

**MEZOGÖZENEKLİ Cu-MCM-41 İLE YÜKSEK SICAKLIKTA
PROSES GAZI DESÜLFÜRİZASYONU**

Zeynep ÖZAYDIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2007
ANKARA**

Zeynep ÖZAYDIN tarafından hazırlanan MEZOGÖZENEKLi Cu-MCM-41 İLE YÜKSEK SICAKLIKTA PROSES GAZI DESÜLFÜRİZASYONU adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof.Dr. Gülşen DOĞU

Tez Yöneticisi

Yrd.Doç.Dr. Sena YAŞYERLi

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliğı ile Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof.Dr. Serpil TAKAÇ

Üye : Prof.Dr. Gülşen DOĞU

Üye : Doç.Dr. Naime Aslı SEZGİ

Üye : Doç.Dr. İrfan AR

Üye : Yrd.Doç.Dr. Sena YAŞYERLi

Tarih : 15/06/2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Zeynep ÖZAYDIN

**MEZOGÖZENEKLİ Cu-MCM-41 İLE YÜKSEK SICAKLIKTAKİ PROSES
GAZİ DESÜLFÜRİZASYONU**

(Yüksek Lisans Tezi)

Zeynep ÖZAYDIN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Haziran 2007

ÖZET

Yüksek yüzey alanı ve düzgün gözenek boyutu dağılımı ile M41S ailesinden olan MCM-41 malzemesi katalitik ve adsorpsiyon çalışmalarında araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Bu çalışmada, MCM-41 malzemesinin birçok endüstriyel proseste açığa çıkan zehirli, korozyif ve asit yağmurlarına neden olan H₂S gazının giderilmesi için Cu-MCM-41 sorbentinin hazırlanmasında destek maddesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Çalışmada ilk olarak saf MCM-41 malzemesinin sentezi direk (hidrotermal) yöntem ile gerçekleştirilmiştir. MCM-41 sentezine etki edebilecek parametrelerden olan silikat kaynağı ve yüzey aktif madde değiştirilerek sentezler tekrarlanmıştır. Ürünlerin yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları (XRD, BET, EDS, XPS, TPR, SEM) yapılmıştır. Yapılan karakterizasyon çalışmaları ile saf MCM-41'e ait karakteristik dört ana pik X-ışını kırınım desenlerinde görülmüş ve malzemelerin yüzey alanları 1040-1219 m²/g arasında bulunmuştur. Çalışmanın devamında, bakır içerikli MCM-41 destekli sorbentler direk (hidrotermal) ve emdirme (impregnation) yöntemleri ile farklı Cu/Si oranlarında sentezlenmiş ve ürün karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Kullanılan her iki sentez yönteminde de bakır içerikli MCM-41 malzemesinde bakırın CuO "tenorite" yapıda olduğu ve MCM-41 yapısının sentez sonucunda korunduğu XRD

analizleri yardımıyla bulunmuştur. Ayrıca bakır içerikli MCM-41 malzemelerinde yapıda bakır miktarı arttıkça X-ışını kırınım desenlerinde CuO piklerinde büyüme ve yüzey alanı değerlerinde düşme görülmüştür. Çalışmanın son bölümünde hazırlanan bakır içerikli MCM-41 sorbentleri ile H₂S uzaklaştırma deneyleri dolgu kolon reaktör sisteminde 500°C, 100 cm³/dakika toplam akış hızında %1 H₂S, %10 H₂ ve %89 He içeren gaz karışımıyla gerçekleştirilmiştir. Sorbentlerin kükürt tutma kapasiteleri reaktör etrafında yapılan kükürt dengi ile belirlenmiştir. Desülfürizasyon sonrasında bakır içerikli MCM-41 destekli sorbentlerin yüzey alanlarında düşüş, XRD analizlerinde bakır oksit piklerinin kaybolduğu görülmüştür. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Cu@MCM-41(I) numunesinin desülfürizasyon sonrası XRD analizinde yapıda Cu_{1.81}S pikleri gözlenmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.080
Anahtar Kelimeler : Mezogöznekli malzeme, Cu-MCM-41, H₂S uzaklaştırma
Sayfa Adedi : 134
Tez Yöneticisi : Prof.Dr. Gülşen DOĞU, Yrd.Doç.Dr. Sena YAŞYERLİ

**PROCESS GAS DESULFURIZATION at HIGH TEMPERATURE WITH
MESOPOROUS Cu-MCM-41**

(M.Sc. Thesis)

Zeynep ÖZAYDIN

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

June 2007

ABSTRACT

Researchers have recently focused on the synthesis and characterization of M41S materials due to their high surface area and well-defined narrow pore size distribution in catalytic and adsorption studies. In this study, MCM-41 material, which is used to remove poisonous and corrosive H₂S gases released from many industrial processes and causing acid rain, was investigated.

In this work, pure MCM-41 was synthesized by using hidrothermal synthesis and reproducible samples were obtained under same conditions. In order to understand surfactant and silica source effects on material structure, synthesis of MCM-41 has repeated with different surfactants and silica sources. MCM-41 materials prepared in this work were characterized XRD, BET, EDS, XPS, TPR, SEM techniques. Four characteristic Bragg peaks of MCM-41 were observed in the XRD patterns of MCM-41. The surface area of these samples determined by BET analysis, changed between 1040 and 1219 m²/g. Then, copper incorporated MCM-41 catalysts were synthesized by using direct (hidrothermal) and impregnation methods with different Cu/Si ratios. In Cu-MCM-41 materials, copper was in CuO, tenorite, structure and MCM-41 structure was retained in each method. Also, when the amount of copper increased in the structure of copper-containing MCM-41 materials, an increase

in CuO peak intensity and a decrease in surface area values were observed. In the last part of the study, desulfurization experiments were carried out using a fixed-bed reactor at 500°C, with a total flow rate of 100 cm³/min (1% H₂S, 10% H₂ and 89% He) using Cu-MCM-41 sorbents prepared in this work. The sulfur capture capacity of the sorbents was obtained. After desulfurization experiments surface area of Cu-MCM-41 decreased and CuO peaks disappeared in the XRD patterns. After desulfurization experiments, Cu_{1.81}S peaks were observed in the XRD patterns of the Cu@MCM-41(I) synthesized by impregnation method.

Science Code : 912.1.080

Key Words : Mesoporous material, Cu-MCM-41, H₂S removal

Page Number: 134

Adviser : Prof.Dr. Gülşen DOĞU, Yrd.Doç.Dr. Sena YAŞYERLİ

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tez çalışması olarak öneren, deneyimleri ile çalışmama ışık tutan ve bana her zaman destek olan değerli danışman hocam Sayın Prof.Dr. Gülşen DOĞU'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Teorik ve deneysel çalışmalarım boyunca değerli bilgi, deneyim ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ikinci danışman hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Sena YAŞYERLİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca oldukça yoğun çalışma ortamına rağmen değerli zamanını ayırarak bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen hocam Sayın Prof.Dr. Timur DOĞU'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çıktığım bu zorlu yolun her adımında yanımda olan, deneyin kalsinasyon aşamasının 17 saat sürdüğünü (bile) bilen ve benimle saat hesabı yapan, önünde TUS gibi bir sınavın olmasına rağmen çalışma yerini Kinetik Laboratuvarı olarak benimseyen ablam Zerin ÖZAYDIN'a, sıkıntılı dönemlerimde beni rahatlatıp, aldığı mor renkli hediyelerle beni sevindiren ablam Narin Neval ÖZAYDIN'a ve büyük emek ve özverileriyle beni yetiştirip hayatımın her alanında maddi/manevi yardım ve desteklerini esirgemeyen başta annem ve babam olmak üzere ailemin diğer fertlerine kucak dolusu sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın başından sonuna kadar teorik ve deneysel bilgilerini paylaşan, en bezgin ve telaşlı anımda sıcak sohbetleri ve güler yüzleri ile her zaman yanımda olan arkadaşlarım Canan ŞENER ve Zeynep OBALI'ya çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans ve ardından Araştırma Görevliliği'ne başlamam için beni her zaman destekleyen, kalbindeki çimento sevgisinin yanına MCM-41'i de alan, üstün bilgisayar bilgisiyle günün her saati arayabildiğim arkadaşım Haluk BİLGE'ye çok teşekkür ederim.

