



**H₂S'ÜN YARARLI ÜRÜNE DÖNÜŞTÜRÜLEBİLMESİ İÇİN ALÜMİNA
DESTEKLİ Fe SORBENTLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Nagehan ÇELİK

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EYLÜL 2019

Nagehan ÇELİK tarafından hazırlanan “H₂S’ÜN YARARLI ÜRÜNE DÖNÜŞTÜRÜLEBİLMESİ İÇİN ALÜMİNA DESTEKLİ Fe SORENTLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

Başkan: Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

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

.....

Üye: Prof. Dr. Ayla ALTINTEN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

Tez Savunma Tarihi: 05/09/2019

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

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

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

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

Nagehan ÇELİK

05/09/2019

H₂S'ÜN YARARLI ÜRÜNE DÖNÜŞTÜRÜLEBİLMESİ İÇİN ALÜMİNA DESTEKLİ Fe SORBENTLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Nagehan ÇELİK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2019

ÖZET

Günümüzde enerji kaynaklarının yetersizliği nedeniyle yeni yapılan çalışmalar yenilenebilir enerji kaynakları üzerinde yoğunlaşmıştır. Entegre gaz kombin çevrimi (IGCC), kömürün gazlaştırılması ile enerji üreten bir sistemdir. Fakat bu sistemde enerji üretilirken zehirli gaz olan hidrojen sülfür (H₂S) gazı açığa çıkmaktadır. Hidrojen sülfür insan sağlığı için zehirli, proses ekipmanları için korozif ve atmosfere salındığında ise asit yağmuruna neden olan bir gazdır. Bu nedenle hidrojen sülfür prosten güvenli bir şekilde uzaklaştırılmalıdır. Yapılan yüksek lisans çalışmasında yüksek sıcaklıkta hidrojen sülfür giderimi için demir esaslı sorbentler geliştirilmiştir. Kompleksleştirme, sol-jel ve emdirme yöntemleri ile toplam dokuz (9) sorbent sentezlenmiştir. Sorbentlerin sülfidasyon öncesi ve sülfidasyon sonrası BET, XRD ve EDS analizleri ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Sentezlenen her bir sorbentin 600°C de, 100 ml/dk akış hızına sahip %1 H₂S-N₂ gaz karışımı kullanılarak sabit yataklı kuarz reaktörde sülfidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sülfidasyon sonucu elde edilen “break-through” eğrileri ile sorbentlerin kükürt tutma kapasiteleri hesaplanmıştır. Her bir sentez yöntemi içerisinde en yüksek kükürt tutma kapasitesine sahip sorbentler ile hidrojen varlığında sülfidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sülfidasyon sonrası sorbenti tekrar kullanılabilmesi için 600°C de, 100 ml/dk akış hızına sahip %6 O₂-N₂ gaz karışımı ile yenilenme deneyleri yapılmıştır. Her bir sorbentin desülfürizasyon performansını incelemek için 3 sülfidasyon/yenilenme döngüleri gerçekleştirilmiştir. Döngüler sonucunda kükürt denklığı kurulmuştur. Sentezlenen içerisinde 40Fe@Al-SG sorbentinin yüksek kükürt tutma kapasitesi ve reaksiyon hızına sahip olduğu belirlenmiştir (0,24 g S/g sorbent). 40Fe@Al-SG sorbenti ile farklı H₂S yüzdesine sahip gaz karışımı ve farklı sıcaklıklarda sülfidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. 10 sülfidasyon/yenilenme döngüleri boyunca sorbent performansını korumuştur. 40Fe@Al-SG sorbenti yüksek sıcaklıkta hidrojen sülfür gideriminde umut verici bir sorbent olmuştur.

Bilim Kodu : 91211

Anahtar Kelimeler : Hidrojen sülfür, yüksek sıcaklık desülfürizasyonu, sorbent, demir oksit

Sayfa Adedi : 86

Danışman : Prof.Dr. Sena YAŞYERLİ

DEVELOPMENT OF ALUMINA SUPPORTED Fe SORBENTS FOR CONVERTING
H₂S TO USEFUL PRODUCT

(M. Sc. Thesis)

Nagehan ÇELİK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2019

ABSTRACT

Today, due to insufficient energy resources, new studies have focused on renewable energy sources. Integrated gas boiler cycle (IGCC) is a system that generates energy by gasification of coal. However, in this system, hydrogen sulfide (H₂S) gas, which is toxic gas, is released. Hydrogen sulfide is a gas that is toxic to human health, corrosive to process equipment and causes acid rain when released into the atmosphere. Therefore, hydrogen sulfide must be safely removed from the process. In the graduate study, iron based sorbents were developed for high temperature hydrogen sulphide removal. A total of nine (9) sorbents were synthesized by complexation, sol-gel and impregnation methods. Characterization studies of the sorbents were carried out by BET, XRD and EDS analyzes before and after sulfidation. For each synthesized sorbent, sulfidation experiments were carried out in a fixed bed quartz reactor using a 1% H₂S-N₂ gas mixture with a flow rate of 100 ml/min at 600°C. The sulfur retention capacity of the sorbents was calculated with the-break-through S curves obtained from the sulfidation. In each synthesis method, sulfidation experiments were performed with sorbents having the highest sulfur holding capacity in the presence of hydrogen. Regeneration experiments were performed with 6% O₂-N₂ gas mixture having a flow rate of 100 ml/min at 600°C for re-use of the sorbent after sulfidation. To examine the desulfurization performance of each sorbent, 3 sulfidation/regeneration cycles were performed. Sulfur equivalence was established as a result of cycles. In the synthesized, 40Fe@Al-SG sorbent was found to have high sulfur retention capacity and reaction rate (0.24 g S / g sorbent). 40Fe@Al-SG sorbent and gas mixture with different H₂S percentage and sulfidation experiments were performed at different temperatures. Sorbent maintained its performance during 10 sulfidation / regeneration cycles. The 40Fe@Al-SG sorbent was a promising sorbent for hydrogen sulphide removal at high temperature.

Science Code : 91211

Key Words : Hydrogen sulfide, high temperature desulfurization, sorbent, iron oxide

Page Number : 86

Supervisor : Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca bana yol gösteren, değerli zamanını bana eksik etmeyen, tecrübeleri ile bana ışık kaynağı olan, birlikte çalışmaktan onur ve zevk duyduğum danışmanım Sayın Prof.Dr. Sena YAŞYERLİ'ye,

Deneysel çalışmalarım sırasında her türlü yardımda bulunan ve daima fikir danıştığım değerli hocalarım Doç.Dr. Hüseyin ARBAĞ ve Araş.Gör.Dr. Hacı Mehmet TAŞDEMİR'e,

Bu zorlu yolda yılmadan maddi ve manevi yanımda olan, enerjileri ile beni motive eden babam Turhan BÖR'e, annem Semra BÖR'e, abim Serhat BÖR'e ve ablam Tülin KOÇAK'a,

Hayatımın her alanında yanımda olduğunu hissettiren, sevgisiyle bana moral veren, neşesi ile güldüren, ona eşim olarak hitap etmekten gurur duyduğum yol arkadaşım Mert ÇELİK'e ve birlikte zaman geçirmekten mutluluk duyduğum Bursa'daki ikinci aileme,

Deneysel çalışmalarımda hidrojen sülfür hakkında bilgilerini esirgemeyen, laboratuvarında hocam, gerçek hayatta canım dostum olan değerli çalışma arkadaşım Kimya Yüksek Mühendisi Melike KÜÇÜKER'e, birlikte çalıştığımız süre boyunca beni sürekli güldüren Kimya Yüksek Mühendisi Elif AKSOY'a, Ankara'da bana dostluğun ne demek olduğunu gösteren Kimya Yüksek Mühendisi Fatma Pelin YAĞANOĞLU ve Merve ORUÇ'a,

Tez yazma sürecimin sonuna yetişen ama şirinlikleri ile beni mutlu eden canım kedim Patates'e,

Gerçekleştirilen yüksek lisans çalışmasının 06/2017-14 proje kodu ile maddi olarak sağladıkları destekten dolayı Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ndeki hocalarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	3
2.1. Enerji ve Enerji Kaynakları.....	3
2.2. Entegre Gazlaştırma Kombin Çevrimi (IGCC).....	5
2.3. Hidrojen Sülfür Gazı ve Giderim Yöntemleri.....	6
2.4. Literatür Çalışmaları	7
2.4.1. Demir esaslı sorbentler ile yapılan çalışmalar	8
2.4.2. Mangan esaslı sorbentler ile yapılan çalışmalar	9
2.4.3. Bakır esaslı sorbentler ile yapılan çalışmalar.....	10
2.4.4. Çinko esaslı sorbentler ile yapılan çalışmalar.....	12
2.4.5. Diğer sorbentler ile yapılan çalışmalar	13
3. DENEYSEL YÖNTEM	15
3.1. Sorbent Sentezi ve Karakterizasyonu.....	15
3.1.1. Kompleksleştirme yöntemi	15
3.1.2. Sol-jel yöntemi.....	17
3.1.3. Emdirme yöntemi.....	19
3.2. Toz Numunelerin Pellet Haline Getirilmesi.....	20

	Sayfa
3.3. Sülfidasyon/Yenilenme Deneyinin Yapılışı.....	20
4. SONUÇLAR	23
4.1. Kompleksleştirme Yöntemi ile Sentezlenen Sorbentler.....	23
4.1.1. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon öncesi karakterizasyon sonuçları.....	23
4.1.2. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentler ile sülfidasyon	28
4.1.3. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon/yenilenme çalışması.....	31
4.1.4. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonrası karakterizasyon sonuçları	35
4.2. Sol-jel yöntemi ile Sentezlenen Sorbentler	38
4.2.1. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon öncesi karakterizasyon sonuçları.....	38
4.2.2. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentler ile sülfidasyon.....	41
4.2.3. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon/yenilenme deney sonuçları.....	44
4.2.4. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçları.....	47
4.3. Emdirme Yöntemi ile Sentezlenen Sorbentler	49
4.3.1. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon öncesi karakterizasyon çalışmaları	49
4.3.2. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentler ile sülfidasyon.....	54
4.3.3. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon/yenilenme deney sonuçları.....	58
4.3.4. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonrası karakterizasyon sonuçları.....	61
4.4. 40Fe@Al-SG sorbenti ile farklı sıcaklıklarda sülfidasyon	65
4.5. 40Fe@Al-SG sorbenti ile farklı H ₂ S bileşimindeki gaz karışımları ile sülfidasyon	66
4.6. 40Fe@Al-SG sorbentinin 10 sülfidasyon/yenilenme deneyleri.....	67
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	69

	Sayfa
KAYNAKLAR	73
EKLER.....	77
EK-1. Scherrer yasası ile sorbentlerin kristal boyutlarının hesaplanması	78
EK-2. X ışını kırınım desenlerinde kullanılan bragg yasası	79
EK-3. Örnek kükürt tutma kapasitesi hesaplaması	80
EK-4. Örnek SO ₂ miktarı Hesaplaması	82
EK-5. Örnek EDS analiz hesabı.....	83
EK-6. Kükürt denkliğinin kurulması	84
ÖZGEÇMİŞ	85

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Yüksek sıcaklık desülfürizasyonu için sentezlenen sorbentler ve sentez yöntemleri.....	15
Çizelge 4.1. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin BET ve XRD analiz sonuçları.....	24
Çizelge 4.2. FeO-K sorbentinin reaksiyon öncesi literatür değerleri ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	26
Çizelge 4.3. 40Fe-Al-K sorbentlerinin sülfidasyon öncesi XRD analiz sonuçlarının literatür değerleri ile karşılaştırılması	27
Çizelge 4.4. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü boyunca belirlenen “break-through” süreleri	31
Çizelge 4.5. FeO-K, 20Fe-Al-K ve 40Fe-Al-K sorbentlerinin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü deneyleri sonucu hesaplanan kükürt tutma kapasiteleri	31
Çizelge 4.6. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin yenilenme deneylerinde açığa çıkan SO ₂ miktarları	33
Çizelge 4.7. FeO-K sorbentinin hidrojenli ortamda gerçekleştirilen sülfidasyon deneyi sonucunda hesaplanan kükürt tutma kapasitelerinin karşılaştırılması (Sülfidasyon sıcaklığı 600°C, akış hızı 100 ml/dk)	34
Çizelge 4.8. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen FeO-K sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçlarının literatürle değerleri ile karşılaştırılması	36
Çizelge 4.9. 20Fe-Al-K sorbentlerinin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçlarının literatürle değerleri ile karşılaştırılması	36
Çizelge 4.10. 40Fe-Al-K sorbentlerinin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçlarının literatürle değerleri ile karşılaştırılması	36
Çizelge 4.11. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonrası kükürt dengeli (600°C, %1 H ₂ S-N ₂ gaz karışımı, 100 ml/dk akış hızı)	37
Çizelge 4.12. Sol-jel ile sentezlenen sorbentlerin BET ve XRD analiz sonuçları.....	38
Çizelge 4.13. Al ₂ O ₃ -SG desteğinin sülfidasyon öncesi XRD analiz sonuçlarının literatür ile karşılaştırılması	40

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.14. 20Fe-Al-SG sorbentinin sülfidasyon öncesi XRD analiz sonuçları ile literatür değerlerinin karşılaştırılması	41
Çizelge 4.15. 40Fe-Al-SG sorbentinin sülfidasyon öncesi XRD analiz sonuçları ile literatür değerlerinin karşılaştırılması	41
Çizelge 4.16. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü boyunca belirlenen “break-through” süreleri	44
Çizelge 4.17. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen 20Fe-Al-SG ve 40Fe-Al-SG sorbentlerinin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü sonucu hesaplanan kükürt tutma kapasitelerinin karşılaştırılması (600°C, %1 H ₂ S-N ₂ , 100 ml/dk)	44
Çizelge 4.18. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin yenilenme sonucunda açığa çıkan SO ₂ miktarları.....	45
Çizelge 4.19. 40Fe-Al-SG sorbentinin hidrojenli ortamda gerçekleştirilen sülfidasyon deneyi sonucunda hesaplanan kükürt tutma kapasitelerinin karşılaştırılması (Sülfidasyon sıcaklığı 600°C, akış hızı 100 ml/dk).....	46
Çizelge 4.20. 20Fe-Al-SG sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçlarının literatürle karşılaştırılması	47
Çizelge 4.21. 40Fe-Al-SG sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçlarının literatürle karşılaştırılması	48
Çizelge 4.22. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonrası kükürt denkliği (600°C, %1 H ₂ S-N ₂ gaz karışımı, 100 ml/dk akış hızı).....	48
Çizelge 4.23. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin BET ve XRD analiz sonuçları	51
Çizelge 4.24. 20Fe@Al-T sorbentinin sülfidasyon öncesi XRD analiz sonuçlarının literatürle karşılaştırılması	52
Çizelge 4.25. 20Fe@Al-SG sorbentinin sülfidasyon öncesi XRD analiz sonuçlarının literatürle karşılaştırılması	52
Çizelge 4.26. 40Fe@Al-T sorbentinin sülfidasyon öncesi XRD analiz sonuçlarının literatürle karşılaştırılması	53
Çizelge 4.27. 40Fe@Al-SG sorbentinin sülfidasyon öncesi XRD analiz sonuçlarının literatürle karşılaştırılması	54
Çizelge 4.28. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü boyunca belirlenen “break-through” süreleri	58

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.29. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin 3 sülfidasyon/yenilenme sonucu hesaplanan kükürt tutma kapasitelerinin karşılaştırılması.....	58
Çizelge 4.30. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin yenilenme sonucunda açığa çıkan SO ₂ miktarları.....	59
Çizelge 4.31. 40Fe@Al-SG sorbentinin hidrojenli ortamda gerçekleştirilen sülfidasyon deneyi sonucunda hesaplanan kükürt tutma kapasitelerinin karşılaştırılması (Sülfidasyon sıcaklığı 600°C, akış hızı 100 ml/dk).....	61
Çizelge 4.32. 20Fe@Al-T sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçlarının literatürle karşılaştırılması	62
Çizelge 4.33. 20Fe@Al-SG sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçlarının literatürle karşılaştırılması	62
Çizelge 4.34. 40Fe@Al-T sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçlarının literatürle karşılaştırılması	63
Çizelge 4.35. 40Fe@Al-SG sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçlarının literatürle karşılaştırılması	63
Çizelge 4.36. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonrası kükürt dengeliği (600°C, %1 H ₂ S-N ₂ gaz karışımı, 100 ml/dk akış hızı)	64
Çizelge 4.37. 40Fe@Al-SG sorbentinin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sülfidasyon deneyleri sonucu hesaplanan kükürt tutma kapasiteleri.....	65
Çizelge 4.38. 40Fe@Al-SG sorbentinin hacimce farklı H ₂ S yüzdelerine sahip gaz karışımı kullanılarak gerçekleştirilen sülfidasyon deneyleri sonucu hesaplanan kükürt tutma kapasiteleri	66

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Kömür rezervlerinin Dünya genelinde dağılımı	3
Şekil 2.2. Kömür türlerinin şematik gösterimi	4
Şekil 2.3. Kömür teknolojileri	5
Şekil 2.4. IGCC prosesinin şematik gösterimi.....	5
Şekil 3.1. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin isimlendirmeleri.....	16
Şekil 3.2. Kompleksleştirme yönteminin sentez aşamaları	17
Şekil 3.3. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin isimlendirmeleri	17
Şekil 3.4. Sol-jel yönteminin sentez aşamaları	18
Şekil 3.5. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin isimlendirilmesi.....	19
Şekil 3.6. Emdirme yönteminin sentez aşamaları.....	20
Şekil 3.7. Yüksek sıcaklık sülfidasyon deney sistemi	22
Şekil 4.1. Sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon öncesi gözenek çap dağılımları ve N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	25
Şekil 4.2. FeO-K sorbentinin sülfidasyon reaksiyon öncesi XRD analiz sonuçları	26
Şekil 4.3. 20Fe-Al-K ve 40Fe-Al-K sorbentlerinin sülfidasyon öncesi XRD desenleri	27
Şekil 4.4. FeO-K, 20Fe-Al-K ve 40Fe-Al-K sorbentlerinin sülfidasyon deneyi sonucu elde edilen “break-through” eğrileri (600°C, 100 ml/dk, %1 H ₂ S-N ₂ gaz karışımı).....	28
Şekil 4.5. FeO-K sorbentinin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü sonucu oluşan “break-through” eğrileri (600°C, %1 H ₂ S-N ₂ gaz karışımı, 100 ml/dk akış hızı)	29
Şekil 4.6. 20Fe-Al-K sorbentinin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü sonucu oluşan “break-through” eğrileri (600°C, %1 H ₂ S-N ₂ gaz karışımı, 100 ml/dk akış hızı)	30
Şekil 4.7. 40Fe-Al-K sorbentinin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü sonucu oluşan “break-through” eğrileri (600°C, %1 H ₂ S-N ₂ gaz karışımı, 100 ml/dk akış hızı)	30
Şekil 4.8. FeO-K, 20Fe-Al-K ve 40Fe-Al-K sorbentlerinin yenilenme eğrileri (600°C, 100 ml/dk, %6 O ₂ -N ₂ gaz karışımı)	32

Şekil	Sayfa
Şekil 4.9. FeO-K sorbentinin hidrojenli ortamda gerçekleştirilen sülfidasyon sonucu elde edilen “break-through” eğrileri (600°C, 100 ml/dk).....	34
Şekil 4.10. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçları (600°C, %1 H ₂ S-N ₂ , 100 ml/dk akış hızı) ...	35
Şekil 4.11. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek çap dağılımları.....	39
Şekil 4.12. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon öncesi XRD desenleri	40
Şekil 4.13. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon reaksiyonu sonucu elde edilen “break-through” eğrileri (600°C, %1 H ₂ S-N ₂ gaz karışımı, 100 ml/dk).....	42
Şekil 4.14. 20Fe-Al-SG sorbentinin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü boyunca elde edilen “break-through” eğrileri (600°C, %1 H ₂ S-N ₂ , 100 ml/dk)	43
Şekil 4.15. 40Fe-Al-SG sorbentinin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü boyunca elde edilen “break-through” eğrileri (600°C, %1 H ₂ S-N ₂ , 100 ml/dk)	43
Şekil 4.16. 20Fe-Al-SG ve 40Fe-Al-SG sorbentlerinin yenilenme eğrileri (600°C, %6 O ₂ -N ₂ , 100 ml/dk).....	45
Şekil 4.17. 40Fe-Al-SG sorbentinin hidrojenli ortamda gerçekleştirilen sülfidasyon sonucu elde edilen “break-through” eğrileri (600°C, 100 ml/dk)	46
Şekil 4.18. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçları (600°C, %1 H ₂ S-N ₂ , 100 ml/dk akış hızı)	47
Şekil 4.19. Emdirme yöntemiyle sentezlenen sorbentlerin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek çap dağılımları.....	50
Şekil 4.20. Emdirme ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon öncesi XRD desenleri	51
Şekil 4.21. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonucu elde edilen “break-through” eğrileri (600°C, %1 H ₂ S-N ₂ gaz karışımı, 100 ml/dk akış hızı)	55
Şekil 4.22. 20Fe@Al-T sorbentinin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü boyunca elde edilen “break-through” eğrileri (600°C, %1 H ₂ S-N ₂ , 100 ml/dk)	56
Şekil 4.23. 20Fe@Al-SG sorbentinin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü boyunca elde edilen “break-through” eğrileri (600°C, %1 H ₂ S-N ₂ , 100 ml/dk)	56

Şekil	Sayfa
Şekil 4.24. 40Fe@Al-T sorbentinin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü boyunca elde edilen “break-through” eğrileri (600°C, %1 H ₂ S-N ₂ , 100 ml/dk)	57
Şekil 4.25. 40Fe@Al-SG sorbentinin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü boyunca elde edilen “break-through” eğrileri (600°C, %1 H ₂ S-N ₂ , 100 ml/dk)	57
Şekil 4.26. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin yenilenme eğrileri (600°C, %6 O ₂ -N ₂ , 100 ml/dk akış hızı).....	59
Şekil 4.27. 40Fe@Al-SG sorbentinin hidrojenli ve hidrojenli ortamda gerçekleştirilen sülfidasyon sonucu elde edilen “break-through” eğrileri (600°C, 100 ml/dk)	60
Şekil 4.28. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçları (600°C, %1 H ₂ S-N ₂ , 100 ml/dk akış hızı)	61
Şekil 4.29. 40Fe@Al-SG sorbentinin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sülfidasyon deneyleri sonucunda elde edilen “break-through” eğrileri (%1 H ₂ S-N ₂ gaz karışımı, 100 ml/dk akış hızı).....	65
Şekil 4.30. 40Fe@Al-SG sorbentinin hacimce farklı H ₂ S yüzdelere sahip gaz karışımları kullanılarak gerçekleştirilen sülfidasyon deneyleri sonucu elde edilen “break-through” eğrileri (600°C, 100 ml/dk akış hızı)	66
Şekil 4.31. 40Fe@Al-SG sorbentinin 10 sülfidasyon-yenilenme döngüleri boyunca elde edilen “break-through” eğrileri (S:600°C, %1 H ₂ S-N ₂ gaz karışımı, 100 ml/dk akış hızı, R:600°C, %6 O ₂ -N ₂ gaz karışımı, 100 ml/dk akış hızı).....	67
Şekil 4.32. 40Fe@Al-SG sorbentinin 10 sülfidasyon-yenilenme döngüleri boyunca hesaplanan kükürt tutma kapasitelerinin karşılaştırılması	68

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

γ	Gamma
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad
C	Konsantrasyon
dk	Dakika
g	Gram
K	Kelvin
nm	Nanometre
P	Basınç
P_0	Relatif basınç

Kısaltmalar

Açıklamalar

BET	Brunner Emmett Teller
EDS	Enerji Dispers Spektrometrisi
IGCC	Entegre Gazlaştırma Kombin Çevrimi
XRD	X-Işını Difraktometresi

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun artmasıyla beraber enerji kaynakları yetersiz kalmıştır. Son zamanlarda yapılan araştırmalar fosil kaynaklar üzerinde yoğunlaşmıştır. Fosil yakıtlar içerisinde ise kömür önemli bir yere sahiptir. Kömürden enerji elde yöntemlerinden biri olan gazlaştırma, hem verim açısından hem de elde edilen değerli kimyasallar açısından avantajlı bir yöntemdir. Gazlaştırmanın kullanıldığı proseslerden biri ise Entegre Gazlaştırma Kombin Çevrimi'dir (IGCC). Diğer kömür teknolojileri arasında IGCC prosesi, verimi en yüksek prosestir. Bunun nedeni ise hem gaz türbininden hem de buhar türbininden elektrik enerjisi üretmesidir. Böylelikle atık ısıнын sıcaklığından tekrar yararlanılır.

IGCC prosesinin gazlaştırıcı ünitesi yüksek sıcaklık yüksek basınç ve indirgen ortama sahiptir. Bu nedenle kömürün içindeki kükürdün %95'i hidrojen sülfür (H_2S) gazına dönüşür. H_2S gazı proses ekipmanları için korozyon, atmosfere salındığında ise asit yağmurlarına neden olan zehirli bir gazdır. Bu nedenle H_2S gazının bulunduğu prosesten güvenli bir şekilde uzaklaştırılması gerekir.

Günümüzde H_2S uzaklaştırma yöntemlerinin arasında bulunan yüksek sıcaklık desülfürizasyonu, IGCC prosesi için daha avantajlı bir yöntemdir. Çünkü IGCC prosesinin gazlaştırıcı ünitesini terk eden gazların sıcaklığı $400-900^{\circ}C$ aralığındadır. Yüksek sıcaklıkta H_2S gazını tutabilen sorbentler, proseste ek soğutma maliyeti gerektirmediği için diğer desülfürizasyon yöntemlerinden daha avantajlıdır. Yüksek sıcaklık desülfürizasyonu, metal oksit esaslı sorbentlerin katalitik olmayan gaz-katı reaksiyon prensibine dayanır. Aşağıda belirtilen sülfidasyon reaksiyonunda (R1) metal oksit içerikli sorbentler H_2S ile reaksiyona girerek metal sülfür yapısını ve su buharını oluşturmaktadır.



Reaksiyon sonucu oluşan metal sülfürü tekrar metal oksit yapısına dönüştürmek amacıyla sorbentlere yenilenme işlemi gerçekleştirilir. Böylece sorbent birçok kez sülfidasyon işleminde kullanılabilir. Yenilenme işlemi genel olarak O_2 (R2), SO_2 (R3) ve ya su buharı (R4) ile yapılır.

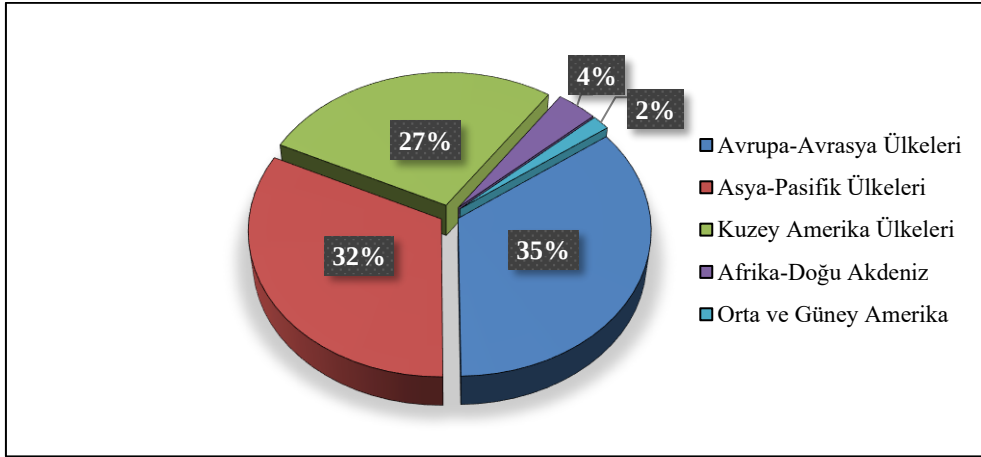


Yapılan çalışma kapsamında demir esaslı sorbentlerin yüksek sıcaklık desülfürizasyon performansları incelenmiştir. Literatürde demir esaslı sorbentlerin reaksiyon hızının düşük olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle yapılan çalışmada, sentezlenen sorbentlerin reaksiyon hızını arttırmak amacıyla sol-jel yöntemiyle sentezlenen ve ticari olarak temin edilen Al_2O_3 destek malzemesi demir esaslı sorbentlere emdirilmiştir. Sentezlenen sorbentlerin yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla reaksiyon öncesi ve sonrası karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Sorbentlerin 600°C 'de yüksek sıcaklık desülfürizasyon sisteminde sülfidasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Daha sonrasında sorbentlerin desülfürizasyon performanslarını gözlemlemek amacıyla sülfidasyon-yenilenme döngü işlemleri yapılmıştır.

2. KURAMSAL BİLGİLER

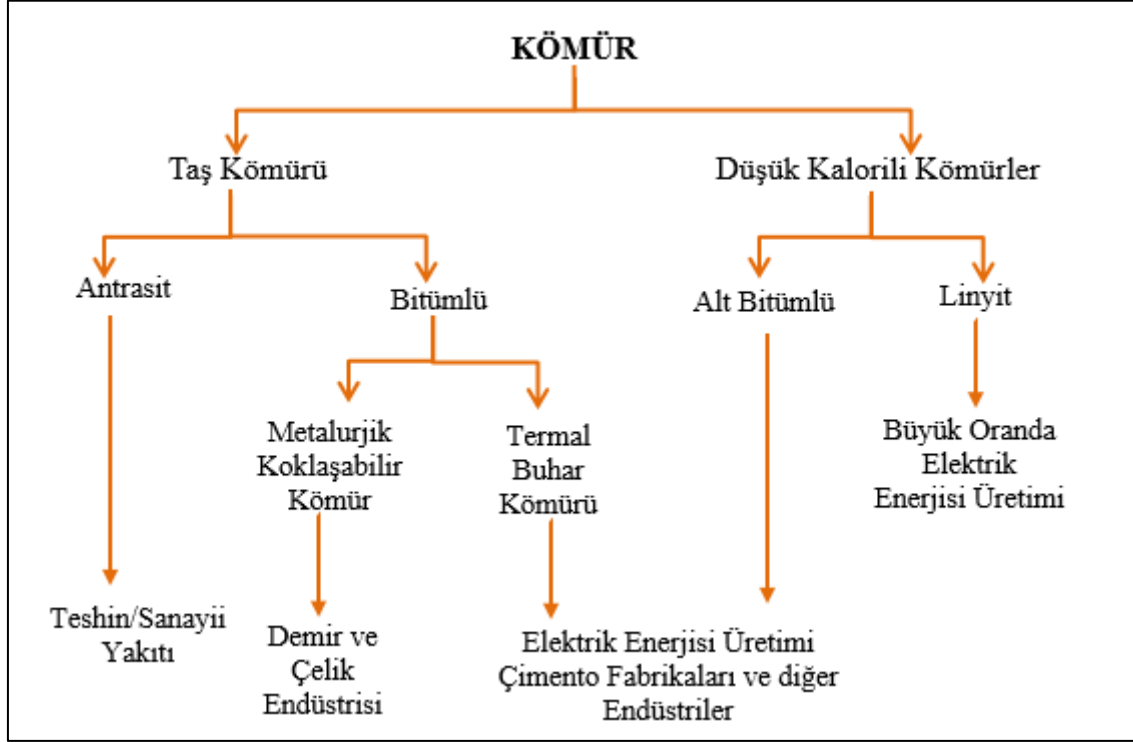
2.1. Enerji ve Enerji Kaynakları

Dünya’da artan nüfusla beraber mevcut enerji kaynakları yetersiz kalmıştır. Bu nedenle son zamanlarda yapılan çalışmalar yenilenebilir enerji kaynakları üzerinde yoğunlaşmıştır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının başlıcaları rüzgar enerjisi, güneş enerjisi, fosil yakıtlar ve biyokütle olarak sıralanabilir. Kömür, fosil yakıtlar içinde doğada bol bulunmasından dolayı ekonomik bir enerji kaynağıdır. Kömür rezervlerinin Dünya genelinde dağılımı Şekil 2.1’de verilmiştir. Dünya’da en çok kömür rezervlerine sahip ülkelerin Avrupa-Avrasya ülkeleri olduğu görülmektedir.



Şekil 2.1. Kömür rezervlerinin Dünya genelinde dağılımı

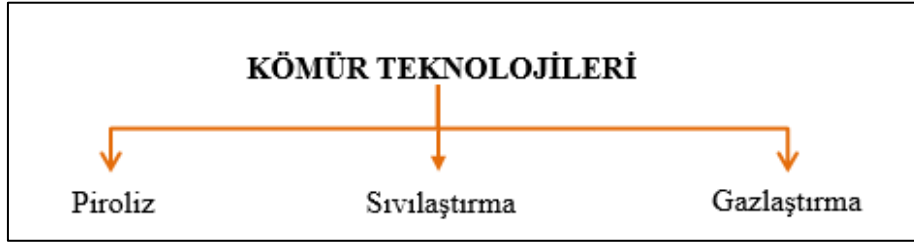
Kömür, içinde bulundurduğu enerjiye göre türlere ayrılır. Şekil 2.2’de kömürün türleri hakkında bilgi verilmiştir. Kömürün türlerinden biri olan linyit, büyük oranda elektrik enerjisi elde etmek için kullanılır. Dünya genelinde çıkan kömürün %23’ünü oluşturan linyitin %1,6’sı ise ülkemizden çıkmaktadır [1].



