 84 (1–3), 217–227.
24. Ko, T. H., Chu, H., and Liou, Y. J. (2007). A study of Zn-Mn based sorbent for the high-temperature removal of H₂S from coal-derived gas. *Journal of Hazardous Materials*, 147 (1–2), 334–341.
25. Yasyerli, S., Dogu, G., and Ar, I. (2001). Activities of copper oxide and Cu-V and Cu-Mo mixed oxides for H₂S removal in the presence and absence of hydrogen and predictions of a deactivation model. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 40, 5206-5214.
26. Yaşyerli, S., Dogu, G., Ar, I., and Dogu, T. (2003). Breakthrough Analysis of H₂S removal on Cu-V-Mo, Cu-V, and Cu-Mo mixed oxides. *Chemical Engineering Communications*, 190 (5–8), 1055-1072.

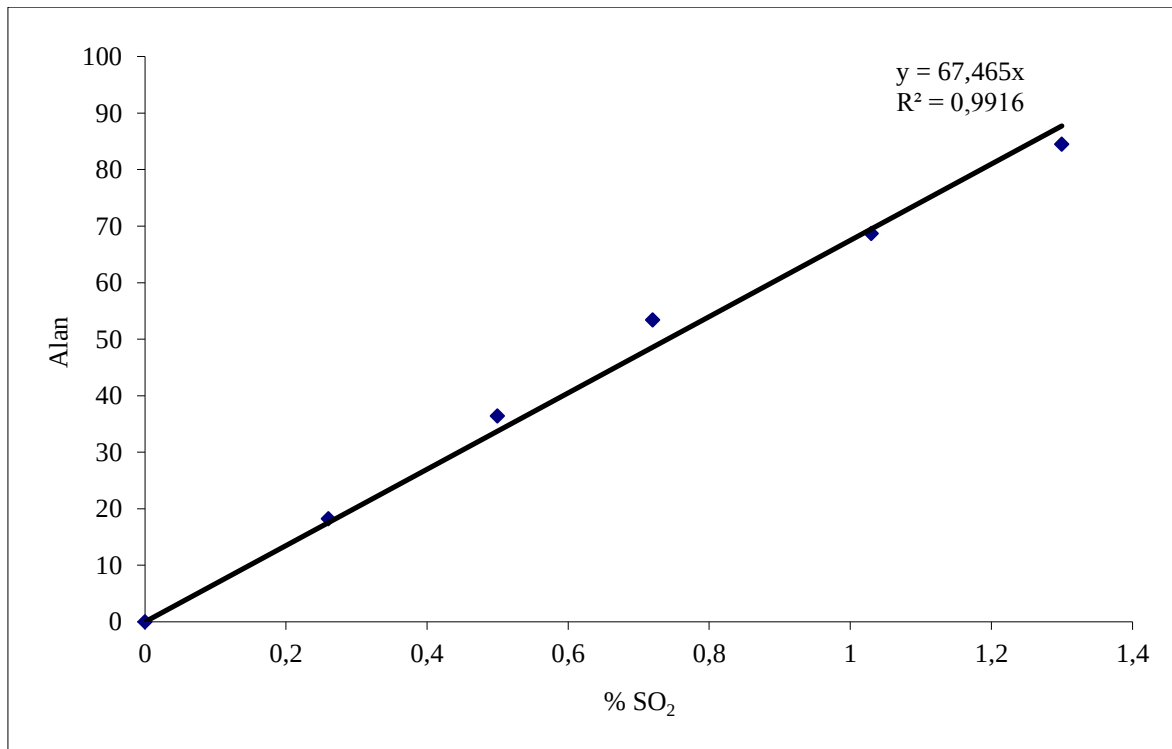
27. Ozaydin, Z., Yasyerli, S., and Dogu, G. (2008). Synthesis and activity comparison of copper-incorporated MCM-41-type sorbents prepared by one-pot and impregnation procedures for H₂S removal. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 47 (4), 1035-1042.
28. Karvan O., and Atakül, H. (2008). Investigation of CuO/mesoporous SBA-15 sorbents for hot gas desulfurization. *Fuel Processing Technology*, 89 (9), 908-915.
29. Wang, J., Guo, J., Parnas, R., and Liang, B. (2015). Calcium-based regenerable sorbents for high temperature H₂S removal. *Fuel*, 154, 17-23.
30. Cheekatamarla, P. K., and Lane, A. M. (2005). Catalytic autothermal reforming of diesel fuel for hydrogen generation in fuel cells: I. Activity tests and sulfur poisoning. *Journal of Power Sources*, 152 (1–2), 256-263.
31. Yoon, S., Bae, J., Lee, S., Pham, T. V., and Katikaneni, S. P. (2012). A diesel fuel processor for stable operation of solid oxide fuel cells system: II. Integrated diesel fuel processor for the operation of solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (11), 9228–9236.
32. İnternet:URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.pveducation.org%2Fpvcldrom%2Fmaterials%2FMnS&date=2017-09-03>, Son Erişim Tarihi: 03.09.2017.

EKLER

EK-1. FT-IR’da kullanılan H₂S ve SO₂ gazlarına ait kalibrasyon grafikleri

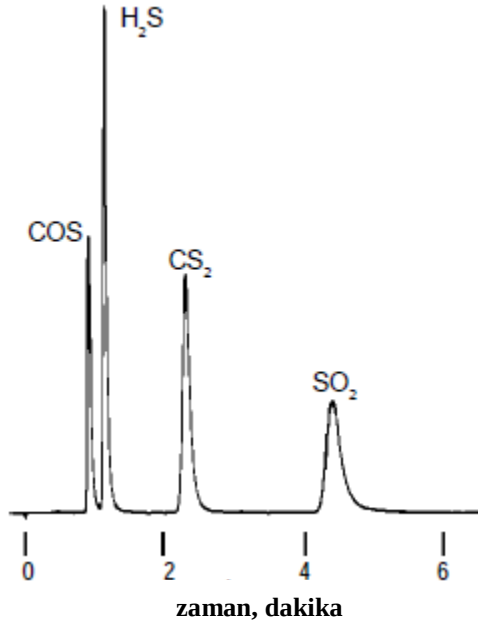


Şekil 1.1. H₂S gazı kalibrasyon grafiği



Şekil 1.2. SO₂ gazı kalibrasyon grafiği

EK-2. GC'de kullanılan Chromosil-310 kolonunun kromatogramı



Şekil 2.1. GC'de kullanılan Chromosil-310 kolonunun kromatogramı

EK-3. Sorbent performansı için örnek hesaplama

Sentez aşamasında 10 gram alümina destek malzemesi üzerine kütlece %20 Mn+Ce yüklemesi yapılmıştır. Mn/Ce molar oranı 3/1 olarak belirlenmiştir. Kükürt tutma kapasitesi için yapılan hesaplama basamaklar halinde aşağıda anlatılmaktadır.

Sentez aşamasında sorbent içerisindeki mangan miktarı:

$$\frac{\text{metal}}{\text{metal}+\text{destek}}=0,20$$

$$\frac{n_{\text{mangan}}}{n_{\text{seryum}}}=\frac{3}{1}$$

$$m_{\text{destek}}= 10 \text{ gram alümina}$$

$$MA_{\text{mangan}}= 54,938 \text{ g/mol}$$

$$MA_{\text{seryum}}= 140,116 \text{ g/mol}$$

$$\text{metal}= 2,5 \text{ gram (Mn+Ce)}$$

$$m_{\text{mangan}} + m_{\text{seryum}} = 2,5 \text{ gram}$$

$$n_{\text{seryum}}=8,19*10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_{\text{mangan}}= 2,46*10^{-2} \text{ mol}$$

Her pelete eşit miktarda Mn yüklemesinin yapıldığı varsayımı ile,

$$10 \text{ g destek} \rightarrow n_{\text{mangan}}= 2,46*10^{-2} \text{ mol}$$

$$1,0 \text{ g destek} \rightarrow n_{\text{mangan}}= 2,46*10^{-3} \text{ mol}$$

$$0,5 \text{ g destek} \rightarrow n_{\text{mangan}}= 1,23*10^{-3} \text{ mol}$$

Sülfidasyon sonrası EDS ile belirlenen kükürt miktarı:

Toplam akış hızı 100 ml/dakika olacak şekilde %1 H₂S-%99 He gaz karışımı kullanılarak 800°C sıcaklıkta, 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-1 sorbentinden 0,5 g kullanılarak gerçekleştirilen sülfidasyon sonrası EDS ile belirlenen % kükürt oranı %3,2 değerindedir. Bu değer kullanılarak:

EK-3. (devam) Kükürt tutma kapasitesi için örnek hesaplama

$$S_{\text{Ads, mol}} = \frac{0,032 * \frac{1 \text{ mol S}}{32 \text{ gram}}}{(1-0,032)} * 0,5 \text{ gram sorbent} = 5,17 * 10^{-4} \text{ mol S}$$

Deney sırasında 0,5 gram sorbent kullanılmıştır. Sentez aşamasında 0,5 gram destek içerisinde $1,23 * 10^{-3}$ mol mangan bulunmaktadır. Sülfidasyon sonrası EDS'le belirlenen kükürt miktarı ve sentez aşamasındaki mangan miktarı oranlanırsa;

$$\text{Sorbent performansı (\%)} = \frac{5,17 * 10^{-4} \text{ mol}}{1,23 * 10^{-3} \text{ mol}} * 100 = \%42$$

Bu deney için sorbent %42 performansla çalışmaktadır.

