

# Mezo-gözenekli MCM-41'in sıcak gazlardan kükürt giderme sorbentlerinde inert taşıyıcı olarak kullanılması

Oğuz KARVAN<sup>\*1</sup>, Hüsnü ATAKÜL

<sup>1</sup>İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Müh. İleri Tekn.- Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

## Özet

Yüksek oranda kükürt içeren fosil yakıtların gazlaştırılmasıyla elde edilen hidrojen zengin gaz karışımları birçok safsızlık içerir. Bu safsızlıkların türü ve miktarı gazlaştırılan fosil yakıtın kaynağına ve türüne göre değişiklik gösterir. Gazların içerdiği  $H_2S$ , özellikle yakıt hücresi gibi uygulamalarda yakıt hücresi elektrotlarını zehirlenme gibi ciddi sorunlara yol açmaktadır. Bu çalışmada, bu tür sıcak gazlardan hidrojen sülfürün ( $H_2S$ ) uzaklaştırılması amacıyla kullanılabilir yenilenebilir sorbentlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Yapılan çalışmalar periyodik tabloda yer alan geçiş metallerinin birçoğunun bu amaçla kullanılabilirliğini göstermiştir. Ancak, bu metallerin tek başlarına kullanılmaları durumunda, kükürt tutma kapasitesinin süreç içinde önemli ölçülerde azalması, yüzey alanlarının küçülmesi, termal ve mekanik özelliklerinin yetersiz kalması gibi sorunlarla karşılaşmaktadır. Bu sorunları çözmek için başvurulan yöntemlerden bir tanesi de bir taşıyıcının kullanılmasıdır. Bu çalışmada, mezo-gözenekli bir malzeme olan MCM-41'in taşıyıcı olarak kullanıldığı CuO/MCM-41 tipi sorbent geliştirilmiştir. Kullanılan MCM-41 yine çalışma çerçevesinde sentezlenmiştir. Taşıyıcı malzemeye, bakır nitrat kullanılarak yaş emdirme yöntemi ile CuO yüklenmiştir. Numunenin kükürt tutma özellikleri, 2000 ppm  $H_2S$  içeren, azot hidrojen karışımı kullanılarak incelenmiştir. Çalışmalar sırasında  $H_2S$  için eşik nokta (breakthrough point) derişimi 20 ppmv olarak seçilmiştir. Deneysel çalışmada elde edilen sonuçlar MCM-41'in sıcak gazlardan kükürt gidermek amacıyla kullanılacak sorbentlerin hazırlanmasında taşıyıcı malzeme olarak kullanılabilirliğini göstermektedir. %37.46 oranında Cu içeren sorbentin eşik nokta kükürt tutma kapasitesi 3. kükürt tutma-yenilenme döngüsü sonunda yaklaşık olarak 1.89 g S/100 g sorbent, kapasite kullanma oranı ise yaklaşık %10 olarak ölçülmüştür. Kükürt tutma-yenilenme süreci, sorbentin yapısında bazı değişmelerin meydana gelmesine neden olmakta, ancak sorbent işlevini sürdürmeye devam edebilmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Sıcak gazlar,  $H_2S$  giderme sorbenti, MCM-41.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Oğuz KARVAN. karvano@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 35 39.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Müh. İleri Tek. Anabilimdalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programında tamamlanmış olan "Sıcak gazlardan  $H_2S$  gidermek amacıyla CuO/Mezo-gözenekli silika sorbentlerin geliştirilmesi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 04.09.2007 tarihinde dergiye ulaşmış, 29.09.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.04.2009 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Using mesoporous MCM-41 in gas desulfurization sorbents as an inert carrier material

### Extended abstract

Gases from gasification processes mostly contain  $H_2S$ , which is a very corrosive and poisonous gas, causes serious problems in applications where they are used. Thus, in many cases it is necessary to reduce the  $H_2S$  concentration in these gases from percent to ppm level. For example, the allowable  $H_2S$  concentration for the combine cycle power plants is 20-100 ppm while it is required to be lower than 1 ppm for the fuel cell systems. Removal of  $H_2S$  from gases is a serious problem and needs to be solved for the fuel cell applications. A lot of studies have been devoted to this subject. In these studies, commonly metals and metal oxides were investigated as adsorbent material for this purpose. It was found from the studies that the suitable metals are Ca, Co, Cu, Fe, Mn, Mo and Zn. Cu and Zn, with their superior properties, are classified as most favorable metals. The pure metal oxides used as adsorbents, however, suffer from evaporation, loss in the surface area and porosity, sintering and mechanical disintegrations that affect their performance and life time adversely. For example, there is a loss problem due to evaporation for metallic Zn at elevated temperatures or there is a surface area loss problem for porous Cu.

In order to overcome these problems, pure metal oxides or their admixture are loaded to inert carriers/supports with high surface areas. These are composite materials that consist of an active metal oxide(s) and an inert carrier. The main properties required for carrier materials are to be inert, high surface area, channels of large diameters, good mechanic strength, no phase change during sulfidation-regeneration process and hydrophobicity. Some inert oxides such as Al, Ti, Zr oxides and high silica zeolites are the most commonly used carriers.

In this study, an adsorbent was prepared by using copper and mesoporous silica material for the  $H_2S$  removal from hot gases. CuO was used as the active component and mesoporous MCM-41 was used as the carrier materials. CuO/MCM-41 type adsorbent was prepared by wet impregnation method, in which copper was loaded to the MCM-41 mesoporous ma-

terial. The silica based carrier was also synthesized as a part of the study.

By using wet impregnation method, one CuO/MCM-41 type adsorbent sample was prepared. The adsorbent sample contains 37.46% Cu by weight. The fresh and sulfided adsorbent samples were characterized by using X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption, chemical analysis, thermal gravimetric analysis (TGA),  $H_2$ -chemisorption.

The  $H_2S$  removal characteristics of the adsorbent sample from hot gases were investigated by using a laboratory scale fixed bed reactor of 14 mm diameter. The experimental set up consisted of three major sections: 1. gas supply, 2. reactor, and 3. gas analysis unit. Experiments were carried out as sulfidation-regeneration cycles at a temperature range of 823-873K. In these experiments, a gas mixture of  $H_2S$  (2000 ppm),  $H_2$  (20%) and  $N_2$  (balance) was fed into the reactor in the sulfidation steps. Sulfidation steps were ended, when the  $H_2S$  concentration of the reactor effluent reached 20 ppm which was selected as the breakthrough point. Regeneration of the sulfided adsorbent samples were carried out by gas mixtures composed of (5-10%) and  $N_2$  (balance).