Şekil 2.2. Kömür türlerinin şematik gösterimi

Genel olarak çıkan linyitin ısı değeri düşük kalorilidir. Bu nedenle kömürden enerji elde etmek için geleneksel kömür teknolojileri yerine yeni enerji üretim prosesleri arayışına girilmiştir.

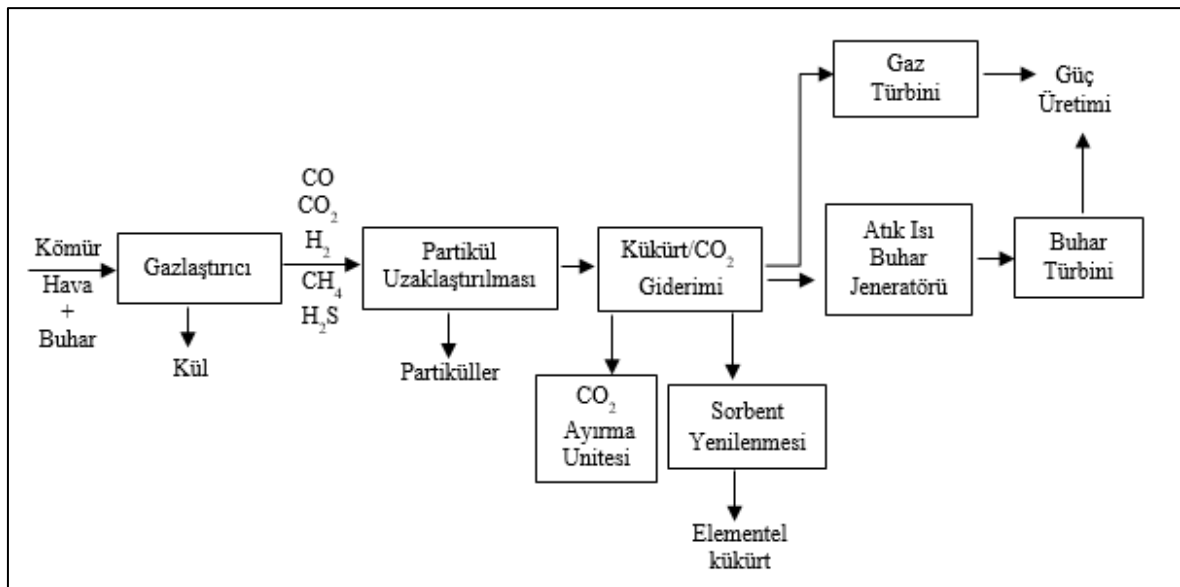
Kömürden enerji elde yöntemleri piroliz, sıvılaştırma ve gazlaştırma olmak üzere 3 ana başlıkta sıralanabilir (Şekil 2.3). Oksijenin olmadığı bir ortamda yüksek sıcaklık etkisiyle meydana gelen termal bozunmaya piroliz denir. Piroliz sonucunda gaz karışımı, sıvı karışımının (ortam şartlarında kondense olan sıvı) yanısıra karbonca zengin kok materyali elde edilir. Sıvılaştırma piroliz olayına benzerdir. Fakat elde edilen ürün sıvıdır. Sıvılaştırmada elde edilen ürün, dizel yakıt olarak kullanılabilir. Herhangi bir karbon(C) materyalinin az oksidatif ortamda termal bozunmasına ise gazlaştırma denir. Gazlaştırma sonucunda sentez gazı elde edilir. Geriye kalan kısım da kaktır. Bu proseslerin genel amacı kömürden kok elde etmek, kömürün kalitesini yükseltip en yüksek verimle kullanmaktır. Aynı zamanda kömürdeki zararlı minerallerin ve kimyasalların etkisini en aza indirmektedir. Gazlaştırmanın kullanıldığı en önemli proseslerden birisi ise Entegre Gazlaştırma Kombin Çevrimidir (IGCC).



Şekil 2.3. Kömür teknolojileri

2.2. Entegre Gazlaştırma Kombin Çevrimi (IGCC)

Gazlaştırmanın kullanıldığı en önemli proseslerden biri Entegre Gazlaştırma Kombin Çevrim (IGCC) prosesidir. IGCC prosesinde kömür su buharı ya da hava ile gazlaştırıcı ünitesinde gazlaştırılır. Gazlaştırıcı ünitesinden çıkan sentez gazı, partikül uzaklaştırma ünitesinde çeşitli filtreler kullanılarak partiküllerinden uzaklaştırılır. Daha sonra yüksek sıcaklıkta CO_2 ve H_2S uzaklaştırma ünitesinde sentez gazı, asidik gazlardan uzaklaştırılır. Temizlenen sentez gazı, gaz türbinine gönderilir ve türbinin shaft işinden elektrik enerjisi üretilir. Atık ısıdan tekrar yararlanılmak için gaz türbininden çıkan sıcak gaz, atık ısı buhar jeneratörüne gönderilir. Çıkan sentez gazı buhar türbinine gönderilir ve tekrar elektrik enerjisi üretilir. Hem gaz türbininden hem de buhar türbininden elektrik enerjisi üretildiği için IGCC proseslerinde verim, diğer kömür teknolojilerinde elde edilen verimden daha yüksektir (~%41-43). IGCC prosesinin şematik gösterimi Şekil 2.4'te verilmiştir [2].



Şekil 2.4. IGCC prosesinin şematik gösterimi

IGCC prosesinin gazlaştırıcı ünitesi yüksek basınç, yüksek sıcaklık ve indirgen bir ortama sahiptir. Bu nedenle kömür gazlaştırılırken yapısında bulunan kükürt, %95 oranında hidrojen sülfür (H_2S) gazına dönüşür.

2.3. Hidrojen Sülfür Gazı ve Giderim Yöntemleri

Hidrojen sülfür (H_2S) gazı oldukça zehirli, proses ekipmanları için korozyon ve atmosfere bırakıldığında ise asit yağmurlarına neden olan bir gazdır. Bu nedenle açığa çıkan prosesten güvenli bir şekilde uzaklaştırılması gerekir.

IGCC prosesinde sentez gazlardan asidik gazların (H_2S , CO_2 gibi) temizlenmesi için yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklıkta olmak üzere iki adet giderim yöntemi kullanılır. Prosesten çıkan sentez gazı yüksek sıcaklıkta ($>400^\circ C$) olduğu için yüksek sıcaklık desülfürizasyonu, ek soğutma maliyeti gerektirmediği için ekonomik bir yöntemdir. Westmoreland ve Harrison'un 1976 yılında yüksek sıcaklık desülfürizasyonu için yaptığı öncü olan çalışmada periyodik cetvelden toksik olan, doğada az bulunan ve radyoaktif olan elementleri ayırmış ve 28 tane elementi seçmişlerdir [3]. Seçilen 28 tane elementin içinde termodinamik olarak %95 H_2S giderimine sahip 11 adet metal (kalsiyum, stronsiyum, baryum, vanadyum, molibden, tungsten, mangan, demir, kobalt, bakır ve çinko) belirlenmiştir. Daha sonra yapılan literatür çalışmaları bulunan 11 metalin üzerinde yoğunlaşmıştır.

Yüksek sıcaklık desülfürizasyonu gaz-katı katalitik olmayan reaksiyon prensibine dayanır. Metal oksit esaslı sorbentler farklı sentez yöntemiyle sentezlenir ve H_2S gazı ile yüksek sıcaklıkta reaksiyona girer. Böylelikle çıkış gazı H_2S bileşeninden arınmış olur.

Yüksek sıcaklık desülfürizasyonu için kullanılan sorbentlerden istenilen özellikler aşağıda belirtilmiştir:

- Yüksek kükürt tutma kapasitesine,
- H_2S gazı ile yüksek reaksiyon hızına,
- Kolay yenilenme kabiliyetine,
- İndirgen gaz atmosferinde ve yüksek sıcaklıkta mekanik, yapısal ve kimyasal dayanıklı,
- Düşük maliyetli özelliklerine sahip olmalıdır.

H₂S desülfürizasyonu için sentezlenen sorbentler genel olarak metal oksit esaslıdır. Fakat tek metal oksit esaslı sorbentlerin düşük yüzey alanına ve yüksek sıcaklık sülfidasyon ünitelerinde kolay sinterlenme özelliğine sahip olmaları nedeniyle destek malzemeleri ilave edilir. Günümüzde yapılan çalışmalarda destek malzemeleri genellikle γ -Al₂O₃ (gamma alümina), SBA-15 (Santa Barbara Amorphous), KIT-1 (Korea Advanced Institute Of Science And Tecnology Number 1), MCM-41 (Mobil Crystalline Materials) olarak sıralanabilir.

2.4. Literatür Çalışmaları

Yüksek sıcaklık desülfürizasyonu ile ilgili birçok çalışma yapılmış ve halen devam edilmektedir. Literatür çalışmaları incelendiğinde genel olarak kullanılan sorbentlerin Fe-, Mn-, Cu-, Zn-, Ca- esaslı olduğu görülmüştür. Demir esaslı sorbentlerin ekonomik olarak avantaj sağladığı, fakat reaksiyon hızının düşük olduğu belirtilmiştir. Çinko esaslı sorbentlerin ise yüksek kükürt tutma kapasitesine sahip olduğu, fakat yüksek sıcaklıkta (>600°C'de) buharlaştığı görülmüştür. Kalsiyum esaslı sorbentlerin ise hem doğada fazla bulunması yönünden ekonomik olarak fayda sağladığı, hem de yüksek kükürt tutma kapasitesine sahip olduğu belirtilmiştir. Fakat kalsiyum esaslı sorbentlerin en büyük dezavantajı ise yenilenme probleminin olmasıdır. Literatürde bakır ve mangan ile yüksek sıcaklık desülfürizasyon çalışmaları da mevcuttur ve yüksek kükürt tutma kapasitesi sergiledikleri belirtilmiştir.

Literatür çalışmalarında belirtildiği gibi metal oksitlerin yüksek sıcaklık desülfürizasyon performansını arttırmak amacıyla mezogözenekli destek malzemeleri ile sorbent hazırlama çalışmaları mevcuttur. Destekli metal oksit sorbentlerin yüksek kükürt tutma kapasitesine sahip olmasının nedeni mezogözenekli destek malzemesinin, sorbentin yüzey alanını arttırmasıdır. Sorbentin yüzey alanı arttıkça sülfidasyon reaksiyonun gerçekleştiği bölge olan aktifsiteler artar. Böylece sorbentin kükürt tutma kapasitesinin artması beklenir. Bu bölümün devamında literatürde yoğunlukla çalışılan sorbentler ile yapılan çalışmalar özetlenmektedir.

2.4.1. Demir esaslı sorbentler ile yapılan çalışmalar

Zhang ve arkadaşlarının (2003) çalışmalarında alümina destekli Mn-Fe sorbentlerinin simüle gaz bileşimindeki H_2S uzaklaştırma davranışlarını incelemişlerdir. Sorbent yapısındaki Mn/Fe molar oranı, farklı molar oranlarındaki Zn ilavesini, desülfürizasyon sıcaklığını, H_2S konsantrasyonu ve akış hızının etkilerini araştırmışlardır. Ayrıca 15 ardışık sülfidasyon yenilenme döngüsünü gerçekleştirmişlerdir. Hazırlanan sorbentler içerisinde Mn/Fe/Zn molar oranının 2/1/0,2 olduğu sorbentin 5,3 g S/100 g sorbent kükürt tutma kapasitesi ile en iyi performans gösterdiği rapor edilmiştir [4]. Araştırmacılar aynı sorbentin yenilenmesi ile ilgili bir başka çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada farklı yenilenme şartlarında ($600-700^{\circ}C$, $2000-3000\ h^{-1}$, gaz bileşimi %2-8 O_2 , %4-10 H_2O) sülfidasyon-yenilenme deneylerini yapılmıştır. $700^{\circ}C$ ve %6 O_2 şartlarında 30 ardışık sülfidasyon-yenilenme döngüsünde sorbentin kararlı bir yapıya sahip olduğu belirtilmiştir [5]. Mn-Fe içeren diğer bir çalışmada FSM-16 destekli Fe-Mn-Mo sorbenti ile sıcak gaz desülfürizasyonu Xia ve Ark tarafından çalışılmıştır. FSM-16 malzemesi “Folded Sheets Mesoporous Materials” olarak adlandırılmaktadır. Çalışma kapsamında sentezlenmiştir ve $1079\ m^2/g$ yüzey alanına sahiptir. FSM-16 destekli Mn-Fe (Mn/Fe:4/1) sorbentlerinde molibden ilavesinin desülfürizasyona etkisini araştırılmıştır. $4Mn1Fe\text{-}\%3Mo/FSM-16$ sorbenti 18,18 g S/100 g sorbent kapasitesi ile $600^{\circ}C$ sıcaklıkta en iyi desülfürizasyon performansı sergilemiştir [6]. Demir esaslı sorbentlerin desülfürizasyon performansını inceleyen bir başka çalışmada Yu Feng ve arkadaşları, destek malzemesi olarak kumlu kil kullanmışlardır. Katı hal yöntemi ile sentezledikleri sorbentlerin farklı koşullarda (mikrodalga ve konveksiyonel ısıtma, $450-600^{\circ}C$ sülfidasyon sıcaklıklarında, $10-40^{\circ}C/dk$ ısıtma hızlarında) sülfidasyon deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Desülfürizasyon deneyleri sonucu $30^{\circ}C/dk$ ısıtma hızı ile mikrodalga ile ısıtılan ağ. %70 kumlu kil içerikli FA-3 sorbentinin $500^{\circ}C$ sülfidasyon sıcaklığında en iyi kükürt tutma kapasitesine sahip sorbent olduğu görülmüştür (9,88 g S/100 g sorbent). $650^{\circ}C$ ve %2 O_2-N_2 gaz karışımında yapılan yenilenme deneylerinde sorbent, ardışık 3 sülfidasyon-yenilenme döngüsü boyunca performansını korumuştur [7]. Wei Xie ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptıkları çalışmada demir esaslı sorbentlerin desülfürizasyon performanslarında seryumun etkisini incelemişlerdir. Destek malzemesi olarak kül ve bağlayıcı madde kullanmışlardır. Sülfidasyon deneyleri sonucu destekli sorbentlerin desteksiz sorbentlere göre daha iyi kükürt tutma kapasitesi sergilediklerini göstermişlerdir. Daha küçük partikül boyutuna sahip kömür

külü destekli molar oranı 8/2 olan Fe/Ce esaslı F8C2AS sorbenti 520°C’de daha iyi H₂S uzaklaştırma performansı göstermiştir. 720°C’de yapılan yenilenme deneyleri sonucunda ise aynı sorbentin yenilenme reaksiyon hızının daha yüksek olduğu ve 8 saat sonunda %99 elementel kükürt elde edildiği rapor edilmiştir [8]. Kütlece farklı yüzdelere sahip Fe-Zn-V sorbentlerinin sülfidasyon deneylerinde iki basamaklı kalsinasyonun etkisini inceleyen çalışmada ise tek basamaklı kalsinasyon ile 600°C’de kalsine edilen ZF-V05-600 sorbenti 873 K sülfidasyon sıcaklığında 0,237 g S/g sorbent kükürt tutma kapasitesi ile en iyi H₂S uzaklaştırma performansı gösteren sorbent olmuştur. Kütlece aynı yüzdeye sahip, 650°C’de iki basamaklı kalsinasyon ile sentezlenen ZF-V05-650* sorbenti ise 923 K sülfidasyon sıcaklığında 0,198 g S/g sorbent kükürt tutma kapasitesi sergilemiştir. Sonuç olarak yapılan çalışmada iki basamaklı kalsinasyonun sorbentin dayanıklılığını arttığı görülmüştür [9].

2.4.2. Mangan esaslı sorbentler ile yapılan çalışmalar

Liu ve arkadaşlarının (2015) yaptıkları çalışmada farklı molar oranlara sahip Mn/Ce esaslı ZSM-5 destekli sorbentleri sol-jel yöntemi ile sentezlemişlerdir. Çalışmada kullanılan ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil) destek malzemesi 320 m²/g yüzey alanına sahiptir. Sentezlenen sorbentler içinde molar oranı 5/5 olan Mn/Ce esaslı olan 5Ce5Mn/ZSM-5 sorbenti, 750°C sülfidasyon sıcaklığında 7653,1 µmol S/g sorbent kükürt tutma kapasitesi ile en iyi H₂S uzaklaştırma performansı gösteren sorbent olmuştur. 750°C’de gerçekleştirilen yenilenme deneyleri sonucunda ise ardışık 5 sülfidasyon-yenilenme döngüsü sonrasında sorbetin performansını koruduğu görülmüştür [10]. Mangan esaslı sorbentlerin yüksek sıcaklık desülfürizasyon performanslarında molibden metalinin etkisini inceleyen Zhang ve arkadaşları, farklı molar oranlarına sahip Mn/Mo sorbentlerini KIT-1 desteği ile sentezlemişlerdir. KIT-1 (Korea Advanced Institute of Science and Tecnology Number 1) malzemesi çalışma kapsamında sentezlenmiştir ve üç boyutlu solucanımsı gözenek yapısı nedeniyle yüksek yüzey alanına sahiptir (1001 m²/g). 500-800°C sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilen sülfidasyon deneyleri sonucunda %50Mn₅₀Mo₅₀/KIT-1 sorbenti, 700°C sülfidasyon sıcaklığında en iyi kükürt tutma kapasitesi sergilemiştir (168 mg S/g sorbent). Hacimce %2,5 O₂-N₂ gaz karışımı ve 700°C’de yapılan yenilenme deneylerinde ise sorbentin 5 sülfidasyon-yenilenme döngüsü sonucu performansını koruduğu görülmüştür [11]. KIT-1 destek malzemesinin yüksek sıcaklık desülfürizasyon performansını diğer destek malzemeleriyle karşılaştıran Zhang ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada mangan

esaslı sorbentleri KIT-1, diyamit, MCM-41 (Mobil Crystalline Materials), HSM (Hexagonal Mesoporous Materials) destek malzemeleri kullanarak sol-jel yöntemi ile sentezlemişlerdir. Karakterizasyon çalışmaları sonucu diyamit ve MCM-41'in diğer destek malzemelerine göre yüzey alanı daha düşük çıkmıştır. HSM destek malzemesi bir boyutlu yapısı nedeniyle KIT-1'e göre daha kötü H₂S uzaklaştırma performansı sergilemiştir. Sülfidasyon deneyleri sonucu 800°C'de %50MnO₃/KIT-1 sorbenti 151,2 mg S/g sorbent değeri ile en iyi kükürt tutma kapasitesine sahip sorbent olmuştur. 700°C'de yapılan yenilenme deneylerinde ise sorbentin 8 sülfidasyon-yenilenme döngüsü sonucu kararlı yapısını koruduğu görülmüştür [12]. KIT-1'den farklı destek malzemeleri kullanan bir başka çalışmada Huang ve arkadaşları, mangan ve nadir toprak metalleri esaslı sorbentleri MCM-41, SBA-15, MCM-48 ve MCF (Mesoporous Cellular Foam) destek malzemeleri ile sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlemişlerdir. MCF diğer destek malzemeleri ile karşılaştırıldığında üç boyutlu ultra geniş mezogözenekli yapısı nedeniyle daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. 700°C'de yapılan sülfidasyon deneyleri sonucu Mn/MCF sorbenti 16,9 g S/100 g sorbent kükürt tutma kapasitesi ile en iyi H₂S uzaklaştırma performansı sergileyen sorbent olmuştur. Nadir toprak metallerinin katkısı ile sorbentin desülfürizasyon performansında olumsuz etkisi olduğu görülmüştür. Yenilenme deneyleri 700°C'de gerçekleştirilmiş ve ardışık 5 sülfidasyon-yenilenme döngüsü boyunca sorbent performansını korumuştur [13]. H₂S'in yüksek sıcaklıkta uzaklaştırılmasında mangan esaslı sorbentlerin performansını inceleyen bir başka çalışmada Yaşyerli, farklı molar oranlarına sahip Mn/Ce sorbentlerini kompleksleştirme yöntemi ile sentezlemiş ve 500-700°C sıcaklık aralıklarında sülfidasyon deneyleri gerçekleştirmiştir. Yapılan desülfürizasyon deneyleri sonucu molar oranı 3/1 olan Mn/Ce esaslı sorbent 0,115 g S/g sorbent kükürt tutma kapasitesi ile en iyi H₂S uzaklaştırma performansı sergilediği görülmüştür. 700°C'de gerçekleştirilen yenilenme deneylerinde sorbent, 10 sülfidasyon-yenilenme döngüsü sonunda performansını korumuş ve %90 elementel kükürt elde edilmiştir [14].

2.4.3. Bakır esaslı sorbentler ile yapılan çalışmalar

Liu ve arkadaşları, yüksek sıcaklık desülfürizasyon performanslarını karşılaştırmak için ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil) destekli farklı molar oranlarına sahip La/Cu esaslı sorbentleri sol-jel yöntemi ile sentezlemişlerdir. 550-750°C sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilen sülfidasyon deneyleri sonucu molar oranı 5/5 olan La/Cu esaslı

5La5Cu/ZSM-5 sorbenti 700°C’de en iyi kükürt tutma kapasitesine sahip sorbent olmuştur (2240,5 µmol S/g sorbent). Sorbent yenilenmesi 700°C’de yapılmış ve sorbetin ardışık 5 sülfidasyon-yenilenme döngüsü boyunca kararlı yapısını koruduğu görülmüştür [15]. Bakır esaslı sorbentlerin H₂S uzaklaştırma performansını inceleyen bir başka çalışmada Karvan ve arkadaşları, kütlece farklı yüzdelere sahip %38,5, %41,5, %49,6) bakır esaslı sorbentleri çalışma kapsamında mezogözenekli SiO₂ desteği ile sentezlemişlerdir. 788±5 K sıcaklığında yapılan sülfidasyon deneyleri sonucunda en iyi H₂S uzaklaştırma performansı gösteren sorbent kütlece %41,5 Cu içeren sorbent olmuştur. Aynı sorbentin yenilenme deneyleri 838±5 K sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve sorbent 3 sülfidasyon-yenilenme döngüsü boyunca performansını korumuştur [16]. Garcia ve arkadaşlarının bakır esaslı sorbentlerle ilgili yaptığı bir çalışmada ise farklı atomik oranlara sahip bakır ve mangan esaslı sorbentler kalsinasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Sülfidasyon deneyleri 600-700°C, yenilenme deneyleri ise 680-800°C aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Atomik oranı 1/0,1 olan MnO₂/CuO esaslı sorbent 700°C’de en iyi H₂S uzaklaştırma performansı göstermiştir. Farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilen yenilenme deneyleri sonucunda sorbent, 800°C’de ardışık 5 sülfidasyon-yenilenme döngüsü boyunca kararlı yapısını koruduğu görülmüştür [17]. Bakır ve manganın yüksek sıcaklık desülfürizasyonunda vanadyum etkisini inceleyen Karayılan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2005) Mn-Cu, Mn-Cu-V sorbentleri kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenmiştir. 627°C sıcaklıkta yapılan sülfidasyon deneyleri sonucunda Mn-Cu sorbenti 0,15 g S/g sorbent değeri ile en iyi kükürt tutma kapasitesi sergilemiştir. Yapılan çalışmada vanadyumun, bakır ve manganın kükürt tutma kapasitesinde olumsuz bir etkiye neden olduğu kanıtlanmıştır. Yenilenme deneyleri 700°C’de gerçekleştirilmiş ve sorbent ardışık 6 sülfidasyon-yenilenme döngüsü boyunca performansını koruduğu görülmüştür [18]. Galvin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise Cu-Mn esaslı sorbentlerin yüksek sıcaklık desülfürizasyon performansında molibden metalinin etkisi incelenmiştir. Manganın sorbentin sağlamlığını arttırmak amacıyla, molibdenin sorbentin desülfürizasyon aktivitesini arttırmak amacıyla, bakırın ise sorpsiyon ajanı olarak kullanıldığı çalışmada sülfidasyon ve yenilenme deneyleri 871±3°C’de gerçekleştirilmiştir. En iyi H₂S uzaklaştırma performansı gösteren sorbent ağırlıkça %2,1 Cu ve %0,008 Mn içeren SP3C7 sorbenti olmuştur. Yenilenme deneyleri sonucu ardışık 6 sülfidasyon-yenilenme döngüsü boyunca sorbentin performansını koruduğu görülmüştür [19].

2.4.4. Çinko esaslı sorbentler ile yapılan çalışmalar

Ren ve arkadaşları, 2016 yılında yaptıkları çalışmada yüksek sıcaklıkta H_2S giderimi için çinko esaslı sorbentleri linyit desteği ile yüksek basınçta emdirme ve emdirilmiş örneklerin pirolizi yöntemi ile sentezlemişlerdir. Farklı parametreler ile (piroliz sıcaklığı, tutulma süresi, ısıtma hızı) gerçekleştirilen sülfidasyon deneyleri sonucunda $550^\circ C$ piroliz sıcaklığında, 180 dk tutulma süresinde, $10^\circ C/dk$ ısıtma hızında sentezlenen T550t180R10 sorbenti 25,91 g S/100 g sorbent değeri ile en iyi kükürt tutma kapasitesi gösteren sorbent olmuştur [20]. Zhang ve arkadaşları ise Zn-Mn-Cu esaslı sorbenti semi-kok desteği ile iki farklı yöntemle (konveksiyonel yüksek basınç emdirme ve ultrasonik destekleme ile yüksek basınç emdirme) sentezlemişlerdir. $500^\circ C$ sıcaklıkta yapılan sülfidasyon deneyleri sonucunda ultrasonik destekleme ile sentezlenen sorbentin daha iyi desülfürizasyon performansı sergilediği görülmüştür [21]. Yüksek sıcaklıkta H_2S giderimi için çinko esaslı sorbent çalışan Bu ve arkadaşlarının 2005 yılında yaptıkları çalışmada ise farklı molar oranlarına sahip Zn/Ti sorbentlerinin sülfidasyon ve yenilenme deneyleri iki farklı reaktörde (mikro sabit yataklı reaktör ve PDU reaktör) çalışılmıştır. Her iki reaktörde de farklı parametreler (sıcaklık, gaz bileşeni, sorbent miktarı) kullanılmıştır. Deneyler için mikro sabit reaktör kullanıldığında molar oranı 1,5 olan Zn/Ti esaslı G201 sorbenti $600-650^\circ C$ sıcaklık aralığında 21,26 g S/100 g sorbent değeri ile en iyi kükürt tutma kapasitesine sahip sorbent olmuştur. Aynı reaktör için G201 sorbenti ardışık 20 sülfidasyon-yenilenme döngüsü boyunca kararlı yapısını korumuştur. PDU (Process Development Unit) reaktör kullanıldığında ise G201 sorbenti aynı sıcaklık aralığında 21,19 g S/100 g sorbent kükürt tutma kapasitesi göstermiştir. G201 sorbenti PDU reaktöründe 1500 saat sülfidasyon-yenilenme döngü sonrası performansını korumuştur [22]. Zn-Fe-Ti esaslı sorbentler kullanarak yüksek sıcaklıkta H_2S giderimi ve gaz karışımından aynı zamanda Ar, Se gibi toksik maddeleri de ayırmayı hedefleyen Somoano ve arkadaşları, farklı molar oranlarına sahip Zn/Fe/Ti esaslı sorbentleri kalsinasyon yöntemi ile sentezlemişlerdir. $550^\circ C$ 'de yapılan sülfidasyon deneyleri sonucunda molar oranı 1/0,5/0,5 olan Zn/Fe/Ti esaslı ZFT11 sorbenti hem H_2S gazı gideriminde hem de Ar ve Se gideriminde diğer sorbentlere göre daha iyi performans göstermiştir [23].

2.4.5. Diğer sorbentler ile yapılan çalışmalar

H₂S giderimi için Westmoreland ve Harrison'un çalışmasında belirlenen 11 elementten farklı olarak Yang ve arkadaşları, 2016 yılında yaptıkları çalışmada ağırlıkça farklı yüzdelere sahip itriyum ve lantan esaslı SnO₂ destekli sorbentlerin farklı sıcaklıklarda (300-400°C) kükürt tutma kapasiteleri test etmişlerdir. Sülfidasyon testleri sonucu %40 La-SnO₂ sorbenti, 350°C sülfidasyon sıcaklığında 148,4 mg S/g sorbent değeri ile en iyi kükürt tutma kapasitesi göstermiştir [24]. Liu ve arkadaşları, 2015 yılında yaptığı çalışmada ağırlıkça farklı yüzdeye sahip zeolit esaslı TiO₂ destekli sorbentleri kuru emdirme yöntemiyle sentezlemişlerdir. Sülfidasyon deneyleri sonucu TiO₂ miktarının artmasıyla H₂S gideriminin arttığı belirtilmiştir [25]. IGCC prosesinin gazlaştırma ünitesinde kömürün gazlaştırılması sonucu oluşan ve farklı olarak kömürün yanması sonucu oluşan külün yüksek sıcaklık desülfürizasyonu için sorbent olarak kullanıldığı Lalaguna ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları çalışmada ise kömürün yanması sonucu elde edilen külün, H₂S gideriminde daha iyi desülfürizasyon performansı sergilediği gösterilmiştir [26].

Kaynak araştırmaları ışığında gerçekleştirilen yüksek lisans tez çalışmasında demir oksit esaslı sorbentler geliştirilerek, sentezlenen sorbentlerin yüksek sıcaklık desülfürizasyon performansları incelenmiştir. Destek malzemesi olarak sol-jel yöntemiyle sentezlenen ve ticari olarak temin edilen γ -Al₂O₃ kullanılmıştır. Sorbentler kütlece farklı yüzdelerde desteği kullanılarak emdirme yöntemiyle, kütlece farklı yüzdelere sahip Fe-Al sorbentleri kompleksleştirme ve sol-jel yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen sorbentlerin kükürt tutma kapasiteleri belirlenmiştir. Kükürt tutma kapasitesi en yüksek olan sorbentin farklı sıcaklıklarda ve farklı H₂S konsantrasyonuna sahip gaz bileşimi ile kükürt tutma deneyleri tekrarlanmıştır. Sorbentlerin sülfidasyon reaksiyonu öncesi ve sonrası olmak üzere karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3. DENEYSEL YÖNTEM

Gerçekleştirilen yüksek lisans tezi kapsamında yapılan çalışmada yüksek sıcaklıkta H_2S giderimi için demir esaslı sorbentler geliştirilmiştir. Sentezlenen 9 (dokuz) sorbentin 5'i desteksiz, 4'ü ise destekli olarak sentezlenmiştir. Ticari olarak temin edilen ve sol-jel ile sentezlenen $\gamma-Al_2O_3$ destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Destekli sorbentler emdirme yöntemi ile, desteksiz sorbentler ise kompleksleştirme ve sol-jel yöntemleri ile sentezlenmiştir. Çizelge 3.1'de sentezlenen sorbentler ve sentez yöntemleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Yüksek sıcaklık desülfürizasyonu için sentezlenen sorbentler ve sentez yöntemleri

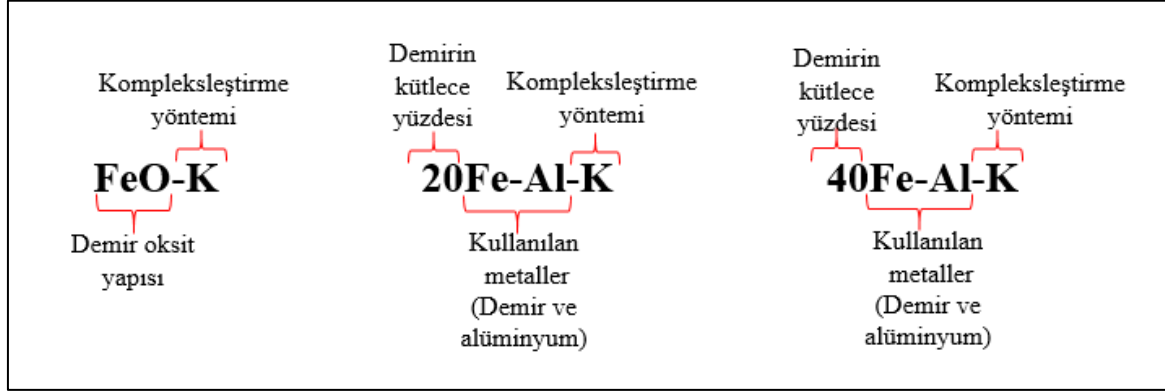
Sorbent	Sentez Yöntemi
FeO-K	Kompleksleştirme yöntemi
20Fe-Al-K	
40Fe-Al-K	
Al_2O_3 -SG	
20Fe-Al-SG	Sol-jel yöntemi
40Fe-Al-SG	
20Fe@Al-T	
20Fe@Al-SG	Emdirme yöntemi
40Fe@Al-T	
40Fe@Al-SG	

3.1. Sorbent Sentezi ve Karakterizasyonu

Yapılan tez çalışması kapsamında kullanılacak olan sorbentler kompleksleştirme yöntemi ile, emdirme yöntemi ile ve son olarak ise sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Sorbentler sülfidasyon ve rejenerasyon deneyleri için pellet haline getirilmiştir.