EK-4. Kükürt denklği örnek hesap

Sülfidasyon basamağı

$$\left(\begin{array}{c} \text{Besleme akımıyla} \\ \text{reaktöre} \\ \text{gönderilen } H_2S \\ \text{miktarı} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Sorbent tarafından} \\ \text{tutulamayıp} \\ \text{çıkan} \\ H_2S \text{ miktarı} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Sülfidasyon} \\ \text{sonucu} \\ \text{oluşan} \\ SO_2 \text{ miktarı} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Sorbent} \\ \text{tarafından} \\ \text{tutulan} \\ H_2S \text{ miktarı} \end{array} \right)^*$$

$$\int_0^{45} C_{H_2S_{giriş}} * Q * dt = \left(\int_0^{45} C_{H_2S_{çıkış}} * Q * dt \right) + \left(\int_0^{45} C_{SO_2_{çıkış}} * Q * dt \right) + S_{AdsSülfidasyon}^*$$

“Break-through” eğrisi doygunluğa ulaşmadan deneyler sonlandırıldığı için EDS analizleri kullanılarak kükürt tutma kapasiteleri belirlenmiştir. I. Sülfidasyon-yenilenme döngüsündeki (Çizelge 4.26) örnek hesap aşağıda verilmektedir.

I.Sülfidasyonda sorbent tarafından tutulan kükürt miktarı*:

3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin I. Sülfidasyon sonrasında EDS ile belirlenen kükürt miktarı %4,2’dir. Sorbent tarafından tutulan kükürt miktarı 3,17*10⁻³ mol’dür.

Yenilenme basamağı

$$\left(\begin{array}{c} \text{I.Sülfidasyonda} \\ \text{sorbent tarafından} \\ \text{tutulan} \\ \text{kükürt miktarı} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{I.Yenilenmede} \\ \text{açığa çıkan} \\ SO_2 \text{ miktarı} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{I. Yenilenme} \\ \text{sonunda} \\ \text{sorbent yapısında} \\ \text{kalan kükürt} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Yenilenme} \\ \text{sırasında} \\ \text{oluşan} \\ \text{elementel} \\ \text{kükürt} \end{array} \right)^{**}$$

$$S_{AdsSülfidasyon} = \left(\int_0^{60} C_{SO_2_{çıkış}} * Q * dt \right) + S_{Adskalan} + \left(\begin{array}{c} \text{Yenilenme} \\ \text{sırasında} \\ \text{oluşan} \\ \text{elementel} \\ \text{kükürt} \end{array} \right)^{**}$$

EK-4. (devam) Kükürt denklği örnek hesap

I.Yenilenmede açığa çıkan SO₂ miktarı:

Yenilenme basamağında SO₂ derişiminin zamanla değışimi ile oluşan eğrinin altında kalan alan kullanılmıştır. Eğrinin altında kalan alan 16,12 dakikadır.

H₂S giriş konsantrasyonu (C₀)

$$C_0 \text{ (mol/lit)} = C_T(\%H_2S_{\text{giriş}})$$

$$C_T = P/(R \times T)$$

$$P = 0,9079 \text{ atm (P}_{\text{Ankara}} = 690 \text{ mmHg)}$$

$$R = 0,082 \text{ (lt*atm)/(mol/K)}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$C_T = (0,9079 \text{ atm}) / (0,082 \text{ (lt*atm)/(molxK)} * 298 \text{ K})$$

$$C_T = 0,0371 \text{ mol/lt} = 3,71 * 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

$$C_0 \text{ (mol/lt)} = C_T * (\%H_2S_{\text{giriş}})$$

$$\%H_2S_{\text{giriş}} = \%1,0$$

$$C_0 \text{ (mol/lt)} = (3,71 * 10^{-5} \text{ mol/cm}^3) * (\%1,0)$$

$$C_0 \text{ (mol/lt)} = 3,71 * 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$$

$$(\text{eğrinin altında kalan alan}) * (Q) * C_0 =$$

$$= (16,12 \text{ dk}) * (100 \text{ cm}^3/\text{dk}) * (3,71 * 10^{-7} \text{ mol/cm}^3)$$

$$= 0,60 * 10^{-3} \text{ mol}$$

I.Yenilenme sonunda sorbent yapısındaki kükürt miktarı:

3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin I. Yenilenme sonrasında EDS ile belirlenen kükürt miktarı %1,4'tür. Sorbent yapısındaki kükürt 0,44*10⁻³ mol'dür.

Yenilenme sırasında oluşan elementel kükürt**

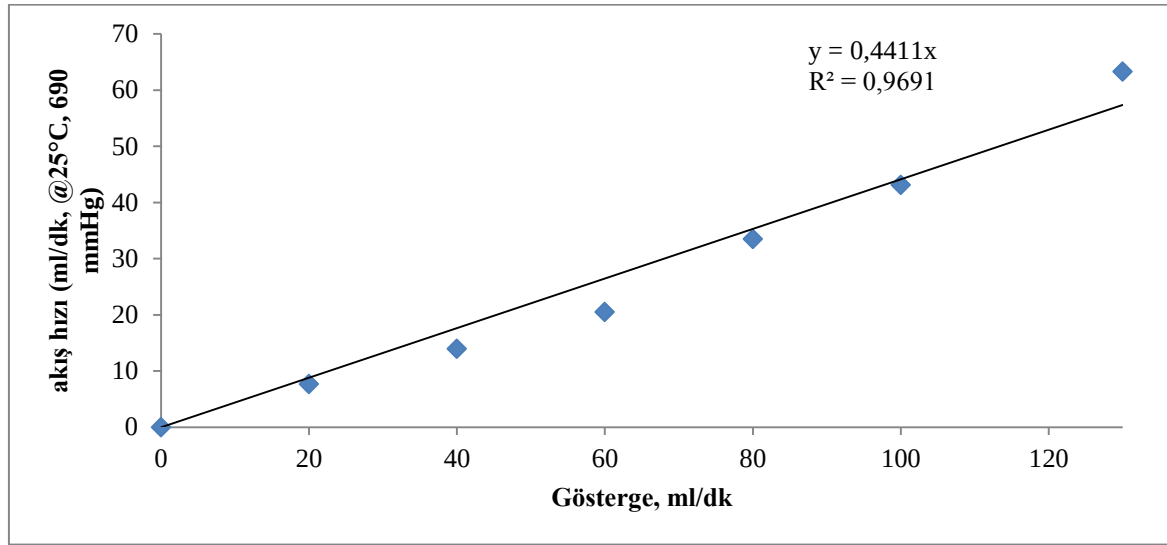
$$= (1,37 * 10^{-3} \text{ mol}) - (0,60 * 10^{-3} \text{ mol} + 0,44 * 10^{-3} \text{ mol})$$

$$= 0,33 * 10^{-3} \text{ mol}$$

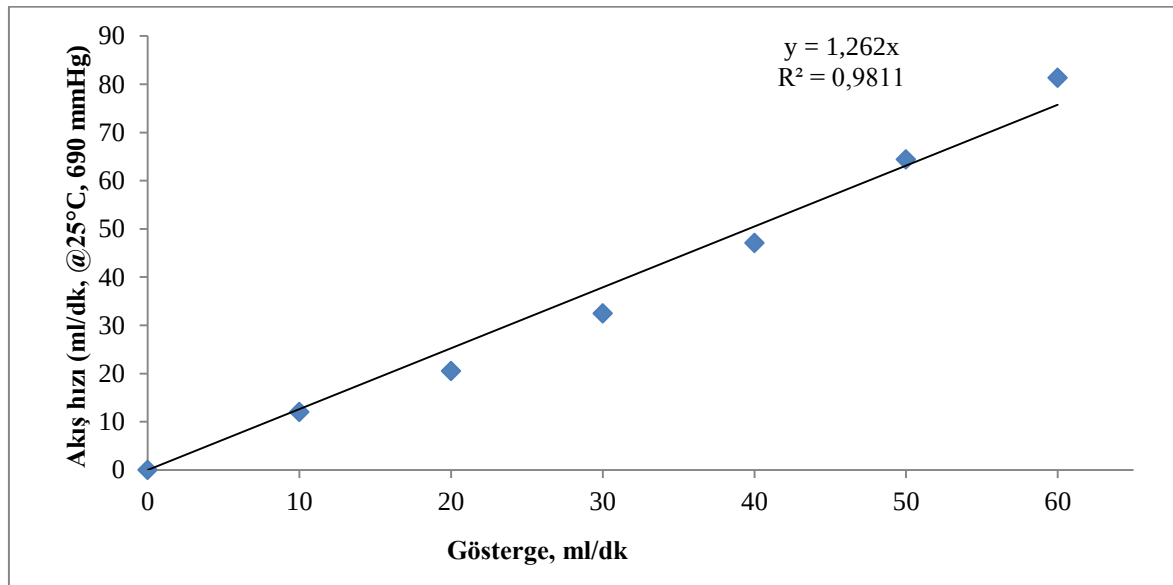
(** ölçülemiyor)

EK-5. Ürün ve reaktant gazların rotametrelerinin kalibrasyon grafikleri

Sistemde kullanılan olan H₂, O₂ ve N₂ gazlarına ait rotametrelerin kalibrasyonları yapılmıştır. Yenilenme basamağında kullanılan N₂ ve O₂ gazlarına ait rotametrelerin kalibrasyon grafikleri sırasıyla Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de, sülfidasyon basamağında kullanılan N₂ ve H₂ gazlarına ait rotametrelerin kalibrasyon grafikleri sırasıyla Şekil 5.3 ve Şekil 5.4’te verilmektedir.