The results of the nitrogen adsorption analysis showed that, the adsorbent sample that was prepared by wet impregnation method, has lower BET surface areas and lower pore volumes than that of the original carrier material, MCM-41. This result indicates that the loaded CuO, partly plugs pores and pore inlets of the carrier. The decrease in the BET surface area in the pelletized samples was approximately 66% for CuO/MCM-41. The drop in pore volume was measured to be 72% for the same sample.

The sample was tested for three consecutive sulfidation-regeneration cycles. The average breakthrough point sulfur capacities of the CuO/MCM-41 type adsorbent sample was determined to be 1.89 g S/100 g adsorbent, after three cycles.

The XRD and nitrogen adsorption analysis indicated that the structure of the sample was destructed to some extent during the sulfidation-regeneration processes. In spite of this fact, change in the sulfur up take was not comparable and remained rather limited.

**Keywords:** Desulfurization, MCM-41, wet impregnation.

## **Giriş**

Dünyada hızla artan yakıt tüketimi çok önemli çevresel problemlere neden olmaktadır. Bundan dolayı klasik yakıtların daha etkin ve temiz kullanılması amacıyla yeni teknolojiler konusunda yoğun çalışmalar yürütülmektedir. Üzerinde yoğunlaşılacak en önemli yöntemlerden bir tanesi, yakıtların gazlaştırılarak kullanılmasıdır. Böylece elde edilen hidrojen zengin gaz yakıtlar, ısı ve güç üretiminde ve yakıt pillerinde daha temiz bir şekilde kullanılabilir. Ancak elde edilen gazlar, kullanılan yakıtın türüne ve bileşimine bağlı olarak, hidrojenin yanı sıra değişik miktarlarda CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>S gibi istenmeyen bazı bileşikler içerir. Bu safsızlıklar içinde en tehlikelisi H<sub>2</sub>S'tir. Oldukça korozif ve zehirli bir özelliğe sahip olan bu gaz, sistemlerde istenmeyen tepkimelerin oluşmasına, sistemi oluşturan parçaların korozyonuna ve katalizör zehirlenmesine yol açabilmektedir. Bu nedenle sıcak gazların kullanılmadan önce H<sub>2</sub>S'ten arındırılması gerekmektedir.

Termodinamik ve kinetik açıdan yapılan incelemeler Cu, Mn, Zn, Mo, Fe gibi bazı geçiş metal oksitlerinin sıcak gazların H<sub>2</sub>S'ten arındırılması için uygun olduklarını ortaya koymuştur (Westmoreland ve Harrison, 1976; Westmoreland, v.d., 1977; Swisher ve Schwerdtfeger, 1992a; Swisher ve Schwerdtfeger, 1992b; Elseviers ve Verelst, 1999). Bu metal oksitler tek başlarına kullanılabilir gibi, performanslarının yükseltilmesi için, karışımlar halinde de kullanılabilir. Metal oksitlerin kullanılması sırasında, sinterleşme, buharlaşma, gözenek tıkanması, kapasite ve ayırma performansı kaybı gibi problemlerle karşılaşmaktadır. Bu sorunların giderilmesi amacıyla sorbentlerin hazırlanmasında çeşitli taşıyıcı malzemeler ve değişik hazırlama yöntemleri kullanılmaktadır. Taşıyıcı malzemenin kullanılmasındaki temel amaç, geniş bir yüzey alanı sağlamak ve sorbentin fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirmektir. Taşıyıcı olarak,  $\gamma$ -alumina, TiO<sub>2</sub>, ZrO gibi inert metal oksitler, zeolitler, silikatlar ve SiC gibi malzemeler kullanılmaktadır.

Taşıyıcılarda büyük yüzey alanı, yüksek gözeneklilik, ısı kararlılık, mekanik direnç ve inert olma

gibi özellikler aranmaktadır. Yüksek Si/Al oranına sahip zeolitler ve amorf yapıya sahip silikalar bu özelliklere sahip malzemeler arasında yer almaktadır. Bu malzemelerin hidrofob olması ve Al içeriklerinin düşük olması nedeniyle az miktarda kation içermektedirler. Bu sayede, H<sub>2</sub>S giderilmesinde COS gibi kükürlü bileşiklerin oluşması önemli ölçüde engellenebilmektedir. Bu malzemelerin bir diğer üstünlüğü de yapı içinde metal göçünün düşük seviyelerde gerçekleşmesidir.

Mezo-gözenekli ve amorf MCM-41 veya SBA-15 gibi malzemeler, kristal yapıya sahip olan zeolitlerden çok daha yüksek yüzey alanına ve daha geniş kanal açıklıklarına sahiptirler. Bu nedenle, bu malzemelerin taşıyıcı olarak kullanılmaları, sorbentlerin özelliklerini önemli ölçüde iyileştirebilmektedir. Bu tip malzemelerin en olumsuz tarafı hidrotermal kararlılıklarının zayıf olmasıdır.

Aktif bir malzemeyi, taşıyıcı olarak kullanılan inert bir malzemeye yüklemek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Kullanılan başlıca yöntemler yaş emdirme (wet impregnation), mekanik karıştırma, ısı dağıtma, ve beraber çöktürme yöntemleridir. Yöntem seçerken göz önüne alınması gereken en önemli konu ise, aktif fazın taşıyıcı üzerinde dağılım kalitesidir. Sorbentlerin sentezinde, aktif fazın taşıyıcı yüzeyi üzerinde mümkün olduğu kadar tek düze ve ince tanecikler şeklinde dağılması ve etkin bir şekilde ulaşılabilir olması büyük önem taşımaktadır. Bunun yanı sıra, yöntemin kolay uygulanabilir ve ucuz olması da önemlidir.

Bu çalışmada, sıcak gazlardan kükürt gidermek amacıyla, silisyum oksit içeren mezo-gözenekli MCM-41'e CuO yüklenerek sorbent hazırlanmış ve hazırlanan sorbentin kükürt giderme özellikleri incelenmiştir. Çalışmadaki temel amaç, taşıyıcının süreçteki performansının ve yapısal davranışının incelenmesidir.