Yoğun çalışmalarım sırasında yardım ve sabırlarını esirgemeyerek iş yükümü hafifleten ve bana her zaman destek olan arkadaşlarım D. Dolunay ESLEK, Hüseyin ARBAĞ ve Fatma DURAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Multipoint yüzey alanlarının belirlenmesinde cihazlarını kullanımına sunan değerli hocam Sayın Prof.Dr. Suna BALCI ve analizin yapımında emeği geçen Arzu SOLMAZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde gerçekleştirilen EDS ve SEM analizlerinin yapılmasında emeği geçen Cengiz TAN'a, X-ışını kırınım desenleri analizlerinin yapılmasında emeği geçen teknisyen Necmi AVCI'ya, Merkez Laboratuvarı'nda gerçekleştirilen XPS analizlerinde emeği geçen Selda KESKİN'e çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında ihtiyaç duyduğum zamanlarda deneyimleri ile yardıma koşup seferber olan Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kimya Laboratuvarı teknisyeni Murat GÜLER'e ve diğer teknisyenlere çok teşekkür ederim.

Bu çalışmaya yaptıkları kısmi desteklerinden dolayı TÜBİTAK (Proje No: 105M029)'na teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	x
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xvi
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. M41S Ailesi.....	3
2.2. MCM-41/Metal İçerikli MCM-41 Sentezi ve Karakterizasyonu.....	5
2.3. Yüksek Sıcaklık Desülfürizasyonu.....	13
3. DENEYSEL YÖNTEM.....	17
3.1. Saf MCM-41'in Hidrotermal Yöntem ile Sentezi.....	17
3.2. Bakır İçerikli MCM-41 Sentezi.....	23
3.2.1. Direk (hidrotermal) yöntem ile bakır içerikli MCM-41 sentezi.....	23
3.2.2. Emdirme (impregnation) yöntemi ile bakır içerikli MCM-41 Sentezi.....	27
3.3. Karakterizasyon Çalışmaları.....	30
3.3.1. XRD (X-ışını Kırınım Difraktometresi).....	30
3.3.2. BET (Brunauer, Emmett and Teller) yüzey alanı.....	32

	Sayfa
3.3.3. TPR (Sıcaklık Programlı İndirgenme) analizi	35
3.3.4. XPS (X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi) analizi.....	36
3.3.5. EDS (Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi) analizi.....	36
3.3.6. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi.....	36
3.4. Yüksek Sıcaklık Desülfürizasyon Deneyleri.....	45
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....	50
4.1. Saf MCM-41'in Hidrotermal Yöntem ile Sentezinin Sonuçları.....	50
4.1.1. Farklı silika kaynakları ile saf MCM-41 sentezlerinin sonuçları.....	55
4.1.2. Farklı yüzey aktif madde ile saf MCM-41 sentezlerinin sonuçları.....	60
4.2. Bakır İçerikli MCM-41 Sentezlerinin Sonuçları.....	64
4.2.1. Hidrotermal yöntem ile Cu-MCM-41 sentezlerinin sonuçları.....	64
4.2.2. Emdirme (impregnation) yöntemi ile Cu@MCM-41 sentezlerinin sonuçları.....	74
4.3. Yüksek Sıcaklık Desülfürizasyon Deney Sonuçları.....	86
4.3.1. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan Cu-MCM-41 sorbentlerinin sülfidasyon sonuçları.....	88
4.3.2. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Cu@MCM-41 sorbentlerinin sülfidasyon sonuçları.....	94
KAYNAKLAR.....	105
EKLER.....	109
EK-1 H ₂ S gazına ait kalibrasyon grafiği.....	110
EK-2 Hidrotermal yöntem ile hazırlanan Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları.....	111
EK-3 Hidrotermal yöntem ile hazırlanan T1-Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları.....	112

Sayfa

EK-4 Hidrotermal yöntem ile sentezlenen Cu-MCM-41 numunelerinin EDS grafikleri	113
EK-5 Emdirme yöntemi ile yapılan T1-Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları.....	114
EK-6 Emdirme yöntemi ile yapılan T2-Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları.....	115
EK-7 Emdirme yöntemi ile yapılan Cu@MCM-41(II) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları.....	116
EK-8 Emdirme yöntemi ile yapılan T1-Cu@MCM-41(II) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 1,0079 g) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları.....	117
EK-9 Emdirme yöntemi ile yapılan T2-Cu@MCM-41(II) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 1,0079 g) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları.....	118
EK-10 Emdirme yöntemi ile yapılan Cu@MCM-41(III) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,0670 g) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları.....	119
EK-11 Emdirme yöntemi ile hazırlanan Cu@MCM-41 numunelerinin EDS grafikleri Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) ve T1-Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunelerinin EDS grafikleri.....	120
EK-12 Hidrotermal yöntem ile hazırlanan Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin reaktör çıkışındaki H_2S ve H_2O konsantrasyonları.....	122
EK-13 “Breakthrough” analizi için örnek hesaplama.....	123
EK-14 Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08) numunesinin tekrar sülfidasyonlarına ait “breakthrough” eğrileri.....	126
EK-15 Emdirme yöntemi ile hazırlanan Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin reaktör çıkışındaki H_2S ve H_2O konsantrasyonları.....	127
EK-16 Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin tekrar sülfidasyonlarına ait “breakthrough” eğrileri.....	128
EK-17 Veri analizi.....	129
EK-18 Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin sülfidasyon sonrası EDS grafiği.....	131
EK-19 Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin FT-IR Spektrumu (t=9. dakika).....	132
EK-20 Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin FT-IR spektrumu, H_2S bölgesi (dalga boyu: $2614\text{--}2772\text{ cm}^{-1}$).....	133
ÖZGEÇMİŞ.....	134

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Kalsine edilmiş saf MCM-41 için XRD ve d-değerleri sonuçları.....	6
Çizelge 3.1. Saf MCM-41 sentezleri için yapılan karakterizasyon çalışmalarının özeti.....	38
Çizelge 3.2. Hidrotermal yöntem ile bakır içerikli MCM-41 sentezleri için yapılan karakterizasyon çalışmalarının özeti.....	41
Çizelge 3.3. Emdirme yöntemi ile bakır içerikli MCM-41 sentezleri için yapılan karakterizasyon çalışmalarının özeti.....	42
Çizelge 3.4. Yüksek sıcaklık desülfürizasyon deneylerinde kullanılan numuneler için yapılan karakterizasyon çalışmalarının özeti.....	49
Çizelge 4.1. Silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisinin kullanılmasıyla elde edilen saf MCM-41 malzemelerinin XRD ve d-değerleri sonuçları.....	52
Çizelge 4.2. Silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisinin kullanılmasıyla elde edilen saf MCM-41 malzemelerinin yüzey alanları.....	52
Çizelge 4.3. Silika kaynağı olarak TEOS kullanılmasıyla elde edilen saf MCM-41 malzemelerinin XRD ve d-değerleri sonuçları.....	56
Çizelge 4.4. Silika kaynağı olarak TEOS kullanılmasıyla elde edilen saf MCM-41 malzemelerinin yüzey alanları.....	57
Çizelge 4.5. Silika kaynağı olarak toz (fumed) silika ile sodyum silikat çözeltisinin birlikte kullanılmasıyla elde edilen saf MCM-41-Br-FS+SS malzemesinin XRD ve d-değerleri sonuçları.....	58
Çizelge 4.6. CTMACl yüzey aktif maddesi ile yapılan MCM-41 malzemelerinin XRD ve d-değerleri sonuçları.....	60
Çizelge 4.8. CTMACl ile sentezlenen saf MCM-41 malzemelerinin yüzey alanları.....	62
Çizelge 4.9. Farklı yüzey aktif madde ile sentezlenen saf MCM-41 malzemelerinin yüzey alanları.....	64