3.1.1. Kompleksleştirme yöntemi

Kütlece farklı yüzdelere sahip olan FeO-K, 20Fe-Al-K, 40Fe-Al-K sorbentleri kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Kullanılan kimyasal malzemeler ve sentez basamakları aşağıda belirtilmiştir. Sorbentlerin isimlendirilmesi Şekil 3.1'de, kompleksleştirme yönteminin sentez basamaklarının şematik görüntüsü ise Şekil 3.2'de verilmiştir.



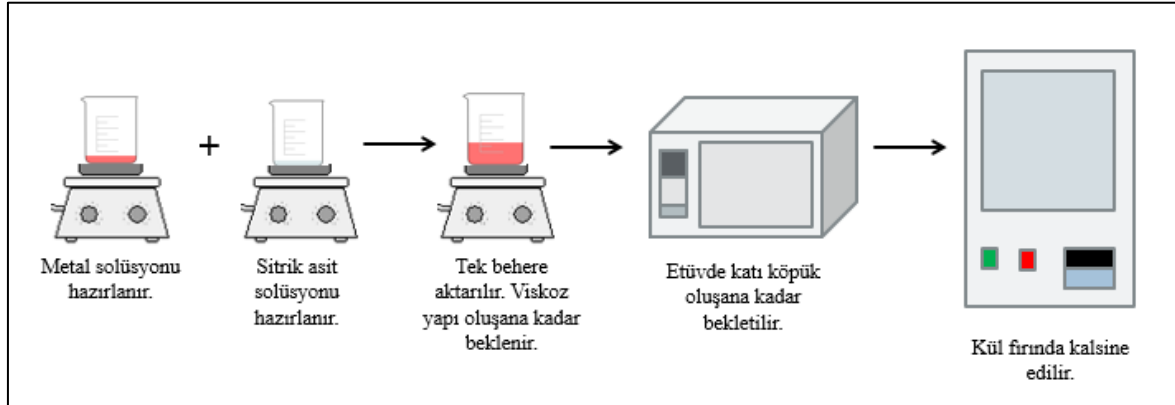
Şekil 3.1. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin isimlendirmeleri

Kullanılan kimyasallar

- Demir nitrat nanohidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), (%99 saflıkta), Merck
- Alüminyum nitrat nanohidrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), (%95 saflıkta), Merck
- Sitrik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), (%99,5 saflıkta), Merck
- Deiyonize su

Kompleksleştirme sentez basamakları

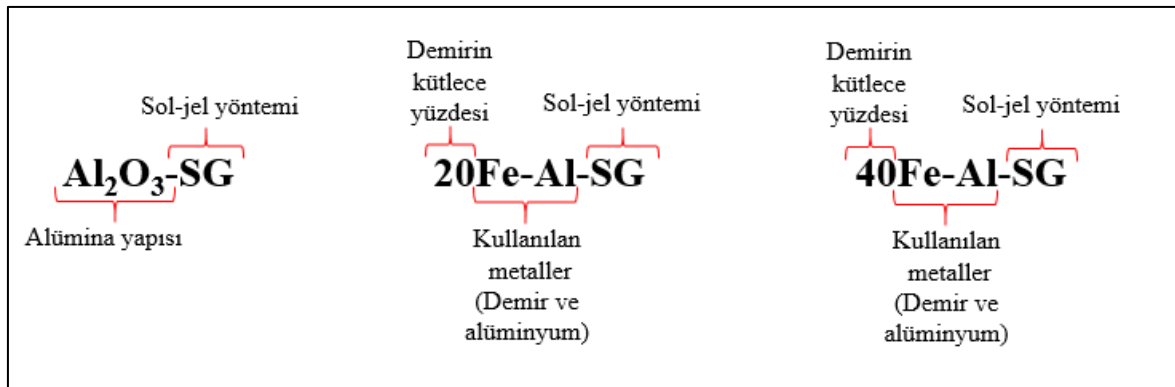
- Eş molar oranında metal çözeltisi ve sitrik asit çözeltisi hazırlanır.
- Sitrik asit çözeltisi metal çözeltisine damla damla ilave edilir.
- Çözelti manyetik karıştırıcıda 70°C 'de viskoz yapı oluşana kadar karıştırılır.
- Elde edilen viskoz yapıdaki numune etüve katı köpük oluşana kadar bekletilir.
- Etüvden çıkarılan numune toz haline getirilir.
- Toz numune 700°C 'de 8 saat kül fırında kalsine edilir.



Şekil 3.2. Komplekleştirme yönteminin sentez aşamaları

3.1.2. Sol-jel yöntemi

SGAl₂O₃ destek malzemesi ve kütlece %20, %40 metal oranına sahip SG-%20FeAl ve SG-%40FeAl sorbentleri sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Sol-jel sentezinde su buharı kaybını önlemek için geri soğutucu sistem kullanılmıştır. Sol-jel yönteminde kullanılan kimyasallar ve sentez basamakları aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir. Sorbentlerin isimlendirmeleri Şekil 3.3’te, sentez aşamaları ise Şekil 3.4’te detaylı olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin isimlendirmeleri

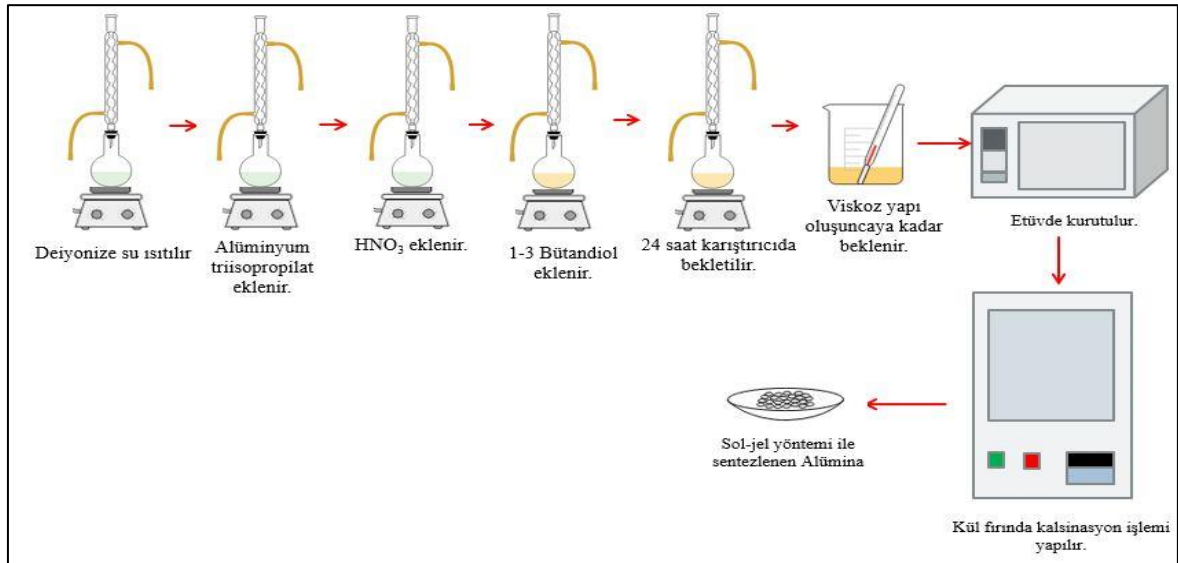
Kullanılan kimyasallar

- Alüminyum triisopropilat (AIP, C₉H₂₁AlO₃), (Destek malzemesi kaynağı olarak kullanılmıştır), (%98 saflıkta), Merck
- 1-3 Bütandiol, (C₄H₁₀O₂), (%99 saflıkta), Merck

- Nitrik asit (HNO_3), (%65 saflıkta), Merck
- Demir nitrat nanohidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), (%99 saflıkta), Merck
- Deiyonize su

Sol-jel sentez basamakları

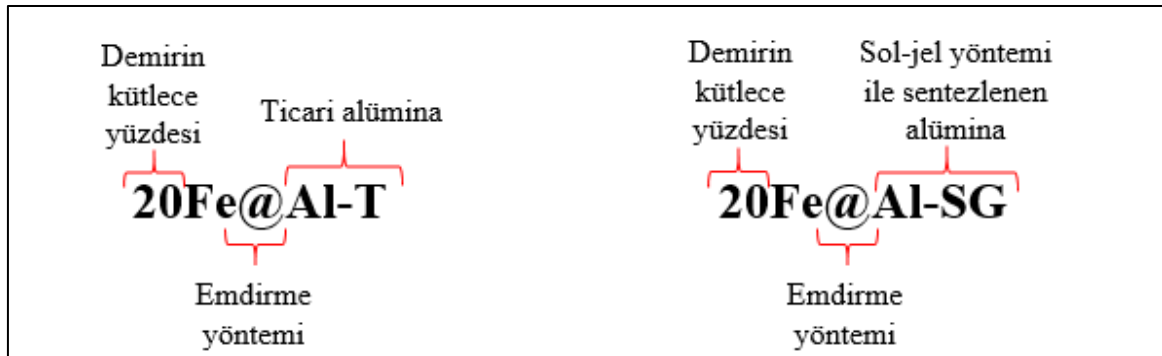
- Belirli miktardaki deiyonize su 85°C 'ye ısıtılır.
- Hesaplanan miktardaki AIP, 85°C 'deki suya eklenir ve 1 saat karışmaya bırakılır.
- Karışma süresi bittikten sonra belirlenen miktardaki nitrik asit çözeltiye eklenir ve 1 saat daha karıştırılır.
- Belirlenen miktardaki demir nitrat nanohidrat tuzu 1-3 Bütandiol içinde çözündürülür.
- Hazırlanan çözelti, sol-jel çözeltisine damla damla ilave edilir ve 1 saat karıştırılır. Saf Al_2O_3 için çözeltiye sadece 1-3 Bütandiol eklenir.
- 1 saat sonunda manyetik karıştırıcının sıcaklığı kapatılır ve 24 saat karışmaya bırakılır.
- Numune behere aktarılır.
- Beher varyak ile sarılır ve 70°C 'de çözeltinin içindeki su buharlaştırılır.
- Çözeltinin üzerinde çatlaklar oluştuğunda numune etüve alınır ve 100°C 'de 24 saat etüvde bekletilir.
- Etüvden çıkan numune kül fırına alınır ve 600°C 'de 24 saat Kalsinasyon işlemi yapılır.



Şekil 3.4. Sol-jel yönteminin sentez aşamaları

3.1.3. Emdirme yöntemi

Kütlece %20 ve %40 demir içeriğine sahip %20Fe@Al₂O₃, %20Fe@SGAl₂O₃, %40Fe@Al₂O₃ ve %40Fe@SGAl₂O₃ sorbentleri emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Destek malzemesi olarak ticari ve sol-jel ile sentezlenen Al₂O₃ kullanılmıştır. Emdirme yönteminde kullanılan kimyasallar ve sentez basamakları aşağıda belirtilmiştir. Sorbentlerin isimlendirmeleri Şekil 3.5'te, sentez aşamaları ise Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



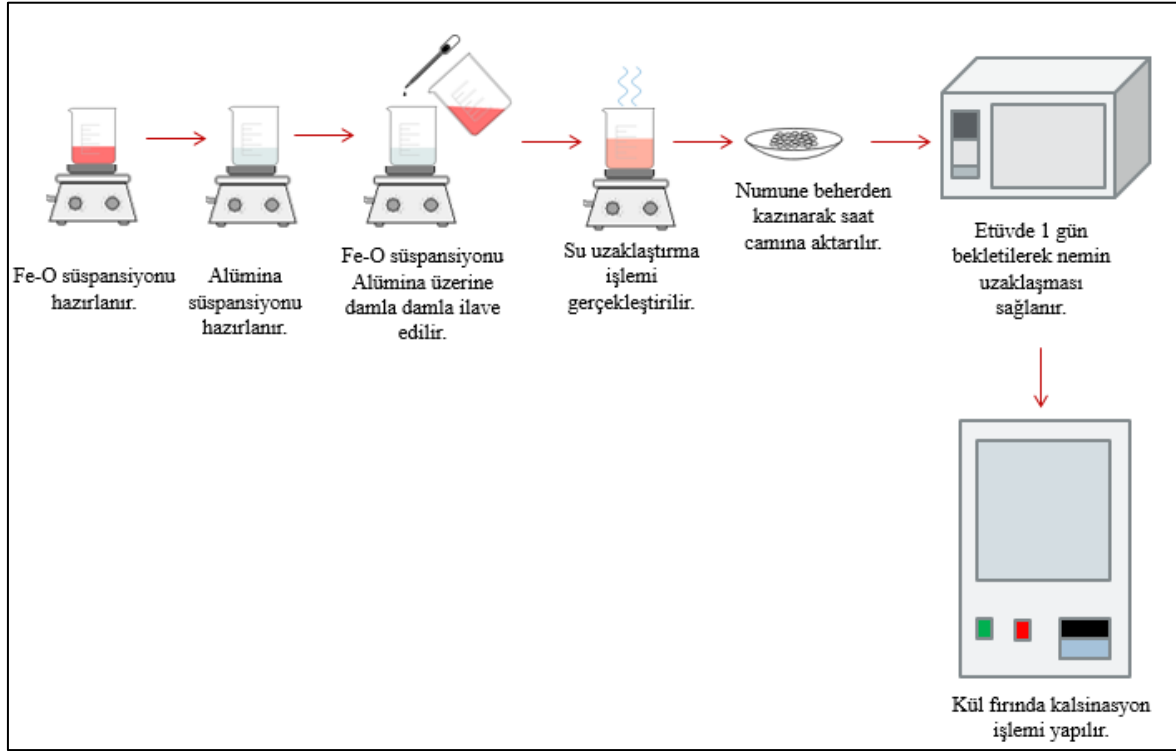
Şekil 3.5. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin isimlendirilmesi

Kullanılan kimyasallar

- Demir nitrat nanohidrat (Fe(NO₃)₃.9H₂O), (%99 saflıkta), Merck
- Alüminyum oksit (Ticari Al₂O₃), Merck
- Sol-jel ile sentezlenen Al₂O₃
- Deiyonize su

Emdirme sentez basamakları

- Kütlece farklı oranlara sahip sorbentlerin gerekli hesaplamaları yapılır.
- Metal çözeltiler ve destek malzemesi içeren çözeltiler 40 °C'de hazırlanır.
- Metal çözeltisi, destek malzemesi çözeltisine damla damla ilave edilir.
- 70°C'de çözelti tamamen buharlaşana kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılır.
- Kuruyan numune beherden kazınarak cam saatine alınır.
- Numune 40°C'de 24 saat etüvde bekletilir.
- Toz numune 700°C'de 8 saat kül fırında kalsine edilir.



Şekil 3.6. Emdirme yönteminin sentez aşamaları

3.2. Toz Numunelerin Pellet Haline Getirilmesi

Kalsinasyon sonrası elde edilen sorbentler toz halindedir. Toz numunelerin partikül boyutu pellet haline göre daha küçük olduğu için yüksek sıcaklıkta sinterleşme riski daha yüksektir. Bu nedenle toz numuneler pellet basma cihazında 3 dakika boyunca 150 bar basınçta tablet haline getirilmiştir. Tablet haline getirilen numuneler meş sayısı 18 olan eleklerden geçirilmiştir ve pellet halini almıştır.

3.3. Sülfidasyon/Yenilenme Deneyinin Yapılışı

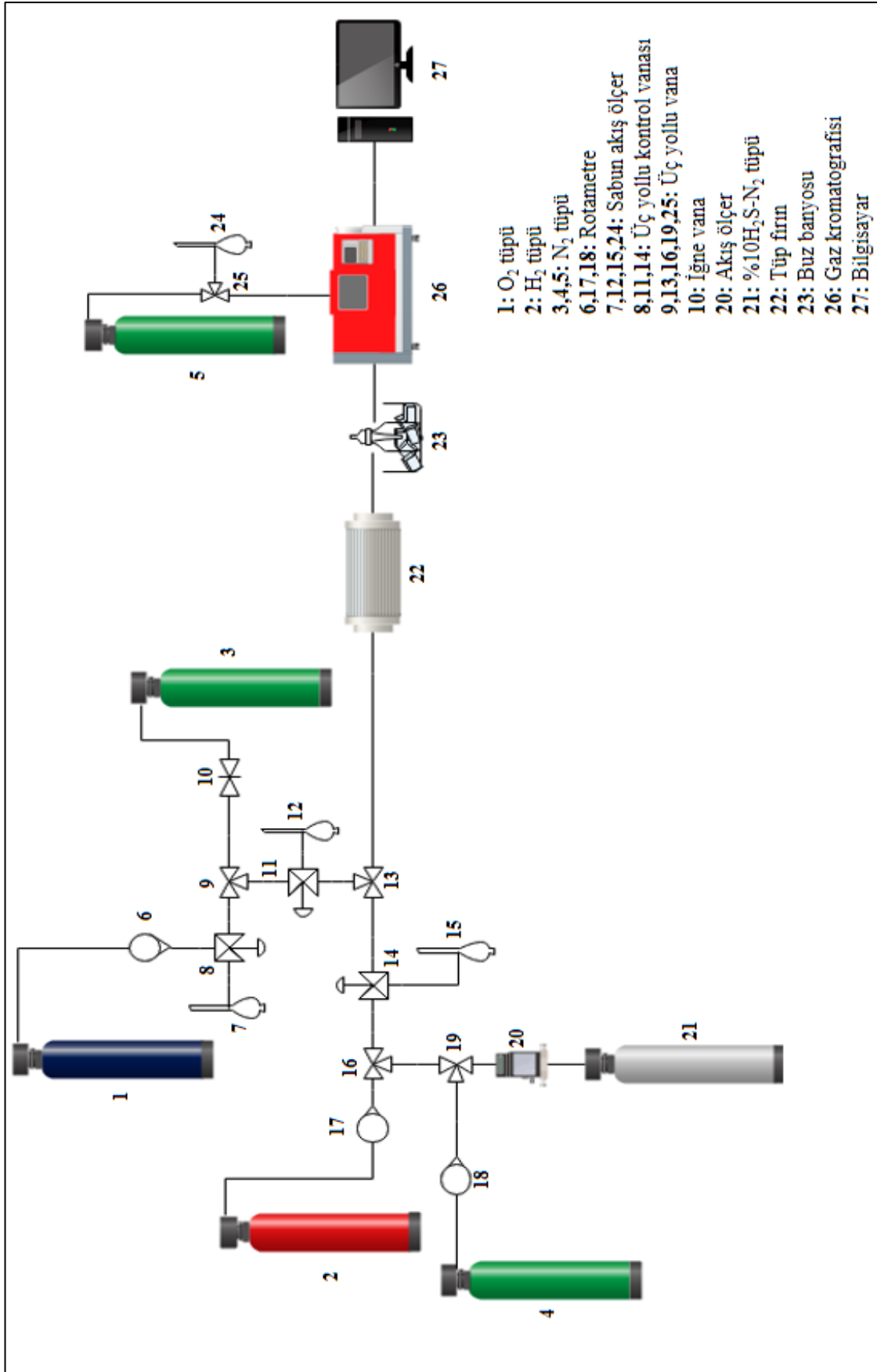
Sentezlenen sorbentlerin kükürt tutma kapasitelerini belirlemek amacıyla Gazi Üniversitesi Kinetik Laboratuvarındaki yüksek sıcaklık desülfürizasyon deney sistemi kullanılmıştır. Sistem ve sistemi oluşturan ekipmanlar Şekil 3.7’de gösterilmiştir.

Sülfidasyon/yenilenme deney aşamaları aşağıda belirtilmiştir.

- Gaz kromatografi cihazının taşıyıcı gazı olan N_2 gazı açılır.

- Sistemdeki safsızlıkları gidermek amacıyla 3 saat inert gaz olan N_2 gazı ile şartlama işlemi yapılır.
- 0,2 gr sorbent reaktöre yerleştirilir.
- 100 ml/dk akış hızında %1 H_2S-N_2 gaz karışımı hazırlanır.
- Tüp fırın $600^{\circ}C$ 'ye getirilir.
- Sülfidasyon deneyi başlatılır ve gaz kromatografisi cihazından belirli zaman aralıklarında H_2S değerleri alınır.
- Giriş H_2S konsantrasyonu çıkış H_2S konsantrasyonuna eşit olunca deney sonlandırılır.
- H_2S tüpü kapatılır.
- Yapılan her deney bittiğinde sistemdeki safsızlıkları gidermek amacıyla 1 saat inert gaz olan N_2 ile şartlama işlemi yapılır.
- Bilgisayar kapatılır.
- Gaz kromatografisi kapatılır.
- Gaz kromatografi cihazının taşıyıcı gazı olan N_2 gazı kapatılır.

Deney sonucu gaz kromatografisinden elde edilen verilerle “break-through” grafiği çizilir. Break-through eğrisi sorbentin kükürt tutma kapasitesinin hesaplanmasında yararlanıldığı, zamana karşı çıkış yüzde H_2S konsantrasyon değerlerinden oluşan eğridir. Eğrinin altında kalan alan tutulamayan H_2S miktarını verirken, eğrinin üzerinde kalan alan ise sorbent tarafından tutulan H_2S miktarını verir. Örnek “break-through” eğrisi EK-3'te verilmiştir.



Şekil 3.7. Yüksek sıcaklık sülfidasyon deney sistemi

4. SONUÇLAR

Yüksek sıcaklık desülfürizasyonu için FeO-K, 20Fe-Al-K, 40Fe-Al-K sorbentleri kompleksleştirme yöntemi ile, SGAl₂O₃, SG-%20FeAl ve SG-%40FeAl sorbentleri sol-jel yöntemi ile, 20Fe@Al-T, 20Fe@Al-SG, 40Fe@Al-T ve 40Fe@Al-SG sorbentleri ise emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon reaksiyonu öncesi ve sonrası olmak üzere yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon, XRD ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Toz halindeki sorbentler sülfidasyon/yenilenme deneyleri için pellet haline getirilmiştir. Sülfidasyon deneyleri 600°C sıcaklıkta, 100 ml/dk akış hızına sahip %1 H₂S-N₂ gaz karışımı ile sabit yataklı kuvarz reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sülfidasyon sırasında çıkış gaz akışındaki H₂S miktarları gaz kromatografi cihazı ile analiz edilmiştir. Analiz sonucu elde edilen verilerle sorbentlerin “break-through” eğrileri çizilmiştir. “Break-through” eğrilerinden ise sorbentlerin kükürt tutma kapasitesi hesaplanmıştır. Sülfidasyon sonrası metal sülfür formundaki sorbentlerin tekrar metal oksit yapısına döndürmek amacıyla %6 O₂-N₂ gaz karışımı ile yenilenme deneyleri gerçekleştirilmiştir ve elde edilen verilerle yenilenme sonucu oluşan SO₂ miktarı hesaplanmıştır.

4.1. Kompleksleştirme Yöntemi ile Sentezlenen Sorbentler

Yüksek sıcaklık desülfürizasyon performansı ölçülmek üzere FeO-K, 20Fe-Al-K, 40Fe-Al-K sorbentleri kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Kompleksleştirme yöntemi genel olarak eş molar oranda metal ve sitrik asit çözeltilerinin hazırlanması, çözeltilerin viskoz hale getirilmesi, kurutma ve kalsinasyon basamaklarından oluşmaktadır. Bu bölümde kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon öncesi ve sonrası gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları ve desülfürizasyon performansları verilmiştir.

4.1.1. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon öncesi karakterizasyon sonuçları

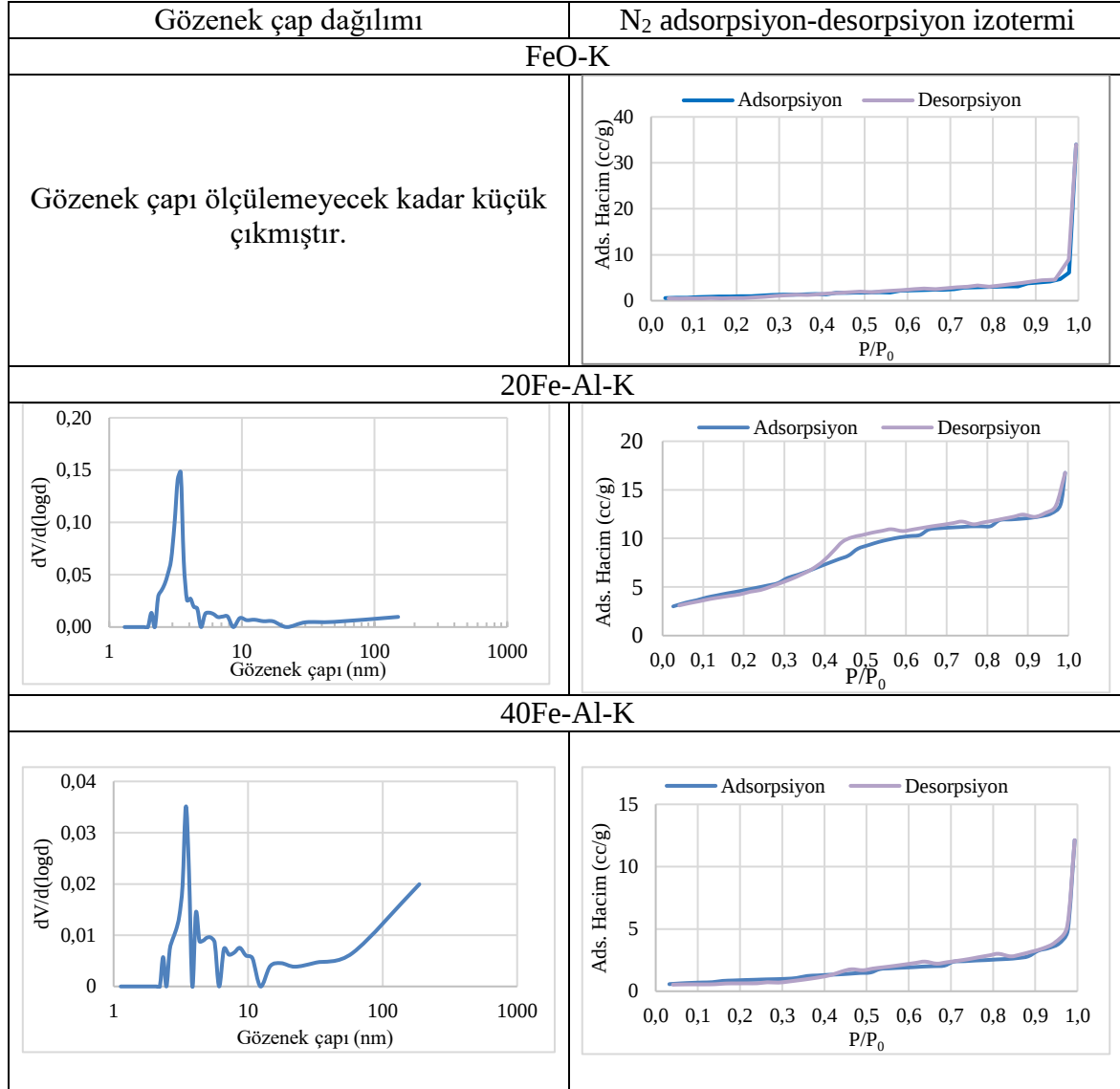
Yüksek sıcaklık desülfürizasyonu için kompleksleştirme yöntemiyle sentezlenen sorbentlerin yüzey alanı ve gözenek çap dağılımını belirlemek amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri yapılmıştır. Sorbentlerin yüzey alanları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Gözenek çap dağılımı ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ise Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

Sorbentlerin kristal boyutları Scherrer eşitliği ile hesaplanmıştır. Örnek hesaplama yöntemi EK-1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin BET ve XRD analiz sonuçları

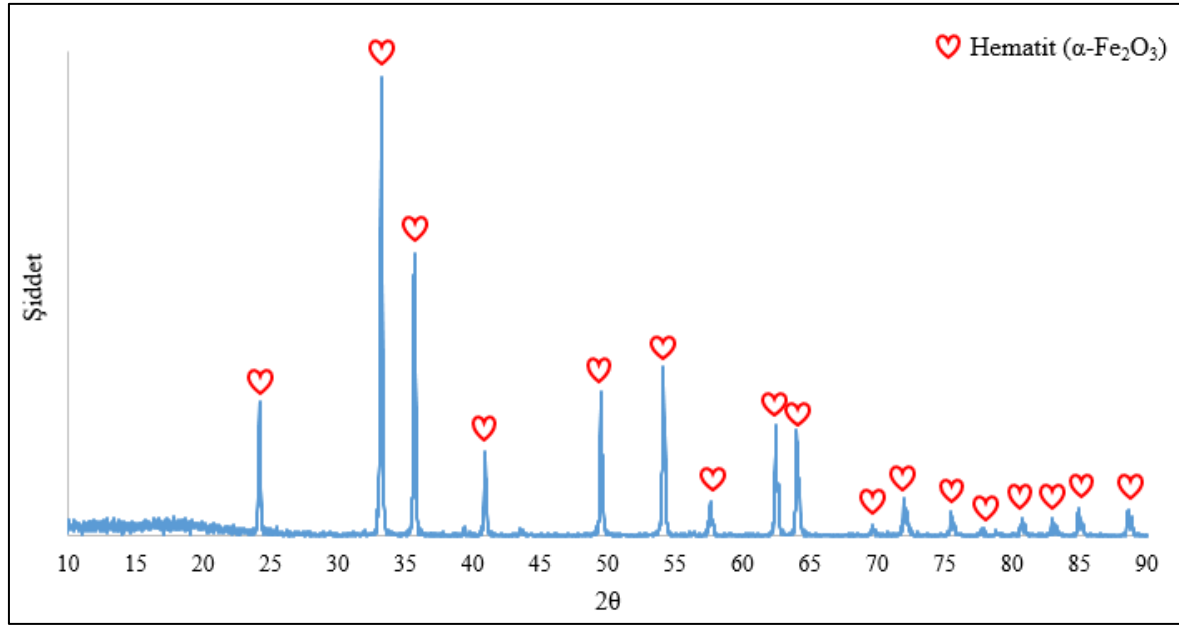
Sorbentler	BET Yüzey alanı (m ² /g)	Ortalama gözenek hacmi (cm ³ /g)	Kristal boyut (nm)	Yapı
FeO-K	~3	0,056	39,75	α -Fe ₂ O ₃
20Fe-Al-K	17	0,030	Amorf	Amorf
40Fe-Al-K	3	0,022	Amorf	Amorf

Sorbentlerin yüzey alanları dikkate alındığında sorbent içerisindeki metal miktarı arttıkça yüzey alanında azalma görülmüştür.



Şekil 4.1. Sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon öncesi gözenek çap dağılımları ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla XRD (X Işını Difraktometresi) analizi yapılmıştır. FeO-K sorbentinin reaksiyon öncesi XRD analiz sonuçları Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. FeO-K sorbentinin sülfidasyon reaksiyon öncesi XRD analiz sonuçları

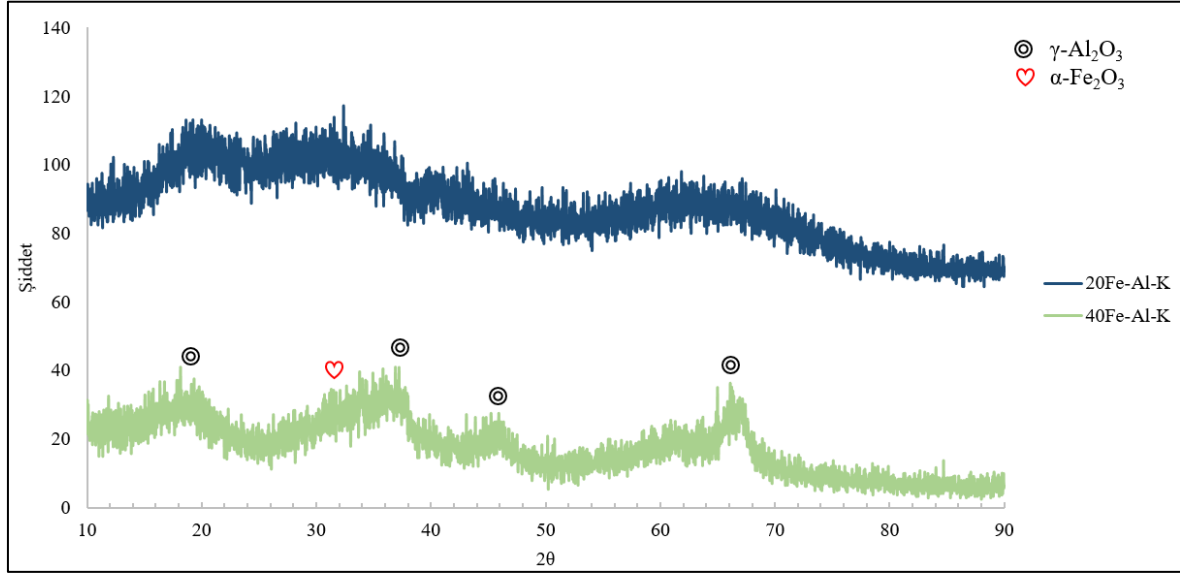
Sorbentin XRD analiz sonucu oluşan piklerin analizini yapmak amacıyla Bragg Yasası kullanılmıştır. Bragg yasası ile sorbentin XRD analiz sonuçlarının hesaplanması EK-2’de verilmiştir. Analiz sonucu oluşan piklerin deneysel olarak elde edilen değerleri ile literatür değerleri karşılaştırılmıştır ve sonuçlar Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan FeO-K sorbentinin $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ yapısında olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.2. FeO-K sorbentinin reaksiyon öncesi literatür değerleri ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması [27]

Deneysel Değerler			Literatür Değerleri	
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$			$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (File No: 13-534)	
2θ	d	I/I ₀	d	I/I ₀
24,2	3,68	29,6	3,66	25
33,2	2,69	100,0	2,69	100
35,7	2,51	62,0	2,51	50
40,9	2,20	18,3	2,2	30
49,5	1,84	31,0	1,84	40
54,1	1,69	36,6	1,69	60
57,6	1,59	8,5	1,59	16
62,4	1,48	23,9	1,48	35
64,0	1,45	22,5	1,45	35
69,6	1,35	2,8	1,35	4
72,0	1,31	8,5	1,3	20
75,7	1,25	5,6	1,25	8
80,7	1,19	4,2	1,19	8
85,0	1,14	7,0	1,14	12
88,8	1,10	5,6	1,1	14

Çizelge 4.2'ye göre FeO-K sorbentinin reaksiyon öncesi XRD analiz sonucunda hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) yapısının karakteristik pikleri görülmüştür.