## **Deneysel çalışmalar**

### **MCM-41 sentezi**

MCM-41 sentezi, Grün ve diğerleri (1999) tarafından geliştirilen sentez yöntemi kullanılarak

gerçekleştirilmiştir. Sentezde şu kimyasallar kullanılmıştır: CTMABr, %97, Fluka; TEOS, %98, Fluka; NH<sub>3</sub>, %26, Fluka; Destiledeiyonize su. Sentez sırasında maddeler şu oranlarda kullanılmıştır: TEOS: 1, CTMABr: 0.1520, NH<sub>3</sub>: 2.8, H<sub>2</sub>O: 141.2. Yeterli miktarda deiyonize su, NH<sub>3</sub> çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra buna CTMABr eklenip manyetik karıştırıcı ile berrak çözelti elde edilene kadar karıştırılmıştır. Daha sonra, 300 K'e ayarlanmış bir su banyosuna alınan ve yine manyetik karıştırıcı ile karıştırılan çözeltiye, TEOS 15 dakika süreyle yavaşça eklenmiştir. Bu işlem bittikten sonra karışım 1 saat boyunca aynı koşullarda karıştırılmaya devam edilmiştir. Bu süreç sonunda oluşan beyaz katı, nuçe erleni-su trompu düzeneğinde mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak süzülmüştür. Elde edilen kek, sentez çözeltisinin her 140 gramı başına yaklaşık 100 ml distile su ile yıkanmıştır. Elde edilen nemli katı, etüvde 12 saat süreyle 363 K'de kurutulmuştur. Kuru kütle, 1 K/dak ısıtma hızıyla 823 K'e kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 5 saat bekletilerek kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi hava akımı altında yapılmıştır.

### Sorbent hazırlama

Sentezlenen MCM-41, CuO/MCM-41 tipi sorbentlerin hazırlamasında kullanılmıştır. Bakır kaynağı olarak bakır nitrat tri hidrat, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O, kullanılmıştır. Sorbentler yaş emdirme yöntem kullanılarak hazırlanmıştır. Bunun için uygun miktarda Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O, %99 (Fluka), tartılıp az miktarda deiyonize su ile çözülmüştür. Bu çözeltinin içine kalsine edilmiş saf silika MCM-41 ve bu taşıyıcı taneceklerini kaplamaya yetecek miktarda su eklenmiştir. Katı-sıvı karışımı 15 dakika süreyle 298 K'de ultrasonik banyoda bekletildikten sonra etüvde 333 K sıcaklıkta 1 gece süreyle kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen mavimsi katı, hava akımı altında, 1 K/dak ısıtma hızıyla 823 K'e ısıtılmış ve bu sıcaklıkta yine hava akımı altında 8 saat süreyle bekletilerek yüklenen bakırın CuO'e dönüşmesi sağlanmıştır. Elde edilen toz haldeki sorbent, bir pres yardımıyla 1 cm çapında silindirik şekillerde peletlenmiştir. Bu peletler daha sonra kırılmış, elenmiş ve 500 µm - 710 µm arasında kalan fraksiyonu sorbent olarak kullanılmıştır.

### Karakterizasyon

Sentezlenen taşıyıcı, tanecik ve peletlenmiş haldeki sorbent numuneleri kükürt tutma-yenilenme (rejenerasyon) deneylerinden önce ve sonra X-ışınları kırınımı (XRD), azot adsorpsiyonu, termogravimetrik analiz (TGA), hidrojenin kimyasal adsorpsiyonu ve yaş kimyasal analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Numunelerin kristal yapıları XRD analizleriyle incelenmiştir. XRD analizleri, PANalytical XPert-PRO-MPD model X-ışınları difraktometresi ile yapılmıştır. Analizlerde Cu-K $\alpha$  radyasyon kaynağı (40 kV, 40 kA) kullanılmıştır. Bilindiği gibi MCM-41 ve SBA-15 gibi mezo-gözenekli malzemeler, amorf yapıda olup, gözenek merkezlerinin düzgün yerleşimi nedeniyle kristal-benzeri bir davranış göstererek çok düşük açılarda (1-2 derece civarı) X-ışınları kırınımı göstermektedirler. Tarama hızı mezo-gözenekli malzemelerin analizinde saniyede 0.017 derecedir. Bunun yanı sıra CuO ya da benzeri fazları içeren ya da içerme olasılığı olan malzemeler için ikinci bir XRD analizi yapılmıştır.

Numunelerin BET yüzey alanları ve gözenek hacimleri azot adsorpsiyonu yöntemiyle incelenmiştir. Azot adsorpsiyon izotermi, sıvı azot sıcaklığında (77 K), Micromeritics ASAP2010 model adsorpsiyon analiz cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Numunelerin gözenek açıklık dağılımları, DFT (Density Functional Theory) üzerine kurulu bir paket program kullanılarak azot izotermi verilerinden elde edilmiştir. Sorbent numunesinin bakır içeriği yaş kimyasal yöntem kullanılarak belirlenmiştir.

Sorbent numunesinin kaba nem miktarı IGA (Hiden Isochema) IGA-02 model cihaz kullanılarak gravimetrik olarak saptanmıştır. Analizlerde, numune 3 K/dak. ısıtma hızıyla 473 K'e ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 12 saat süreyle vakum altında (10<sup>-5</sup> µm-Hg vakumda) tutulmuştur. Sorbent numunelerinin içerdiği bakırın ulaşılabilirlik derecesi yine IGA cihazı kullanılarak hidrojenin kimyasal adsorpsiyonu yöntemiyle incelenmiştir.

## Deney düzeneği

Hazırlanan sorbent numunesinin, sıcak gazlardan hidrojen sülfür (H<sub>2</sub>S) giderme- yenilenebilir (rejenerasyon) özellikleri ve bu döngüler sırasında, sorbentin özelliklerinde meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla deneysel çalışmalar yapılmıştır. Kükürt tutma-yenilenme deneylerinde kullanılan deney düzeneği Şekil 1'de gösterilmiştir. Düzenek temel olarak üç bölümden oluşmaktadır: 1. Reaktör ünitesi, 2. Gaz besleme ünitesi, 3. Analiz ünitesi.

**1. Reaktör:** Reaktör (1) titanyumdan yapılmış, 14 mm iç çapa sahip silindirik ve sabit yatak tipi bir reaktördür. Reaktörün iç yüzeyi oksitlendirilerek H<sub>2</sub>S adsorpsiyonuna karşı inert hale getirilmiştir. Reaktörü ısıtmak için Lenton marka, açılıp kapanabilen (split) dikey bir fırın (2) kullanılmıştır. Fırın programlı olarak ısıtılıp soğutulabilen bir özelliğe sahiptir. Reaktörün boyu, giriş ve çıkıştaki vanaları (16,17,20) dışarıda bırakacak şekilde ayarlanmıştır. Böylece vanaların aşırı ısınmadan korunması sağlanmıştır. Reaktördeki sorbent bölgesinin sıcaklığı K tipi bir ısı çifti (3) kullanılarak ölçülmüştür. Reaktörün girişinde (18) ve çıkışında (19, 20) bulunan 3 yollu vanalar vasıtasıyla, gaz karışımları reaktöre veya analiz ünitesine yönlendirilebilmektedir. Gazlar GC'ye (13) girmeden önce hat üzerindeki bir iğne vana (21) yardımıyla ikiye ayrılarak, bir kısmı analiz ünitesine geri kalanı ise tahliye hattına (4) yönlendirilebilmektedir.