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.10. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları.....	67
Çizelge 4.11. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan bakır içerikli MCM-41 malzemelerinin yüzey alanları.....	68
Çizelge 4.12. Hidrotermal yöntem ile yapılan Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin EDS sonuçları.....	69
Çizelge 4.13. Hidrotermal yöntem ile yapılan Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08) numunesinin EDS sonuçları.....	69
Çizelge 4.14. Hidrotermal yöntem ile yapılan Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin XPS sonuçları.....	71
Çizelge 4.15. Emdirme yöntemi ile yapılan Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları.....	76
Çizelge 4.16. Emdirme yöntemi ile aynı şartlarda sentez tekrarları sonucu elde edilen bakır içerikli MCM-41 malzemelerinin yüzey alanları.....	80
Çizelge 4.17. Emdirme yöntemi ile yapılan Cu@MCM-41(I), T1-Cu@MCM-41(I), Cu@MCM-41(II), Cu@MCM-41(III) numunelerinin EDS sonuçları.....	81
Çizelge 4.18. Emdirme yöntemi ile yapılan Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin XPS sonuçları.....	84
Çizelge 4.19. Saf MCM-41, hidrotermal ve emdirmeye yöntemleri ile sentezlenen bakır içerikli MCM-41 numunelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	86
Çizelge 4.20. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan numunelerin kükürt (S) tutma kapasiteleri [500°C , %1 H_2S , %10 H_2 , %89 He, sorbent miktarı=0,2 g, gaz akış hızı $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ (25°C)]......	89
Çizelge 4.21. Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin sülfidasyon öncesi ve sonrası XRD ve d-değerleri sonuçları.....	91
Çizelge 4.22. Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş olan bakır içerikli MCM-41 malzemelerinin sülfidasyon öncesi ve sonrası yüzey alanları.....	93

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.23. Emdirme yöntemi ile hazırlanan numunelerin kükürt (S) tutma kapasiteleri [500°C, %1 H ₂ S, %10 H ₂ , %89 He, sorbent miktarı=0,2 g, gaz akış hızı 100 cm ³ /dk (25°C)].....	95
Çizelge 4.24. Cu@MCM-41(I) (eklenen Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O: 0,6700 g) numunesinin sülfidasyon öncesi ve sonrası XRD ve d-değerleri sonuçları.....	98
Çizelge 4.25. Emdirme yöntemi ile sentezlenmiş olan bakır içerikli MCM-41 malzemelerinin sülfidasyon öncesi ve sonrası yüzey alanları.....	100
Çizelge 4.26. Emdirme yöntemi ile sentezlenmiş olan bakır içerikli Cu@MCM-41(I) numunesinin sülfidasyon sonrası EDS sonucu.....	100
Çizelge 4.27. Hidrotermal ve emdirme yöntemleri ile hazırlanan numunelerin kükürt (S) tutma kapasiteleri [500°C, %1 H ₂ S, %10 H ₂ , %89 He, sorbent miktarı=0,2 g, gaz akış hızı 100 cm ³ /dakika (25°C)].....	103

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Altıgen yapılı MCM-41	4
Şekil 2.2. MCM-48 yapısı.....	4
Şekil 2.3. MCM-50 yapısı.....	5
Şekil 2.4. Kalsine edilmiş saf MCM-41 için X-ışını kırınım deseni.....	6
Şekil 2.5. Saf MCM-41 ve CuO/MCM-41 XRD modeli (a) MCM-41 ve CuO/MCM-41 (1-10 2 θ açı aralığında), (b) CuO/MCM-41 (10-70 2 θ açı aralığında).....	9
Şekil 3.1. Saf MCM-41'in hidrotermal yöntem ile sentezinin şematik gösterimi.....	22
Şekil 3.2. Bakır içerikli MCM-41'in hidrotermal yöntem ile sentezinin şematik gösterimi.....	26
Şekil 3.3. Bakır içerikli MCM-41'in emdirme (impregnation) yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi.....	29
Şekil 3.4. Tipik MCM-41 gözenek yapısı.....	31
Şekil 3.5. Yüksek sıcaklık desülfürizasyon deney sisteminin akım şeması	47
Şekil 4.1. Silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisinin kullanılmasıyla elde edilen saf MCM-41 malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri (a) MCM-41-Br-SS, (b) T1-MCM-41-Br-SS, (c) T2-MCM-41-Br-SS.....	51
Şekil 4.2. MCM-41-Br-SS numunesinin BJH adsorpsiyon yöntemi ile belirlenen gözenek çapı dağılımı.....	53
Şekil 4.3. MCM-41-Br-SS numunesinin TPR grafiği.....	53
Şekil 4.4. MCM-41-Br-SS numunesinin XPS grafiği.....	54
Şekil 4.5. Silika kaynağı olarak TEOS kullanılarak elde edilen saf MCM-41 malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri.....	56

Şekil	Sayfa
Şekil 4.6. Silika kaynağı olarak toz (fumed) silika ile sodyum silikat çözeltisinin birlikte kullanılmasıyla elde edilen saf MCM-41-Br-FS+SS malzemesinin X-ışını kırınım deseni.....	57
Şekil 4.7. Farklı silika kaynakları ile sentezlenen saf MCM-41 malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri (a) MCM-41-Br-TE, (b) MCM-41-Br-FS+SS, (c) T2-MCM-41-Br-SS.....	59
Şekil 4.8. Hidrotermal yöntem kullanılarak CTMACl yüzey aktif maddesi ile yapılan saf MCM-41'lerin X-ışını kırınım desenleri (a) MCM-41-Cl-SS, (b) T1-MCM-41-Cl-SS, (c) T2-MCM-41-Cl-SS	61
Şekil 4.9. Farklı yüzey aktif madde ile sentezlenen saf MCM-41 malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri (a) T2-MCM-41-Cl-SS, (b) T2-MCM-41-Br-SS.....	63
Şekil 4.10. Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş olan Cu-MCM-41 malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri (a) Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05), (b) Cu-MCM-41(II) Cu/Si=0,08), (c) T1-Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08).....	66
Şekil 4.11. Cu-MCM-41(I) (Cu/Si= 0,05) numunesinin BJH adsorpsiyon yöntemi ile belirlenen gözenek çapı dağılımı.....	69
Şekil 4.12. Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin XPS grafiği.....	70
Şekil 4.13. Saf CuO yapısının TPR grafiği.....	72
Şekil 4.13. Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin TPR grafiği.....	72
Şekil 4.15. Emdirme yöntemi ile sentezlenmiş olan Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) malzemesinin tekrar sentezlerine ait X-ışını kırınım desenleri.....	75
Şekil 4.16. Emdirme yöntemi ile sentezlenmiş olan Cu@MCM-41(II) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 1,0079 g) malzemesinin tekrar sentezlerine ait X-ışını kırınım deseni.....	77
Şekil 4.17. Emdirme yöntemi ile sentezlenmiş olan Cu@MCM-41(III) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,0670 g) malzemesinin X-ışını kırınım desenleri.....	78