Komplekleştirme yöntemi ile sentezlenen 20Fe-Al-K ve 40Fe-Al-K sorbentlerinin sülfidasyon öncesi XRD sonuçları Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. 20Fe-Al-K ve 40Fe-Al-K sorbentlerinin sülfidasyon öncesi XRD desenleri

20Fe-Al-K sorbentinin XRD desenlerinin gürültülü çıkmasının nedeni sorbentin yapısının amorf olmasından kaynaklanmıştır. Aktif metal oranı artırılmış olan 40Fe-Al-K sorbentinin XRD desenlerine göre sorbent yapısı amorfudur. Fakat yapıda alümina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) yapısının karakteristik pikleri görülmüştür. 40Fe-Al-K sorbentlerinin XRD sonuçlarının literatür değerleri ile karşılaştırılması Çizelge 4.3'te verilmiştir.

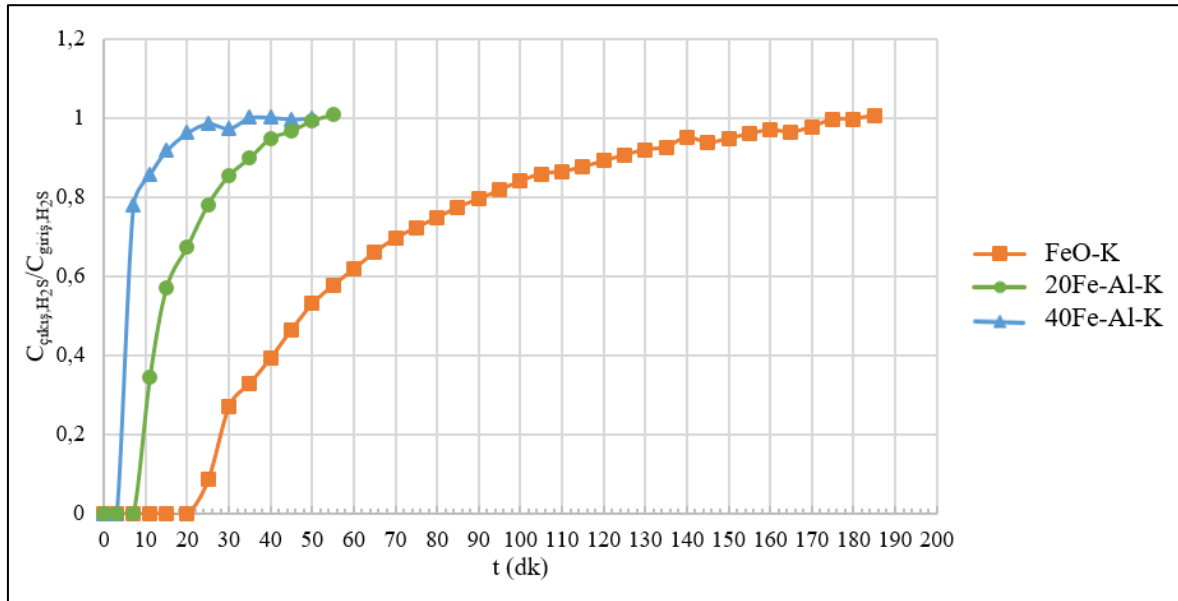
Çizelge 4.3. 40Fe-Al-K sorbentlerinin sülfidasyon öncesi XRD analiz sonuçlarının literatür değerleri ile karşılaştırılması [27]

Deneysel veriler			Literatür değerleri			
40Fe-Al-K			$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (File No: 13-534)		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	
2θ	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
33,8	2,7	10	2,7	100	-	-
37,2	2,4	38	-	-	2,4	65
46,3	2,0	52	-	-	2,0	80
61,3	1,5	10	-	-	1,5	10
67,18	1,4	100	2,2	30	1,4	100

40Fe-Al-K sorbentlerinin reaksiyon öncesi XRD analiz sonuçlarına göre yapıda hematit (α -Fe₂O₃) yapısının ve alümina (γ -Al₂O₃) yapısının karakteristik pikleri görülmüştür.

4.1.2. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentler ile sülfidasyon

Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen FeO-K, 20Fe-Al-K ve 40Fe-Al-K sorbentlerinin 600°C’de, 100 ml/dk akış hızına sahip %1 H₂S-N₂ gaz karışımı kullanılarak sülfidasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Sülfidasyon deneyleri sonucunda belirli zaman aralıklarında gaz kromatografisi cihazından veriler alınmış ve elde edilen verilerle sorbentlerin “break-through” eğrileri çizilmiştir. “Break-through” eğrisinin altında kalan alan ile sorbentlerin kükürt tutma kapasiteleri hesaplanmıştır. Sülfidasyon boyunca reaktör çıkışında H₂S gazının gözlemlenmediği zaman aralığı “break-through” süresi olarak tanımlanmaktadır. Sorbentlerin “break-through” eğrileri Şekil 4.4’te gösterilmiştir.

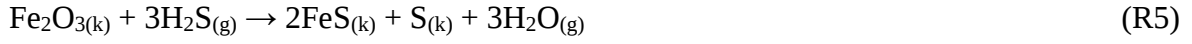


Şekil 4.4. FeO-K, 20Fe-Al-K ve 40Fe-Al-K sorbentlerinin sülfidasyon deneyi sonucu elde edilen “break-through” eğrileri (600°C, 100 ml/dk, %1 H₂S-N₂ gaz karışımı)

Şekil 4.4’te verildiği gibi en uzun “break-through” süresine sahip sorbent 20 dk ile FeO-K sorbenti olmuştur. Demir esaslı sorbentlerin dezavantajı olan reaksiyon hızının yavaş olması, FeO-K sorbentinin “break-through” eğrisinde de görülmüştür. 20Fe-Al-K ve 40Fe-Al-K sorbentlerinin “break-through” eğrilerinin dik olması, alüminanın demir esaslı sorbentlerin sülfidasyon hızını arttırdığını göstermiştir. Sorbent yapısındaki demir miktarının

azalmasıyla “break-through” eğrileri sola doğru kaymıştır. Bunun nedeni ise sülfidasyonda, sorbentin aktif metal kısmının H_2S ile reaksiyona girmesidir.

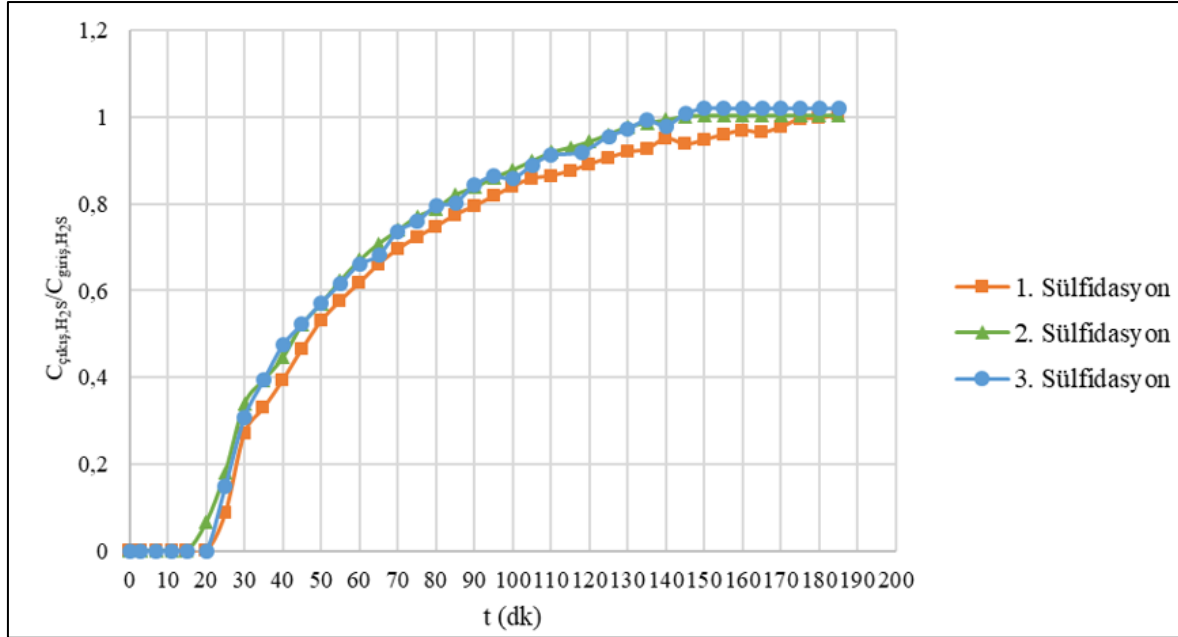
Hematit yapısının H_2S ile beklenen reaksiyonu R5 ile aşağıda belirtilmiştir. Reaksiyona göre elementel kükürt oluşumu beklenmektedir. Hidrojensiz ortamda yapılan sülfidasyon sonrasında reaktör çıkışında elementel kükürt gözlemlenmiştir. Bu durum beklenen reaksiyonu desteklemektedir. Ayrıca sülfidasyon sırasında SO_2 gaz çıkışı gözlemlenmemiştir. Reaksiyonun entalpi ve Gibbs Serbest Enerji değerlerinin negatif çıkması ise reaksiyonun egzotermik olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir [28].



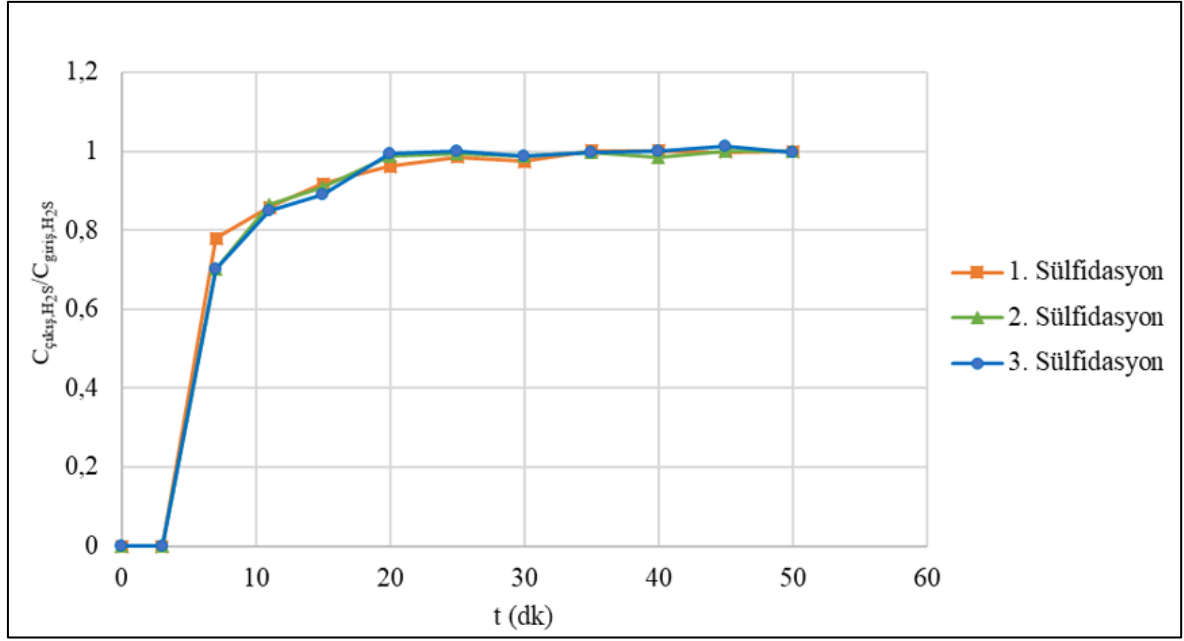
$$\Delta H_{\text{reak},873K} = -47,9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{\text{reak},873K} = -34 \text{ kJ/mol}$$

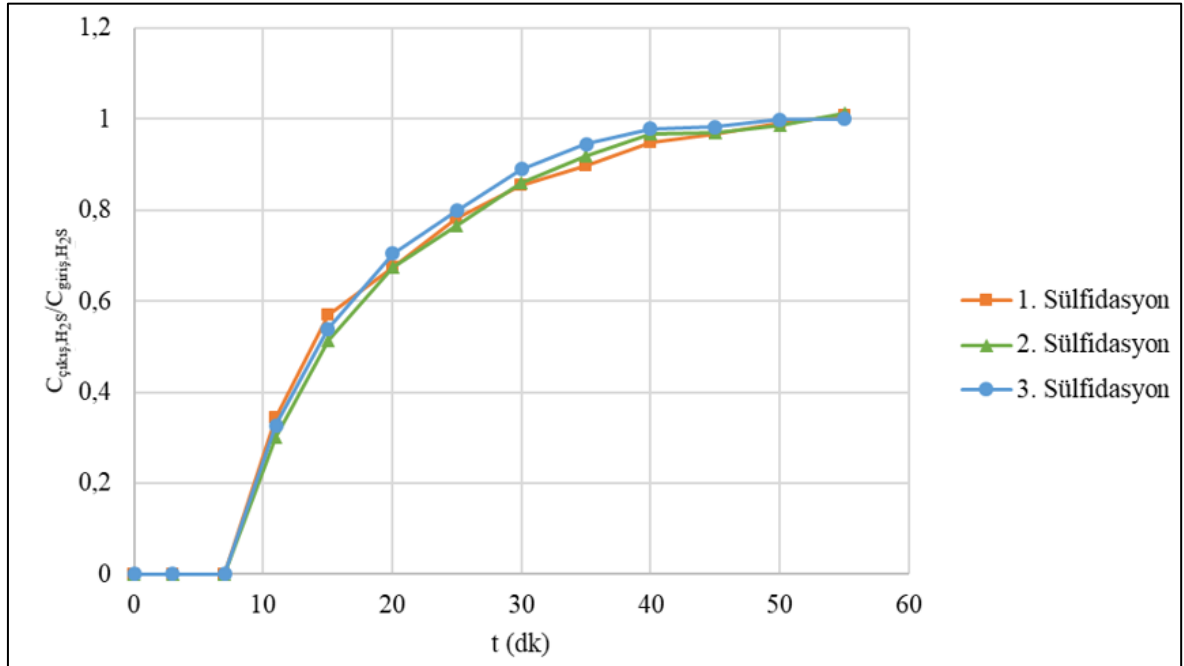
FeO-K sorbentinin 3 sülfidasyon/yenilenme sonucu elde edilen “break-through” eğrileri Şekil 4.5’te, 20Fe-Al-K sorbentinin Şekil 4.6’da ve 40Fe-Al-K sorbentinin ise Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.5. FeO-K sorbentinin 3 sülfidasyon/yenilenme döngüsü sonucu oluşan “break-through” eğrileri (600°C, %1 H_2S - N_2 gaz karışımı, 100 ml/dk akış hızı)



Şekil 4.6. 20Fe-Al-K sorbentinin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü sonucu oluşan “break-through” eğrileri (600°C, %1 H₂S-N₂ gaz karışımı, 100 ml/dk akış hızı)



Şekil 4.7. 40Fe-Al-K sorbentinin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü sonucu oluşan “break-through” eğrileri (600°C, %1 H₂S-N₂ gaz karışımı, 100 ml/dk akış hızı)

Sorbentlerin “break-through” eğrileri dikkate alındığında 3 sülfidasyon/yenilenme döngüsü boyunca desülfürizasyon performansını koruduğu görülmüştür. Sorbentlerin “break-through” süreleri ise Çizelge 4.4’te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü boyunca belirlenen “break-through” süreleri

Sorbent	“Break-through” süreleri (dk)		
	1. Sülfidasyon	2. Sülfidasyon	3. Sülfidasyon
FeO-K	20	15	20
20Fe-Al-K	3	3	3
40Fe-Al-K	7	7	7

Sorbentlerin “break-through” süreleri dikkate alındığında sorbent içerisindeki demir miktarının azalmasıyla “break-through” süresinde azalma görülmüştür.

4.1.3. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon/yenilenme çalışması

Kompleksleştirme yöntemiyle sentezlenen FeO-K, 20Fe-Al-K ve 40Fe-Al-K sorbentlerinin “break-through” eğrisindeki veriler kullanılarak kükürt tutma kapasiteleri hesaplanmıştır. Örnek kükürt tutma kapasitesi hesaplanışı EK-3’te verilmiştir. Sorbentlerin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü deneyleri sonucu hesaplanan kükürt tutma kapasitelerinin karşılaştırılması Çizelge 4.4’te gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. FeO-K, 20Fe-Al-K ve 40Fe-Al-K sorbentlerinin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü deneyleri sonucu hesaplanan kükürt tutma kapasiteleri

Sorbent	1. Sülfidasyonda hesaplanan kükürt tutma kapasitesi (g S/g sorbent)	2. Sülfidasyonda hesaplanan kükürt tutma kapasitesi (g S/g sorbent)	3. Sülfidasyonda hesaplanan kükürt tutma kapasitesi (g S/g sorbent)
FeO-K	0,360	0,320	0,340
20Fe-Al-K	0,043	0,044	0,044
40Fe-Al-K	0,107	0,110	0,102

Sorbentlerin kükürt tutma kapasiteleri karşılaştırıldığında en yüksek kükürt tutma kapasitesine sahip sorbent FeO-K sorbentidir (0,36 g S/g sorbent). Bunun nedeni olarak FeO-K sorbentinin yapısında hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) fazından başka bir faz bulunmaması düşünülmektedir. Sorbent yapısındaki hematit fazının oranı azaldıkça sorbentin kükürt tutma kapasitelerinin de azaldığı görülmüştür. Böylece sorbent içerisindeki aktif metal oranı ile kükürt tutma kapasitesi arasında doğru orantı olduğu belirlenmiştir.

Sülfidasyon sonucu metal sülfür formuna dönen sorbentin tekrar metal oksit yapısına döndürmek amacıyla yenilenme deneyleri yapılmıştır. Sülfidasyon sonucu katı atık oluşumunu önleme ve sorbentin tekrar kullanılabilirliğini sağlama açısından yenilenme deneyleri büyük önem taşımaktadır. Yapılan tez çalışması kapsamında yenilenme deneyleri 600°C sıcaklıkta, 100 ml/dk akış hızına sahip %6 O₂-N₂ gaz karışımı ile yapılmıştır. Yenilenme sonucunda sülfidasyon sonrası metal oksitten metal sülfür yapısına geçen sorbentin yapısındaki kükürtle, yenilenme gaz karışımı içerisindeki oksijen reaksiyona girerek SO₂ gazı oluşturur ve reaktörü terk eder. Yenilenme sonucu beklenen reaksiyon aşağıda verilmiştir.

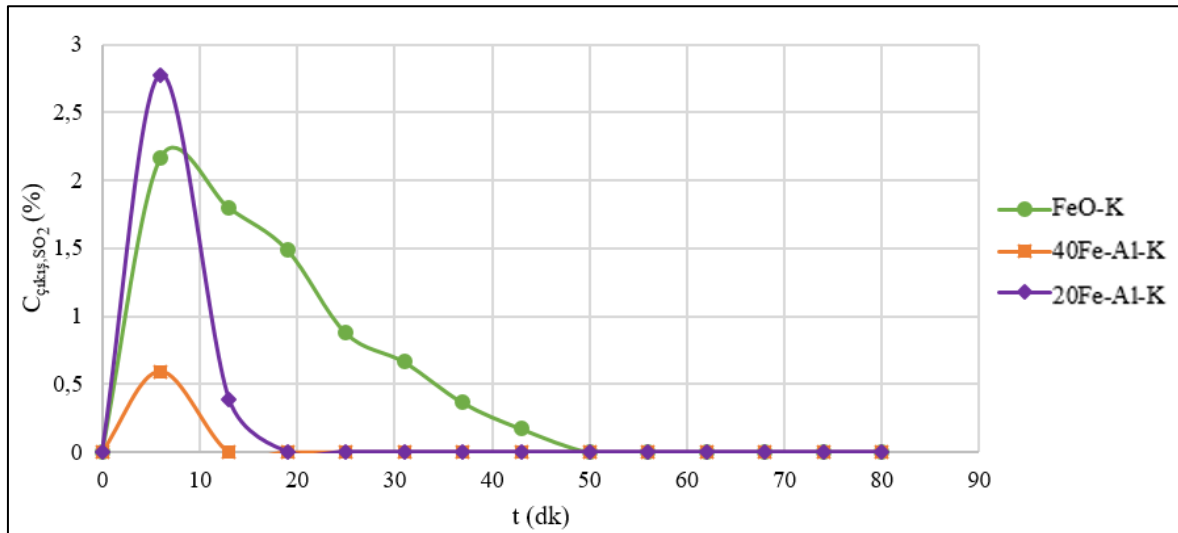


$$\Delta H_{\text{reax},873\text{K}} = -1125,9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{\text{reax},873\text{K}} = -1643,9 \text{ kJ/mol}$$

R4 reaksiyonunun entalpi ve Gibbs Serbest Enerji değerlerinin negatif çıkması reaksiyonun egzotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.

Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen FeO-K, 20Fe-Al-K ve 40Fe-Al-K sorbentlerin yenilenme sonucu elde edilen SO₂ eğrileri Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.8. FeO-K, 20Fe-Al-K ve 40Fe-Al-K sorbentlerinin yenilenme eğrileri (600°C, 100 ml/dk, %6 O₂-N₂ gaz karışımı)

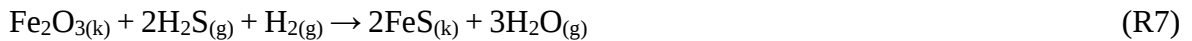
Sorbentlerin yenilenme eğrilerine göre reaktör çıkışında oluşan kükürt dioksit (SO₂) miktarları Çizelge 4.6’da verilmiştir. Yenilenme eğrilerinden SO₂ miktarının örnek hesaplanması EK-4’te verilmiştir.

Çizelge 4.6. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin yenilenme deneylerinde açığa çıkan SO₂ miktarları

Sorbent	SO ₂ miktarları (mol)
FeO-K	$3,25 \cdot 10^{-3}$
20Fe-Al-K	$1,8 \cdot 10^{-4}$
40Fe-Al-K	$7,7 \cdot 10^{-4}$

Yenilenme deneyleri sonucu hesaplanan SO₂ miktarlarına göre, sorbent yapısındaki demir miktarının artmasıyla SO₂ miktarı da artmıştır. Bunun nedeni ise, sorbent yapısında aktif metalin artmasıyla sülfidasyon sırasında tutulan kükürt miktarının artması olarak düşünülmektedir. Böylelikle yenilenme sırasında tutulan kükürt miktarı ile oksijen reaksiyona girerek SO₂ miktarını arttırmıştır.

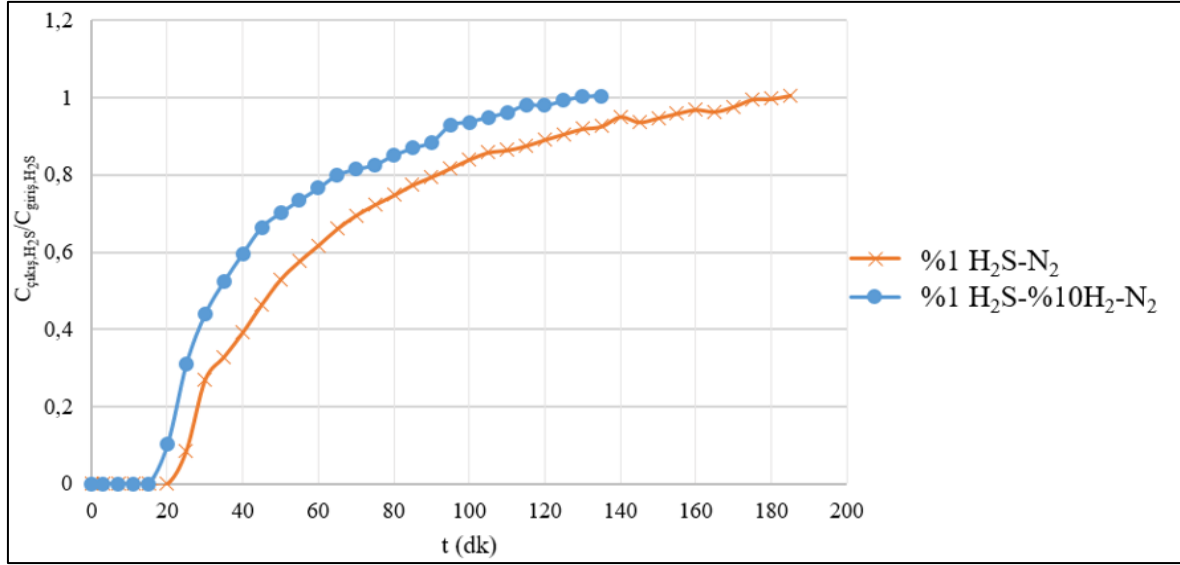
Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentler içerisinde en yüksek kükürt tutma kapasitesine sahip olan FeO-K sorbentinin hidrojen zengin gaz karışımı ile sülfidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Hematit yapısının hidrojen zengin gaz arışımı ile yapılan sülfidasyon deneylerinde beklenen reaksiyon aşağıda verilmiştir (R7). Beklenen reaksiyonda, hidrojen zengin gaz karışımı ile yapılan sülfidasyon reaksiyonunun aksine elementel kükürt oluşmamıştır. Gözlemsel olarak da reaktör çıkışında elementel kükürdün oluşmaması R5 reaksiyonunu desteklemektedir.



$$\Delta H_{\text{reax},873\text{K}} = -46,1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{\text{reax},873\text{K}} = -247,4 \text{ kJ/mol}$$

%1 H₂S-N₂ ve %1 H₂S-%10 H₂-N₂ gaz karışımları ile yapılan sülfidasyon sonrası elde edilen “break-through” eğrileri Şekil 4.9’da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. FeO-K sorbentinin hidrojenli ve hidrojenli ortamda gerçekleştirilen sülfidasyon sonucu elde edilen “break-through” eğrileri (600°C, 100 ml/dk)

FeO-K sorbentinin hidrojenli ortamda yapılan sülfidasyon sonucu elde edilen “break-through” eğrilerine göre, hidrojen varlığı eğriyi sola doğru kaydırmıştır. Gerçekleştirilen sülfidasyon deneyi sonucu hesaplanan kükürt tutma kapasitesinin karşılaştırılması ise Çizelge 4.7’de verilmiştir.

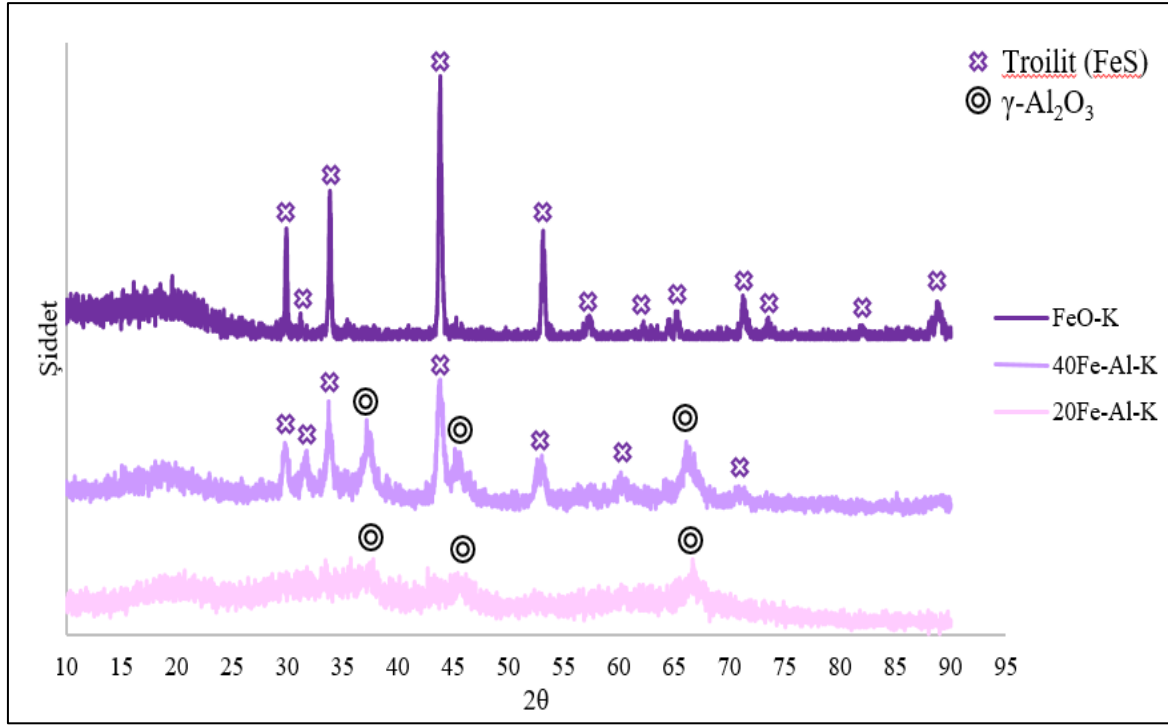
Çizelge 4.7. FeO-K sorbentinin hidrojenli ve hidrojenli ortamda gerçekleştirilen sülfidasyon deneyi sonucunda hesaplanan kükürt tutma kapasitelerinin karşılaştırılması (Sülfidasyon sıcaklığı 600°C, akış hızı 100 ml/dk)

Sorbent	Gaz karışımı	Kükürt tutma kapasitesi (g S/g sorbent)
FeO-K	%1 H_2S-N_2	0,36
	%1 H_2S -%10 H_2-N_2	0,27

FeO-K sorbentinin sülfidasyon deneylerinde hidrojenli gaz karışımı kullanıldığında kükürt tutma kapasitesi, hidrojenli gaz karışımı kullanıldığında hesaplanan kükürt tutma kapasitesine göre azalmıştır. Kükürt tutma kapasitesindeki azalma, sorbentin “break-through” eğrisinin sola doğru kaymasından da anlaşılmıştır.

4.1.4. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonrası karakterizasyon sonuçları

Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonrası yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları Şekil 4.10'de gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçları (600°C, %1 H₂S-N₂, 100 ml/dk akış hızı)

Sentezlenen 3 sorbentin de sülfidasyon sonrasında troilit (FeS) yapısının karakteristik pikleri görülmüştür. 20Fe-Al-K ve 40Fe-Al-K sorbentlerinde troilit yapısına ek olarak alümina (γ -Al₂O₃) yapısının ana pikleri görülmüştür. Bu durum sülfidasyon sırasında sadece hematit yapısının H₂S ile reaksiyona girdiğini desteklemektedir. Analiz sonrası pik değerlerini yorumlamak için literatür değerleri ile karşılaştırılmıştır [27]. FeO-K sorbentinin sülfidasyon sonrası gerçekleştirilen XRD analiz sonuçlarının literatürle karşılaştırılması Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen FeO-K sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçlarının literatürle değerleri ile karşılaştırılması [27]

Deneyisel Veriler			Literatür Değerleri	
FeO-K			FeS (Troilit) (File No:11 151)	
2θ	d	I/I ₀	d	I/I ₀
29,9	2,98	35	2,98	40
33,9	2,65	59	2,66	60
43,8	2,06	100	2,09	100
53,3	1,72	41	1,72	50
57,7	1,59	12	1,59	5
65,1	1,43	6	1,46	20
65,5	1,42	12	1,42	5
71,4	1,32	18	1,32	10
73,5	1,29	6	1,28	5
88,9	1,09	18	1,09	10

Çizelge 4.8'e göre kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen FeO-K sorbentinin sülfidasyon sonrası yapısında troilit (FeS) yapısı görülmüştür. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen 20Fe-Al-K ve 40Fe-Al-K sorbentlerinin sülfidasyon sonrası gerçekleştirilen XRD analiz sonucu ile literatür değerlerinin karşılaştırılması sırasıyla Çizelge 4.9'da ve Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. 20Fe-Al-K sorbentlerinin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçlarının literatürle değerleri ile karşılaştırılması [27]

Deneyisel Veriler			Literatür Değerleri	
20Fe-Al-K			γ -Al ₂ O ₃	
2θ	d	I/I ₀	d	I/I ₀
37,8	2,4	54	2,4	65
46	1,9	49	1,9	80
66,7	1,4	100	1,4	100

Çizelge 4.10. 40Fe-Al-K sorbentlerinin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçlarının literatürle değerleri ile karşılaştırılması [27]

Deneyisel Veriler			Literatür Değerleri			
40Fe-Al-K			FeS (Troilit) (File No:11 151)		γ -Al ₂ O ₃	
2θ	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
29,8	3,0	49	3	40	-	-
31,7	2,8	40	-	-	2,8	45

Çizelge 4.10. (devam) 40Fe-Al-K sorbentlerinin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçlarının literatürle değerleri ile karşılaştırılması [27]

33,7	2,7	84	2,7	60	-	-
37,2	2,4	69	-	-	2,4	65
43,8	2,1	100	2,1	100	-	-
65,6	1,9	38	-	-	1,9	80
53,0	1,7	48	1,7	50	-	-
60,2	1,5	29	-	-	1,5	10
66,1	1,4	56	-	-	1,4	100
71,1	1,3	20	1,3	40	-	-

Sorbentlerin sülfidasyon sonrası XRD desenlerine göre FeO-K sorbentinde olduğu gibi sorbent yapılarında sülfidasyondan sonra troilit yapısı olduğu görülmüştür. Alümina piklerinin sülfidasyondan öncesi ve sonrasında değişmemesi alüminanın sorbent yapısında kararlı olduğunu göstermiştir.