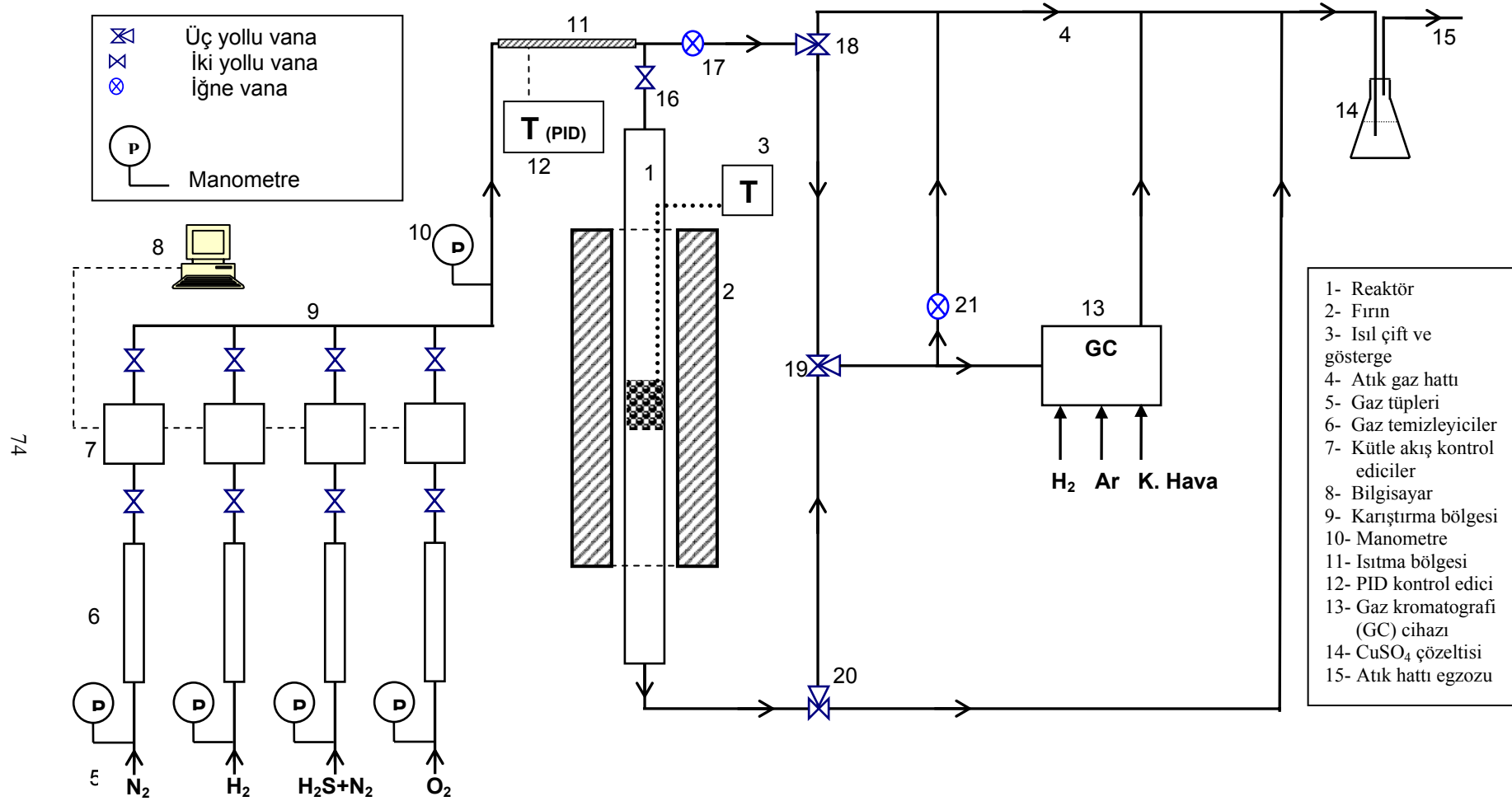
**2. Gaz besleme ünitesi:** Gaz tüplerinden (5) basıncı ayarlanmış gazlar, safsızlıkları gidermek üzere hat üzerine monte edilen gaz temizleyicilerden (6) geçerek kütesel akış kontrol edicilere (7) beslenmektedirler. Boru hatları, bağlantı elemanları ve vanalar SS316 türü paslanmaz çelikten yapılmıştır. Kütesel akış kontrol ediciler (AALBORG marka) (7) vasıtasıyla hacimsel debileri istenen değere ayarlanan gazlar ortak bir hatta (9) beslenerek burada karışmaları sağlanmaktadır. Kütesel akış kontrol ediciler, bir bilgisayar (8) vasıtasıyla kontrol edilmektedir. Reaktöre giren gazların basınçları bir manometre (10) vasıtasıyla ölçülmektedir. Gaz akımları reaktöre girmeden önce, bir ön ısıtma bölgesinden (11) geçirilerek ısıtılabilir. Isıtma işlemi, bant tipi ısıtıcılar, bunlarla iletimli K tipi

ısı çifti ve PID kontrol ediciden (12) oluşan bir sistem vasıtasıyla yapılmaktadır.

**3. Analiz ünitesi:** Analiz ünitesi hat üzerinde (online) çalışan ve üzerinde TCD ve FPD olmak üzere iki dedektör bulunan HP Agilent 6890N model bir gaz kromatografisi cihazından (13) oluşmaktadır. TCD dedektörü N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> gibi gazların miktarlarını, FPD dedektörü ise yalnızca kükürt miktarını ölçmek için kullanılmaktadır. GC'yi terk eden gazlar tahliye hattına gönderilmektedir. Bu hattaki gaz akımı, bir CuSO<sub>4</sub> çözeltisi (14) içinden geçirilip H<sub>2</sub>S'den arındırıldıktan sonra atmosfere atılmaktadır (15).