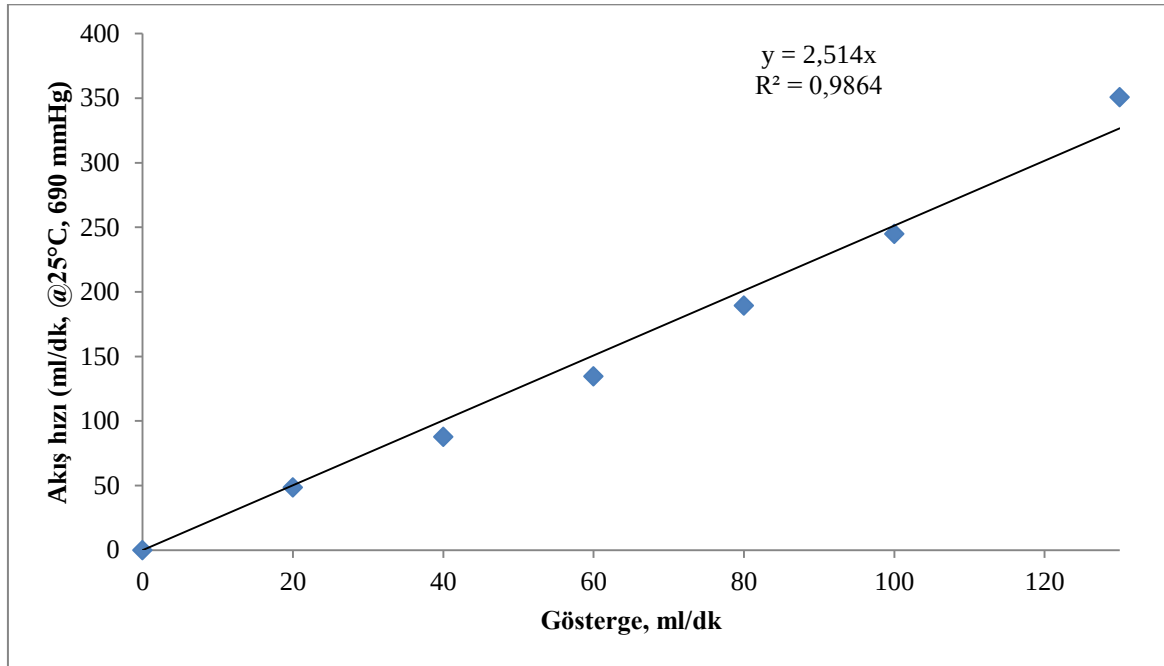
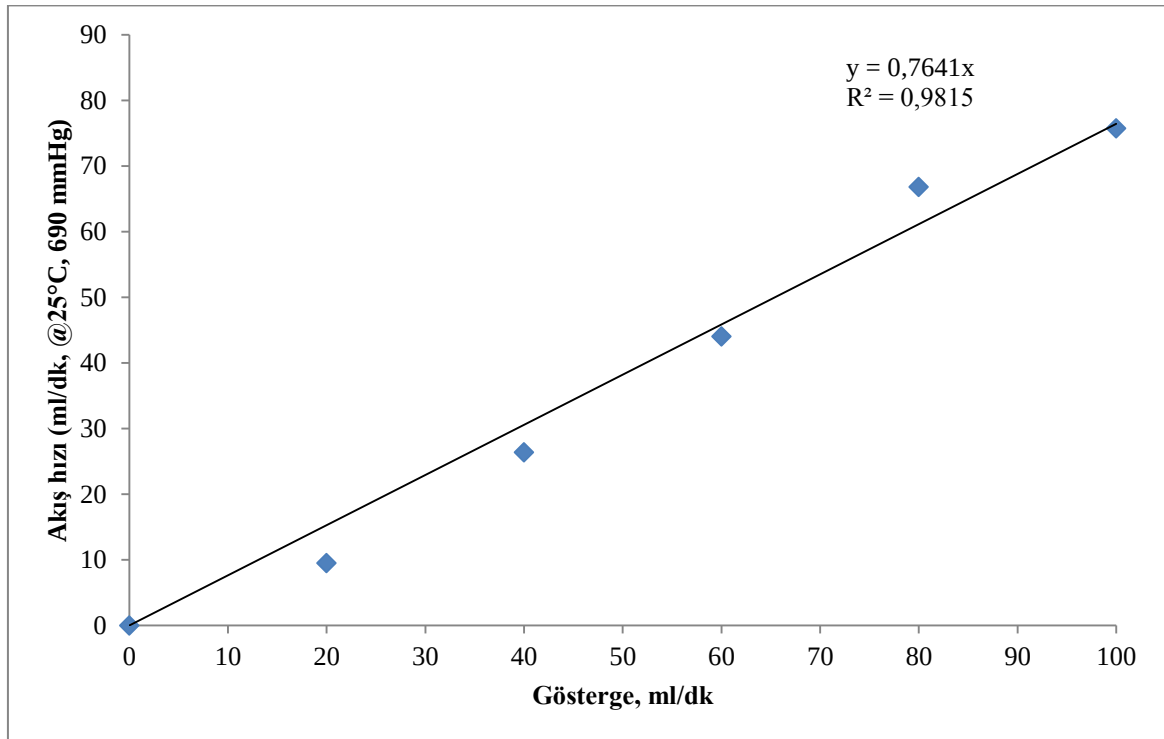


Şekil 5.1. Yenilenme basamağında kullanılan N₂ rotametresi kalibrasyon grafiği



Şekil 5.2. Yenilenme basamağında kullanılan O₂ rotametresi kalibrasyon grafiği

EK-5. (devam) Ürün ve reaktant gazların rotametrelerinin kalibrasyon grafikleri

Şekil 5.3. Sülfidasyon basamağında kullanılan N₂ rotametresi kalibrasyon grafiğiŞekil 5.4. Sülfidasyon basamağında kullanılan H₂ rotametresi kalibrasyon grafiği

EK-6. Sülfidasyon-Yenilenme gazları ile GC'nin kalibrasyonu

Sülfidasyon (H_2 , H_2S , SO_2 , N_2 , H_2O) yenilenme (O_2 , H_2S , SO_2 , N_2 , H_2O) basamaklarındaki gaz karışımları için gaz kromatografinin kalibrasyonu gerçekleştirilmiştir. Gaz kromatografinin kalibrasyonunda, analiz edilecek gazların kromatogramdaki yerlerinin belirlenmesi amacıyla da gaz bileşimleri ile çalışılmıştır.

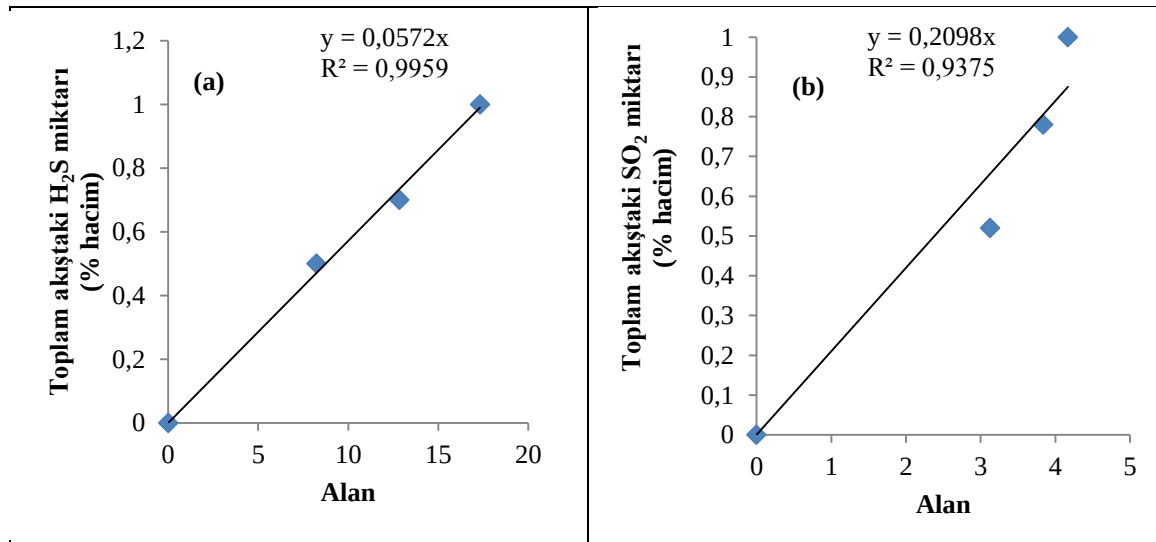
Gaz kromatografi cihazının kalibrasyon için yapılan işlemler aşağıda verilmiştir:

1. Deney sistemi gaz kromatografi kalibrasyonu için hazırlanır.
2. Azot tüpü açılır ve dış basınç göstergesi 3,0 bara sabitlenir. Sistemdeki bağlantılar kaçak ihtimali için köpük ile kontrol edilir.
3. Gaz kromatografi için referans gaz olarak kullanılan azot açılır ve akış hızı 20 ml/dk ve basıncı 2 bara ayarlanır.
4. Gaz kromatografi açılarak istenilen fırın sıcaklığı ve dedektör sıcaklığı belirlenir.
5. Kalibrasyonu yapılacak gaz açılır ve dış basınç göstergesi 3,0 bara ayarlanır.
6. Ürün veya reaktant gazlar ile azot gazı ile belli oranda hazırlanır.
7. Gaz karışımı (O_2-N_2 , $[SO_2-He]-N_2$ ve H_2-N_2) direk olarak gaz kromatografina gönderilerek her bir gazın kromatogramdaki yeri belirlenir.
8. Bütün gazlar, kromatogramda ayrı ayrı pikler halinde görüldükten gaz kromatografi fırın sıcaklığı ve dedektör sıcaklığı belirlenen sıcaklıklarda sabit tutulur.
9. Kromatogramda yerleri belirlenen piklerin alanları gazların gaz karışımındaki miktarlarının bir göstergesidir.