Şekil	Sayfa
Şekil 4.18. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Cu@MCM-41 numunelerinin bakır miktarındaki artış ile X-ışını kırınım desenleri (a) Cu@MCM-41(III) (Cu/Si=0,09), (b) Cu@MCM-41(I) (Cu/Si=0,56), (c) Cu@MCM-41(II) (Cu/Si=0,70).....	79
Şekil 4.19. Cu@MCM-41(I) (eklenen Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O: 0,6700 g) numunesinin BJH adsorpsiyon yöntemi ile belirlenen gözenek çapı dağılımı.....	81
Şekil 4.20. Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş olan (a) Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,07), numunesi ile emdirme yöntemi ile sentezlenmiş olan (b) Cu@MCM-41(III) (Cu/Si=0,09) numunesinin X-ışını kırınım desenleri.....	82
Şekil 4.21. Cu@MCM-41-I (eklenen Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O: 0,6700 g) numunesinin XPS grafiği (a) bakır, (b) silisyum, (c) oksijen.....	83
Şekil 4.22. Cu@MCM-41(I) (eklenen Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O: 0,6700 g) numunesinin TPR grafiği.....	84
Şekil 4.23. “Breakthrough” eğrisinin grafiksel olarak ifadesi.....	87
Şekil 4.24. Saf MCM-41 ve hidrotermal yöntem ile hazırlanan bakır içerikli MCM-41 numunelerinin “breakthrough” eğrileri.....	88
Şekil 4.25. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin X-ışını kırınım desenleri (a) sülfidasyon sonrası, (b) sülfidasyon öncesi.....	90
Şekil 4.26. Saf MCM-41 ve emdirme yöntemi ile hazırlanan numunelerin “breakthrough” eğrileri.....	94
Şekil 4.27. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Cu@MCM-41(I) (eklenen Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O: 0,6700 g) numunesinin X-ışını kırınım desenleri (a) sülfidasyon sonrası, (b) sülfidasyon öncesi.....	97
Şekil 4.28. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin (a) sülfidasyon öncesi, (b) sülfidasyon sonrası ve emdirme yöntemi ile sentezlenen Cu@MCM-41(I) (eklenen Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O: 0,6700 g) numunesinin (c) sülfidasyon öncesi, (d) sülfidasyon sonrası X-ışını kırınım desenleri.....	102

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. MCM-41 TEM görüntüsü.....	6
Resim 2.2. MCM-41 SEM fotoğrafı (5 000 büyütme).....	7
Resim 2.3. CuO/MCM-41 SEM fotoğrafı.....	10
Resim 2.4. CuO/MCM-41 TEM görüntüsü (a, b) ve HRTEM görüntüsü (c, d).....	10
Resim 2.5. Farklı silika kaynaklı (a) fumed silika (FS), (b) etil silikat (ES), (c) silikat çözeltisi (SS) MCM-41'in SEM fotoğrafı.....	13
Resim 3.1. (a) çözücü (H ₂ O), (b) yüzey aktif madde (CTMABr) ile elde edilen (c) berrak çözelti.....	18
Resim 3.2. (a) sodyum silikat çözeltisinin, (b) berrak çözeltiye damla damla eklenmesiyle elde edilen (c) jel.....	18
Resim 3.3. (a) elde edilen son jelin, (b) otoklavda, (i) 120°C'lik fırında bekletilmesi sonucu oluşan (c) ürün.....	19
Resim 3.4. Saf MCM-41 yıkama aşaması.....	19
Resim 3.5. Oluşan son katı ürün.....	20
Resim 3.6. Kalsinasyon aşaması.....	20
Resim 3.7. (a) çözücü (H ₂ O), (b) yüzey aktif madde (CTMABr) ile elde edilen (c) berrak çözelti.....	23
Resim 3.8. (a) sodyum silikat çözeltisinin, (b) berrak çözeltiye damla damla eklenmesiyle elde edilen (c) jel.....	24
Resim 3.9. Oluşan jele damla damla eklenen bakır kaynağı.....	24
Resim 3.10. (a) elde edilen son jelin, (b) otoklavda, (c) 120°C'lik etüvde bekletilmesi sonucu oluşan (d) ürün.....	24
Resim 3.11. Oluşan mavi, toz katı ürün.....	25
Resim 3.12. Saf MCM-41 ve deionize su ile hazırlanan süspansiyon.....	27

Resim	Sayfa
Resim 3.13. Süspansiyona bakır çözeltisinin ilave edilmesi ile elde edilen çözelti.....	27
Resim 3.14. Suyu uçurularak elde edilen katı.....	28
Resim 3.15. Yüzey alanı cihazı (single point) (QuantoChromeMonosorb).....	33
Resim 3.16. Yüzey alanı cihazı (multi point) (QuantoChrome-Autosorb-1C)...	35
Resim 3.17. TPR (Sıcaklık Programlı İndirgenme) cihazı.....	36
Resim 3.18. Yüksek sıcaklık desülfürizasyon deney sisteminin fotoğrafı.....	48
Resim 4.1. MCM-41-Br-SS numunesinin SEM fotoğrafı (10 000 büyütme)....	55
Resim 4.2. MCM-41-Br-FS+SS numunesinin SEM fotoğrafı (10 000 büyütme).....	58
Resim 4.3. MCM-41-Cl-SS numunesinin SEM fotoğrafı (10 000 büyütme)....	62
Resim 4.4. Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin SEM fotoğrafı (5 000 büyütme).....	73
Resim 4.5. Saf CuO yapısının SEM fotoğrafı (5 000 büyütme).....	73
Resim 4.6. Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin SEM fotoğrafı (5 000 büyütme).....	85
Resim 4.7. Cu@MCM-41(II) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 1,0079 g) numunesinin SEM fotoğrafı (5 000 büyütme).....	85
Resim 4.8. Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin sülfidasyon sonrası SEM fotoğrafı (10 000 büyütme).....	93
Resim 4.9. Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin sülfidasyon sonrası SEM fotoğrafı (10 000 büyütme).....	101

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklama

C₀	H ₂ S reaktör giriş konsantrasyonu, mol/cm ³
m	Numune miktarı, g
Q	Hacimsel akış hızı, cm ³ /dakika
t	Zaman, dakika

Kısaltmalar

Açıklama

BET	Brunauer, Emmett, and Teller
EDS	Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirmeli Elektron Mikroskobu
TPR	Sıcaklık Programlı İndirgenme
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-ışını Kırınım Difraktometresi

1. GİRİŞ

Gözenekli malzemeler, yüksek yüzey alanlarına sahip olmaları nedeniyle, adsorbent, katalizör ve katalizör desteği olarak kullanılmaktadırlar. Son yüzyıl içerisinde mezogözenekli yapıların bulunması ile şablon kullanımlı (template) sentezlerde yeni bir çalışma alanı başlatılmış oldu. 1992’de Mobil Araştırma ve Geliştirme Grubu, M41S olarak bilinen mezogözenekli malzeme ailesini sentezlemişlerdir. Bu malzemeler ilk kez "Mobil Araştırma Grubu" tarafından sentezlendikleri için MCM (Mobil Composition of Matter) olarak adlandırılmışlardır. Bu malzemeler 15-100 Å arasında değişebilen gözenek çapı dağılımları ve yüksek yüzey alanları ile IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) sınıflandırmasına göre mezogözenekli yapılar olarak tanımlanmaktadırlar (IUPAC sınıflandırması: mikrogözenekliler <20Å, mezogözenekliler: 20-500 Å, makrogözenekliler >500 Å). MCM farklı yapısal özellikleri ile değişik isimlerle tanımlanmaktadır. Bu ailenin ana üyeleri MCM-41, MCM-48 ve MCM-50’dir. MCM yapılarının katalizör veya adsorpsiyon uygulamalarında aktif metaller için destek maddesi olarak kullanımı araştırılan bir konudur.

Son yıllarda hava kirliliğinin artması ülkelerin bu konuda ciddi önlemler almasını gerektirmektedir. Hava kirliliği yaratan hidrojen sülfür gazı (H_2S) korozif özelliğinden dolayı bulunduğu prosese de zarar vermektedir. Birçok kimyasal proseste (petrol rafinerileri, güç üretim prosesleri v.b.) açığa çıkan, zehirli, korozif, hava kirliliği ve asit yağmurlarına sebep olup insan ve çevre sağlığını tehdit eden H_2S gazının güvenli bir şekilde uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu çalışma ile H_2S uzaklaştırma yöntemlerinden olan yüksek sıcaklık desülfürizasyonu için yeni ve verimli bir sorbentin geliştirilmesi çalışmaları yürütülmüştür. Sorbent için son yıllarda çalışmaların üzerinde yoğunlaştığı yüksek yüzey alanlı ve düzgün gözenek boyutuna sahip MCM-41 malzemesi destek maddesi olarak kullanılmıştır. Sorbente aktif madde olarak, H_2S ile kolay reaksiyon vermesi, 800 °C’ye kadar dayanma kapasitesi, ucuz ve rejenerasyonunun kolay olması gibi özelliklerinden dolayı etkin bir metal olan bakır seçilmiştir.