## Deneylerin yapılması

Kükürt tutma-yenilenme döngüleri şeklinde yürütülen deney şu şekilde gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık bir gram sorbent reaktöre yüklenmiş, azot akımı altında istenen sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> karışımından oluşmuş gaz akımı 100 ml/dak debiyle reaktöre beslenerek sorbentin ön indirgenmesi gerçekleştirilmiştir ve daha sonra 100 ml/dak. azot akımıyla yıkanmıştır. Bileşimi ve debisi önceden belirlenmiş ve H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>S'den oluşmuş benzetim (simülasyon) gazı reaktöre beslenerek *kükürt tutma (sülfidasyon)* süreci başlatılmıştır Bu işlem 788 ± 5 K'de gerçekleştirilmiştir. Bu andan itibaren GC vasıtasıyla reaktör çıkışındaki H<sub>2</sub>S derişiminin zamanla değişimi izlenerek bilgisayar ortamında kaydedilmeye başlanmıştır. Kükürt yükleme adımına reaktör çıkış akımındaki H<sub>2</sub>S miktarı önceden tanımlanan "*eşik nokta (breakthrough point)*" değerine ulaştığında son verilmiştir. Bu noktadan sonra reaktörden yalnızca azot gazı geçirilerek reaktör ve hatlar yıkanmıştır. Bu sırada sıcaklık, yenilenme işlemi için 838 ± 5 K'e yükseltilmiştir. Daha sonra bu sıcaklıkta reaktöre, %5 veya %10 oranında oksijen içeren O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> karışımı beslenerek, kükürt yüklü sorbent *yenilenmiştir* (rejenerasyon edilmiştir). Bu işlem sırasında sorbent tarafından tutulmuş olan kükürt SO<sub>2</sub>'ye dönüşerek reaktörü terk etmektedir. Reaktör çıkış akımındaki SO<sub>2</sub> miktarı 20 ppm'in altına inince yenileme işlemine son verilmiştir Bu noktadan sonra tekrar yıkama işlemi yapılarak bir sonraki döngüye geçilmiştir. Yıkama işlemi, reaktör sıcaklığı indirgeme sıcaklığı olan 788 ± 5 K'e düşene kadar devam ettirilmiştir.



Şekil 1. Kükürt tutma-yenilenme deneylerinde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi

## Deneysel sonuçlar ve tartışma

Yukarıda anlatılan yöntemler kullanılarak MCM-41 ve bunun taşıyıcı olarak kullanıldığı CuO/MCM-41 tipi bir adet sorbent numunesi hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. MCM-41 ve sorbent numunesi ile bunların karakterizasyonundan elde edilen sonuçlar Tablo 1’de sunulmuştur.

Tablo 1. Sentezlenen MCM-41 ve CuO/MCM-41 tipi sorbent fiziksel özellikleri

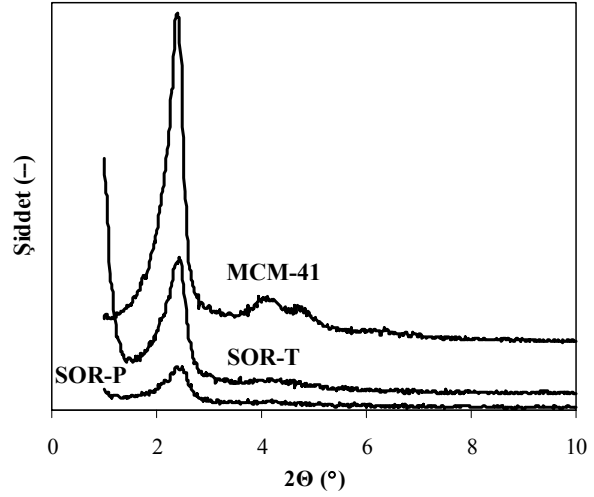
Malzeme	Fiziksel Formu	Bakır İçeriği	Nem	BET alanı	Boşluk hacmi
		(%ağırlıkça, kb*)		(m <sup>2</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)
MCM-41	Toz	-	-	1451	1.083
SOR-T	Toz	37.46	5.2	696	0.456
SOR-P	Pelet	37.46	5.2	497	0.307

\*kb : kuru bazda

Tabloda sorbent numunesinin hem toz (SOR-T) hem de peletlenmiş (SOR-P) haldeki özellikleri sunulmuştur. Tablodan da görüldüğü gibi, sentezlenen MCM-41 ile toz ve peletlenmiş haldeki sorbent numuneleri arasında, yüzey alanları ve gözenek hacimleri açısından önemli farklar gözlemlenmektedir. Sorbent numunelerinin hem yüzey alanı hem gözenek hacmi açısından, taşıyıcı malzemeden bir hayli düşük değerlere sahip olduğu görülmektedir. Orijinal MCM-41 numunesiyle karşılaştırıldığında toz ve pelet haldeki sorbent yüzey alanları sırasıyla yaklaşık %52 ve %66 oranında, gözenek hacimleri ise sırasıyla, %58 ve %72 oranında daha düşüktür. Gözenek hacmindeki değişim, sorbent sentezi sırasında CuO’in taşıyıcı malzemenin gözeneklerinin girişlerini kısmen tıkadığının ve/veya iç kısımlarında birikerek yine gözenekleri kısmen ulaşılmaz hale getirdiğinin bir göstergesi olarak yorumlanabilir.

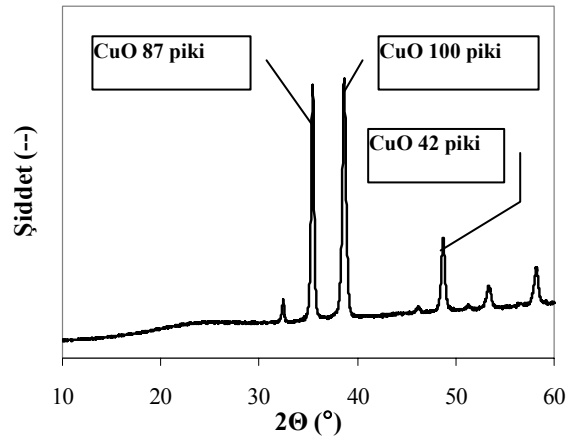
Şekil 2’de, MCM-41 ve sorbent numunesinin X-ışınları kırınımı (XRD) desenleri görülmektedir. Her iki malzemenin de XRD desenleri temel hatlarıyla birbirine benzemektedir. Düşük açılarda görünen kırınım pikleri mezo-gözenekli malzemelerin tipik pikleridir. Öte yandan her iki formdaki sorbent numunelerinin pik şiddetlerinin, orijinal MCM-41 pikine kıyasla, zayıfladığı görülmektedir. Pelet haldeki SOR-P sorbent numunesinin pik şiddetindeki düşüş daha keskin

ve belirgindir. Ancak bu durumu, MCM-41’in yapısının tümüyle bozulduğu şeklinde yorumlamak mümkün değildir. Bununla birlikte peletlemeden dolayı sorbent yapısında, kısmi de olsa, bir değişimin meydana geldiği anlaşılmaktadır. Daha büyük açılarda çekilen ve Şekil 3’de görülen XRD deseni ise MCM-41’e yüklenen bakır fazının tamamının CuO formunda olduğunu göstermektedir.