EK-6. (devam) Sülfidasyon-Yenilenme gazları ile GC'nin kalibrasyonu

İlk olarak çalışmanın temel gazı olan H_2S gazının kalibrasyonu yapılmıştır. Bunun için sisteme bağlı olan ve sülfidasyon basamağında kullanılacak olan %10 H_2S -%90 N_2 karışım tüpü kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz azot ile birlikte %10 H_2S -%90 N_2 gaz karışımı için özel satın alınan kütle akış ölçer ile % hacimce 0,5, 0,7 ve 1,0 oranında H_2S (H_2S - N_2 karışım gazı %hacimce: 5,0, 7,0, 10,0) hazırlanmıştır. Pik alanlarına karşı konsantrasyon grafiği Şekil 6.1-a'da verilmektedir.

SO_2 gazının kalibrasyonu için laboratuvarımızda bulunan %20 SO_2 -%80 He karışım tüpü kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz azot ile birlikte % hacimce 0,52, 0,78, 1,0 oranında SO_2 (SO_2 -He karışım gazı %hacimce: 2,6, 3,9, 5,0) hazırlanmıştır. Daha önceki çalışmalarımız esas alınarak ürün gazı olan SO_2 'nin küçük konsantrasyonlarda çıkması beklendiği için kalibrasyon yapılırken bu kadar küçük hacimlerde yapılmıştır. Pik alanlarına karşı konsantrasyon grafiği Şekil 6.1-b'de verilmektedir.

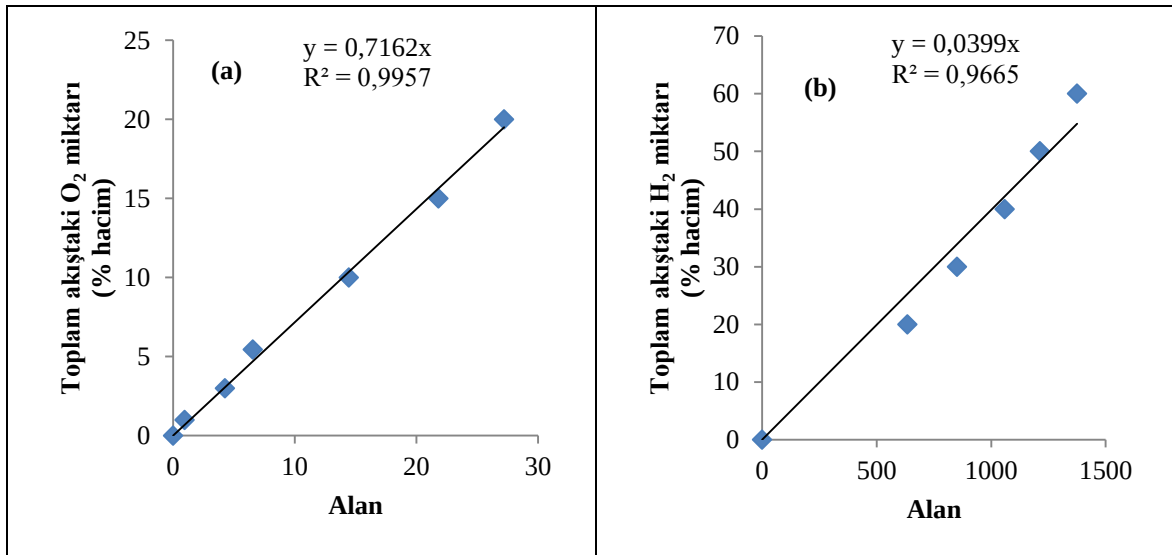


Şekil 6.1. (a) H_2S (b) SO_2 gazı kalibrasyon grafiği (TCD cell: 150°C, Kolon Fırın Sıcaklığı: 60°C, TCD current: LOW)

EK-6. (devam) Sulfidasyon-Yenilenme gazları ile GC'nin kalibrasyonu

Oksijen gazının kalibrasyonu için yüksek saflıktaki (%99,5) oksijen gazı kullanılmıştır. Deneysel çalışma aralığına yakın olması gerektiğinden % hacimce 1, 3, 5,5, 10, 15, 20 oranında taşıyıcı gaz azot ile birlikte hazırlanmıştır. Pik alanlarına karşı konsantrasyon grafiği Şekil 6.2-a'da verilmektedir.

H₂ gazının kalibrasyonu için yüksek saflıktaki (%99,5) hidrojen gazı kullanılmıştır. Deneysel çalışma aralığına yakın olması gerektiğinden % hacimce 20, 30, 40, 50 ve 60 oranında taşıyıcı gaz azot ile birlikte hazırlanmıştır. Pik alanlarına karşı konsantrasyon grafiği Şekil 6.2-b'de verilmektedir.



Şekil 6.2. (a) O₂ (b) H₂ gazı kalibrasyon grafiği (TCD cell: 100°C, Kolon Fırın Sıcaklığı: 60°C, TCD current: LOW)

EK-6. (devam) Sülfidasyon-Yenilenme gazları ile GC'nin kalibrasyonu

Gazların kalibrasyonlarına göre kromatogramda alıkondukları zaman aralıkları Çizelge 6.1'de verilmektedir. Çizelge 6.1'de görüldüğü üzere sülfidasyon ve yenilenme döngüleri sırasında GC'de analiz yapılırken herhangi bir pik çakışması olmadığı görülmektedir.

Çizelge 6.1. GC'de kalibrasyonu yapılan gazların kolondaki alıkonma zaman aralıkları
(Fırın sıcaklığı:60°C, Carrier: 20 ml/dk, Dedektör (TCD) sıcaklığı:150°C)

Sülfidasyon		Yenilenme	
Gazlar	Kolonda alıkonma zaman aralıkları, dk	Gazlar	Kolonda alıkonma zaman aralıkları, dk
H ₂	0,40-0,65	O ₂	0,40-0,51
H ₂ S	0,82-1,05	H ₂ S	0,82-1,05
SO ₂	1,80-2,80	SO ₂	1,80-2,80
N ₂	Referans gaz	N ₂	Referans gaz

EK-7. Boşluk hızı (GHSV) örnek hesabı

Boşluk hızı (GHSV)= (Besleme gaz akış hızı)/(reaktör hacmi)

Besleme gaz akış hızı= 100 cm³/dk

Reaktördeki sorbent hacmi = $\pi \cdot r^2 \cdot h$

r: reaktör yarıçapı (0,80 cm)

h: sorbentin reaktördeki uzunluğu (1,0 gram sorbent= 1,2 cm)

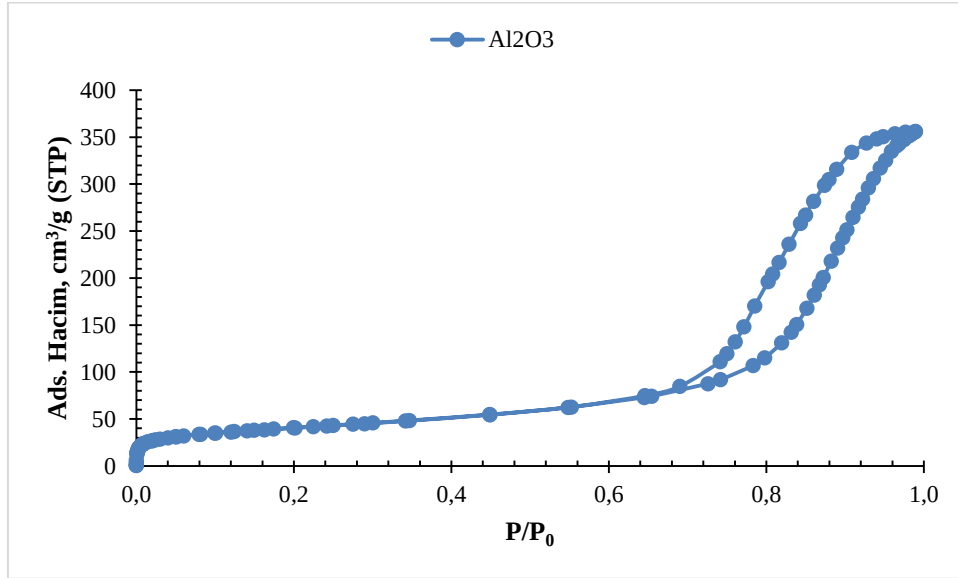
$V_{\text{sorbent}} = \pi \cdot (0,8)^2 \cdot (1,2)$