Bu çalışma için gerekli olan literatür araştırması yapılmış, saf MCM-41 sentezleri gerçekleştirilmiş ve tekrarlanabilirliği sağlanmıştır. MCM-41 sentezi sırasında kullanılan silika kaynağının MCM-41 yapısı üzerine etkisinin görülebilmesi amacıyla farklı silika kaynakları (sodyum silikat çözeltisi, tetraetil orto silikat ve toz silika ile sodyum silikat çözeltisi karışımı) ile MCM-41 sentezi ve bunların tekrarlanabilirlik sentezleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yine sentez sırasında kullanılan yüzey aktif maddenin (surfactant) yapı üzerine etkisinin görülebilmesi amacıyla farklı yüzey aktif madde (hekzadesiltrimetil amonyum klorid, setiltrimetil amonyum bromid) kullanılarak saf MCM-41 sentezi gerçekleştirilmiş ve tekrarlanabilirliği görülmüştür. Yüksek sıcaklık desülfürizasyon deneylerinde sorbent olarak özelliği araştırılarak, yapısında bakır içeren MCM-41'in sentezi direk (hidrotermal) ve emdirme (impregnation) yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her iki yöntem ile yapısında farklı Cu/Si oranı ile bakır içerikli MCM-41 sentezleri tekrarlanmıştır. Tekrarlanabilirliğin görülebilmesi amacıyla sentezlenmiş ürünlerin yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için karakterizasyon çalışmaları (XRD, yüzey alanı, gözenek yapısı, SEM, TPR, XPS, EDS) yürütülmüştür. Yapılan sentez ve karakterizasyon çalışmalarının sonuçları “SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ” bölümünde ayrıntılı olarak açıklanmaktadır. Elde edilen bakır içerikli MCM-41 destekli sorbentler ile yüksek sıcaklık desülfürizasyon deneyleri yürütülmüştür. Yüksek sıcaklık desülfürizasyon deneyleri Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde kurulu olan dolgulu kolon reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Bakır içerikli MCM-41 sorbentlerinin yapısal özelliklerinin incelenebilmesi amacıyla desülfürizasyondan sonra karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatür araştırması üç genel başlık halinde incelenmiştir. Birinci bölümde, mezogözenekli malzeme ailesi olan M41S ailesi, ikinci bölümde, MCM-41 ve metal içerikli MCM-41 sentezi, karakterizasyonu ve reaksiyon çalışmaları, üçüncü bölümde ise, yüksek sıcaklık desülfürizasyonu ile ilgili çalışmalar bakır esaslı sorbentler esas alınarak incelenmiştir.

2.1. M41S Ailesi

Gözenekli malzemeler, yüksek yüzey alanlarına sahip olmaları nedeniyle, adsorbent, katalizör ve katalizör desteği olarak kullanılmaktadırlar. "IUPAC" sınıflandırmasına göre gözenekli malzemeler;

1. Mikrogözenekliler ($<20 \text{ Å}$)
2. Mezogözenekliler ($20 \text{ Å} - 500 \text{ Å}$)
3. Makrogözenekliler ($>500 \text{ Å}$)

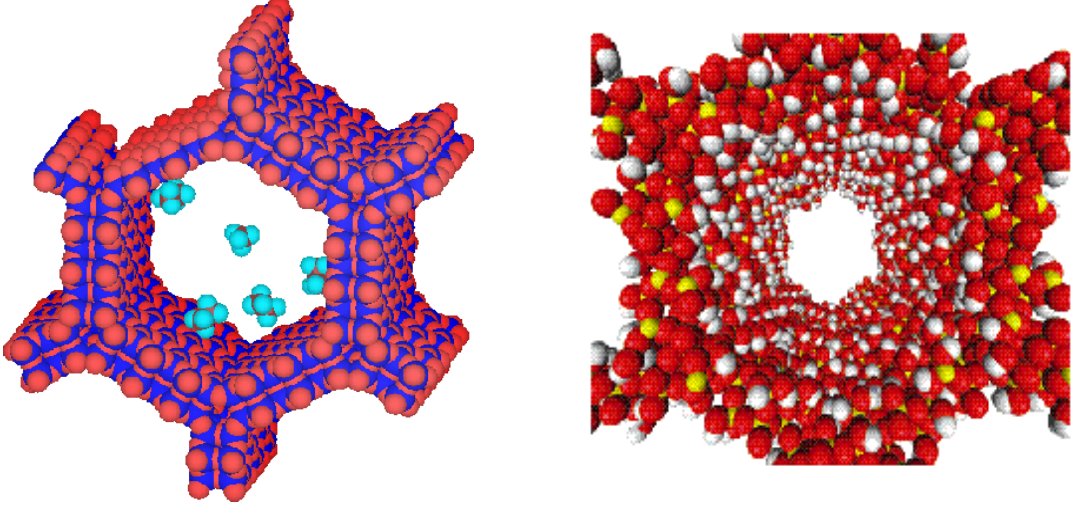
olarak sınıflandırılırlar [1].

Mikrogözenekli malzeme sınıfının en bilinen üyeleri zeolitlerdir. Zeolitler, kristal aluminasilikat ağlarından dolayı çok iyi katalitik özellik gösterirler. Ancak nispeten dar olan gözenekleri nedeniyle uygulamaları kısıtlanmaktadır. MCM-41'in keşfedilmesiyle birlikte daha geniş çapta gözenekler görülmektedir.

Son yüzyıl içerisinde mezogözenekli yapıların bulunması ile şablon kullanımlı (template) sentezlerde yeni bir çalışma alanı başlatılmış oldu. 1992'de Mobil Araştırma ve Geliştirme Grubu, M41S olarak bilinen mezogözenekli malzeme ailesini sentezlemişlerdir. İlk kez "Mobil Araştırma Grubu" tarafından sentezlendikleri için MCM (Mobil Composition of Matter) olarak adlandırılmışlardır. Bu malzemeler $15-100 \text{ °A}$ arasında değişebilen gözenek çapı dağılımları ve yüksek yüzey alanlarına sahiptirler. MCM farklı yapısal özellikleri ile değişik isimlerle tanımlanmaktadır. Bu ailenin ana üyeleri MCM-41, MCM-48 ve MCM-50'dir.