Sülfidasyon sonrası numunelerle EDS analizi gerçekleştirilmiştir. EDS analizi sorbent içerisindeki katı yığın faz miktarını belirleyen bir analizdir. EDS analizi sonucu sorbentin tuttuğu kükürt miktarı hesaplanmıştır. Örnek EDS analiz sonucu EK-5’te verilmiştir. Elde edilen miktarlar ile kükürt madde dengliği kurulmuştur. Kurulan madde dengliği EK-5’te gösterilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonrası kükürt dengliği (600°C, %1 H₂S-N₂ gaz karışımı, 100 ml/dk akış hızı)

Sorbent	Giren H ₂ S (mol)	Çıkan H ₂ S (mol) (“Break-through” eğrisi ile hesaplanan)	S _{ads} (mol) (EDS analizi sonucu hesaplanan)	%S _{kayıp}
FeO-K	7,0*10 ⁻³	5,0*10 ⁻³	3,3*10 ⁻³	15,6
20Fe-Al-K	2,0*10 ⁻³	1,4*10 ⁻³	1,9*10 ⁻⁴	15
40Fe-Al-K	1,8*10 ⁻³	1,6*10 ⁻³	6,9*10 ⁻⁴	17

Çizelge 4.9’a göre kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin düşük %S_{kayıp} değerlerine sahip oldukları görülmüştür. Bu durum sorbentlerin başarılı sülfidasyon deneyleri gerçekleştirdiklerinin göstergesidir.

4.2. Sol-jel yöntemi ile Sentezlenen Sorbentler

Kompleksleştirme yönteminden farklı olarak sol-jel yöntemi ile kütlece %20 demir içeren 20Fe-Al-SG sorbenti, kütlece %40 demir içeren 40Fe-Al-SG sorbenti ve Al_2O_3 -SG destek malzemesi sentezlenmiştir. Sol-jel yöntemi genel olarak geri soğutuculu bir sistemde çözeltinin hazırlanması, bekleme, çatlatma, kurutma ve kalsinasyon basamaklarından oluşmaktadır. Bu bölümde sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon öncesi ve sonrası olmak üzere gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları ve sülfidasyon/yenilenme performansları incelenmiştir. Al_2O_3 -SG, emdirme yöntemi ile sentezlenmiş sorbentler için destek malzemesi olarak kullanılmıştır.

4.2.1. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon öncesi karakterizasyon sonuçları

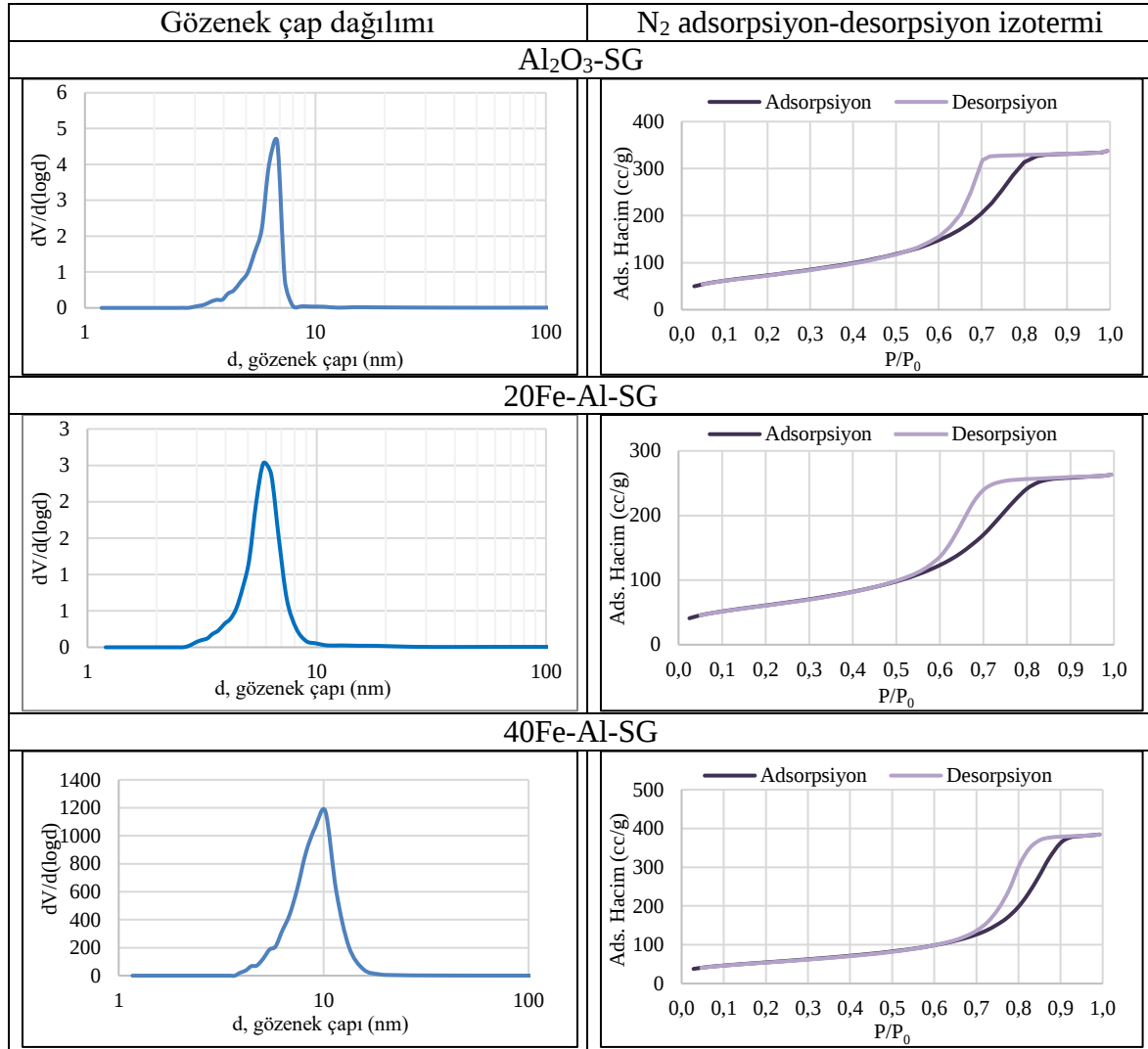
Destek malzemesi Al_2O_3 -SG ve demir esaslı 20Fe-Al-SG, 40Fe-Al-SG sorbentlerinin yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla sülfidasyon reaksiyonu öncesi N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Sorbentlerin BET analizi sonucu Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Sol-jel ile sentezlenen sorbentlerin BET ve XRD analiz sonuçları

Sorbentler	BET Yüzey alanı (m^2/g)	Ortalama gözenek çapı (nm)	Ortalama gözenek hacmi (cm^3/g)	Kristal boyut (nm)	Yapı
Al_2O_3 -SG	262	6,8	0,56	3,5	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
20Fe-Al-SG	217	5,8	0,44	3,0	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
40Fe-Al-SG	192	10,2	0,63	17,0	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Çizelge 4.12’ye göre en yüksek yüzey alanına sahip sorbent destek malzemesi olan alümina olduğu görülmüştür ($262 \text{ m}^2/\text{g}$). Demir miktarı arttıkça sorbentin yüzey alanı da azalmıştır. Bu durum demirin alümina gözeneklerine girmesiyle partikül boyutunu arttırması ile açıklanabilir.

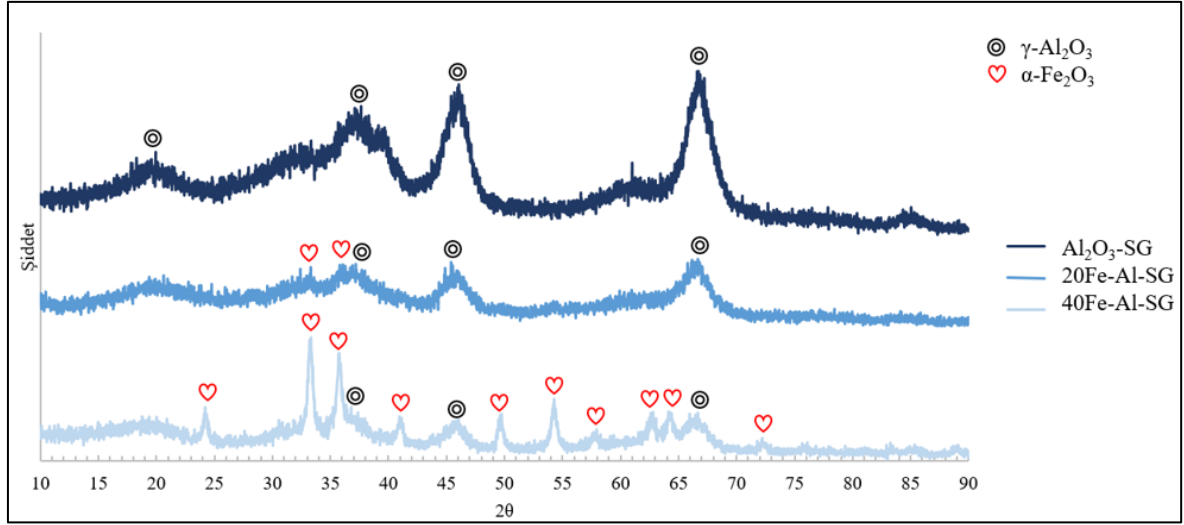
Şekil 4.11’de sentezlenen sorbentlerin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri ve gözenek çap dağılımları verilmiştir.



Şekil 4.11. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek çap dağılımları

Sorbentlerin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analiz sonucunda Tıp IV izotermi sergiledikleri görülmüştür. Böylece sorbentlerin mezogözenek yapısında olduğu N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile desteklenmiştir. Gözenek çap dağılımlarına bakıldığında ise sorbentlerin gözenek çapının mezogözenek tanımına uygun olduğu görülmüştür ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$).

Yüksek sıcaklık desülfürizasyonu için sol-jel yöntemi ile sentezlenen Al₂O₃-SG, 20Fe-Al-SG ve 40Fe-Al-SG sorbentlerine yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla sülfidasyon öncesi XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen XRD desenleri Şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon öncesi XRD desenleri

Sorbentlerin sülfidasyon öncesi XRD desenlerine göre 3 sorbentin yapısında alüminanın (γ - Al_2O_3) karakteristik pikleri görülmüştür. 20Fe-Al-SG ve 40Fe-Al-SG sorbentlerinde, Al_2O_3 -SG destek malzemesinden farklı olarak hematit yapısının varlığı da belirlenmiştir. Al_2O_3 -SG desteğinin XRD desenlerinin literatür ile karşılaştırılması Çizelge 4.13’de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Al_2O_3 -SG desteğinin sülfidasyon öncesi XRD analiz sonuçlarının literatür ile karşılaştırılması [27]

Deneyisel veriler			Literatür değerleri	
Al_2O_3 -SG			γ - Al_2O_3	
2θ	d	I/I ₀	d	I/I ₀
19,9	4,5	31	4,5	35
37,6	2,4	50	2,4	65
46,1	1,9	88	1,9	80
66,8	1,4	100	1,4	100

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Al_2O_3 -SG desteğinin XRD analiz sonuçlarına göre alüminanın varlığı literatür değerleri ile desteklenmiştir. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen 20Fe-Al-SG ve 40Fe-Al-SG sorbentlerinin XRD sonuçları ile literatür değerlerinin karşılaştırılması sırasıyla Çizelge 4.14 ve Çizelge 4.15’te verilmiştir.

Çizelge 4.14. 20Fe-Al-SG sorbentinin sülfidasyon öncesi XRD analiz sonuçları ile literatür değerlerinin karşılaştırılması [27]

Deneyisel Veriler			Literatür Değerleri			
20Fe-Al-SG			α -Fe ₂ O ₃ (File No:13-534)		γ -Al ₂ O ₃	
2 θ	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
33,3	2,7	19	2,7	100	-	-
36,1	2,5	9	2,5	50	-	-
37,2	2,4	19	-	-	2,4	65
46	1,9	77	-	-	1,9	80
66,8	1,4	100	-	-	1,4	100

Çizelge 4.15. 40Fe-Al-SG sorbentinin sülfidasyon öncesi XRD analiz sonuçları ile literatür değerlerinin karşılaştırılması [27]

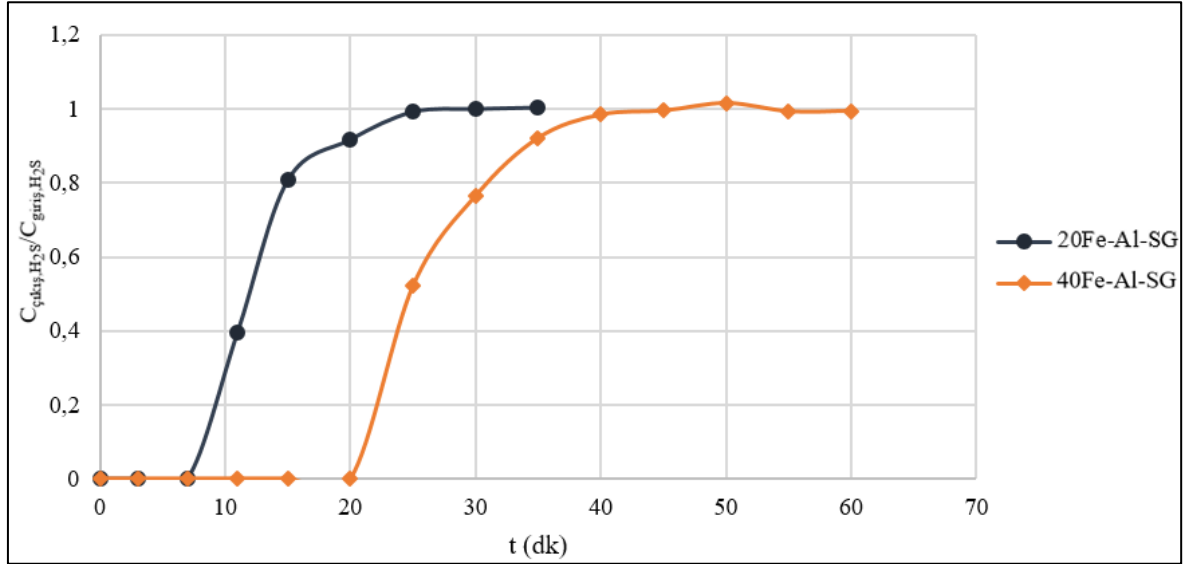
Deneyisel Veriler			Literatür Değerleri			
40Fe-Al-SG			α -Fe ₂ O ₃ (File No:13-534)		γ -Al ₂ O ₃	
2 θ	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
24,2	3,7	37	3,7	25	-	-
33,2	2,7	100	2,7	100	-	-
35,3	2,5	76	2,5	50	-	-
37,4	2,4	20	-	-	2,4	65
41,1	2,2	30	2,2	30	-	-
45,9	1,9	32	-	-	1,9	80
49,7	1,8	38	1,8	40	-	-
54,3	1,7	54	1,7	60	-	-
57,8	1,6	20	1,6	16	-	-
62,7	1,5	32	-	-	1,5	10
66,6	1,4	32	-	-	1,4	100
72,2	1,3	17	1,3	20	-	-
76,1	1,2	13	1,2	8	-	-

Sorbentlerin XRD desenlerinin literatürle karşılaştırılması sonucu sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin yapısında hematit (α -Fe₂O₃) ve alüminanın (γ -Al₂O₃) ana pikleri elde edilmiştir. Elde edilen verilerin, literatür değerleri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

4.2.2. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentler ile sülfidasyon

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen 20Fe-Al-SG ve 40Fe-Al-SG sorbentlerinin %1 H₂S-N₂ gaz karışımı kullanılarak 600°C’de sülfidasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Sülfidasyon deney basamakları önceki sorbentler ile gerçekleştirilen deneyler ile aynıdır. Sülfidasyon

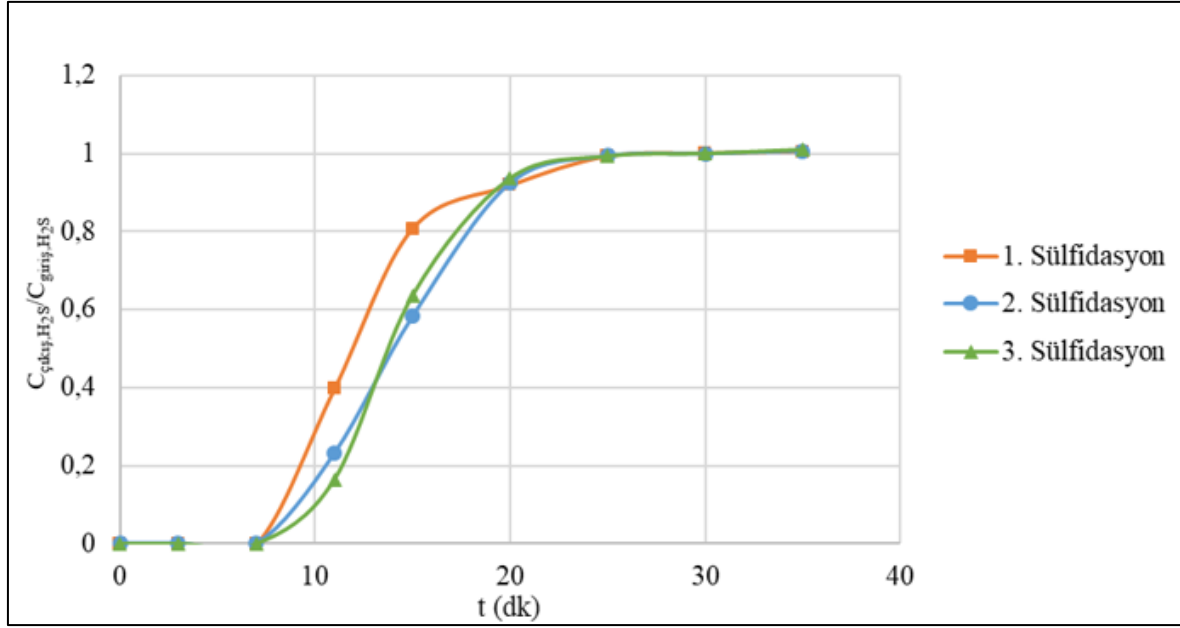
sonucu gaz kromatografisinden elde edilen verilerle sorbentlerin “break-through” eğrileri çizilmiştir. Elde edilen eğriler Şekil 4.13’te gösterilmiştir.



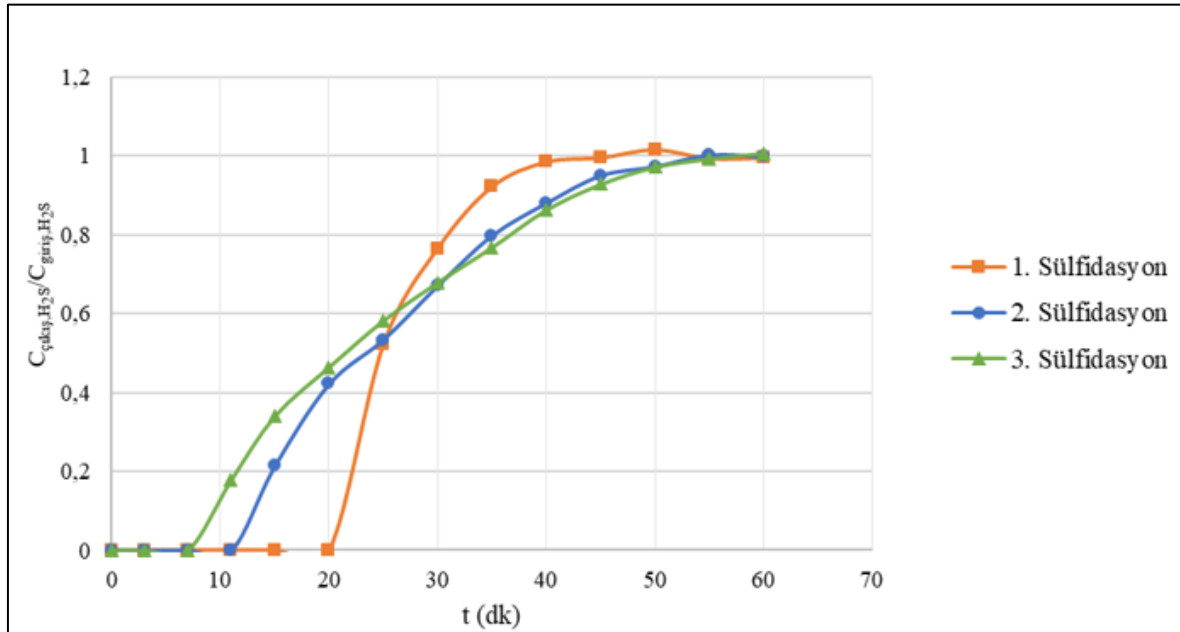
Şekil 4.13. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon reaksiyonu sonucu elde edilen “break-through” eğrileri (600°C, %1 H₂S-N₂ gaz karışımı, 100 ml/dk)

Şekil 4.13’e göre sorbentlerin içindeki demir yüzdesi azaldıkça “break-through” eğrisi sola doğru kaymıştır. Yüksek sıcaklık desülfürizasyonu için kullanılan aktif metal demir miktarı arttıkça sorbentin “break-through” süresi de artmıştır. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen FeO-K sorbenti ile karşılaştırıldığında, sol-jel ile sentezlenen sorbentlerin “break-through” süresinde üçte bir azalma görülmüştür (FeO-K sorbentinin “break-through” süresi 180 dakika iken 40Fe-Al-SG sorbentinin 40 dakikadır). Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin “break-through” eğrilerine göre sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin eğrilerinin daha dik olması, alüminanın sülfidasyon hızını arttırdığını desteklemektedir.

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin kükürt tutma kapasitelerini incelemek amacıyla 3 sülfidasyon/yenilenme döngü deneyleri gerçekleştirilmiştir. Döngü sonucu elde edilen “break-through” eğrileri oluşturulmuştur ve sırasıyla Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’te verilmiştir.



Şekil 4.14. 20Fe-Al-SG sorbentinin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü boyunca elde edilen “break-through” eğrileri (600°C, %1 H₂S-N₂, 100 ml/dk)



Şekil 4.15. 40Fe-Al-SG sorbentinin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü boyunca elde edilen “break-through” eğrileri (600°C, %1 H₂S-N₂, 100 ml/dk)

Kütlece %40 demir içeren 40Fe-Al-SG sorbentinde 1. sülfidasyon sonrasında sülfidasyon hızının azaldığı belirlenmiştir. Sorbentlerin 3 döngü boyunca gözlemlenen “break-through” süreleri Çizelge 4.16’da verilmiştir.

Çizelge 4.16. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü boyunca belirlenen “break-through” süreleri

Sorbent	“Break-through” süreleri (dk)		
	1. Sülfidasyon	2. Sülfidasyon	3. Sülfidasyon
20Fe-Al-SG	10	10	10
40Fe-Al-SG	20	10	7

Sorbentlerin 3 sülfidasyon/yenilenme döngüleri dikkate alındığında 20Fe-Al-SG desülfürizasyon performansını korurken, kütlece %40 demir içeren 40Fe-Al-SG sorbentinin 1. sülfidasyondan sonra “break-through” süresinde azalma görülmüştür.

4.2.3. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon/yenilenme deney sonuçları

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen 20Fe-Al-SG ve 40Fe-Al-SG sorbentlerinin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü sonucunda hesaplanan kükürt tutma kapasitelerinin karşılaştırılması Çizelge 4.17’de verilmiştir.

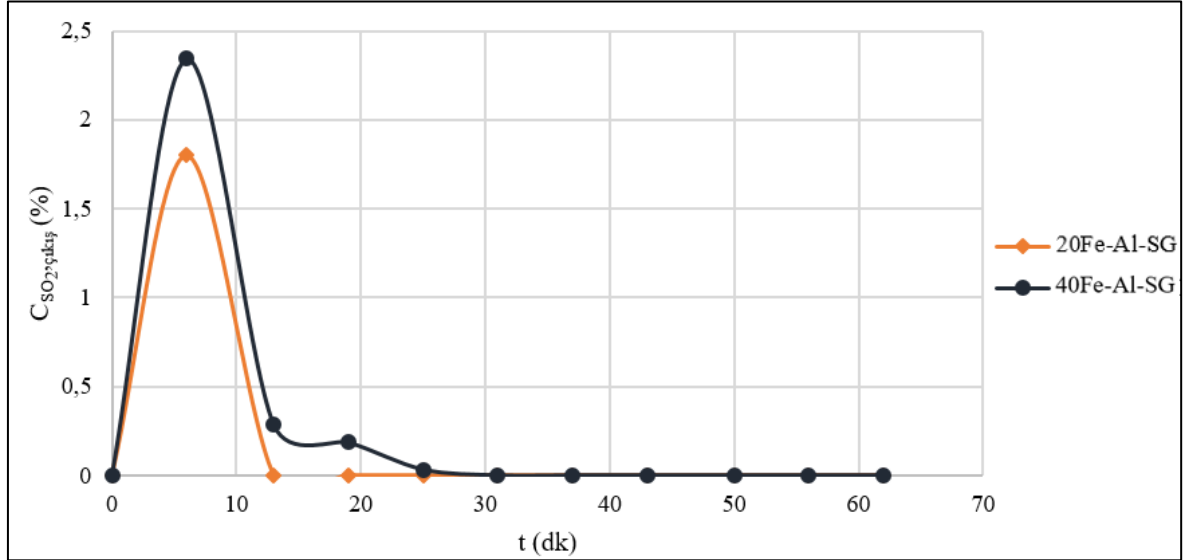
Çizelge 4.17. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen 20Fe-Al-SG ve 40Fe-Al-SG sorbentlerinin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü sonucu hesaplanan kükürt tutma kapasitelerinin karşılaştırılması (600°C, %1 H₂S-N₂, 100 ml/dk)

Sorbent	1. Sülfidasyon sonucu hesaplanan kükürt tutma kapasitesi (g S/g sorbent)	2. Sülfidasyon sonucu hesaplanan kükürt tutma kapasitesi (g S/g sorbent)	3. Sülfidasyon sonucu hesaplanan kükürt tutma kapasitesi (g S/g sorbent)
20Fe-Al-SG	0,076	0,086	0,086
40Fe-Al-SG	0,160	0,150	0,140

Sorbentlerin kükürt tutma kapasiteleri incelendiğinde sorbent içerisindeki aktif metal olan demirin yüzdesi arttıkça kükürt tutma kapasitesi de beklenildiği gibi doğru orantılı bir şekilde artış göstermiştir. Her iki sorbentin de 3 sülfidasyon/yenilenme döngü boyunca performansını koruduğu görülmüştür.

Sülfidasyon reaksiyonundan sonra metal sülfür formunu kazanan 20Fe-Al-SG ve 40Fe-Al-SG sorbentlerinin tekrar metal oksit yapısına döndürmek ve sülfidasyon sonucu oluşan katı atığı önlemek amacıyla yenilenme deneyleri yapılmıştır. Yenilenme deneyleri 100 ml/dk akış hızına sahip %6 O₂-N₂ gaz karışımı kullanılarak 600°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Yenilenme deneylerinde beklenen reaksiyon, sülfidasyon sonucu oluşan yapı ile aynı olduğu için R6 reaksiyonu ile aynıdır. Sülfidasyon sonucu hematit yapısından FeS yapısına dönüşen sorbentin oksijenle reaksiyonu sonucu oluşan SO_2 eğrileri Şekil 4.16’da verilmiştir.



Şekil 4.16. 20Fe-Al-SG ve 40Fe-Al-SG sorbentlerinin yenilenme eğrileri (600°C, %6 O_2 - N_2 , 100 ml/dk)

Eğrileri daha iyi yorumlayıp karşılaştırma yapmak için yenilenme sonucu açığa çıkan SO_2 miktarları hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.18’de verilmiştir.

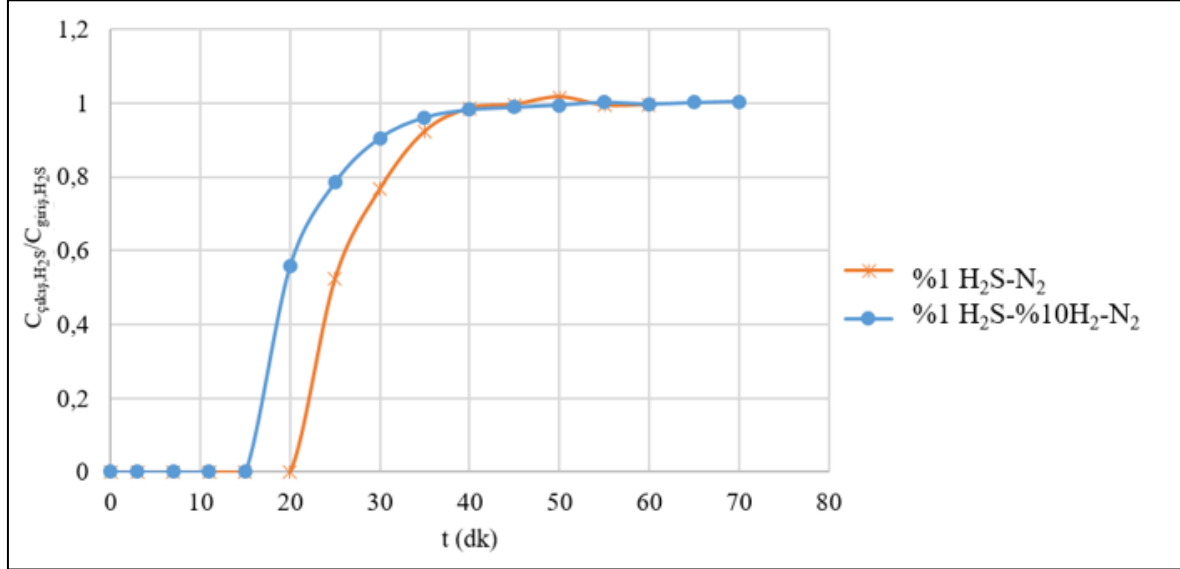
Çizelge 4.18. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin yenilenme sonucunda açığa çıkan SO_2 miktarları

Sorbent	SO_2 miktarları (mol)
20Fe-Al-SG	$4,3 \cdot 10^{-4}$
40Fe-Al-SG	$7,0 \cdot 10^{-4}$

Kütlece yüzde olarak daha fazla demir içeren 40Fe-Al-SG sorbentinin yenilenme sonucu açığa çıkan SO_2 miktarı, 20Fe-Al-SG sorbentine göre daha fazladır. Açığa çıkan SO_2 miktarları yenilenme eğrileri doğrultusunda çıkmıştır. Ayrıca açığa çıkan SO_2 , sorbentlerin yenilenme özelliğini desteklemektedir. Bu durum yüksek sıcaklık desülfürizasyonunda sorbent seçimi için büyük önem taşımaktadır.

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentler içerisinde en yüksek kükürt tutma kapasitesine sahip sorbent 0,16 g S/g sorbent değeri ile 40Fe-Al-SG olduğu belirlenmiştir. 40Fe-Al-SG sorbenti ile hidrojenli ortamda sülfidasyon deneyi gerçekleştirilmiştir. Hidrojenli ve

hidrojensiz ortamda yapılan sülfidasyon sonucu “break-through” eğrileri elde edilmiştir ve sonuçlar Şekil 4.17’de gösterilmiştir.



Şekil 4.17. 40Fe-Al-SG sorbentinin hidrojenli ve hidrojenli ortamda gerçekleştirilen sülfidasyon sonucu elde edilen “break-through” eğrileri (600°C, 100 ml/dk)

Sülfidasyon sırasında gaz karışımında hidrojenin varlığı FeO-K sorbentinde olduğu gibi “break-through” eğrisinin sola kaymasına neden olmuştur. Görsel olarak hidrojenli gaz karışımı ile yapılan sülfidasyonda reaktör çıkışında elementel kükürt gözlemlenirken, hidrojenli zengin gaz karışımı ile yapılan sülfidasyon sonucunda elementel kükürt gözlemlenmemiştir. Hidrojenli ve hidrojenli gaz karışımı kullanılarak gerçekleştirilen sülfidasyon sonucu elde edilen “break-through” eğrileri ile hesaplanan kükürt tutma kapasitelerinin karşılaştırılması Çizelge 4.19’da verilmiştir.