=2,413 cm³

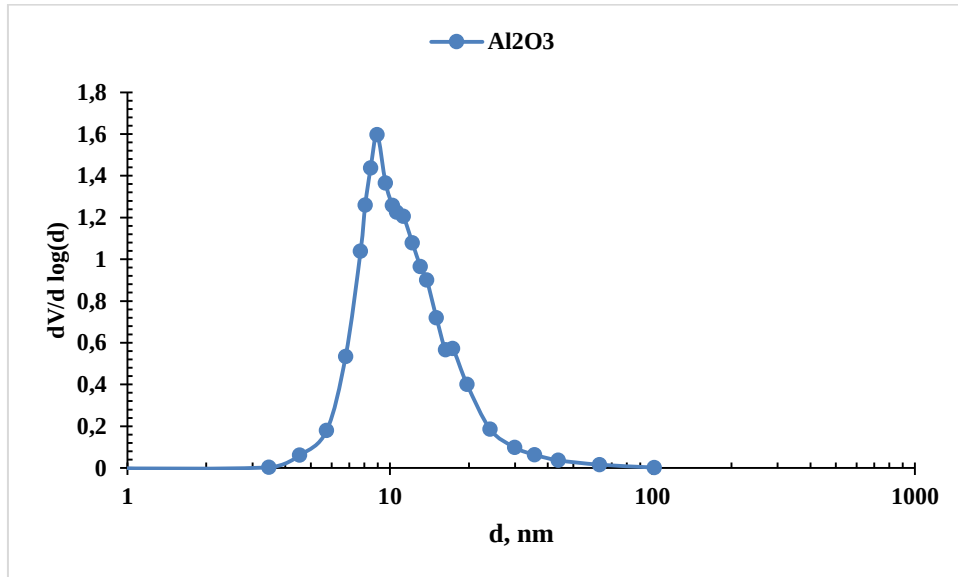
Boşluk hızı= $\frac{100 \frac{\text{cm}^3}{\text{dk}} * \frac{60 \text{ dk}}{1 \text{ sa}}}{2,413 \text{ cm}^3} = 2486 \text{ h}^{-1} @ \text{STP}$

Boşluk hızı= $2486 \text{ h}^{-1} * \frac{(800+273) \text{ K}}{298 \text{ K}} = 8951 \text{ h}^{-1} @ 800^\circ \text{C}$

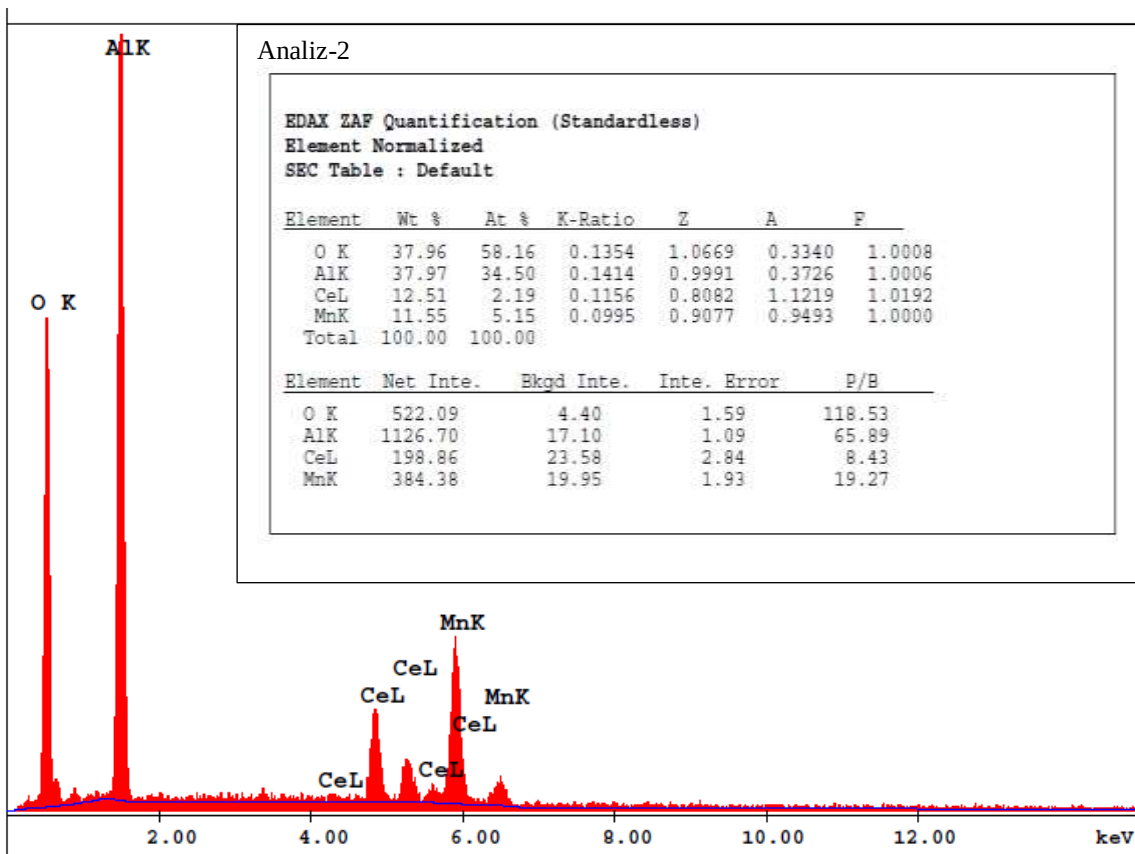
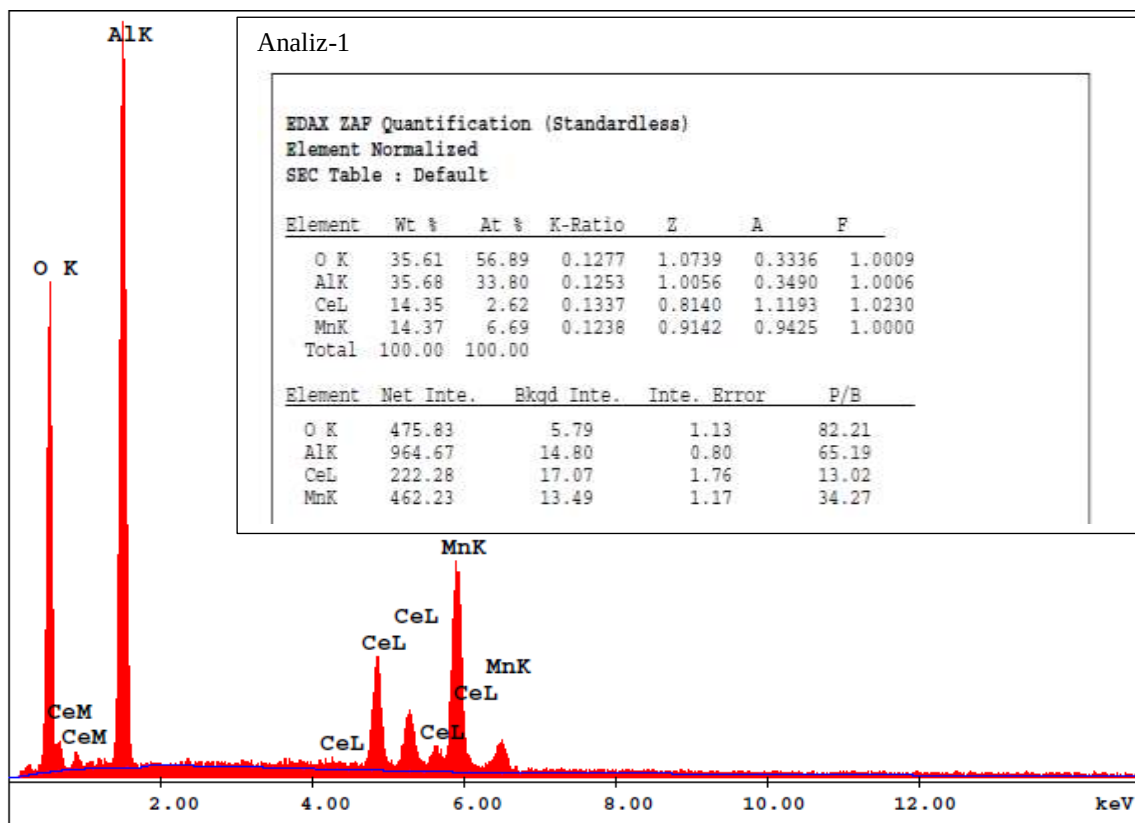
EK-8. Destek malzemesi alüminanın N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek çap dağılımı



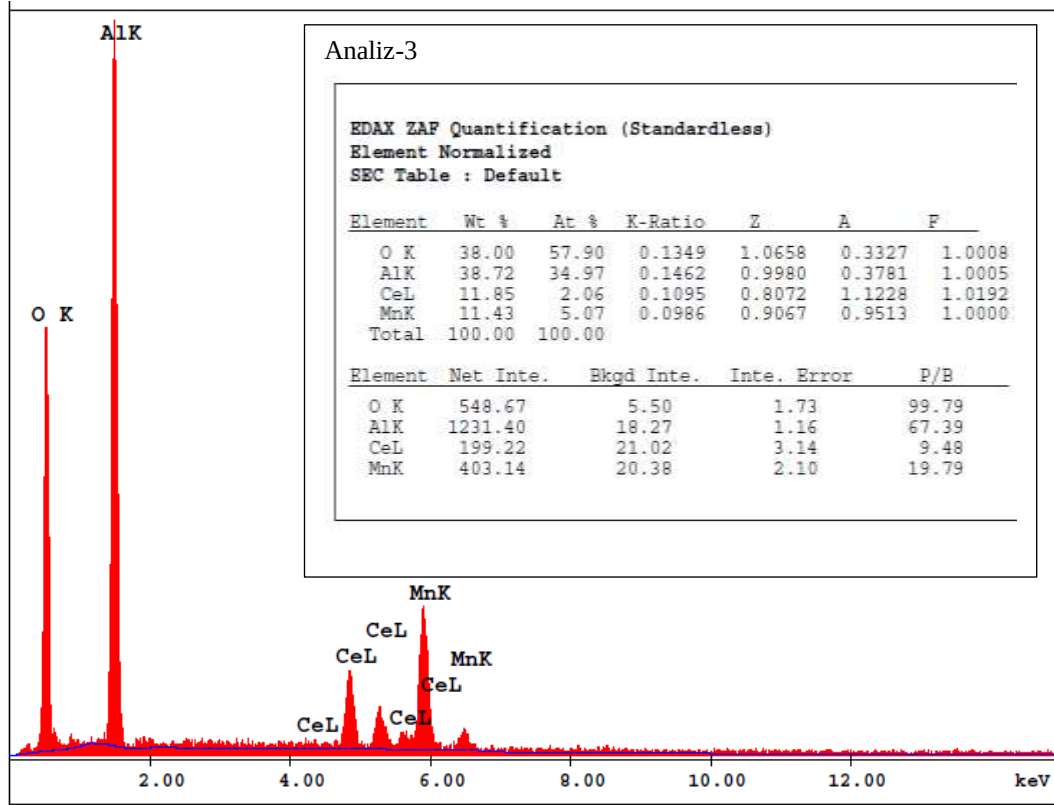
Şekil 8.1. Alüminanın N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (900°C-6 saat)