MCM-41

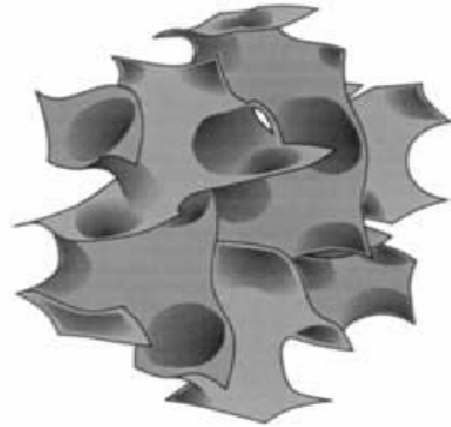
M41S ailesinin en çok bilinen üyelerinden olan MCM-41 tek boyutlu, altıgen gözenek yapısına sahiptir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Altıgen yapılı MCM-41

MCM-48

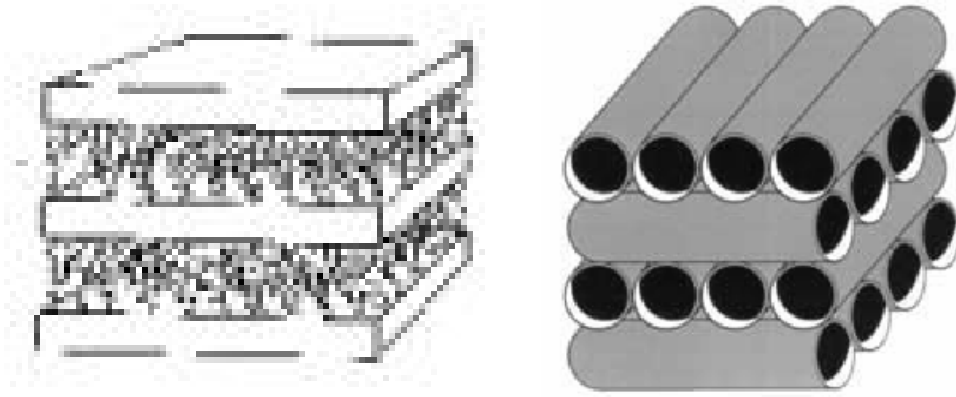
M41S ailesi üyelerinden olan MCM-48 üç boyutlu kübik gözenek yapısına sahiptir (Şekil 2.2)



Şekil 2.2. MCM-48 yapısı

MCM-50

M41S ailesinin diğ er bir  yesi olan MCM-50 ise kararsız bir yapıya sahiptir ( ekil 2.3).



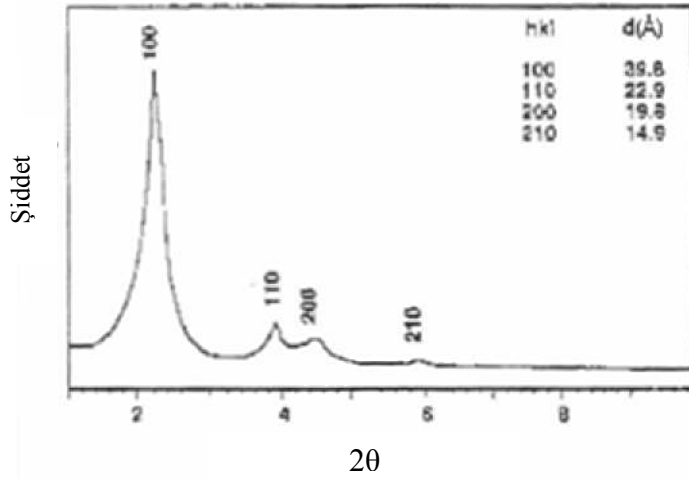
Şekil 2.3. MCM-50 yapısı

Ayrıca MCM yapılarının katalizör veya adsorpsiyon uygulamalarında aktif metaller için destek maddesi olarak kullanımı araştırılan bir konudur.

2.2. MCM-41/Metal  erikli MCM-41 Sentezi ve Karakterizasyonu

Beck ve ark. (1992), sentez, silikat/ alüminasilikat mezogözenekli moleküler eleklerin yeni bir ailesinin, M41S adıyla tanımlanan, sentezini, karakterizasyonunu ve oluşum mekanizmasını  alı mı lardır. Bu ailenin bir  yesi olan MCM-41 15-100   arasında değişen altıgen mezogözenek düzenine sahiptir. Organik şablonlar (template) gibi vazife gören sıvı kristal yüzey aktif madde (surfactant) yapılı  ablonlama mekanizması bu materyallerin oluşumu için önerilen mekanizmadır. MCM-41 materyallerinin yapısı ve gözenek boyutlarının, yüzey aktif maddenin zincir uzunluğu ve kimyasal çözeltilerin özellikleriyle yakından ilişkili olduğu kanıtlanmıştır. Beck ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş olan MCM-41'in X-ışını kırınım desenleri  ekil 2.4'de, d-değerleri sonuçları  izelge 2.1'de yer almaktadır. Ayrıca elde ettikleri MCM-41'in TEM (Geçirmeli Elektron

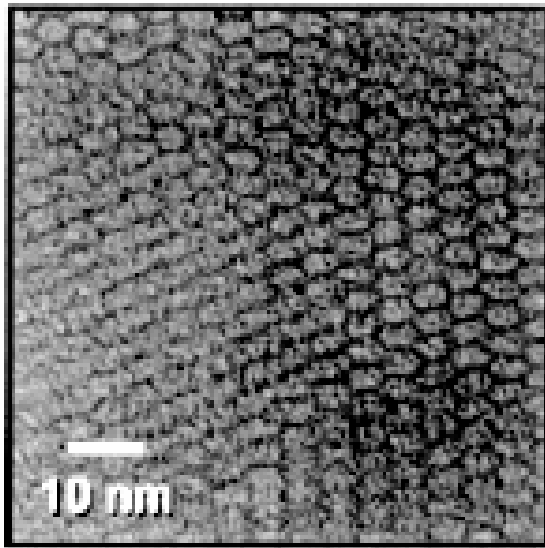
Mikroskobu) görüntüsü Resim 2.1’de verilmiştir. Resimde de görüldüğü gibi MCM-41’in altıgen gözenek yapısı elde edilmiştir [1].



Şekil 2.4. Kalsine edilmiş saf MCM-41 için X-ışını kırınım deseni [1]

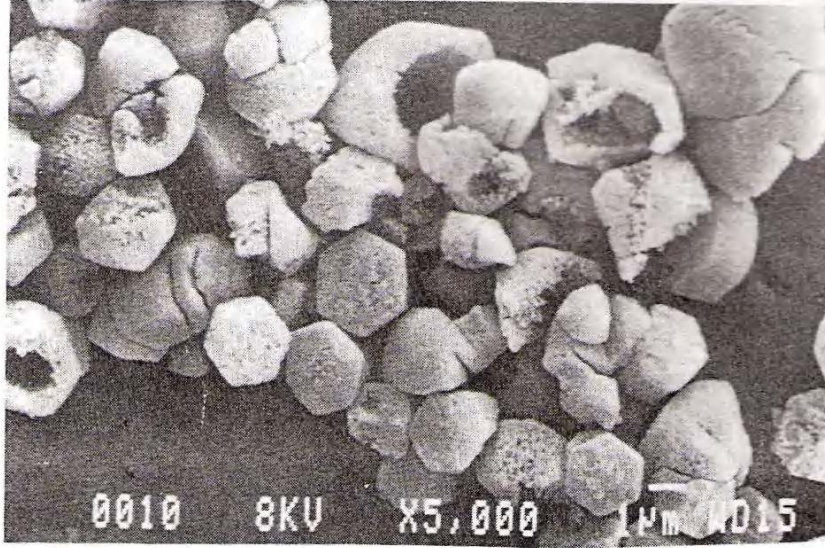
Çizelge 2.1. Kalsine edilmiş saf MCM-41 için XRD ve d-değerleri sonuçları [1]

Ürün Adı	hkl	2θ (derece)	d değeri (Å)
Kalsine edilmiş MCM-41 için XRD analizi	100	2.20	39.8
	110	3.90	22.9
	200	4.42	19.8
	210	5.90	14.9



Resim 2.1. MCM-41 TEM görüntüsü [1]

Kresge ve ark. (1992), mikrogözenekli (gözenek $\leq 20 \text{ \AA}$) ve mezogözenekli (gözenek $\sim 20\text{-}500 \text{ \AA}$) inorganik katıların, yüksek yüzey alanlarından dolayı katalizör olarak kullanıldığını belirtmişlerdir. Çalışmalarında yüzey aktif madde varlığında alüminasilikat jellerin kalsinasyonundan mezogözenekli katıları sentezlemişlerdir. Ayrıca önerdikleri mekanizma sıvı kristal şablon (liquid-crystal templating) mekanizmasıdır. Kresge ve ark. tarafından sentezlenmiş olan MCM-41'in SEM fotoğrafı Resim 2.2'de verilmiştir. Resimde de görüldüğü gibi görüntü, 5000 kez büyütülerek elde edilmiştir [2].