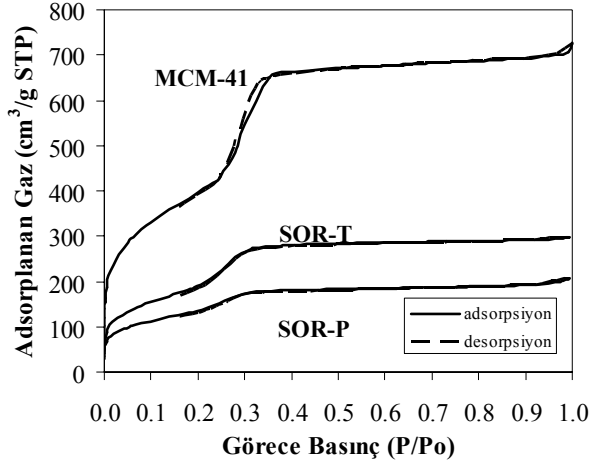


Şekil 2. MCM-41 ve CuO/MCM-41 sorbentlerinin XRD desenleri

Numunelerin azot adsorpsiyonu izotermi Şekil 4’de verilmiştir. Şekil, MCM-41 ve sorbent izotermi arasında önemli farkların olduğunu ortaya koymaktadır. MCM-41’in izotermi, literatür verileriyle çok iyi bir uyum içinde görünmektedir (Grün vd., 1999). Sorbente ait izoterm, her iki form için de, genel olarak MCM-41’in izotermiyle benzer bir davranım göstermektedir.



Şekil 3. CuO/MCM-41 sorbentinin XRD deseni



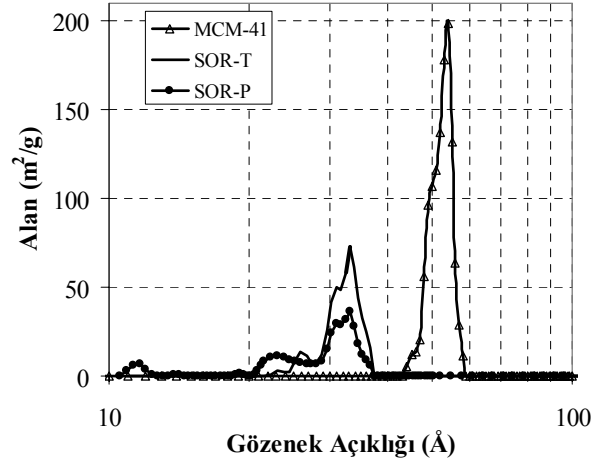
Şekil 4. MCM-41 ve CuO/MCM-41 sorbentinin azot adsorpsiyonu izotermi

Bununla beraber, sorbent izotermi önemli bir öteleme dikkati çekmektedir. Sorbent izotermi görülen değişim, bu malzemenin Tablo 1'de yer alan BET yüzey alanları ve gözenek hacimlerinde görülen değişimle bir paralellik ve uyum içinde olduğu görülmektedir. Yukarıda da belirtildiği gibi, bu durum yüklenen CuO'nun, taşıyıcının gözeneklerini çeşitli mekanizmalarla kısmen ulaşılmaz hale getirmesinden kaynaklandığı yönündeki görüşü de destekler niteliktedir. Peletlenmiş numunenin (SOR-P) adsorpsiyon izoterminden görüldüğü üzere, peletleme işlemi beklentiler doğrultusunda gaz moleküllerinin gözeneklere ulaşmasına karşı ek bir direnç oluşmasına neden olmaktadır. Ancak bunun gözeneklerin kapanmasından çok, gaz akımına karşı olan difüzyon direncinin artmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Numunelerin gözenek dağılımları, DFT yöntemi kullanılarak azot adsorpsiyon izoterm verilerinden yararlanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5'de gösterilmiştir. Gözenek dağılımı profilleri, numunelerin gözenek değişimi özellikleri konusunda yapılan değerlendirmeleri destekler niteliktedir. Şekildeki grafikler, CuO yüklemesinden sonra malzemenin gözenek dağılımının daha küçük ortalama değerlere kaydığını ve pik şiddetinin önemli ölçüde azaldığını göstermektedir.

Toz ve peletlenmiş sorbent numunelerinin gözenek açıklığı dağılım profillerinin benzer özel-

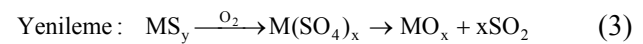
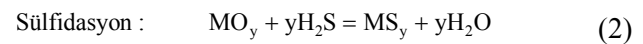
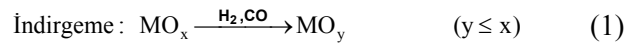
likler taşıdığı görülmektedir. Ancak peletlenmiş numunenin (SOR-P) pik şiddeti, toz haldeki numunenin (SOR-T) pik şiddetinden daha zayıf kalmıştır. Bu sonuçlar, peletlemenin neden olduğu ve daha önce de tartışılan fiziksel değişimi doğrular niteliktedir.



Şekil 5. MCM-41 ve CuO/MCM-41 sorbentinin gözenek açıklığı dağılımları

#### Sorbent sıcak gazlardan kükürt giderme özelliklerinin incelenmesi

CuO/MCM-41 tipi sorbent, daha önce de belirtildiği gibi, sıcak gazlardan hidrojen sülfürü (H<sub>2</sub>S) gidermek amacıyla sentezlenmiştir. Sorbent kükürt giderme özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan deneysel çalışmalar, kükürt tutma-yenilenme döngüleri şeklinde yürütülmüştür. Sorbent indirgenme, kükürt tutma ve yenilenme süreçleri sırasıyla (1), (2) ve (3) nolu denklemlere göre gerçekleşmektedir. Sorbent kükürt tutma kapasitesinin yanı sıra, kükürt tutma-yenilenme süreci sırasında uğradığı yapısal değişimler de incelenmiştir.



Kükürt tutma-yenilenme deney sonuçlarını daha iyi değerlendirebilmek amacıyla sorbent numu-

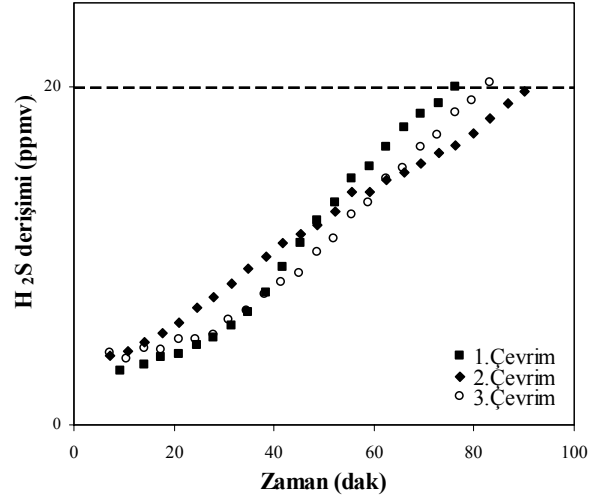


nesi H<sub>2</sub>-kimyasal adsorpsiyonu testine tabi tutulmuştur. Bu deneyden elde edilen veriler sorbentın içermiş olduğu CuO'nun taşıyıcı malzeme üzerindeki dağılımı ve ulaşılabilirliği konusunda bilgiler sunmaktadır. Elde edilen sonuçlar, numenin içermiş olduğu bakırın, ağırlıkça yaklaşık %12.3'nün ulaşılabilir konumda olduğunu ortaya koymuştur.