Şekil 8.2. Alüminanın gözenek çap dağılımı (900°C-6 saat)

EK-9. 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-1 sorbentinin peletin dış yüzeyine ait EDS analizleri

EK-9. (devam) 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-1 sorbentinin peletin dış yüzeyine ait EDS analizleri



Şekil 9.1. 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-1 sorbentinin peletin dış yüzeyine ait EDS analizleri

EK-10. (devam) Sorbentlerin XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması

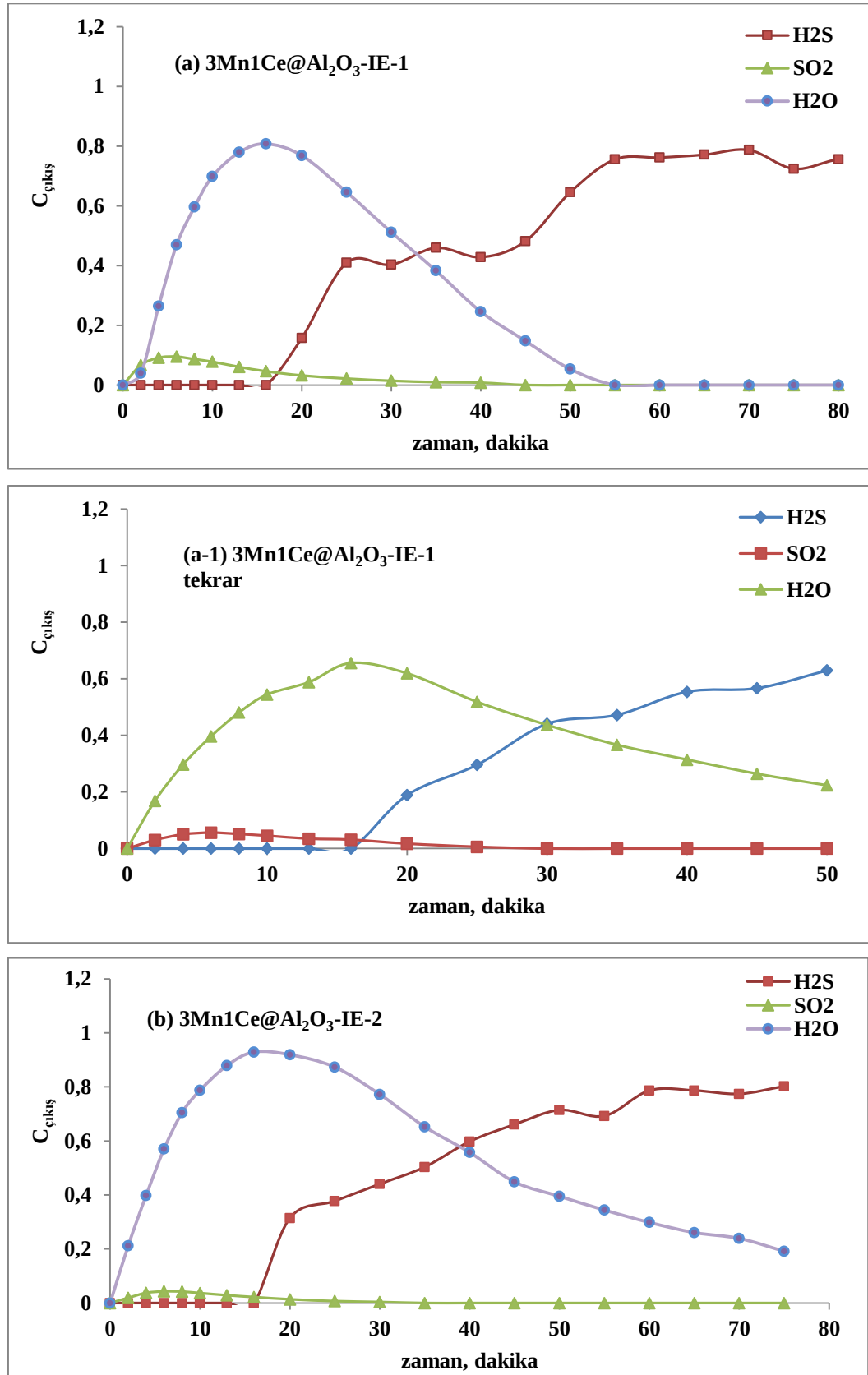
Çizelge 10.2. 3Mn1Ce@Al₂O₃-IE-5 sorbentinin XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması

Numune 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -IE-5			Literatür					
			CeO ₂ Dosya No: 4-593		γ -Al ₂ O ₃ Dosya No: 29-63		Mn ₂ O ₃ Dosya No: 10-69	
2 θ	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀
19,88	4,46	27	-	-	4,53	35	3,84	25
28,64	3,11	31	3,12	100	-	-	-	-
32,86	2,72	50	2,71	29	2,80	45	2,72	100
-	-	-	-	-	-	-	2,51	4
37,26	2,41	46	-	-	2,39	65	2,35	12
39,64	2,27	25	-	-	2,28	40	-	-
45,58	1,99	90	1,91	51	1,98	80	2,01	14
-	-	-	-	-	-	-	1,66	30
61,06	1,52	233	1,56	5	-	-	1,45	10
66,84	1,40	100	-	-	1,40	100	1,42	14
-	-	-	-	-	-	-	1,39	6
76,48	1,25	21	1,24	15	-	-	-	-
-	-	-	1,10	12	-	-	-	-

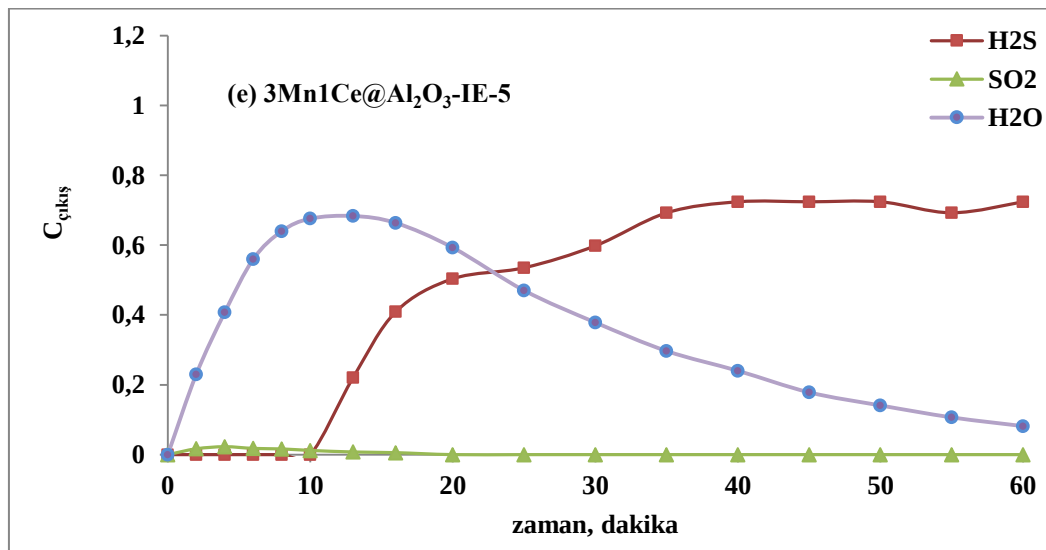
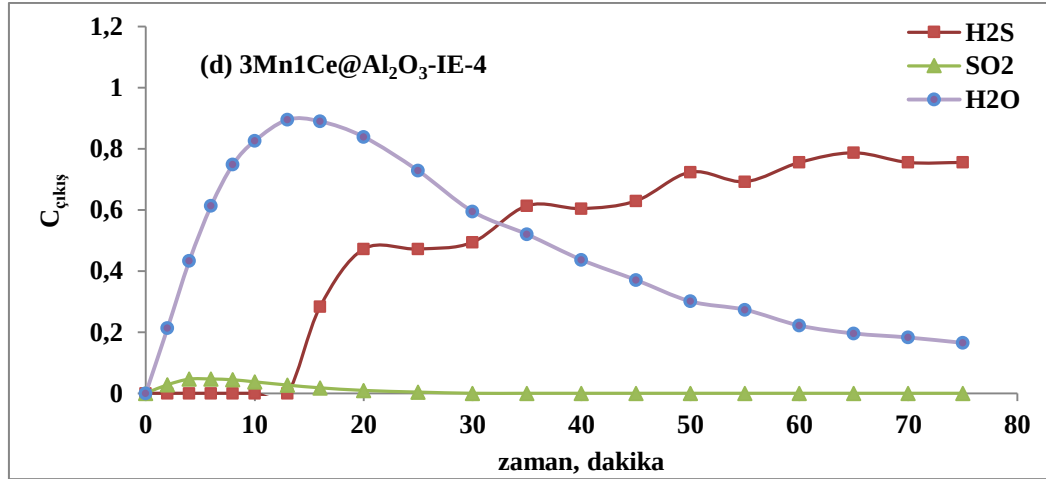
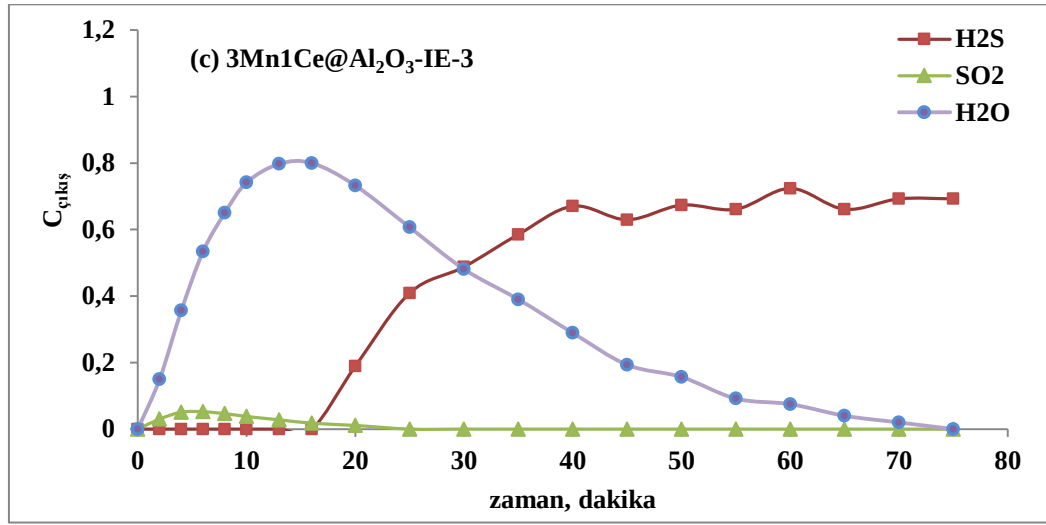
Çizelge 10.3. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentinin XRD verilerinin literatür ile karşılaştırılması