Resim 2.2. MCM-41 SEM fotoğrafı (5 000 büyütme) [2]

Chen ve ark. (1993) tarafından mezogözenekli moleküler elekler MCM-41 sentezlenmiş ve XRD, azot adsorpsiyon/desorpsiyonu, sikloheksan ve su adsorpsiyonu, TEM, TGA, TPD, FTIR, FT-Raman, ^{29}Si , ^{27}Al ve ^{13}C MAS NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. TEM, IR ve NMR sonuçları, MCM-41'in inorganik kısmının düzensiz silikalara veya alüminasilikatlara kristal moleküler eleklerden daha çok benzediğini göstermiştir. Sikloheksan ve suyun adsorpsiyonu saf silika ve alüminasilikat MCM-41'in her ikisinin de hidrofobik olduğunu göstermiştir. Amonyak desorpsiyon (TPD) sonuçlarına dayandırılan alüminasilikat MCM-41, düzensiz alüminasilikatlara benzer olarak asidik özelliğe sahiptir [3].

Chen ve ark. (1993) diğerk bir çalışmalarında, MCM-41 sentezi sırasında elde edilen katıları XRD, TGA ve Si-NMR spektrometresi ile incelemişlerdir. ¹⁴NMR spektroskopisinden elde edilenlerle birleştirilen bu veriler MCM-41 sentez mekanizmasının açıklanmasında kullanılır [4].

Jaroniec ve ark. (2001), yeni bir yöntem kullanarak çok iyi düzenlenmiş MCM-41 silikaları sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Sentez çalışmalarında etkin madde olarak alkiltrimetil amonyum bromid (CTMABr), silika kaynağı olarak da sodyum silikat kullanılmıştır [5].

Qiang ve ark. (2001), bir heterojen bakır katalizörünü mezogözenekli MCM-41 zerine eklemişlerdir. MCM-41, 1400 m²/g'dan daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Bakır, aktif element özelliğinden dolayı seçilmiş ve MCM-41 zerine yüklenmiştir. Hazırlanan katalizörler fenol çözeltisinin katalitik ıslak (nemli) oksidasyonu için kullanılmışlardır. Bu katalizörlerin yüksek katalitik özellik gösterdikleri gözlemlenmiştir [6].

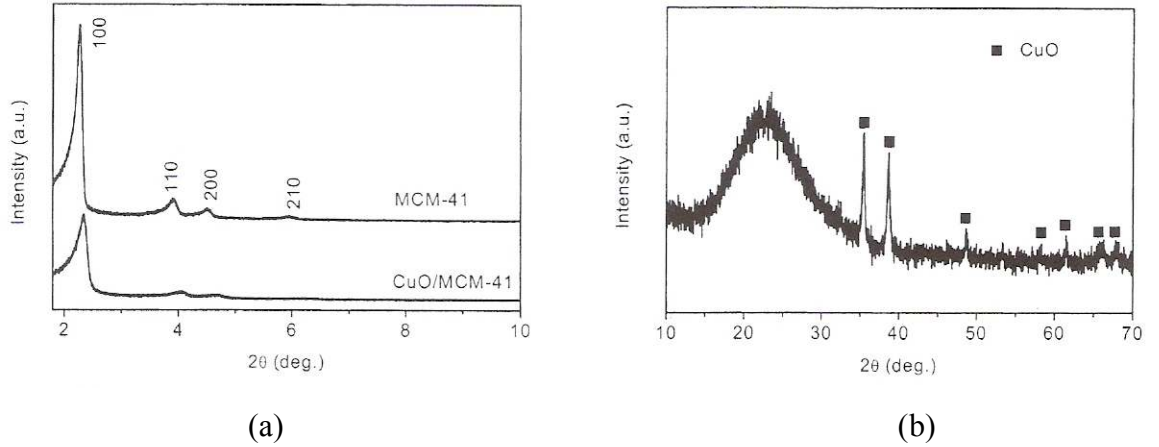
Wang ve ark. (2002), nanoboyutlu bakır oksit içeren mezogözenekli silika kürelerinin yeni bir serisini oda sıcaklığında su/etanol/amonyak çözeltisinde sentezlemişlerdir. Mezogözenekli yapılar XRD ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon teknikleriyle karakterize edilmişlerdir. SEM ve TEM yöntemleri ile MCM-41 parçacıklarının küresel yapıları açıklanmıştır [7].

Velu ve ark. (2002), sentezin başlangıç aşamasında metal iyonlarının direk yerleştirilmesi ile oda sıcaklığında bakır ve çinko içeren MCM-41 mezogözenekli moleküler elekler sentezlemişlerdir. Materyallerin fizikokimyasal zellikleri XRD, TEM, UV-Visible spektroskopisi, elektron paramanyetik rezonans spektroskopisi, TPR, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemleri ile belirlenmiştir [8].

Norena-Franco ve ark. (2002), hazırlanan bakırlı MCM-41 ile su ve asetonitril ortamında fenolün oksidasyon reaksiyonlarını çalışmışlardır. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonları XRD, UV-Vis ve FTIR ile yapılmıştır. Fenolün seçici

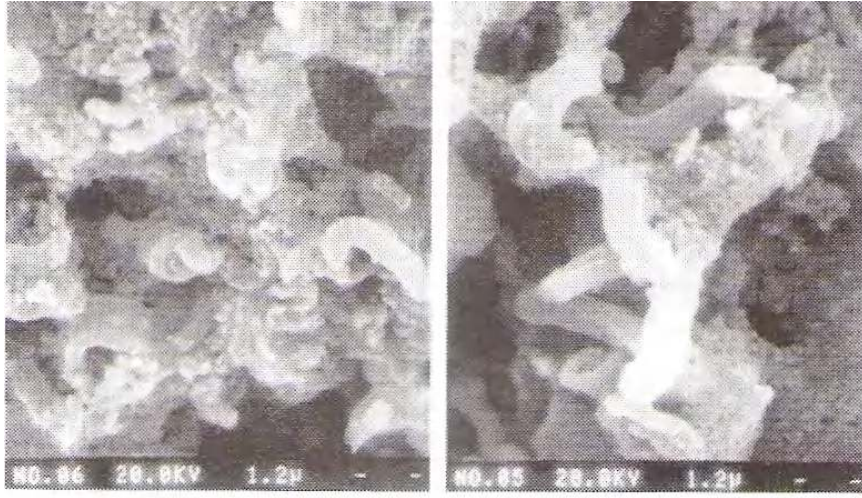
oksidasyonunun H_2O_2 ile radikalik tepkimesi ile üç ana ürün oluşmaktadır. Bunlar; “catechol”, “hydroquinone” ve “benzoquinone”dur. Bakır asetat ve bakır nitrat tuzlarının kullanılması sonucu fenolün oksidasyon çalışmalarının bakır nitrat tuzu ile daha iyi sonuç verdiğini açıklamışlardır [9].

Li ve Gao (2003), hazırlamış oldukları bakır oksit içerikli MCM-41 ile saf MCM-41'in yapısal özelliklerini karşılaştırmışlardır. Bu karşılaştırmalar sonucunda bakır oksitin 40 nm boyuta sahip olduğunu ve yığılma olmadığını görmüşlerdir. Sentez jeline bakırlı nitratin eklenmesiyle malzemenin kalitesinin biraz düştüğü XRD ve azot adsorpsiyon ölçümleriyle kanıtlanmıştır. CuO/MCM-41 ile saf MCM-41'in yapısal özellikleri karşılaştırıldığında CuO/MCM-41'in saf MCM-41 kadar iyi olmadığı gözlenmiştir. XRD görüntüsü saf MCM-41 ve CuO/MCM-41 için düşük ve yüksek 2θ aralığında incelenmiştir (Şekil 2.5). Ayrıca bakır içerikli CuO/MCM-41 malzemesinin SEM ve TEM görüntüleri de sırasıyla Resim 2.3 ve Resim 2.4'de verilmiştir [10].