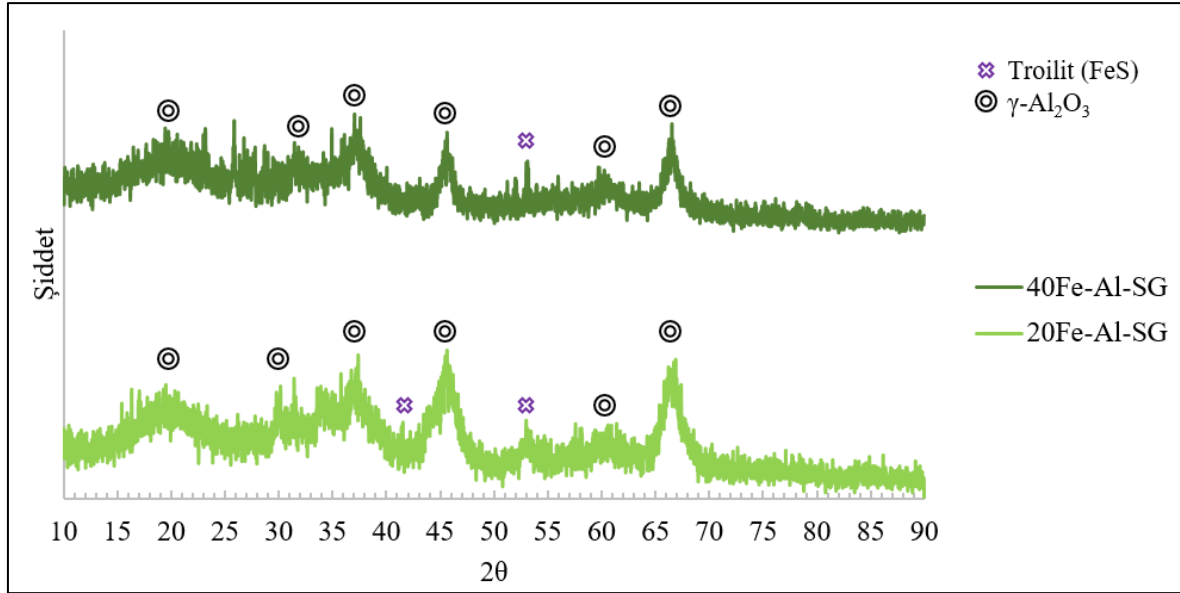
Çizelge 4.19. 40Fe-Al-SG sorbentinin hidrojenli ve hidrojenli ortamda gerçekleştirilen sülfidasyon deneyi sonucunda hesaplanan kükürt tutma kapasitelerinin karşılaştırılması (Sülfidasyon sıcaklığı 600°C, akış hızı 100 ml/dk)

Sorbent	Gaz karışımı	Kükürt tutma kapasitesi (g S/g sorbent)
40Fe-Al-SG	%1 H ₂ S-N ₂	0,16
	%1H ₂ S-%10H ₂ -N ₂	0,13

“Break-through” eğrisinin sola kaymasından da görüldüğü üzere gaz karışımında hidrojenin varlığı kükürt tutma kapasitesinde azalmaya neden olmuştur.

4.2.4. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçları

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen 20Fe-Al-SG ve 40Fe-Al-SG sorbentlerinin sülfidasyon sonrası yapısındaki fazları belirlemek amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Sorbentlerin XRD analiz sonuçları Şekil 4.18’de gösterilmiştir.



Şekil 4.18. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçları (600°C, %1 H₂S-N₂, 100 ml/dk akış hızı)

Sorbentlerin sülfidasyon sonrası gerçekleştirilen XRD analiz sonucuna göre, kristal yapısında yoğun bir şekilde alümina fazı görülmüştür. 20Fe-Al-SG ve 40Fe-Al-SG sorbentlerinin XRD desenlerinin literatürle karşılaştırılması sırasıyla Çizelge 4.20 ve Çizelge 4.21’de verilmiştir.

Çizelge 4.20. 20Fe-Al-SG sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçlarının literatürle karşılaştırılması [27]

DeneySEL veriler			Literatür verileri	
20Fe-Al-SG			γ-Al ₂ O ₃	
2θ	d	I/I ₀	d	I/I ₀
19,5	4,5	43	4,5	35
31,4	2,8	5	2,8	45
37,4	2,4	50	2,4	65
45,6	1,9	100	1,9	80
60,9	1,5	15	1,5	10
66,9	1,4	95	1,4	100

Çizelge 4.21. 40Fe-Al-SG sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçlarının literatürle karşılaştırılması [27]

Deneysel veriler			Literatür verileri			
40Fe-Al-SG			FeS (Troilit) (File No:11-151)		γ -Al ₂ O ₃	
2 θ	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
19,4	4,5	37			4,5	35
31,5	2,8	27			2,8	45
37,6	2,4	83	-	-	2,4	65
43,2	2	10	2	100	-	-
45,6	1,9	97	-	-	1,9	80
53,2	1,7	20	1,7	50	-	-
60,2	1,5	30			1,5	10
66,5	1,4	100	-	-	1,4	100

Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerde görüldüğü gibi sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonunda alümina yapısı kararlı kalmıştır. Sülfidasyon öncesi hematit (α -Fe₂O₃) halinde bulunan aktif metal yapısı sülfidasyon sonrası troilit (FeS) yapısına dönüşmüştür.

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonrası sorbent yapısında bulunan kükürdü hesaplamak için EDS analizi gerçekleştirilmiştir. EDS analizi sonucu S_{ads} miktarı hesaplanmıştır ve “break-through” eğrilerindeki bilgilerle kükürt dengliği kurulmuştur. Sonuçlar Çizelge 4.22’de verilmiştir.

Çizelge 4.22. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonrası kükürt dengliği (600°C, %1 H₂S-N₂ gaz karışımı, 100 ml/dk akış hızı)

Sorbent	Giren H ₂ S (mol)	Çıkan H ₂ S (mol)	S _{ads} (mol) (EDS analizi sonucu hesaplanan)	%S _{kayıp}
20Fe-Al-SG	1,3*10 ⁻³	8,3*10 ⁻⁴	4,78*10 ⁻⁴	1
40Fe-Al-SG	2,3*10 ⁻³	1,3*10 ⁻³	7,08*10 ⁻⁴	13

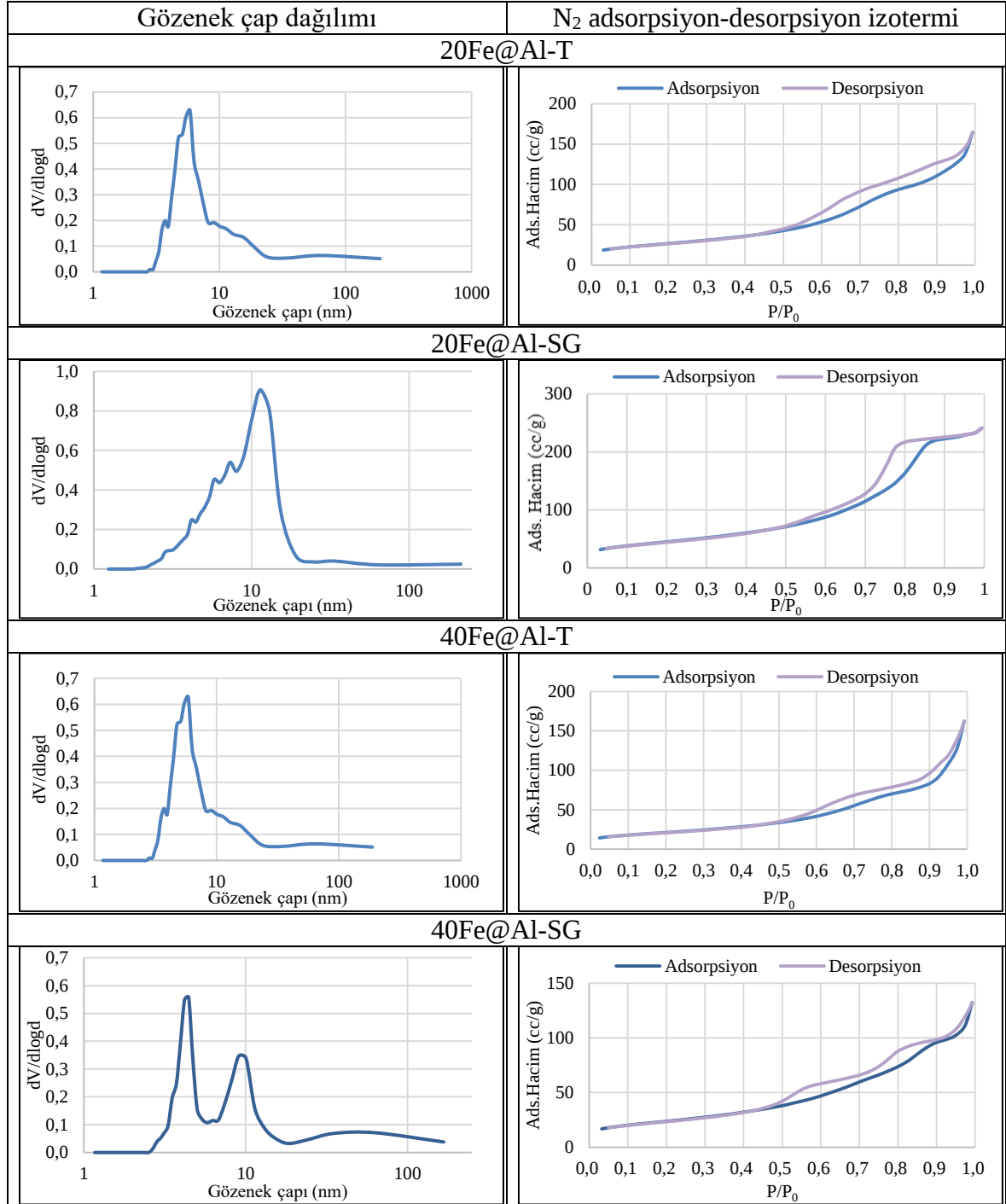
Kurulan kükürt dengliğine göre sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin %S_{kayıp} değerleri tolerans değerinden (%20) düşük çıkmıştır. Bu durum ise sorbentler ile başarılı sülfidasyon deneyleri gerçekleştirildiğini göstermektedir.

4.3. Emdirme Yöntemi ile Sentezlenen Sorbentler

Yüksek sıcaklık desülfürizasyonu için kompleksleştirme ve sol-jel yöntemlerinden farklı olarak emdirme yöntemi ile 20Fe@Al-T, 20Fe@Al-SG, 40Fe@Al-T ve 40Fe@Al-SG sorbentleri sentezlenmiştir. Destek malzemesi olarak ticari olarak temin edilen ve deneysel olarak sol-jel yöntemi ile sentezlenen alümina kullanılmıştır. Emdirme yöntemi genel olarak metal ve destek çözeltilerinin hazırlanması, metal çözeltisinin destek çözeltisine damla damla eklenmesi, etüvde kurutma ve kalsinasyon basamaklarından oluşmaktadır. Sentezlenen sorbentlerin reaksiyon öncesi N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon, reaksiyon öncesi ve sonrası EDS ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Sorbentlerin 600°C’de 100 ml/dk akış hızına sahip %1 H₂S-N₂ gaz karışımı kullanılarak sülfidasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Sülfidasyon sonucunda çıkış H₂S miktarları GC analizi ile belirlenmiştir ve elde edilen verilerle “break-through” eğrileri çizilmiştir. “Break-through” eğrilerinden ise sorbentlerin kükürt tutma kapasiteleri hesaplanmıştır. Sorbentlerin tekrar sülfidasyon reaksiyonunda kullanılması için 600°C sıcaklıkta 100 ml/dk akış hızına sahip %6 O₂-N₂ gaz karışımı kullanılarak yenilenme deneyleri gerçekleştirilmiştir.

4.3.1. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon öncesi karakterizasyon çalışmaları

Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin reaksiyon öncesi yüzey alanı, gözenek çap dağılımı ve N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermini belirlemek amacıyla BET analizi yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.19’da verilmiştir.



Şekil 4.19. Emdirme yöntemiyle sentezlenen sorbentlerin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek çap dağılımları

Sorbentlerin gözenek çap dağılımlarına bakıldığında genel olarak mezogözenek yapısında olduğu görülmüştür. BET analizi sonucu elde edilen verilerle sorbentlerin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi çizilmiştir. İzotermiye göre sorbentler genel olarak Tip IV izotermi sergilemişlerdir. Bu durum ise sorbentlerin mezogözenekli olduğunu sonucunu

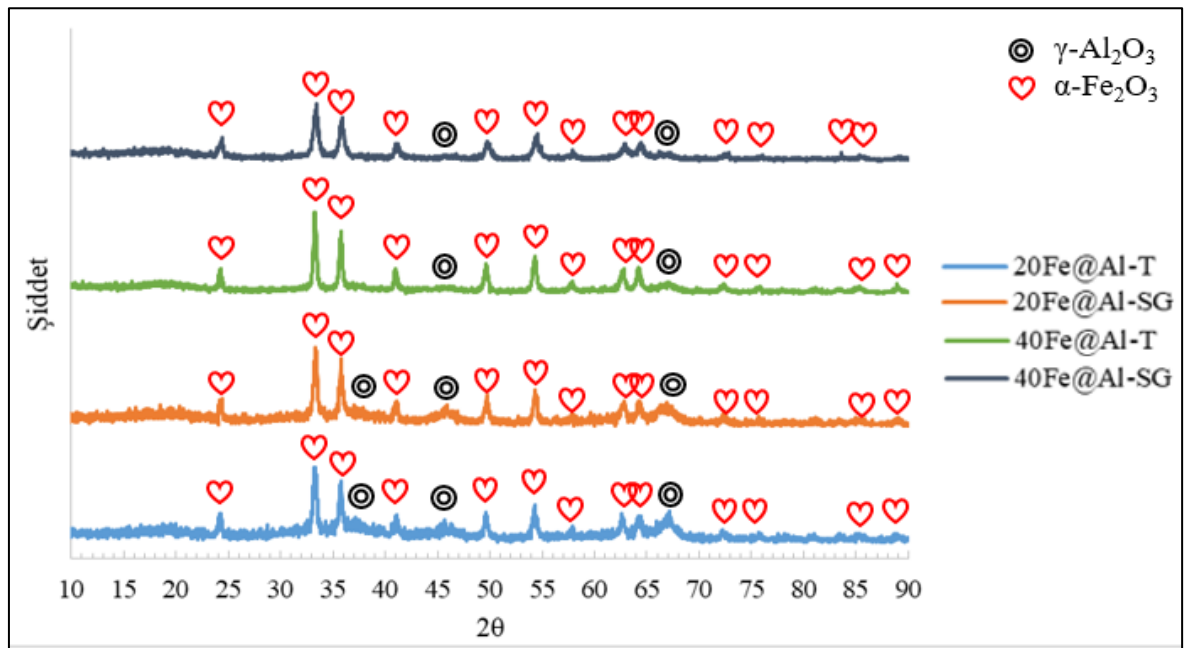
desteklemektedir. Sorbentlerin sülfidasyon öncesi gerçekleştirilen BET analizi sonuçları Çizelge 4.23'te verilmiştir.

Çizelge 4.23. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin BET ve XRD analiz sonuçları

Sorbentler	BET Yüzey alanı (m ² /g)	Ortalama gözenek çapı (nm)	Ortalama gözenek hacmi (cm ³ /g)	Kristal boyut (nm)	Yapı
20Fe@Al-T	95	5,5	0,3	20,7	α -Fe ₂ O ₃
20Fe@Al-SG	158	8,2	0,4	24,1	α -Fe ₂ O ₃
40Fe@Al-T	74	5,4	~ 0,3	25,6	α -Fe ₂ O ₃
40Fe@Al-SG	84	4,2	0,2	17,1	α -Fe ₂ O ₃

Sorbentlerin yüzey alanlarına bakıldığında her iki destekli sorbentte de (ticari ve sol-jel yöntemi ile sentezlenen Al₂O₃) demir miktarının artmasıyla yüzey alanlarında azalma görülmüştür. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentler içerisindeki en düşük yüzey alanına sahip sorbent içerisindeki demir miktarının fazla olması ve kullanılan desteğin de yüzey alanının düşük olması nedeniyle 40Fe@Al-T sorbentidir.

Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin içerisindeki fazları belirlemek amacıyla yüksek sıcaklık sülfidasyon öncesi XRD analizleri yapılmıştır ve sonuçlar Şekil 4.20'de gösterilmiştir.



Şekil 4.20. Emdirme ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon öncesi XRD desenleri

XRD desenlerini daha iyi incelemek için grafikten okunan değerler ile literatür değerleri karşılaştırılmıştır. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon öncesi XRD desenlerine göre hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ve alümina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) kristal fazlarının ana pikleri görülmüştür. Kütlece %20 demir içeren 20Fe@Al-T ve 20Fe@Al-SG sorbentlerinin sülfidasyon öncesi gerçekleştirilen XRD analiz sonuçlarının literatür değerleri ile karşılaştırılması sırasıyla Çizelge 4.24 ve Çizelge 4.25'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.24. 20Fe@Al-T sorbentinin sülfidasyon öncesi XRD analiz sonuçlarının literatürle karşılaştırılması [27]

Deneyisel veriler			Literatür verileri			
20Fe@Al-T			$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (File No: 13-534)		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	
2 θ	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
19,92	4,45	37	-	-	4,5	35
24,20	3,6	37	3,6	25	-	-
33,30	2,6	100	2,6	100	-	-
35,80	2,5	82	2,5	50	-	-
37,48	2,4	22	-	-	2,4	65
41,00	2,2	35	-	-	2,2	40
45,62	1,9	28	-	-	1,9	80
49,60	1,8	41	1,8	40	-	-
54,20	1,7	44	1,7	60	-	-
57,80	1,5	20	1,5	16	-	-
62,60	1,4	41	1,4	35	-	-
67,18	1,4	41	-	-	1,4	100
72,10	1,3	17	1,3	20	-	-
75,70	1,2	15	1,2	8	-	-
81,00	1,1	13	1,1	8	-	-

Çizelge 4.25. 20Fe@Al-SG sorbentinin sülfidasyon öncesi XRD analiz sonuçlarının literatürle karşılaştırılması [27]

Deneyisel veriler			Literatür verileri			
20Fe@Al-SG			$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (File No: 13-534)		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	
2 θ	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
19,7	4,5	25	-	-	4,5	35
24,4	3,6	35	3,6	25	-	-
33,3	2,6	100	2,6	100	-	-
35,8	2,5	82	2,5	50	-	-

Çizelge 4.25. (devam) 20Fe@Al-SG sorbentinin sülfidasyon öncesi XRD analiz sonuçlarının literatürle karşılaştırılması [27]

37	2,4	16	-	-	2,4	65
41,2	2,1	27	-	-	2,2	40
45,92	1,9	27	-	-	1,9	80
49,7	1,8	37	1,8	40	-	-
54,3	1,7	49	1,7	60	-	-
57,9	1,6	12	1,5	16	-	-
62,8	1,4	34	1,4	35	-	-
66,92	1,4	29	-	-	1,4	100
72,4	1,3	18	1,3	20	-	-
75,6	1,2	12	1,2	8	-	-
81,4	1,1	10	1,1	8	-	-

Sorbentlerin XRD desenleri incelendiğinde yapılarında hematit (α -Fe₂O₃) ve alüminanın (γ -Al₂O₃) kristal fazları literatürle uyumlu çıkmıştır. Kütlece %40 demir içeren 40Fe@Al-T ve 40Fe@Al-SG sorbentlerinin XRD desenlerinin literatür ile karşılaştırılması ise sırasıyla Çizelge 4.26 ve Çizelge 4.27’de verilmiştir.

Çizelge 4.26. 40Fe@Al-T sorbentinin sülfidasyon öncesi XRD analiz sonuçlarının literatürle karşılaştırılması [27]

Deneyssel veriler			Literatür verileri			
40Fe@Al-T			α -Fe ₂ O ₃ (File No: 13-534)		γ -Al ₂ O ₃	
2 θ	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
19,50	4,5	11	-	-	4,5	35
24,20	3,6	29	3,6	25	-	-
33,20	2,6	100	2,6	100	-	-
35,70	2,5	74	2,5	50	-	-
41,00	2,1	29	-	-	2,2	40
46,24	1,9	8	-	-	1,9	80
49,50	1,8	37	1,8	40	-	-
54,20	1,6	47	1,6	60	-	-
57,90	1,5	16	1,5	16	-	-
67,26	1,4	13	-	-	1,4	100
72,30	1,3	13	1,3	20	-	-
75,90	1,2	11	1,2	8	-	-
81,10	1,1	8	1,1	8	-	-

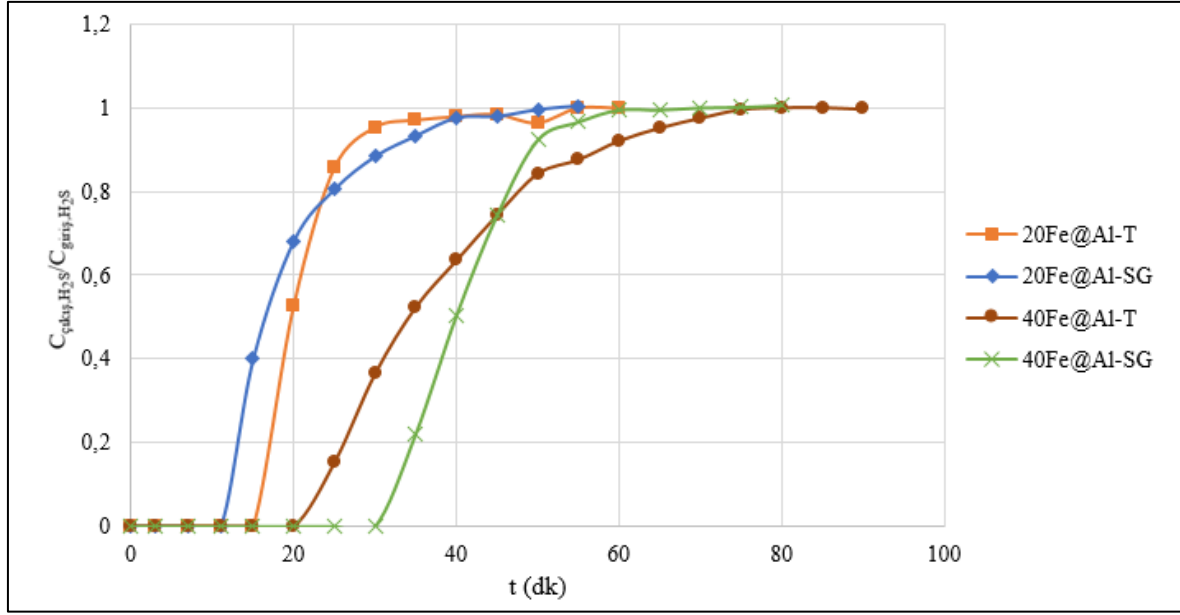
Çizelge 4.27. 40Fe@Al-SG sorbentinin sülfidasyon öncesi XRD analiz sonuçlarının literatürle karşılaştırılması [27]

Deneysel veriler			Literatür verileri			
40Fe@Al-SG			α -Fe ₂ O ₃ (File No: 13-534)		γ -Al ₂ O ₃	
2 θ	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
19,2	4,6	18	-	-	4,5	35
24,3	3,6	40	3,6	25	-	-
33,4	2,6	100	2,6	100	-	-
35,8	2,5	75	2,5	50	-	-
41,2	2,1	29	2,2	30	-	-
45,8	1,9	12	-	-	1,9	80
49,7	1,8	34	1,8	40	-	-
54,5	1,6	48	1,6	60	-	-
57,9	1,5	19	1,5	16	-	-
62,9	1,4	27	1,4	35	-	-
66,7	1,4	13	-	-	1,4	100
72,5	1,3	15	1,3	20	-	-
76,1	1,2	11	1,2	8	-	-
85,3	1,1	11	1,1	12	-	-

Kütlece %40 demir içeren sorbentlerin XRD analiz sonuçlarında hematit ve alüminanın ana pikleri görülmüş ve değerler literatür ile uyumlu çıkmıştır.

4.3.2. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentler ile sülfidasyon

Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin desülfürizasyon performansları yüksek sıcaklık sülfidasyon deney sisteminde incelenmiştir. Kompleksleştirme ve sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sonuçları ile karşılaştırmak için aynı deney şartları kullanılmıştır. Deneyler pellet halindeki 0,2 g sorbentle, 600°C’de, 100 ml/dk akış hızına sahip %1 H₂S-N₂ gaz karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sorbentlerin sülfidasyon sonucu gaz kromatografisi cihazından alınan verilerle oluşturulan “break-through” eğrileri Şekil 4.21’de verilmiştir.

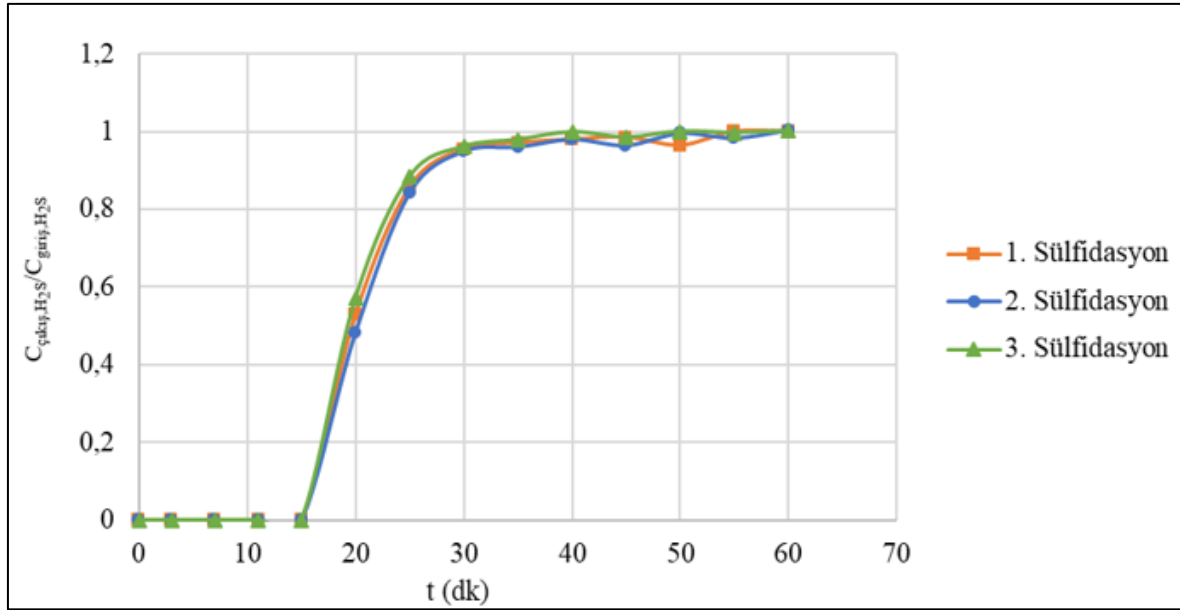


Şekil 4.21. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonucu elde edilen “break-through” eğrileri (600°C, %1 H₂S-N₂ gaz karışımı, 100 ml/dk akış hızı)

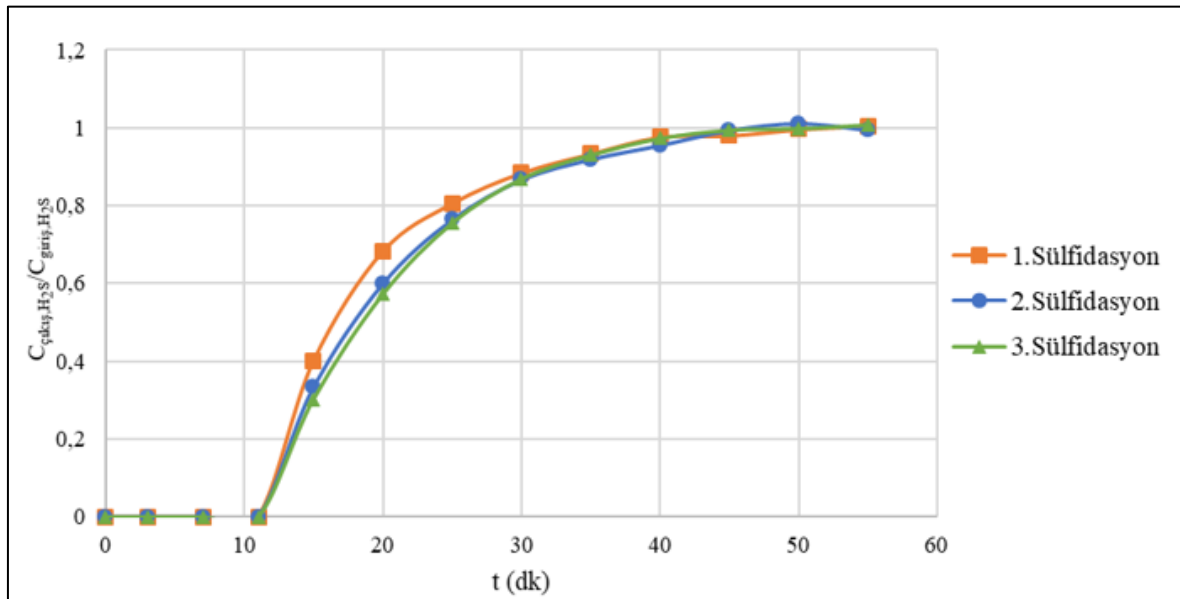
Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentler içerisindeki en yüksek “break-through” süresine sahip sorbent 30 dk değeri ile 40Fe@Al-SG sorbenti olmuştur. Genel olarak sorbentlerin “break-through” eğrilerine bakıldığında eğrilerin eğimin dik oluşu alümina destek malzemesinin demir esaslı sorbentlerin reaksiyon hızını arttırdığını desteklemektedir.

Sülfidasyon sırasında beklenen reaksiyon, sülfidasyon öncesi sorbent içerisindeki fazların aynı olması nedeniyle R5 reaksiyonu ile aynıdır. Emdirme yöntemi ile sentezlenen dört sorbentin de sülfidasyon sonrası reaktör çıkışında elementel kükürt gözlemlenmiştir. Bu durum R5 reaksiyonunu desteklemektedir.

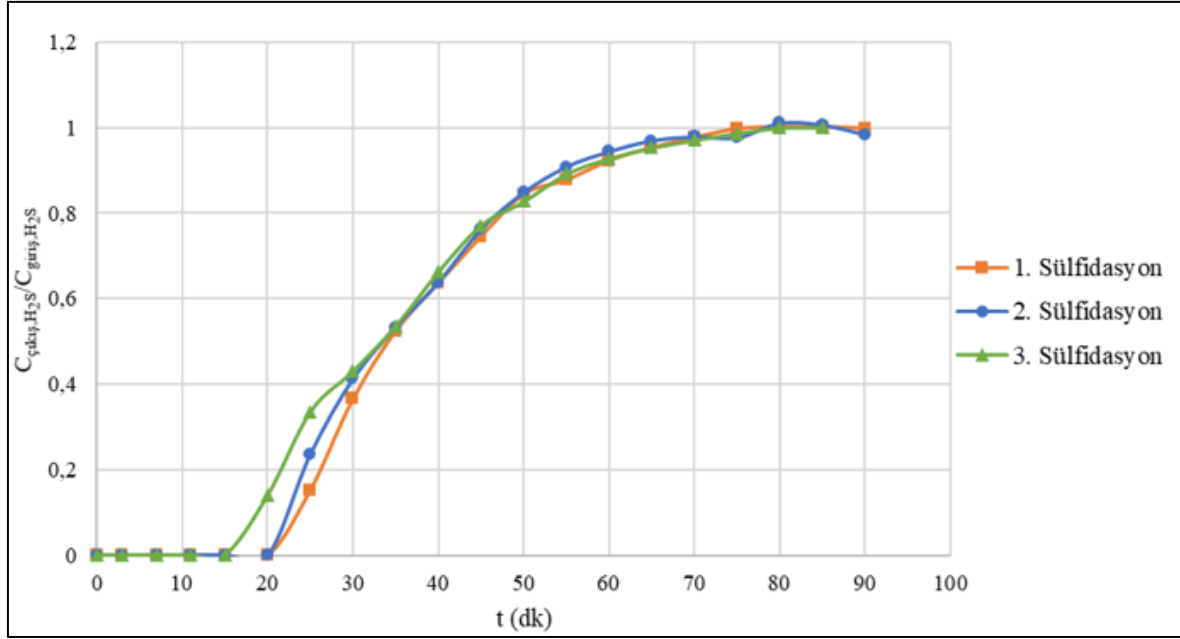
Sorbentlerin desülfürizasyon performanslarını ölçmek amacıyla sülfidasyon-yenilenme döngüleri gerçekleştirilmiştir. 20Fe@Al-T, 20Fe@Al-SG, 40Fe@Al-T ve 40Fe@Al-SG sorbentlerinin 3 döngü boyunca elde edilen “break-through” eğrileri sırasıyla Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25’te verilmiştir.