Numune 3Mn1Ce@Al ₂ O ₃ -KE			Literatür					
			CeO ₂ Dosya No: 4-593		γ -Al ₂ O ₃ Dosya No: 29-63		Mn ₂ O ₃ Dosya No: 10-69	
2 θ	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀	d (Å°)	I/I ₀
28,48	3,13	91	3,12	100	4,53	35	3,84	25
33,06	2,71	52	2,71	29	2,80	45	2,72	100
36,82	2,44	48	-	-	2,39	65	2,51	4
39,30	2,29	35	-	-	2,28	40	2,35	12
45,66	1,99	83	-	-	1,98	80	2,01	14
47,52	1,91	70	1,91	51	-	-	-	-
56,50	1,63	39	1,63	44	-	-	1,66	30
59,80	1,55	35	1,56	5	1,53	10	1,45	10
66,86	1,40	100	-	-	1,40	100	1,42	14
76,72	1,24	22	1,24	15	-	-	1,39	6
88,00	1,11	17	1,10	12	-	-	-	-

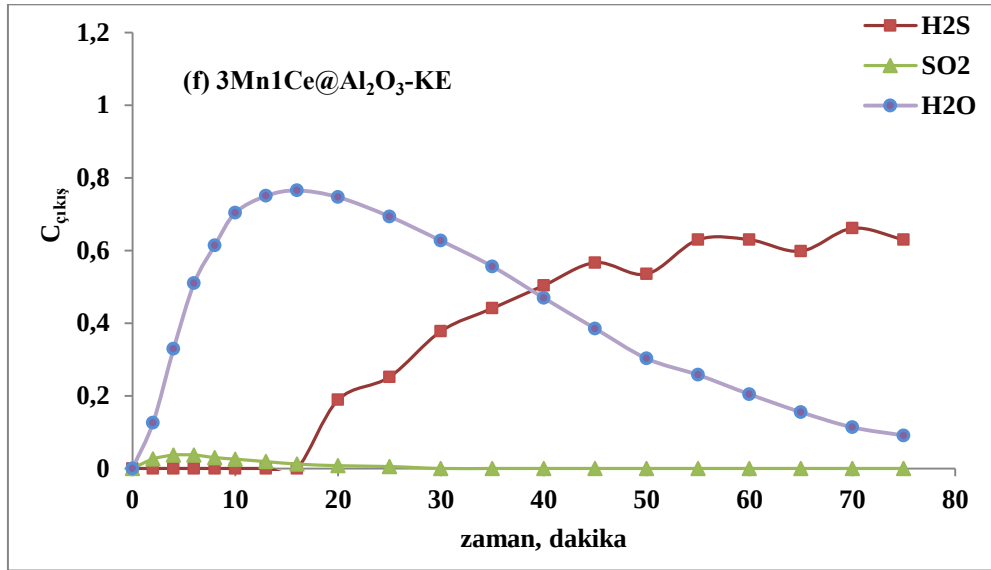
EK-11. Farklı reçetelerle hazırlanan sorbentlerin desülfürizasyon deney sonuçları



EK-11. (devam) Farklı reçetelerle hazırlanan sorbentlerin desülfürizasyon deney sonuçları

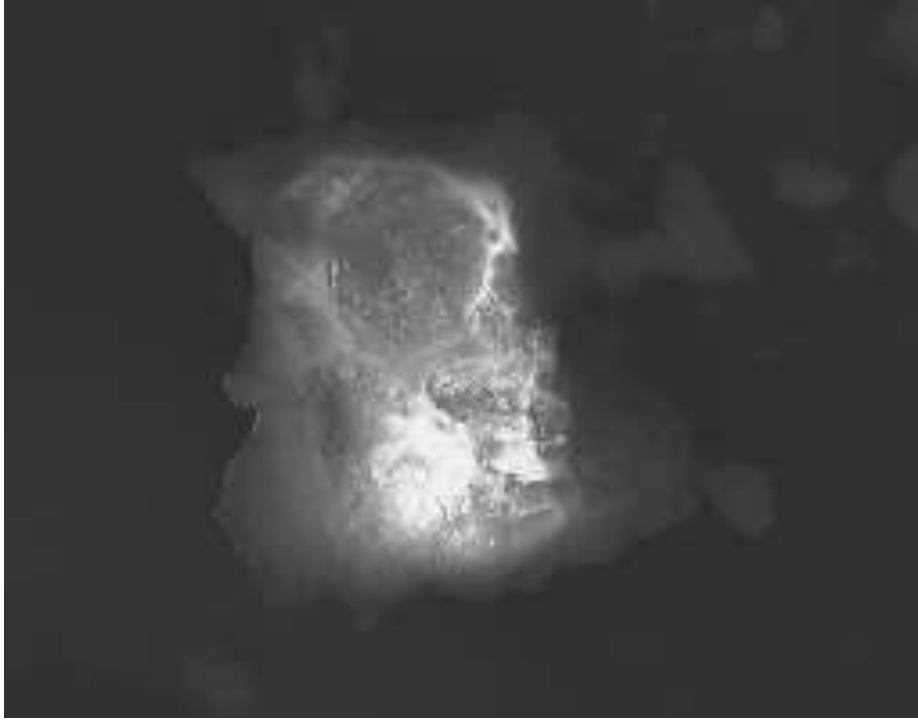


EK-11. (devam) Farklı reçetelerle hazırlanan sorbentlerin desülfürizasyon deney sonuçları

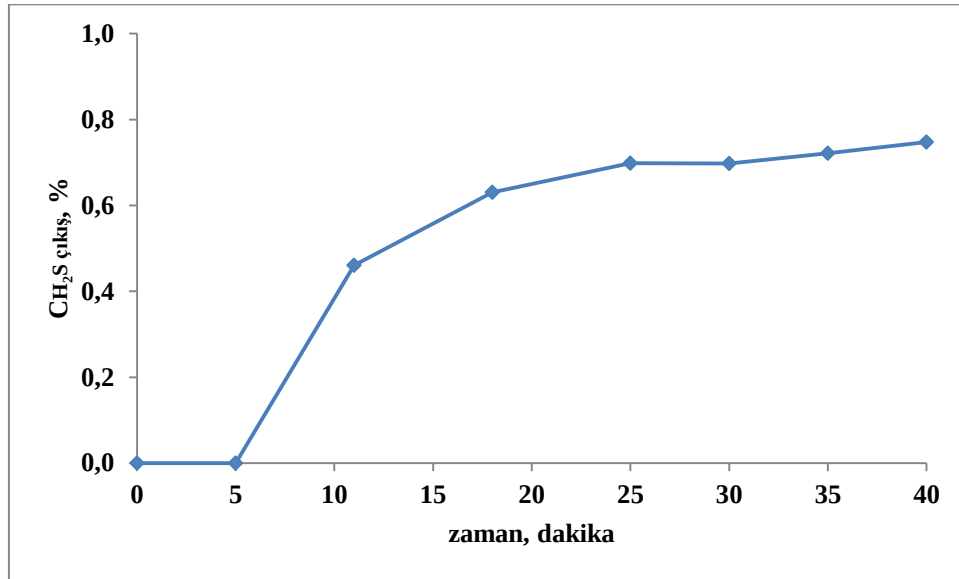
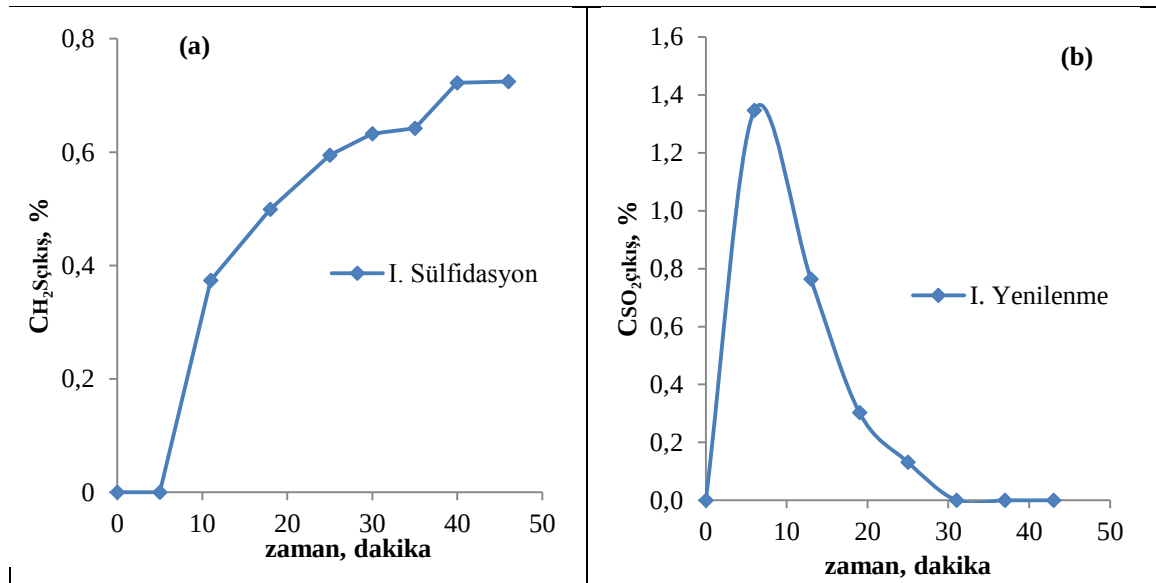