Kükürt tutma-yenileme deneyi sırasında gaz akımı, reaktöre girmeden önce ön ısıtma ile 443 K'ye kadar ısıtılmıştır. Deneyde kullanılan gaz karışımındaki H<sub>2</sub>S oranı yaklaşık %0.2 (2000 ppm) olarak seçilmiştir. Bu oran, gazlaştırma proseslerinde ortaya çıkan sentez ya da yakıt gazlarındaki H<sub>2</sub>S oranının genellikle %0.1-1 arasında değiştiği göz önüne alınarak belirlenmiş bulunmaktadır. Bazı proseslerde bu oran %1'in üzerinde olmakla beraber, öncelikle başka kimyasal yöntemler kullanılarak %1'in altına indirilmektedir.

Peletlenmiş sorbent numunesi için elde edilen sonuç Şekil 6'da gösterilmiştir. Bu şekilde reaktörü terk eden gaz akımındaki H<sub>2</sub>S derişimi, zamanın bir fonksiyonu olarak tanımlanmıştır. Kükürt tutma deneylerinde, reaktörün çıkışındaki H<sub>2</sub>S derişimi, referans eşik kapasite değeri olarak seçilen 20 ppm miktarına ulaşıncaya kadar geçen süre içinde sorbent tarafından tutulan toplam kükürt miktarı, sorbentın bu referans H<sub>2</sub>S derişimi için eşit nokta kapasitesini (breakthrough point capacity) vermektedir. Bu şekilde tanımlanmış olan kapasite, aynı zamanda kükürt giderme süreçlerinde sorbent ünitelerinin tasarımları için sınır değer olarak kullanıldığından büyük önem taşımaktadır. Bu durum göz önüne alınarak çalışmada, sorbentın eşik nokta kapasite

tesinde odaklanılmıştır. Şekil 6'dan da görüldüğü gibi, reaktör çıkışında gazlarındaki H<sub>2</sub>S derişimi zamanla orantılı ve kararlı bir şekilde artmaktadır. Sorbent numunesinin kükürt tutma sürecinde, 20 ppm'lik eşik değere yaklaşık olarak 75-80 dakika içinde ulaşılmaktadır.



Şekil 6. CuO/MCM-41 Sorbent numunesinin kükürt tutma sürecinde, reaktörü terk eden gaz akımındaki H<sub>2</sub>S derişiminin zamanla değişimi

Kükürt tutma süreci sonlandırıldıktan sonra, sorbentın yenilenmesi aşamasına geçilmiştir. Başka bir ifadeyle (2) nolu denkleme göre gerçekleşen bu işlemle sorbentler yenilenmiştir. Kükürt tutma-yenilenme işlemi üç kez tekrarlanarak, kükürt tutma kapasitesinin döngü/çevrim sayısı ile nasıl değiştiği de izlenmiştir.

Şekil 6'dan da anlaşılacağı gibi, H<sub>2</sub>S derişiminin zamanla değişimini veren profildeki değişme çok sınırlı kalmıştır. Şekil 6'daki deneysel verilerden yararlanılarak sorbentın eşik nokta kükürt tutma kapasitesi hesaplanmıştır. Elde edilen

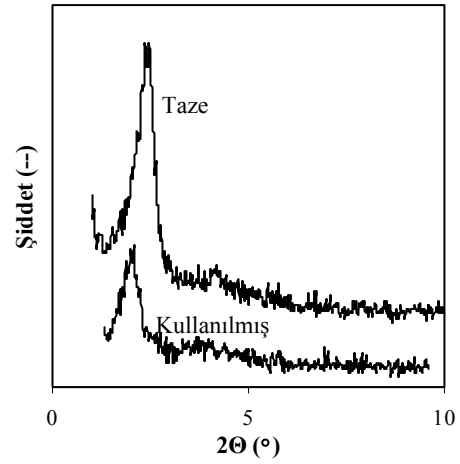
Tablo 2. Sorbentın eşik nokta kapasitesi ve kullanım oranları (reaktör çıkışında referans eşik nokta H<sub>2</sub>S derişimi: 20 pmm)

Teorik tüm kapasite (g S / 100 g sorbent)	Sorbentın Cu içeriğinin ulaşılabilirliği (%)	Eşik nokta kapasitesi (g S / 100 g sorbent) ve kapasite kullanım oranları (KKO (%))					
		1. Çevrim		2. Çevrim		3. Çevrim	
		Kapasite	KKO	Kapasite	KKO	Kapasite	KKO
18.90	12.3	1.73	9.13	2.11	11.16	1.85	9.78

sonuçlar Tablo 2’de verilmiştir. Kıyaslama yapmak amacıyla, sorbentin tam yükleme durumu için teorik olarak hesaplanmış *teorik kükürt tutma kapasitesi* de aynı tabloda sunulmuştur. İlk döngü sırasında, sorbentin eşik nokta kükürt tutma kapasitesi yaklaşık olarak 1.73 g S/100 g sorbent olarak bulunmuştur. Ancak kükürt tutma-yenilenme döngü sayısına bağlı olarak bu değerin değiştiği görülmektedir. Beklentilerin tersine, 2. ve 3. döngü sonunda daha yüksek eşik nokta kapasitelerine ulaşılmıştır. Bu durumun ilk çevrim sırasında sorbentin indirgenme sürecinin tamamlanmaması ve daha sonraki döngüler sırasında devam etmesinden kaynaklandığı sanılmaktadır. Üçüncü döngü sonucunda, sorbentin ortalama eşik kapasitesi yaklaşık 1.90 g S/100 g sorbent civarında olmuştur. Sorbentin eşik nokta kapasitesinin teorik kapasitesine oranı *kapasite kullanma oranı* olarak tanımlanmaktadır ve sorbent içindeki aktif maddenin (CuO) ne oranda kullanıldığını göstermektedir. CuO/MCM-41 sorbent numunesinin 3. döngü sonunda ulaştığı ortalama kapasite kullanma oranı ise yaklaşık olarak %10 olmuştur. Bu çalışmada sentezlenen sorbent numunesinin kapasite ve kapasite kullanma oranı değerlerini literatürle kıyaslamakta güçlükle karşılaşılmaktadır. Bunun nedeni, literatürdeki çalışmalarda eşik kapasiteyi belirlemek için kullanılan referans H<sub>2</sub>S değerlerinin farklı olmasıdır. Ancak 20 ppm’lık referans H<sub>2</sub>S derişimi temel alınarak CuO/MCM-41 için deneysel olarak belirlenen eşik kapasitenin görece yüksek bir kapasiteyi gösterdiğini belirtmek gerekmektedir.