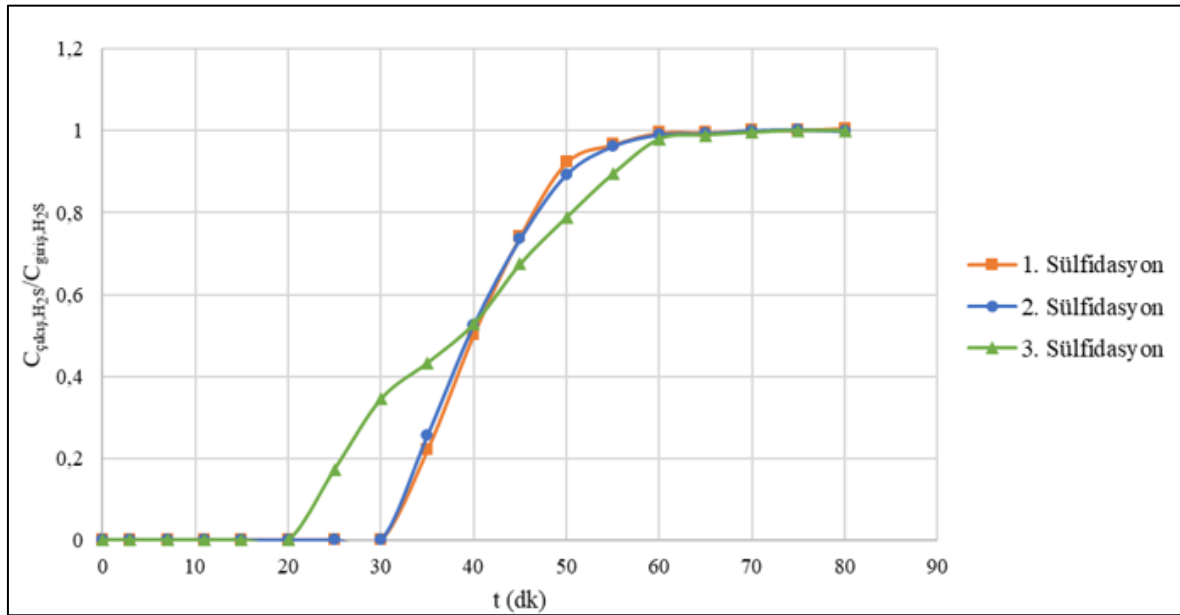
Şekil 4.22. 20Fe@Al-T sorbentinin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü boyunca elde edilen "break-through" eğrileri (600°C, %1 H₂S-N₂, 100 ml/dk)



Şekil 4.23. 20Fe@Al-SG sorbentinin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü boyunca elde edilen "break-through" eğrileri (600°C, %1 H₂S-N₂, 100 ml/dk)



Şekil 4.24. 40Fe@Al-T sorbentinin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü boyunca elde edilen “break-through” eğrileri (600°C, %1 H₂S-N₂, 100 ml/dk)



Şekil 4.25. 40Fe@Al-SG sorbentinin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü boyunca elde edilen “break-through” eğrileri (600°C, %1 H₂S-N₂, 100 ml/dk)

3 sülfidasyon/yenilenme döngülerinde belirlenen “break-through” süreleri Çizelge 4.28’de verilmiştir.

Çizelge 4.28. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin 3 sülfidasyon/yenilenme döngü boyunca belirlenen “break-through” süreleri

Sorbent	“Break-through” süreleri (dk)		
	1. Sülfidasyon	2. Sülfidasyon	3. Sülfidasyon
20Fe@Al-T	15	15	15
20Fe@Al-SG	11	11	11
40Fe@Al-T	20	20	15
40Fe@Al-SG	30	30	20

Sorbent içerisindeki demir miktarının artmasıyla “break-through” sürelerinde artış görülmüştür. En yüksek “break-through” süresine sahip sorbent sol-jel yöntemi ile sentezlenen alümina destekli kütlece %40 demir içeren 40Fe@Al-SG sorbent olmuştur (30 dk). Sol-jel yöntemi ile sentezlenen alüminanın demir esaslı sorbentlerin desülfürizasyon performansında olumlu etkisi olduğu gözlemlenmiştir.

4.3.3. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon/yenilenme deney sonuçları

Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin 3 sülfidasyon/yenilenme sonucunda kükürt tutma kapasiteleri hesaplanmıştır. Hesaplanan kükürt tutma kapasitelerinin karşılaştırılması Çizelge 4.29’da verilmiştir.

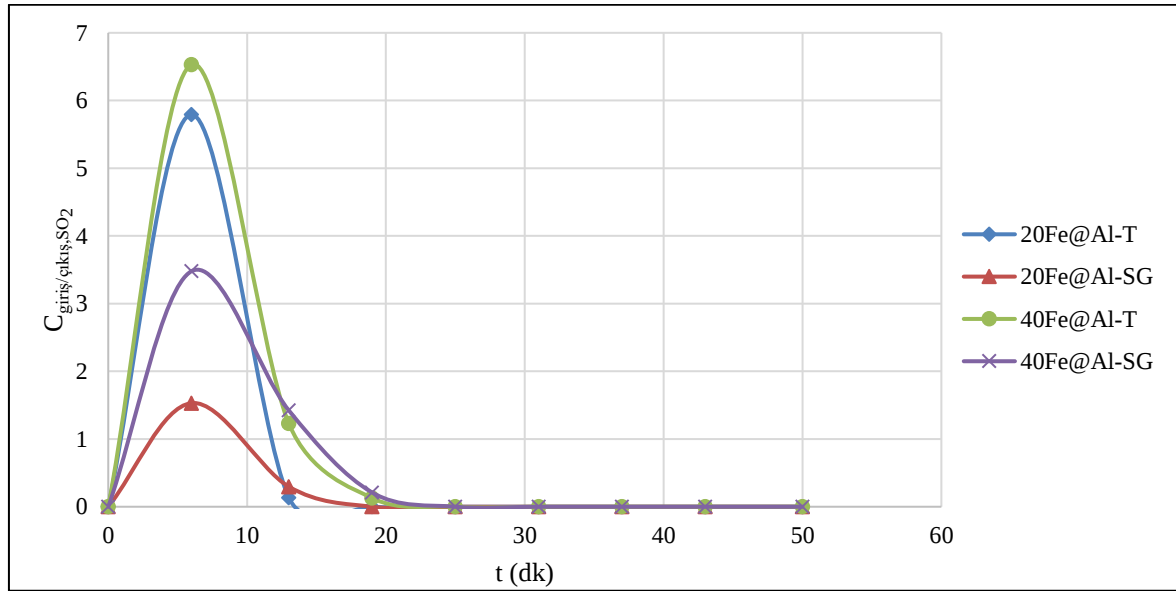
Çizelge 4.29. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin 3 sülfidasyon/yenilenme sonucu hesaplanan kükürt tutma kapasitelerinin karşılaştırılması

Sorbent	1. Sülfidasyon sonucu hesaplanan kükürt tutma kapasitesi (g S/g sorbent)	2. Sülfidasyon sonucu hesaplanan kükürt tutma kapasitesi (g S/g sorbent)	3. Sülfidasyon sonucu hesaplanan kükürt tutma kapasitesi (g S/g sorbent)
20Fe@Al-T	0,126	0,130	0,122
20Fe@Al-SG	0,115	0,123	0,124
40Fe@Al-T	0,220	0,218	0,210
40Fe@Al-SG	0,240	0,240	0,230

Sorbentlerin kükürt tutma kapasiteleri karşılaştırıldığında, sorbent içerisindeki demir miktarı arttıkça kükürt tutma kapasitesi de artmıştır. Ayrıca “break-through” eğrilerinden hesaplanan kükürt tutma kapasitelerine göre dört sorbent de 3 sülfidasyon/yenilenme döngüsü boyunca desülfürizasyon kararlılığını korumuştur. Sentezlenen sorbentlerin

içerisinde en yüksek kükürt tutma kapasitesine sahip sorbent 40Fe@Al-SG sorbenti olmuştur (0,24 g S/g sorbent).

Sorbentlerin sülfidasyon sonrası yapılarında oluşan metal sülfür formunun metal oksit formuna dönüştürmek için yenilenme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yenilenme deneyleri kompleksleştirme ve sol-jel yöntemleri ile sentezlenen sorbentlerinde uygulanan aynı parametrelerle (600°C’de, 100 ml/dk akış hızına sahip %6 O₂-N₂ gaz karışımı) gerçekleştirilmiştir. Beklenen reaksiyon R4 ile aynıdır. Yenilenme sonucu reaktör çıkışında açığa çıkan SO₂ gazı, gaz kromatografisi cihazı ile analiz edilmiştir. Elde edilen verilerle yenilenme eğrileri çizilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.26’da gösterilmiştir.



Şekil 4.26. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin yenilenme eğrileri (600°C, %6 O₂-N₂, 100 ml/dk akış hızı)

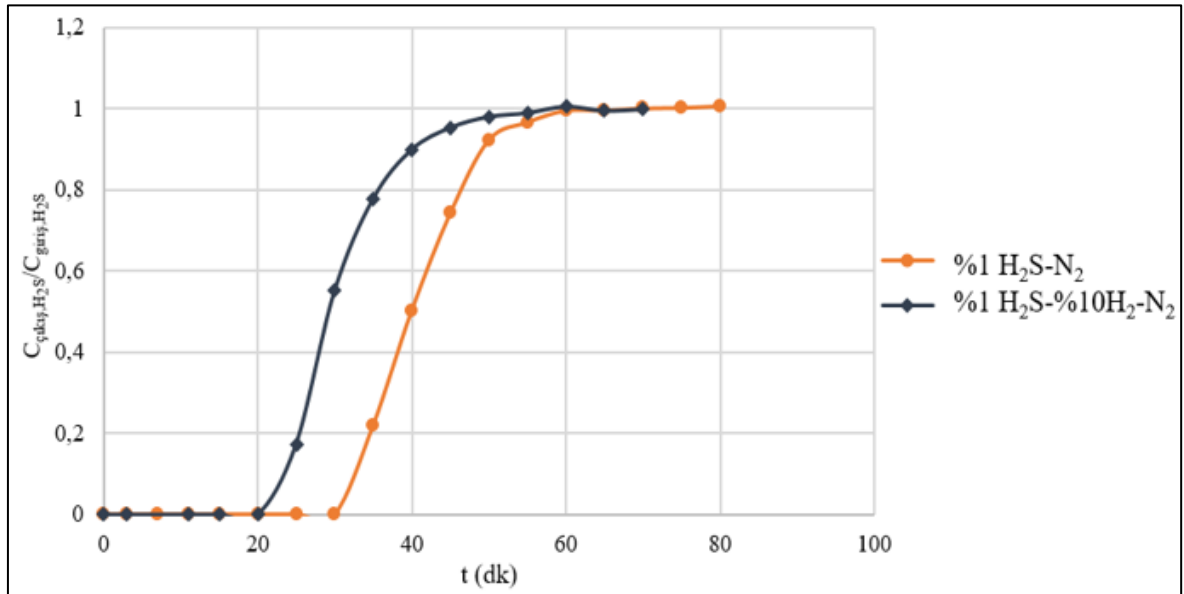
Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin yenilenme sonucu açığa çıkan SO₂ miktarı, yenilenme eğrilerinin altında kalan alandan hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.30’da verilmiştir.

Çizelge 4.30. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin yenilenme sonucunda açığa çıkan SO₂ miktarları

Sorbent	SO ₂ miktarları (mol)
20Fe@Al-T	8,98*10 ⁻⁴
20Fe@Al-SG	8,59*10 ⁻⁴
40Fe@Al-T	1,04*10 ⁻³
40Fe@Al-SG	1,23*10 ⁻³

Sorbentlerin hesaplanan SO_2 miktarına göre sorbent içerisindeki demir miktarının artmasıyla birlikte SO_2 miktarında artış gözlemlenmiştir. Bu durum aktif metal oranının artmasıyla sülfidasyon sırasında tutulan kükürt miktarının artması ile açıklanabilir. Yenilenme sırasında oksijenle reaksiyona girerek oluşan SO_2 miktarı, tutulan kükürt miktarı ile orantılı olarak fazla artmıştır.

Sülfidasyon sonucu en yüksek kükürt tutma kapasitesine sahip sorbent olan 40Fe@Al-SG sorbenti ile hidrojen ortamında sülfidasyon deneyi gerçekleştirilmiştir. Sülfidasyon öncesi sorbent yapısında kompleksleştirme ve sol-jel yöntemleri ile sentezlenen sorbentlerde olduğu gibi hematit ve alümina yapıları belirlenmiştir. Bu nedenle hidrojen ortamında gerçekleştirilen sülfidasyon deneylerinde beklenen reaksiyon R5 reaksiyonu ile aynıdır. Hidrojenli ve hidrojenli ortamda gerçekleştirilen sülfidasyon deneyleri sonucu “break-through” eğrileri çizilmiştir ve sonuçlar Şekil 4.27’de verilmiştir.



Şekil 4.27. 40Fe@Al-SG sorbentinin hidrojenli ve hidrojenli ortamda gerçekleştirilen sülfidasyon sonucu elde edilen “break-through” eğrileri (600°C , 100 ml/dk)

Sorbentin hidrojenli ve hidrojenli ortamda yapılan sülfidasyon sonucu çizilen “break-through” eğrilerinden görüldüğü üzere hidrojen varlığı sorbentin “break-through” süresinde azalmaya neden olmuştur. Kompleksleştirme ve sol-jel yöntemi ile sentezlenen FeO-K ve 40Fe-Al-SG sorbentlerinde olduğu gibi 40Fe@Al-SG sorbentinin sülfidasyon sonucu reaktör çıkışında elementel kükürt gözlemlenmemiştir. Bu durum beklenen reaksiyonu

desteklemektedir. “Break-through” eğrilerinden kükürt tutma kapasiteleri karşılaştırılmış. Sonuçlar Çizelge 4.31’de verilmiştir.

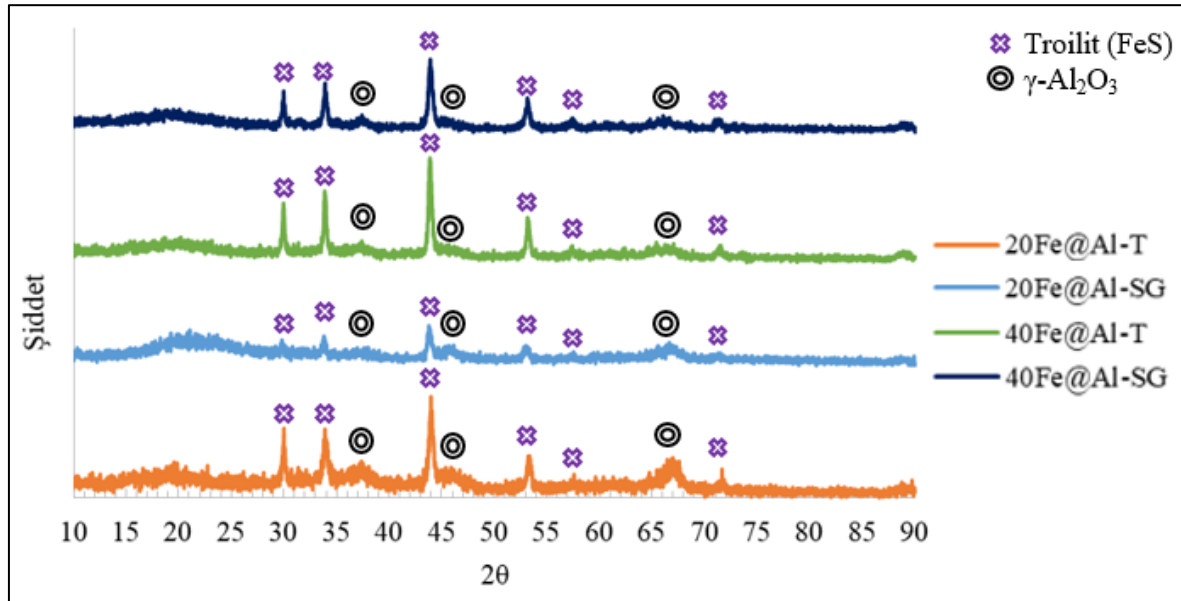
Çizelge 4.31. 40Fe@Al-SG sorbentinin hidrojenli ortamda gerçekleştirilen sülfidasyon deneyi sonucunda hesaplanan kükürt tutma kapasitelerinin karşılaştırılması (Sülfidasyon sıcaklığı 600°C, akış hızı 100 ml/dk)

Sorbent	Gaz karışımı	Kükürt tutma kapasitesi (g S/g sorbent)
40Fe@Al-SG	%1 H ₂ S-N ₂	0,24
	%1H ₂ S-%10H ₂ -N ₂	0,18

Sülfidasyon gazındaki hidrojenin varlığı FeO-K ve 40Fe-Al-SG sorbentlerinde olduğu gibi kükürt tutma kapasitesinde azalmaya neden olmuştur. Bu durumu “break-through” eğrisinin sola doğru kaymasından da anlaşılmıştır.

4.3.4. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonrası karakterizasyon sonuçları

Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonrası yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Sorbentlerin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçları Şekil 4.28’de gösterilmiştir.



Şekil 4.28. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçları (600°C, %1 H₂S-N₂, 100 ml/dk akış hızı)

Sorbentlerin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçlarına göre, emdirme yöntemi ile sentezlenen bütün sorbentlerin yapısında FeS ve alümina (γ -Al₂O₃) bileşiklerinin ana pikleri görülmüştür. Alümina piklerinin sülfidasyondan önce ve sonra sabit kalması, sülfidasyonun sadece demir metali ile gerçekleştiğini göstermektedir. Kütlece %20 demir içeren 20Fe@Al-T ve 20Fe@Al-SG sorbentlerinin XRD analiz sonuçları ile literatür değerlerinin karşılaştırılması sırasıyla Çizelge 4.32 ve Çizelge 4.33'te verilmiştir.

Çizelge 4.32. 20Fe@Al-T sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçlarının literatürle karşılaştırılması [27]

Deneyisel veriler			Literatür verileri			
20Fe@Al-T			FeS (Troilit) (File No:11-151)		γ -Al ₂ O ₃	
2 θ	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
30,0	2,9	63,4	2,9	40	-	-
33,9	2,6	60,9	2,6	60	-	-
37,3	2,4	39	-	-	2,4	65
43,9	2,0	100	2	100	-	-
45,4	1,99	19,5	-	-	1,9	80
53,3	1,7	41,4	1,7	50	-	-
57,5	1,6	43,9	1,6	30	-	-
66,8	1,4	39	-	-	1,4	100
71,6	1,3	31,7	1,3	40	-	-

Çizelge 4.33. 20Fe@Al-SG sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçlarının literatürle karşılaştırılması [27]

Deneyisel veriler			Literatür verileri			
20Fe@Al-SG			FeS (Troilit) (File No:11-151)		γ -Al ₂ O ₃	
2 θ	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
29,8	2,9	54	2,9	40	-	-
33,8	2,6	69	2,6	60	-	-
37,9	2,3	38	-	-	2,4	65
43,7	2	100	2	100	-	-
46,1	1,9	45	-	-	1,9	80
53,0	1,7	51	1,7	50	-	-
57,5	1,6	32	1,6	30	-	-
66,6	1,4	55	-	-	1,4	100
71,5	1,3	30	1,3	40	-	-

Kütlece %20 demir içeren sorbentlerin sülfidasyon sonucu gerçekleştirilen XRD analizine göre alümina pikleri sabit kalmıştır. Fakat hematit yapısı H₂S gazı ile reaksiyona girerek

troilit yapısını oluşturmıştır. XRD analiz sonucuna göre troilit yapısının ana pikleri görülmüştür. Kütlece %40 demir içeren 40Fe@Al-T ve 40Fe@Al-SG sorbentlerinin karşılaştırılması ise sırasıyla Çizelge 4.34 ve Çizelge 4.35'te verilmiştir.

Çizelge 4.34. 40Fe@Al-T sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçlarının literatürle karşılaştırılması [27]

Deneyisel veriler			Literatür verileri			
40Fe@Al-T			FeS (Troilit) (File No:13-534)		γ -Al ₂ O ₃	
2 θ	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
29,9	2,9	54	2,9	40	-	-
33,8	2,6	68	2,6	60	-	-
37,4	2,4	18	-	-	2,4	65
43,8	2	100	2,0	100	-	-
53,1	1,7	43	1,7	50	-	-
57,4	1,6	14	1,6	30	-	-
67,0	1,4	15	-	-	1,4	100
71,4	1,3	17	1,3	10	-	-

Çizelge 4.35. 40Fe@Al-SG sorbentinin sülfidasyon sonrası XRD analiz sonuçlarının literatürle karşılaştırılması [27]

Deneyisel veriler			Literatür verileri			
40Fe@Al-SG			FeS (Troilit) (File No:13-534)		γ -Al ₂ O ₃	
2 θ	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
29,9	2,9	52	2,9	40	-	-
33,9	2,6	65	2,6	60	-	-
37,4	2,4	20	-	-	2,4	65
43,9	2,0	100	2	100	-	-
46,0	1,9	15	-	-	1,9	80
53,1	1,7	48	1,7	50	-	-
57,4	1,6	19	1,6	30	-	-
66,0	1,4	22	-	-	1,4	100
71,5	1,3	17	1,3	10	-	-

Kütlece %40 demir içeren sorbentlerin sülfidasyon sonrası gerçekleştirilen XRD analizine göre kütlece %20 demir içeren sorbentlerde olduğu gibi troilit ve alümina yapılarının karakteristik pikleri görülmüştür.

Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonrası sorbent yapısında bulunan kükürdü hesaplamak için EDS analizi gerçekleştirilmiştir. Sülfidasyon sonucu “break-

through” eğrilerinden hesaplanan kükürt miktarı ile EDS analizi sonucu sorbent yapısındaki kükürt miktarı arasında kükürt denkliği kurulmuştur ve aradaki fark ile %S_{kayıp} hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.36’da verilmiştir.

Çizelge 4.36. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonrası kükürt denkliği (600°C, %1 H₂S-N₂ gaz karışımı, 100 ml/dk akış hızı)

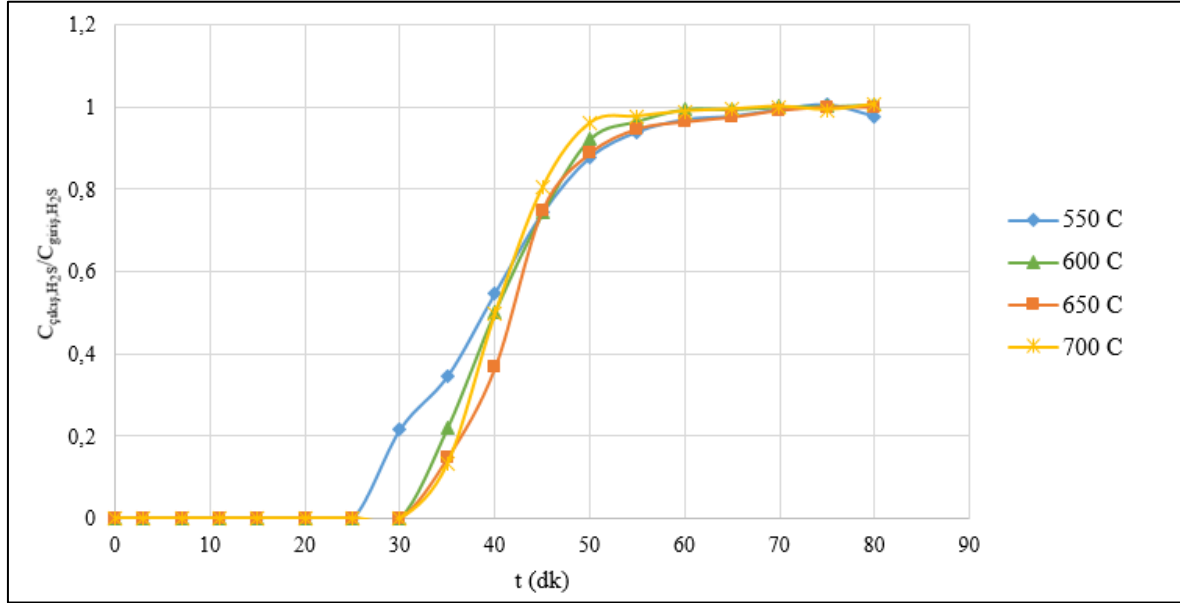
Sorbent	Giren H ₂ S (mol)	Çıkan H ₂ S (mol)	S _{ads} (mol) (EDS analizi sonucu hesaplanan)	%S _{kayıp}
20Fe@Al-T	2,2*10 ⁻³	1,4*10 ⁻³	7,3*10 ⁻⁴	3
20Fe@Al-SG	2,0*10 ⁻³	1,3*10 ⁻³	7,8*10 ⁻⁴	4
40Fe@Al-T	3,3*10 ⁻³	1,9*10 ⁻³	1,7*10 ⁻³	8
40Fe@Al-SG	3,0*10 ⁻³	1,4*10 ⁻³	1,6*10 ⁻³	2

Sorbent içerisindeki demir miktarı arttığında tutulan kükürt miktarı da artmıştır. Yüksek demir oranına sahip sorbentlerin kükürt tutma kapasitelerinin yüksek olması bu durumu desteklemiştir. Kurulan kükürt denkliğine göre emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin %S_{kayıp} değerleri tolerans değerinden (%20) oldukça düşük çıkmıştır. Bu durum ise sorbentler ile başarılı sülfidasyon deneyleri gerçekleştirildiğini göstermektedir.

Yapılan yüksek lisans tez çalışmasında yüksek sıcaklık desülfürizasyonu için demir esaslı sorbentler geliştirilmiştir. Kompleksleştirme, sol-jel ve emdirme yöntemleri ile dokuz adet sorbent sentezlenmiştir. Sentezlenen sorbentler ile desülfürizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir ve kükürt tutma kapasiteleri hesaplanmıştır. Dokuz sorbentin içerisinde en yüksek kükürt tutma kapasitesine sahip sorbent FeO-K sorbenti olmuştur (0,36 g S/g sorbent). Fakat sorbentin “break-through” eğrisine göre eğrinin yayvan olması sorbentin sülfidasyon hızının düşük olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle “break-through” eğrileri göz önünde bulundurularak hem sülfidasyon hızı hem de kükürt tutma kapasitesinin yüksek olduğu sorbent emdirme yöntemi ile sentezlenen 40Fe@Al-SG sorbentidir (0,24 g S/g sorbent). Bu nedenle sorbentin desülfürizasyon performansını daha iyi incelemek için parametre deneyleri gerçekleştirilmiştir.

4.4. 40Fe@Al-SG sorbenti ile farklı sıcaklıklarda sülfidasyon

Emdirme yöntemi ile sentezlenen 40Fe@Al-SG sorbentinin 550°C, 600°C, 650°C ve 700°C sıcaklıkta %1 H₂S-N₂ gaz karışımı kullanılarak parametre deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sülfidasyon deney sonucu elde edilen “break-through” eğrileri Şekil 4.29’da gösterilmiştir.



Şekil 4.29. 40Fe@Al-SG sorbentinin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sülfidasyon deneyleri sonucunda elde edilen “break-through” eğrileri (%1 H₂S-N₂ gaz karışımı, 100 ml/dk akış hızı)

40Fe@Al-SG sorbentinin farklı sıcaklıklarda benzer “break-through” eğrileri sergilediği görülmüştür. Gerçekleştirilen sülfidasyon deneyleri sonucunda elde edilen “break-through” eğrilerinden kükürt tutma kapasiteleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.37’de verilmiştir.

Çizelge 4.37. 40Fe@Al-SG sorbentinin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sülfidasyon deneyleri sonucu hesaplanan kükürt tutma kapasiteleri

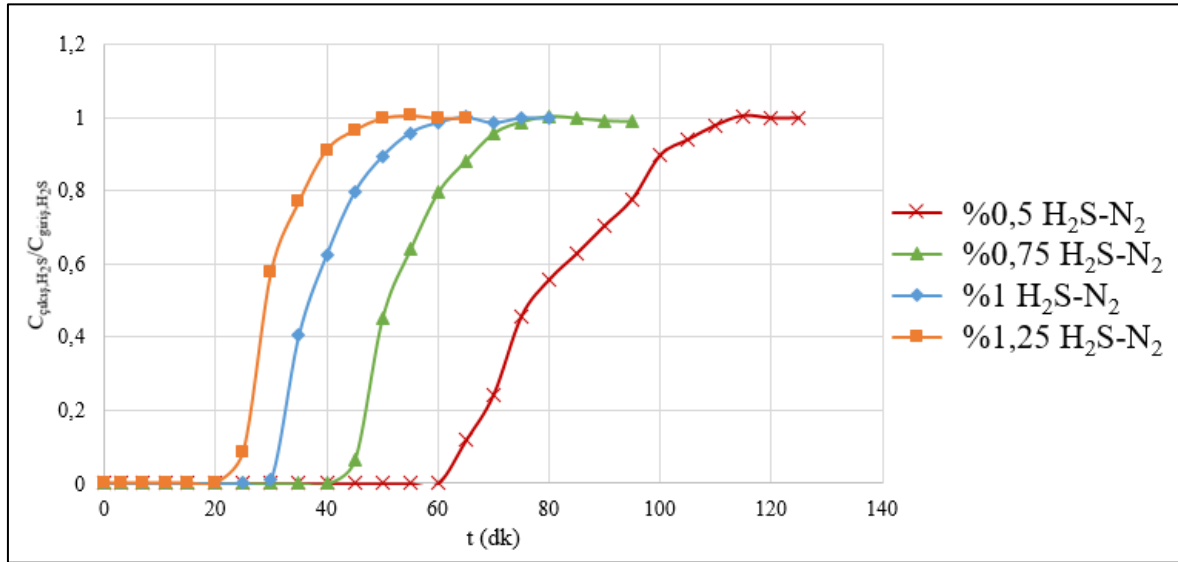
Sülfidasyon deney sıcaklığı	Kükürt tutma kapasitesi (g S/g sorbent)
550°C	0,23
600°C	0,24
650°C	0,25
700°C	0,24

Emdirme yöntemi ile sentezlenen 40Fe@Al-SG sorbentinin farklı sıcaklıklarda yapılan sülfidasyon deney sonucunda hesaplanan kükürt tutma kapasiteleri birbirine yakın çıkmıştır.

Bu durum sorbentin 600°C sıcaklıktan düşük ve yüksek sıcaklıklarda yapısal kararlılığını koruduğunu göstermektedir.

4.5. 40Fe@Al-SG sorbenti ile farklı H₂S bileşimindeki gaz karışımları ile sülfidasyon

Emdirme yöntemi ile sentezlenen 40Fe@Al-SG sorbentinin hacimce farklı H₂S yüzdelere sahip gaz karışımı kullanılarak 600°C sıcaklıkta sülfidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sülfidasyon deneyleri sonucu elde edilen “break-through” eğrileri Şekil 4.30’da gösterilmiştir.



Şekil 4.30. 40Fe@Al-SG sorbentinin hacimce farklı H₂S yüzdelere sahip gaz karışımları kullanılarak gerçekleştirilen sülfidasyon deneyleri sonucu elde edilen “break-through” eğrileri (600°C, 100 ml/dk akış hızı)

Şekil 4.30’a göre kullanılan gaz karışımında hacimce H₂S yüzdesi arttıkça “break-through” eğrisi sola doğru kaymıştır. Elde edilen “break-through” eğrilerine göre hesaplanan kükürt tutma kapasiteleri Çizelge 4.38’de gösterilmiştir.

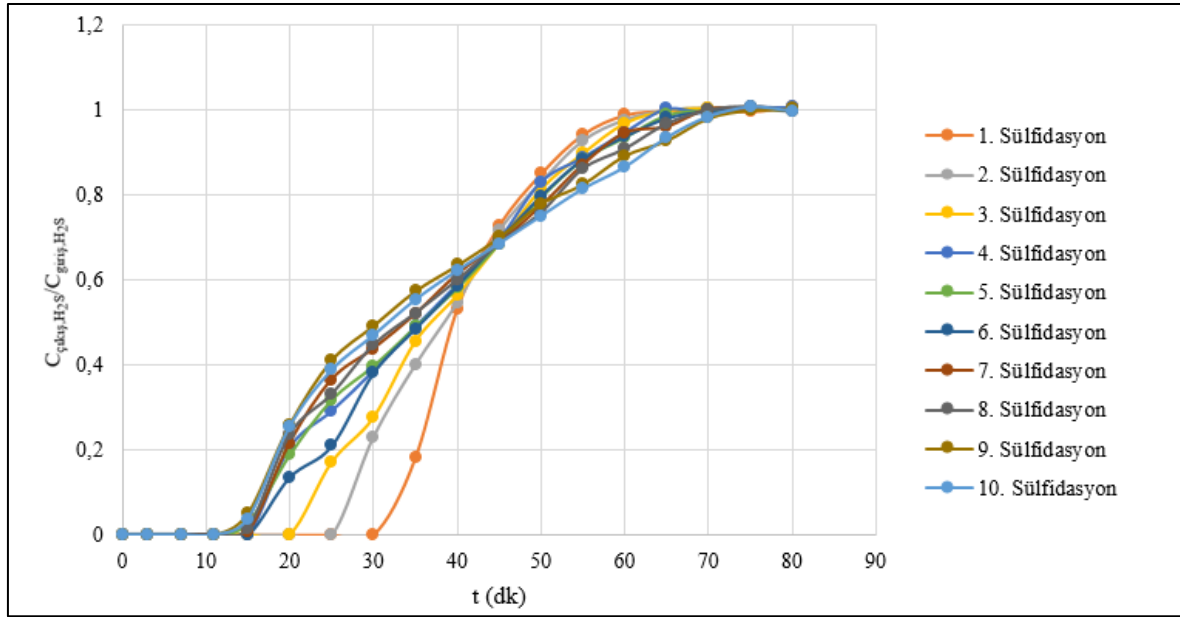
Çizelge 4.38. 40Fe@Al-SG sorbentinin hacimce farklı H₂S yüzdelere sahip gaz karışımı kullanılarak gerçekleştirilen sülfidasyon deneyleri sonucu hesaplanan kükürt tutma kapasiteleri

Gaz karışımı	Kükürt tutma kapasitesi (g S/g sorbent)
%0,50 H ₂ S-N ₂	0,24
%0,75 H ₂ S-N ₂	~0,24
%1,00 H ₂ S-N ₂	0,24
%1,25 H ₂ S-N ₂	0,23

Gaz bileşimindeki H_2S miktarı arttıkça sorbentin kükürt tutma kapasitesi sabit kaldığı görülmüştür. Fakat sorbentin “break-through” süresi azalmıştır. Bunun nedeninin ise sorbent yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon hızı ile gönderilen H_2S miktarının doğru orantılı olduğu düşünülmektedir.