Şekil 11.1. Farklı sentez reçeteleri ile hazırlanan sorbentlerin reaktör çıkışındaki H₂S, H₂O ve SO₂ derişimlerinin zaman ile değışimi (800°C, %1 H₂S-%99 He, 100 ml/dakika, 0,5 g sorbent)

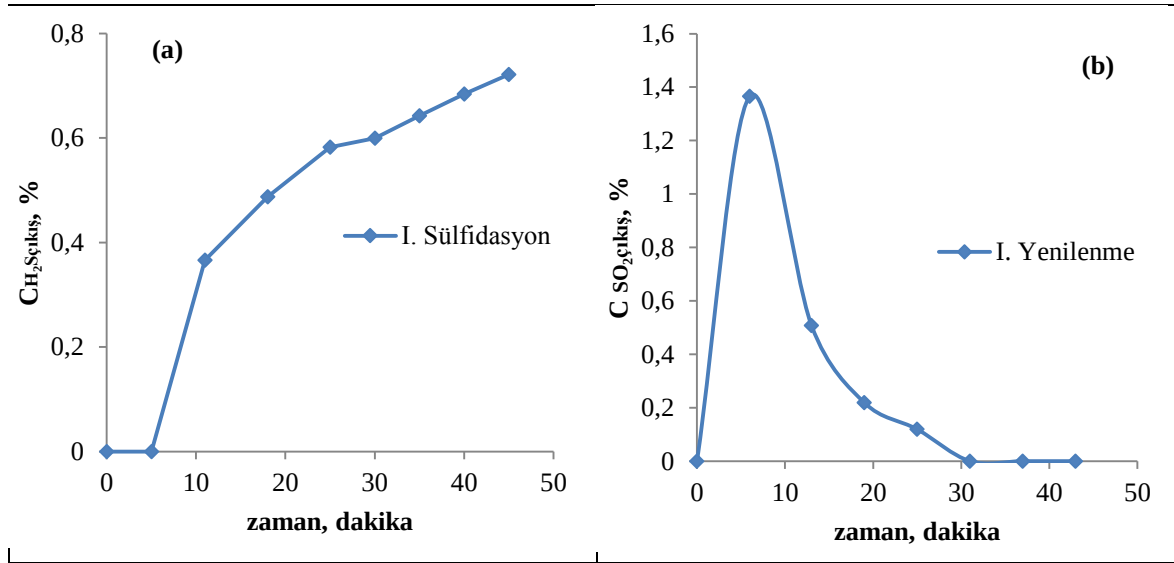
EK-12. Sülfidasyon Sonrası MAPPING Uygulanan Bölgenin SEM Görüntüsü



Resim 12.1. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE sorbentinde sülfidasyon sonrası MAPPING işlemi uygulanan bölgenin SEM fotoğrafı

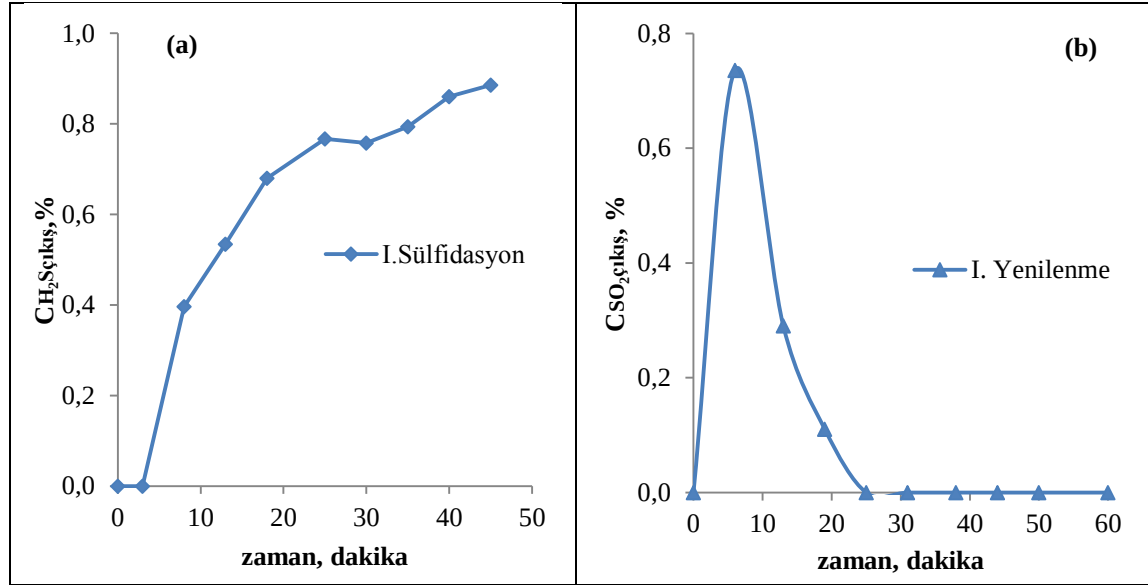
EK-13. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin desülfürizasyon tekrar deney sonucuŞekil 13.1. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin reaktör çıkışındaki H₂S derişiminin zaman ile değişimi- tekrar (Sülfidasyon sıcaklığı: 800°C, %1 H₂S-%99 N₂, 100 ml/dakika)Şekil 13.2. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin aynı şartlarda tekrarlanan sülfidasyon sonrası reaktör çıkışındaki H₂S derişiminin (a) ve yenilenme sonrası SO₂ derişiminin (b) zaman ile değişimi

EK-13. (devam) 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin desülfürizasyon tekrar deney sonucu



Şekil 13.3. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin sülfidasyon sonrası reaktör çıkışındaki H₂S derişiminin (a) ve yenilenme sonrası SO₂ derişiminin (b) zaman ile değişimi

EK-14. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S Sorbentinin 700°C’de Tekrarlanan Sülfidasyon-Yenilenme Deneyi Sonucu



Şekil 14.1. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin aynı şartlarda tekrarlanan I. Sülfidasyon sonrası reaktör çıkışındaki H₂S derişiminin (a) ve I. Yenilenme sonrası SO₂ derişiminin (b) zaman ile değişimi (Sülfidasyon sıcaklığı: 700°C, Yenilenme sıcaklığı: 800°C)

Çizelge 14.1. 3Mn1Ce@Al₂O₃-KE-S sorbentinin 700°C’de tekrar edilen II. Sülfidasyon sonrası EDS analizleriyle belirlenen kükürt tutma performansı (Sülfidasyon: %1 H₂S-%50 H₂-%49 N₂, Yenilenme: %6 O₂-%94 N₂)

Deney şartları		Kükürt tutma kapasitesi g S/g sorbent (EDS)	Sorbent performansı (%)
Sıcaklık, °C	Deney süresi, dakika		
1.S: 700 1.R: 800 2.S: 700 (tekrar)	1.S: 45 1.R: 60 2.S: 45	0,040	50

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KÜÇÜKER, Melike
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 18.02.1990, Denizli
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (541) 914 62 24
 e-mail : kucukermelike@windowlive.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Mühendisliği	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Mühendisliği	2013
Lise	Denizli Kazım Kaynak Y.D.A. Lisesi	2008

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Puzzle, Masa tenisi, yüzmek

Yayınlar

1. Kucuker, M., Yasyerli, S., Kaynar, A.D.D. (2016, 23-26 Ağustos). *Kuru emdirme yöntemi ile hazırlanan alümina destekli Mn-Ce sorbenti ile yüksek sıcaklık desülfürizasyon testleri*. 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-12), İzmir, Türkiye.
2. Kucuker, M., Yasyerli, S., Kaynar, A.D.D. (2016, 27-30 April). *Alumina supported Mn-Ce sorbents for high temperature desulfurization of hydrogen rich gas mixtures*. 1st International Catalysis Conference (NCC6), Bursa, Türkiye.



GAZİ GELECEKTİR..