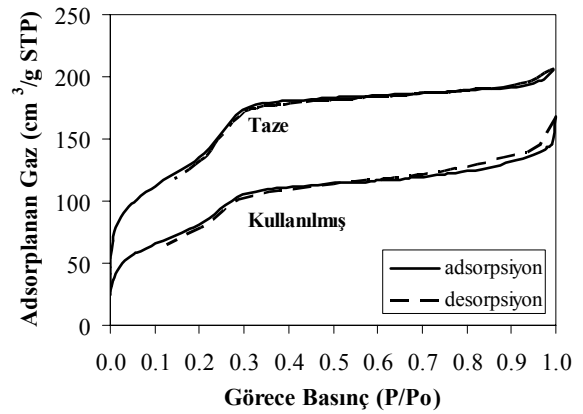
### Kullanılmış sorbentteki yapısal değişimler

Kükürt tutma-yenilenme döngüleri sırasında sorbentin yapısında meydana gelen olası değişimler sorbentin performansını önemli ölçülerde etkileyebilmektedir. Bu durum göz önüne alınarak, XRD ve azot adsorpsiyonu teknikleri kullanılarak kullanılan sorbentlerin yapısında meydana gelen değişimler incelenmiştir. Üçüncü döngü sonunda reaktörden çıkarılan sorbentin XRD desenleri Şekil 7’de verilmiştir. Bu desenler incelendiğinde, sorbentin kükürt tutma-yenilenme sürecinde yapısal değişime uğradığı anlaşılmaktadır.



Şekil 7. Taze ve kullanılan sorbentlere ait XRD desenleri

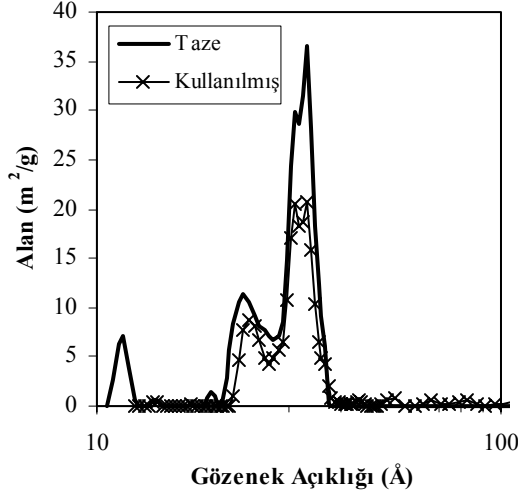
Ancak mezo-gözenekli malzemeleri tek başına XRD analizine dayanarak incelemek sağlıklı ve güvenilir olmayabilmektedir. Şekil 8’de taze ve kullanılan sorbentlerin azot adsorpsiyonu izotermi, Tablo 4’de ise BET yüzey alanları görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi kükürt tutma-yenilenme süreçlerinin sonucunda da sorbentin azot izotermi profilinin ana hatlarında önemli bir değişme görülmemektedir.



Şekil 8. Yeni ve kullanılan sorbentlere ait azot adsorpsiyonu izotermi

Bununla birlikte, kullanılan sorbentin izoterminde bir basıklaşma görülmektedir. DFT analizleriyle elde edilmiş olan ve Şekil 9’da verilen gözenek açıklığı dağılımı grafikleri de bu durumu destekler niteliktedir. Bu profiller, kükürt tutma-yenilenme sürecinde sorbentin kanal büyüklüğü değerlerinde önemli bir değişimin meydana gelmediğini ortaya koymaktadır. An-

çak Tablo 4'te görüldüğü gibi, kükürt tutma-yenilenme süreçlerinin sorbentten BET yüzey alanını olumsuz bir şekilde etkilediği gözle çarpılmaktadır.



Şekil 9. Yeni ve kullanılmış sorbentlere ait gözenek açıklığı dağılımları

Tablo 4. Yeni ve kullanılmış CuO/MCM-41 sorbentlerin BET yüzey alanı ve boşluk hacmi

BET Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)		Boşluk hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	
Yeni	Kullanılmış	Yeni	Kullanılmış
497	304	0.307	0.218

## Sonuçlar

MCM-41 kükürt tutma amacıyla kullanılan sorbentlerde taşıyıcı malzeme olarak kullanıldığında, (773 K'de) kükürt tutma-yenilenme süreçleri sırasında bir miktar yapısal değişmeye uğramasına karşın yapısal özelliklerini tümüyle yitirmemektedir. Bu durum MCM-41'in sıcak gazlardan kükürt gidermek amacıyla kullanılacak sorbentlerin hazırlanması için taşıyıcı malzeme olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

CuO/MCM-41 kompozit bir malzeme olarak, 500 °C'a kadar, gazlardan H<sub>2</sub>S'ü uzaklaştırmak için başarıyla kullanılabilir. 20 ppm referans H<sub>2</sub>S derişimi için ilk üç döngüde 1.90 g s/100 g sorbent eşik kapasite değerine ulaşılabilir. Aynı koşullarda, kapasite kullanma oranı ise %10 civarındadır.

Kükürt tutma-yenilenme sürecinde CuO/MCM-41 sorbentinin yüzey alanı ve gözenek hacminde düşmeler meydana gelmektedir. Ancak bu durum sorbentten eşik nokta kükürt tutma kapasitesinde önemli bir kayba neden olmamaktadır.

## Kaynaklar

- Elseviers, W. F. ve Verelst, H., (1999). Transition metal oxides for hot desulfurisation, *Fuel*, **78**, 601-612.
- Grün, M., Unger, K.K., Matsumoto, A., ve Tsutsumi, K., (1999). Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology, *Microporous and Mesoporous Materials*, **27**, 207-216.
- Swisher, J. H. ve Schwerdtfeger, K., (1992a). Review of metals and binary oxides as sorbents for removing sulfur from coal-derived gases, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **1**, 3, 399-408.
- Swisher, J. H. ve Schwerdtfeger, K., (1992b). Thermodynamic analysis of sorption reactions for the removal of sulfur from hot gases, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **1**, 4, 565-571.
- Westmoreland, P.R. ve Harrison, D.P., (1976). Evaluation of candidate solids for high-temperature desulfurization of low-btu gases, *Environmental Science Technology*, **10**, 7, 659-661.
- Westmoreland, P.R., Gibson, J. B. ve Harrison, D.P., (1977). Comparative kinetics of high-temperature reaction between H<sub>2</sub>S and selected metal oxides, *Environmental Science Technology*, **11**, 5, 488-491.