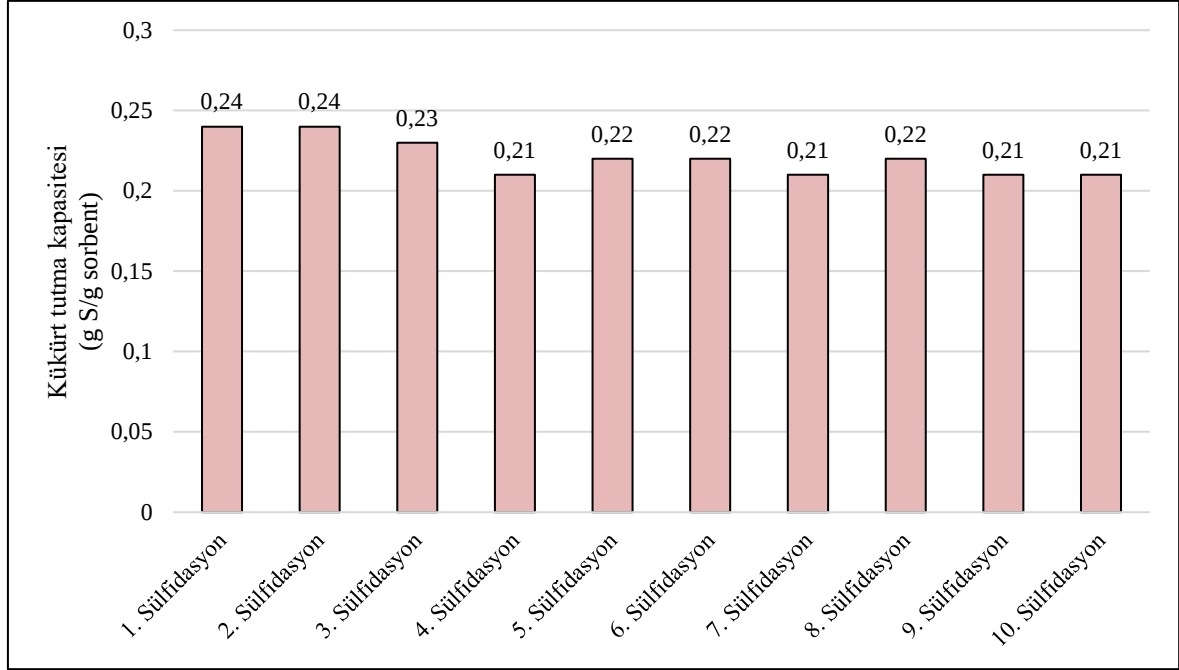
4.6. 40Fe@Al-SG sorbentinin 10 sülfidasyon/yenilenme deneyleri

Emdirme yöntemi ile sentezlenen 40Fe@Al-SG sorbentinin yapısal kararlılığını gözlemlemek için 10 sülfidasyon/yenilenme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Her bir sülfidasyon sonunda elde edilen verilerle “break-through” eğrileri çizilmiştir. 10 sülfidasyon/yenilenme sonucunda çizilen “break-through” eğrileri Şekil 4.31’de gösterilmiştir.



Şekil 4.31. 40Fe@Al-SG sorbentinin 10 sülfidasyon-yenilenme döngüleri boyunca elde edilen “break-through” eğrileri (S:600°C, %1 H_2S - N_2 gaz karışımı, 100 ml/dk akış hızı, R:600°C, %6 O_2 - N_2 gaz karışımı, 100 ml/dk akış hızı)

Sorbentin “break-through” eğrilerine göre, 5. Sülfidasyondan sonra benzer eğriler sergilemiştir. İlk 5 sülfidasyon boyunca her bir sülfidasyonda “break-through” eğrilerinde beşer dakika azalma görülmüştür. Elde edilen “break-through” eğrilerinden kükürt tutma kapasiteleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.32’de gösterilmiştir.



Şekil 4.32. 40Fe@Al-SG sorbentinin 10 sülfidasyon-yenilenme döngüleri boyunca hesaplanan kükürt tutma kapasitelerinin karşılaştırılması

Sorbentin 10 sülfidasyon/yenilenme deneyleri sonucunda hesaplanan kükürt tutma kapasitelerine göre en yüksek kükürt tutma kapasitesi birinci sülfidasyonda görülürken, en düşük kükürt tutma kapasitesi ise dokuzuncu sülfidasyonda görülmüştür. Genel olarak sorbent 10 sülfidasyon/yenilenme döngüleri boyunca desülfürizasyon performansını korumuştur.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Gerçekleştirilen yüksek lisans tez çalışmasında demir esaslı sorbentlerin desülfürizasyon performansları incelenmiştir. Demir esaslı sorbentlerin sülfidasyon hızını arttırmak amacıyla kütlece farklı yüzdelere sahip dokuz sorbent kompleksleştirme, sol-jel ve emdirme yöntemleri ile sorbentler sentezlenmiştir. Toz olan sorbentler sülfidasyon sırasında basınç düşmesini önlemek amacıyla pellet haline getirilerek 600 °C sıcaklıkta H₂S, H₂ ve N₂ gaz karışımı kullanılarak sülfidasyon deneyleri yapılmıştır. En yüksek kükürt tutma kapasitesine sahip sorbent ile hidrojen zengin gaz karışımı kullanılarak sülfidasyon tekrarlanmış ve kükürt tutma kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Sülfidasyon sonrası sorbent yapısındaki fazları ve adsorplanan kükürt miktarını belirlemek için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Hesaplanan kükürt miktarları ile kükürt denkliği yapılmıştır.

Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan FeO-K ve alümina destekli 20Fe-Al-K ve 40Fe-Al-K sorbentlerinin yüzey alanı değerlerinin düşük olduğu belirlenmiştir. Sülfidasyon öncesi XRD desenlerine göre her üç sorbentin yapısında hematit (α -Fe₂O₃) yapısının ana pikleri görülürken, 20Fe-Al-K ve 40Fe-Al-K sorbentlerinde hematit yapısından farklı olarak alümina fazının karakteristik pikleri belirlenmiştir.

Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin 600 °C sıcaklıkta hacimce %1 H₂S-N₂ gaz karışımı kullanılarak sabit yataklı kuvarz reaktörde sülfidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sorbentlerin “S” şeklinde oluşan “break-through” eğrilerine göre %100 demir içeren FeO-K sorbentinin diğer sorbentlere göre H₂S tutma süresi daha fazladır. Bunun nedeni aktif metal miktarının, diğer sorbentlere göre daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Fakat “break-through” eğrisinin yayvan olması sorbentin sülfidasyon hızının düşük olduğunu göstermiştir. 20Fe-Al-K ve 40Fe-Al-K sorbentleri ile elde edilen “break-through” eğrileri alüminyumun demir esaslı sorbentlerin sülfidasyon hızını arttırdığını göstermiştir. Sülfidasyon sonunda reaktör çıkışında elementel kükürt gözlemlenmiştir.

FeO-K sorbenti ile hidrojen zengin gaz karışımı (hacimce %1 H₂S-%10 H₂-N₂) kullanılarak sülfidasyon deneyi tekrarlanmıştır. Hidrojensiz ve hidrojenli gerçekleştirilen sülfidasyon deneyleri karşılaştırıldığında sorbentin kükürt tutma kapasitesi, hidrojen zengin gaz karışımı kullanılan sülfidasyonda azalmıştır.

Sorbentlerin sülfidasyon sonrası sorbent yapısını belirlemek amacıyla karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sülfidasyon sonucu sorbentlerin XRD desenlerine göre sorbent yapısında troilit (FeS) fazının ana pikleri belirlenmiştir. EDS analiz sonuçlarına göre sorbent tarafından adsorplanan kükürt miktarı hesaplanmıştır ve kükürt denkliği kurulmuştur. Yapılan kükürt denkliğine göre hesaplanan düşük $S_{\text{kayıp}}$ miktarları, başarılı sülfidasyon deneyleri gerçekleştirildiğini göstermiştir.

Yüksek sıcaklık desülfürizasyonu için sentezlenen demir esaslı sorbentler içerisinde kütlece %20 demir içeren 20Fe-Al-SG sorbenti, kütlece %40 demir içeren 40Fe-Al-SG sorbenti ve Al_2O_3 -SG destek malzemesi sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Al_2O_3 -SG destek malzemesi emdirme yöntemi için kullanılmıştır. Sorbentlerin sülfidasyon öncesi gerçekleşen N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi mezogözenekli yapı ile uyumlu Tip IV izotermi davranışı sergilemişlerdir. Gözenek çap değerleri ise mezogözenek tanımına uygun olduğu görülmüştür. BET analizi sonucu hesaplanan yüzey alanları sorbentlerin demir miktarının artmasıyla azalmıştır. XRD desenlerine göre Al_2O_3 -SG destek malzemesinde alümina (γ - Al_2O_3) yapısının ana pikleri görülmüştür. Demir içeren sorbentlerin XRD desenlerine göre hematit (α - Fe_2O_3) ve alümina yapılarının karakteristik pikleri belirlenmiştir.

Sorbentlerin %1 H_2S - N_2 gaz karışımı ile 600°C 'de sülfidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sorbentlerin “break-through” eğrilerine göre sorbent yapısındaki demir miktarı artmasıyla “break-through” süresi de artmıştır. Görsel olarak sülfidasyon sonunda reaktör çıkışında elementel kükürt gözlemlenmiştir.

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentler içerisinde en yüksek kükürt tutma kapasitesine sahip sorbent 0,16 g S/g sorbent değeri ile 40Fe-Al-SG sorbenti olmuştur. Bu nedenle 40Fe-Al-SG sorbenti ile hidrojen zengin gaz karışımı kullanılarak (%1 H_2S -%10 H_2 - N_2) sülfidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sorbentin hidrojenli ve hidrojenli ortamda gerçekleştirilen sülfidasyon deneyleri karşılaştırıldığında, hidrojen varlığı sorbentin “break-through” süresinde azalmaya neden olmuştur.

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonrası yapısal özelliklerini belirlemek için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Sülfidasyon sırasında beklenen reaksiyona göre hematit yapısı troilit (FeS) yapısına dönüşmüştür. Gerçekleştirilen XRD

analiz desenlerinde ise troilit ve alümina fazlarının karakteristik pikleri görülmüştür. Alümina fazı ise sülfidasyon sırasında kararlı kalmıştır.

Yüksek sıcaklık desülfürizasyonu için son olarak emdirme yöntemi ile 20Fe@Al-T, 20Fe@Al-SG, 40Fe@Al-T ve 40Fe@Al-SG sorbentleri sentezlenmiştir. Destek malzemesi olarak ticari ve sol-jel yöntemi ile sentezlenen alümina kullanılmıştır. Sorbentlerin sülfidasyon öncesi yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analiz sonucuna göre sorbentlerin hepsi Tip IV izotermi sergilemişlerdir. Bu durum ise sorbentlerin mezogözenek yapısında olduğunu göstermiştir. Genel olarak sorbent içerisindeki demir miktarı ile yüzey alanı arasında ters orantı olduğu görülmüştür. Sorbentlerin sülfidasyon öncesi gerçekleştirilen XRD analiz sonuçlarına göre sorbent yapısında hematit ve alüminanın karakteristik pikleri görülmüştür. Demir miktarının artması ile XRD desenlerindeki hematit piklerinin şiddeti artmıştır. Sorbentler sülfidasyon sırasında basınç düşmesini engellemek amacıyla pellet haline getirilmiştir.

Emdirme yöntemi ile hazırlanan sorbentlerle 600°C’de %1 H₂S-N₂ gaz karışımı kullanılarak sülfidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara göre sorbent yapısındaki demir miktarının artmasıyla sorbentlerin “break-through” süreleri artmıştır. Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentler içerisinde kükürt tutma kapasitesi en yüksek sorbent 0,24 g S/g sorbent ile 40Fe@Al-SG sorbenti olmuştur. Bu nedenle sorbentin hidrojen zengin gaz karışımı kullanılarak desülfürizasyon performansı incelenmiştir. Gerçekleştirilen sülfidasyon sonucunda hidrojen varlığı sorbentin “break-through” eğrisinde sola doğru kaydırmıştır. Kükürt tutma kapasitelerinden görüleceği üzere gaz karışımında hidrojenin kullanılması kükürt tutma kapasitesinde azalmaya neden olmuştur (0,18 g S/g sorbent).

Emdirme yöntemi ile sentezlenen sorbentlerin sülfidasyon sonrası yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sorbentlerin XRD desenlerine göre dört sorbentin yapısında da troilit ve alüminanın karakteristik pikleri görülmüştür. Hematit yapısı sülfidasyonda H₂S ile reaksiyona girerek troilit yapısı oluşturmuştur.

Yüksek sıcaklık desülfürizasyonu için sentezlenen dokuz sorbentin içerisinde hem sülfidasyon hızının hem de kükürt tutma kapasitesinin yüksek olduğu sorbent 40Fe@Al-SG

sorbenti olmuştur. Bu nedenle sorbentin desülfürizasyon performansını daha iyi incelemek farklı sıcaklıklarda ve gaz karışımlarında sülfidasyon tekrarlanmıştır. 650°C ve 700°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen sülfidasyonlarda sorbent kükürt tutma kapasitesini korumuştur. Hacimce farklı H₂S yüzdelerine sahip gaz karışımlarının kullanıldığı sülfidasyonlar sonucu elde edilen “break-through” eğrilerine göre gaz karışımı içerisindeki H₂S miktarı arttıkça eğri sola kaymıştır. Sorbent ile yapılan uzun ömürlülük testinde ise 10 sülfidasyon/yenilenme döngüsü gerçekleştirilmiştir. 10 sülfidasyon/yenilenme döngüsü boyunca benzer “break-through” eğrileri sergilemiştir. Kükürt tutma kapasiteleri dikkate alındığında ise sorbentin uzun ömürlülük testinde kararlılığını koruduğu görülmüştür.

Gerçekleştirilen yüksek lisans tez çalışmasında sentezlenen sorbentler içerisinde 40Fe@Al-SG sorbenti yüksek “break-through” süresi, yüksek kükürt tutma kapasitesi, yüksek deaktivasyon hızı ve tekrar kullanılabilirlik açısından yüksek sıcaklık desülfürizasyon için umut verici olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. (2016). Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu Genel Müdürlüğü, Kömür Sektör Raporu (Linyit), Ankara.
2. Yaşyerli, S. (2001). Kimyasal proseslerde oluşan H_2S 'ün yenilenebilir adsorbentler ile tutulması. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
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*, 7, 659-661.
4. Zhang, J., Wang, Y. and Wu, D. (2003). Effect investigation of ZnO additive on Mn-Fe/ γ - Al_2O_3 sorbents for hot gas desulfurization. *Energy Conversion and Management*, 44, 357-367.
5. Zhang, J., Wang, Y., Wu, D. and Ma, R. (2003). A study on regeneration of Mn-Fe-Zn-O supported upon γ - Al_2O_3 sorbents for hot gas desulfurization. *Fuel Processing Technology*, 84, 217- 227.
6. 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.
7. Feng, Y., Hu, T., Wu, M., Shangguan, Ju., Fan, H. and Mi, J. (2016). Effect of microwave irradiation on the preparation of iron oxide/arenaceous clay sorbent for hot coal gas desulfurization. *Fuel Processing Technology*, 148, 35-42.
8. Xie, W., Chang, L., Wang, D., Xie, K., Wall, T. and Yu, J. (2010). Removal of sulfur at high temperatures using iron-based sorbents supported on fine coal ash. *Fuel*, 89, 868-873.
9. Akyurtlu, J. F. and Akyurtlu, A. (1995). Hot gas desulfurization with vanadium-promoted zinc ferrite sorbents, *Butterworth Heinemann*, 9, 17-25.
10. Liu, D., Zhou, W. and Wu, J. (2015). CeO_2 - MnO_x /ZSM-5 sorbents for H_2S removal at high temperature. *Chemical Engineering Journal*, 284, 862-871.
11. 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.
12. Zhang, Z. F., Liu, B. S., Wang, F., Wang, W. S., Xia, C., Zheng, S. and Amin, R. (2014). Hydrogen sulfide removal from hot coal gas by various mesoporous silica supported Mn_2O_3 sorbents. *Applied Surface Science*, 313, 961-969.
13. 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.

14. 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, 577–584.
15. Liu, D., Zhou, W. and Wu, J. (2016). La₂CuO₄/ZSM-5 sorbents for high-temperature desulphurization. *Fuel*, 177, 251–259.
16. Karvan, O., Sirkecioglu, A. and Atakül, H. (2009). Investigation of nano-CuO/mesoporous SiO₂ materials as hot gas desulphurization sorbents. *Fuel Processing Technology*, 90, 1452–1458.
17. García, E., Palacios, J. M., Alonso, L. and Moliner, R. (2000). Performance of Mn And Cu mixed oxides as regenerable sorbents for hot coal gas desulphurization. *Energy Fuels*, 6, 1296–1303.
18. 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, 5221-5226.
19. Gasper-Galvin, L. D., Atimtay, A. T. and Gupta R. P. G. (1998). Zeolite-Supported metal oxide sorbents for hot-gas desulfurization, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, 4157-4166.
20. Ren, X., He, Q., Yang, Z., Li, T., Chang, L. and Bao, W. (2016). Effect of temperature-programmed pyrolysis pre-treatment on desulfurization performance of Zn-based sorbent prepared by lignite as support. *Process Safety and Environmental Protection*, 100, 142–149.
21. Zhang, X., Zheng, X., Hana, P., Liu, Z. and Chang, L. (2015). Effects of ultrasound on the desulfurization performance of hot coal gas over Zn-Mn-Cu supported on semi-coke sorbent prepared by high-pressure impregnation method. *Journal of Energy Chemistry*, 24, 291–298.
22. Bu, X., Ying, Y., Ji, X., Zhang, C. and Peng, W. (2007). New development of zinc-based sorbents for hot gas desulfurization. *Fuel Processing Technology*, 88, 143–147.
23. Diaz-Somoano, M., Lopez-Anton, M. A. and Martinez-Tarazona, M. R. (2004). Retention of arsenic and selenium during hot gas desulfurization using metal oxide sorbents. *Energy and Fuels*, 18, 1238-1242.
24. Yang, Y., Shi, Y. and Cai, N. (2016). Simultaneous removal of COS and H₂S from hot syngas by rare earth metal-doped SnO₂ sorbents. *Fuel*, 181, 1020–1026.
25. Liu, C., Zhang, R., Wei, S., Wang, J., Liu, Y., Li, M. and Liu, R. (2015). Selective removal of H₂S from biogas using a regenerable hybrid TiO₂/zeolite composite. *Fuel*, 157, 183–190.
26. Gil-Lalaguna, N., Sánchez, J.L., Murillo, M. B. and Gea, G. (2015). Use of sewage sludge combustion ash and gasification ash for high-temperature desulphurization of different gas streams. *Fuel*, 141, 99–108.

27. Berry, L. G. (1974). *Selected powder diffraction data for minerals*. Pensilvanya: Swartmore.
28. Barin İ. (1995). *Thermochemical data of pure substances*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft.

EKLER

EK-1. Scherrer yasası ile sorbentlerin kristal boyutlarının hesaplanması

Sentezlenen sorbentlerin kristal boyutu Scherrer yasası ile hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir.

$$L = \frac{n\lambda}{B_{\text{gerçek}} \cos\theta}$$

Burada L kristal boyutu, λ dalga boyunu (1,54 Å), n birimsiz şekil faktörünü (0,89), θ kırınım açısını, $B_{\text{gerçek}}$ ise XRD desenlerindeki en şiddetli pikin yarısının genişliğini (FWHM) gösterir.

EK-2. X ışını kırınım desenlerinde kullanılan bragg yasası

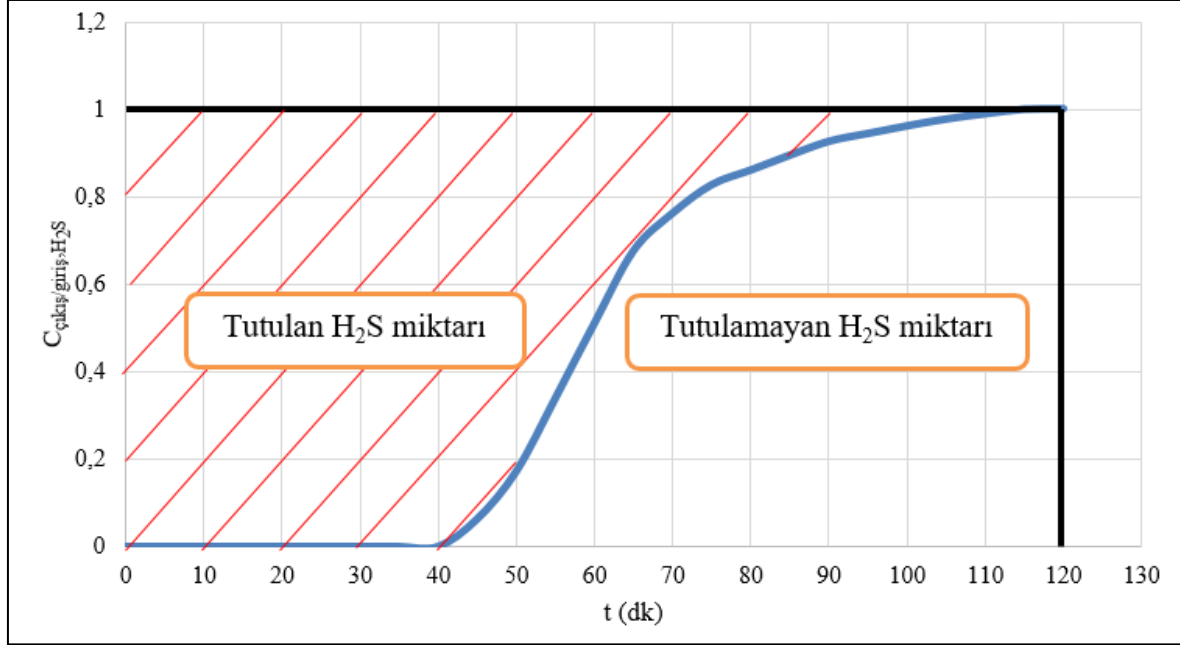
XRD analiz sonucu elde edilen değerler ile XRD desenleri çizilmiştir. Desenlerde görülen piklerin hangi yapıya ait olduğunu belirlemek amacıyla Bragg Yasası kullanılmıştır. Bragg yasası aşağıda verilmiştir.

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

XRD analizinde X ışınları malzeme yüzeyinde θ açısı ile gönderilir. Yansıma açısı ile θ açısı arasındaki uzaklık d ile ifade edilir. Her malzeme yapısındaki fazlar farklı θ değerlerine sahip olduğu için XRD analizinde fazlar pik şeklinde belirlenmiş olur. Yüksek lisans çalışması boyunca XRD analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

EK-3. Örnek kükürt tutma kapasitesi hesaplaması

Örnek “break-through” eğrisi Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Örnek “break-through” eğrisi

FeO-K sorbentinin 600°C’de inert ortamda (%1 H₂S-N₂) yapılan sülfidasyon deney sonuçlarına göre örnek kükürt tutma kapasitesi hesabı aşağıda belirtilmektedir.

C_0 = H₂S giriş konsantrasyonu

$$C_0 = C_T * (\%H_2S_{giriş})$$

$$C_T = P / (R * T)$$

$P = 0,9092$ atm (Ankara ili basıncı Meteoroloji’den alınmıştır.)

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

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

$$C_T = 0,037 \text{ mol/lt} = 3,7 * 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

$$C_0 = C_T * (\%H_2S_{giriş})$$

$$\% H_2S_{giriş} = \% 1,007 \rightarrow C_0 = 3,726 * 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$$

EK-3. (devam) Örnek kükürt tutma kapasitesi hesaplaması

$$t = 130 \text{ dk}$$

$$\text{Besleme akımıyla reaktöre gönderilen H}_2\text{S miktarı} = C_0 \cdot Q_0 \cdot t$$

$$= 3,726 \cdot 10^{-7} \cdot 100 \cdot 130 = 4,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

“Break-through” eğrisinde alan hesaplamaları “Curve Expert” programı ile hesaplanmıştır.

Eğrinin altında kalan alan 48,5 dk olarak bulunmuştur.

$$\text{Sorbent tarafından tutulamayan H}_2\text{S miktarı} = (\text{Eğrinin altında kalan alan}) \cdot Q_0 \cdot C_0$$

$$= 48,5 \cdot 100 \cdot 3,726 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{Çıkan H}_2\text{S miktarı} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{S}$$

$$\text{Sorbent tarafından tutulan H}_2\text{S (mol)} = \text{Giren H}_2\text{S (mol)} - \text{Çıkan H}_2\text{S (mol)}$$

$$= 3,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{S}$$

$$\text{Sorbent tarafından tutulan S (g)} = 3,04 \cdot 10^{-3} \cdot 32,066 = 0,0974 \text{ g S}$$

EK-3 (devamı) Örnek Kükürt Tutma Kapasitesi Hesaplaması

$$\text{Sülfidasyon deneyinde kullanılan sorbent miktarı} = 0,2 \text{ g}$$

$$\text{Sülfidasyon sırasında sorbent (Fe-O) tarafından tutulan S miktarı} = 0,0974 \text{ g S} / 0,2 \text{ g sorbent}$$

$$= 0,487 \text{ g S/g sorbent}$$

olarak bulunur.

EK-4. Örnek SO₂ miktarı Hesaplaması

FeO-K sorbentinin 600°C sıcaklıkta %6 O₂-N₂ gaz karışımı kullanılarak gerçekleştirilen yenilenme deneyleri sonucu açığa çıkan SO₂ miktarının örnek hesaplanması aşağıdaki gibidir.

Yenilenme eğrisinin altında kalan alan Curve Expert programı ile hesaplanmıştır.

Eğrinin altında kalan alan= 87,25 dk

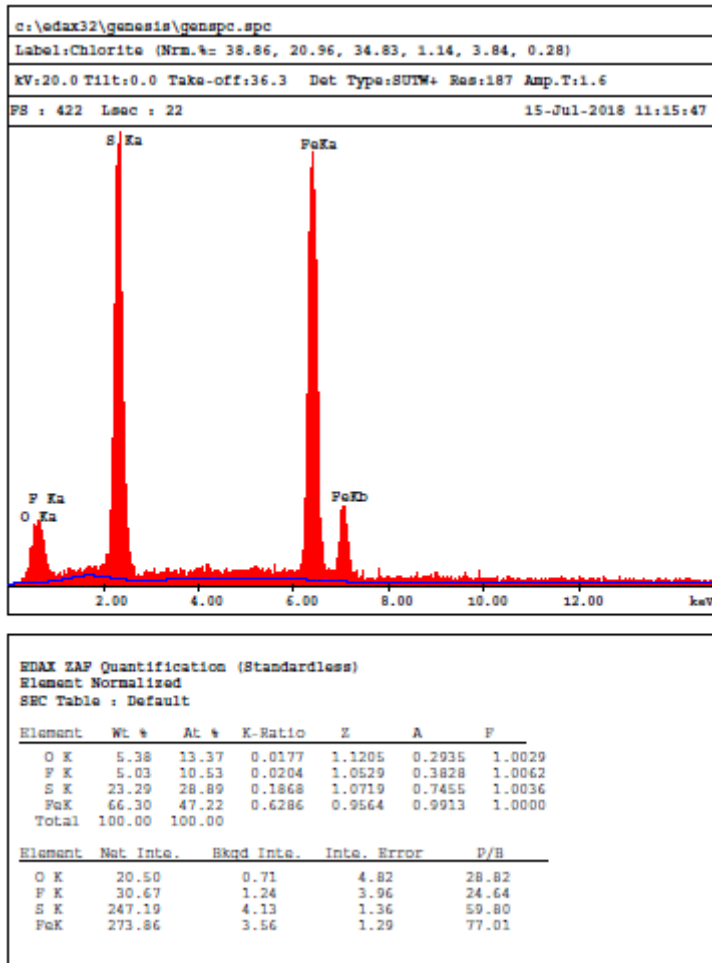
Açığa çıkan SO₂ miktarı= Alan*C₀*Q₀

$$= (87,25 \text{ dk})(3,73 \cdot 10^{-7} \text{ mol/cm}^3)(100 \text{ ml/dk})$$

$$= 3,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol SO}_2 \text{ olarak bulunur.}$$

EK-5. Örnek EDS analiz hesabı

Çalışma sırasında sentezlenen sorbentlerin EDS analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda yapılmıştır. EDS analizi ile sülfidasyon sonrası sorbent yapısında adsorplanan kükürt miktarı belirlenmiştir. Her bir sorbent için 5 noktadan ayrı ayrı analiz yapılmıştır ve belirlenen kükürt değerlerinin ortalaması alınmıştır. FeO-K sorbentine ait sülfidasyon sonrası örnek EDS analiz sonucu aşağıda belirtilmiştir.



Şekil 4.30. Sülfidasyon sonrası FeO-K sorbentinin örnek EDS analiz sonucu

Sorbentin 5 farklı noktasından alınan verilerle ile ortalama kükürt miktarı ağırlıkça %34,6 olarak bulunmuştur.

$$S_{\text{ads}} = \frac{0,346 \text{ g S} / 32,066 \text{ g S/mol}}{1 - 0,346 \text{ g sorbent}} * 0,2 \text{ g sorbent}$$

$$S_{\text{ads}} = 3,3 * 10^{-3} \text{ mol S} = 3,3 * 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{S} \text{ olarak hesaplanmıştır.}$$

EK-6. Kükürt denkleğinin kurulması

Sorbentlerin sülfidasyon sırasında giren H₂S miktarı, çıkan H₂S miktarı ve EDS sonucu hesaplanan S_{ads} miktarları ile kükürt denkleğİ kurulmuştur. Kükürt denkleğİ için aşığıdaki denklemden yararlanılmıştır.

$$\int_0^t C_{H_2S,giren} * Q * dt = \int_0^t C_{H_2S,\cıkkan} * Q * dt + \int_0^t C_{SO_2,\cıkkan} * Q * dt + S_{ads}$$

C_{H₂S,giren} = Sülfidasyon deneyi boyunca reaktöre gönderilen H₂S miktarı (mol)

C_{H₂S,\cıkkan} = Sülfidasyon deneyi boyunca reaktörü terk eden H₂S miktarı (mol)

C_{SO₂,\cıkkan} = Sülfidasyon deneyi boyunca reaktörü terk eden SO₂ miktarı (mol) (Sülfidasyon sırasında SO₂ miktarı gözlenmemiştir.)

Q = Akış hızı (100 ml/dk)

t = Sülfidasyon deney süresi (dk)

S_{ads} = EDS analizi sonucu hesaplanan sorbent yapısındaki kükürt miktarı (mol)

Kükürt denkleğİ sonucu arasındaki fark ile %S_{kayıp} miktarları bulunmuştur.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÇELİK, Nagehan
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 08.12.1991, Eskişehir
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (505) 404 43 80
 e-mail : nagehan.bor@gazi.edu.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi/ Makine ve İmalat Mühendisliği	2015
Lisans	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi/ Kimya ve Süreç Mühendisliği	2014
Lise	Eskişehir Salih Zeki Anadolu Lisesi	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2018-Halen	Gözde Baskı Apre Boya San. ve Tic.Ltd.Şti.	İşletme Mühendisi
2017-2018	Gazi Üniversitesi	Kısmi Zamanlı Öğrenci Asistanlığı

Yabancı Dil

İngilizce, Almanca, Japonca

Yayınlar

- Bör, N., Yaşyerli, S. (2017-2018). Yüksek sıcaklık desülfürizasyonu için Fe/Al₂O₃ sorbentlerinin geliştirilmesi. Gazi Üniversitesi, BAP, 06/2017-14.
- Bör, N., Tasdemir, H.M., Yaşyerli, S. (2018, Ağustos-Ekim). *High temperature desulfurization performance of iron-based sorbents synthesized by sol-gel method*. 9th Eastern Mediterranean Chemical Engineering Conference (EMCC), Ankara.

3. Bör, N., Yaşyerli, S. (2017, Ekim). *Alumina supported Fe sorbents for H₂S removal*. 4th International Turk-Pak Conference on Chemical Sciences (ITPCCS), Konya.

Hobiler

Bilgisayar oyunu oynamak, kitap okumak, doğa yürüyüşü yapmak.



GAZİ GELECEKTİR...