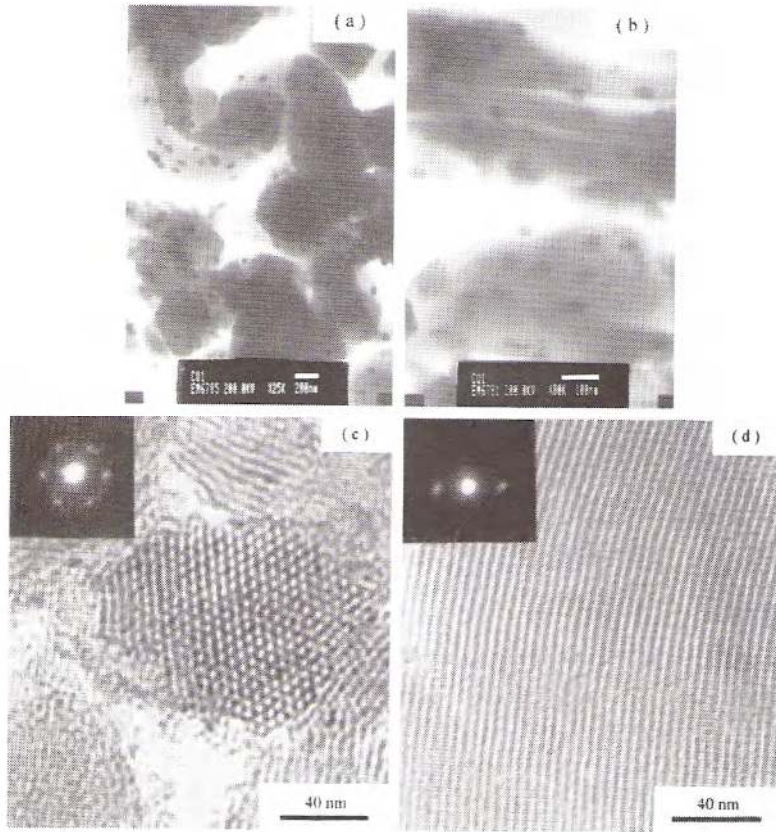


Şekil 2.5. Saf MCM-41 ve CuO/MCM-41 XRD modeli [10]

- (a) MCM-41 ve CuO/MCM-41 (1-10 2θ açı aralığında),
 (b) CuO/MCM-41 (10-70 2θ açı aralığında)



Resim 2.3. CuO/MCM-41 SEM fotoğrafı [10]



Resim 2.4. CuO/MCM-41 TEM görüntüsü (a, b) ve HRTEM görüntüsü (c, d) [10]

Ziolek ve ark. (2004), çeşitli geçiş metalleri içeren (TME : Cu, Fe, Mb, V, Mo) MCM-41'i sentezleyip, düşük sıcaklıkta N_2 adsorpsiyonu, UV-Vis spektroskopisi, ESR ile karakterize etmişlerdir. Geçiş metal elementleri içeren mezogözenekli

silikatların sentezlenmesi için iki ayrı yöntem uygulanmıştır. Bu yöntemlerden birincisi polipropilen şişelerde hidrotermal sentez, ikincisi ise basit bir ortamda oda sıcaklığında hızlı sentezdir. Sentezler farklı geçiş element tuzlarının karışımı ve silika kaynaklarından “cethyltrimethylammonium” katyonları varlığında yürütülmüştür. Analiz sonuçlarında Cu-MCM-41 dışında tüm malzemelerin mezogözeneklerinin hekzagonal yapıda olduğu saptanmıştır [11].

Tsoncheva ve ark. (2004) tarafından çeşitli hazırlama teknikleri kullanılarak bakır ile modifiye edilmiş MCM-41 silika malzemeleri sentezlenmiş ve XRD, TPR ve adsorplanmış karbonmonoksitin FTIR spektroskopisi ile karakterizasyonu yapılmıştır. Örneklerin metanol dehidrasyonunda katalitik aktifliği ve seçiciliği de karşılaştırılmıştır. Katalitik proseslerde farklı bakır türlerinin (bakır asetat, bakır asetil asetonat) rolü tartışılmıştır [12].

Huang ve ark. (2004) tarafından, yeni bir sorpsiyon sistemi için adsorbent olarak katyonik MCM-41 modifiye edilmiştir. Silika kaynağı olarak katyonik silan ve katyonik yüzey aktif madde kullanımı ile direk sentez yöntemiyle katyonik MCM-41 sentezlemişlerdir. Hazırlanan örnekler XRD, N₂ adsorpsiyon, TEM, FTIR ve koloidal titrasyon yöntemleri ile karakterize edilmiştir [13].

Chatterjee ve ark. (2004), hidrotermal sentez yöntemi ile bakır içerikli mezogözenekli malzemeler elde etmişlerdir. Analizler XRD, TEM, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, ESR ile yapılmıştır. Sonuçlar hazırlanan malzemelerin süper katalitik özelliklere sahip olduğunu göstermektedir [14].

Szegedi ve ark. (2004), bazı geçiş elementlerini içeren küresel MCM-41 silikalarını sentezlemişlerdir. Geçiş elementleri olarak alüminyum, demir, kobalt ve bakır kullanmışlardır. Sentezledikleri metal içerikli MCM-41’leri XRD, BET, TPR ve IR spektroskopileri ile karakterize etmişlerdir. Karakterizasyon sonuçları demir, kobalt ve bakırın MCM-41 içine yerleştirilebileceğini göstermiştir [15].

Sobczak ve ark. (2004), CuAlMCM-41 ve CuNbMCM-41 mezogözenekli malzemeleri farklı Si/Cu oranları ile sentezlemişlerdir. Bu sentezlenen malzemelerin özelliklerini belirlemek amacıyla XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, NMR, ESR, H₂-TPR ve FTIR gibi analiz yöntemlerini kullanmışlardır [16].

Güçbilmez ve ark. (2005), tarafından yüksek yüzey alanlı (1452 m²/g) MCM-41 ve V-MCM-41 malzemeleri direk hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenmiştir. Karakteristik X-ışını kırınım desenleri, SEM ve AFM fotoğrafları, vanadyum katılmasıyla MCM-41'in yapısında önemli bir değişim olmadığını göstermiştir. XPS ve EDS sonuçları, vanadyum kaynağı olarak vanadil sülfat hidrat kullanıldığında vanadyumun MCM-41 içine katılmasında başarılı sonuçlar elde edildiğini kanıtlamıştır. Ancak, vanadyum kaynağı olarak amonyum vanadatın kullanılması aynı başarıyla sonuçlanmamıştır [17].

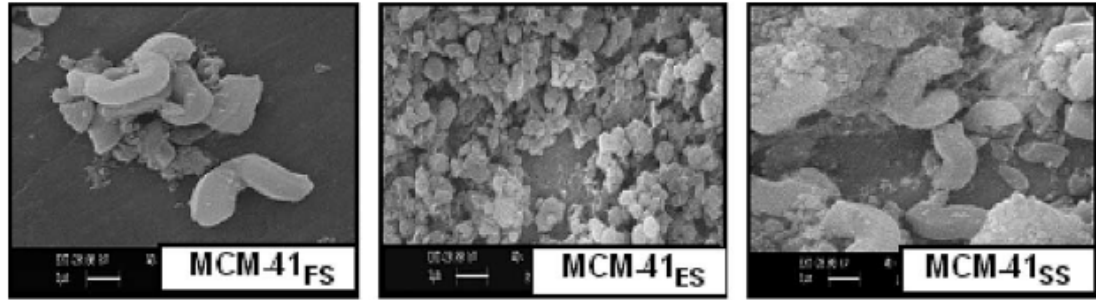
Liu ve ark. (2005), amonyak ile NO'nun seçimli katalitik indirgenmesi için farklı miktarlarda yüklenen bakırlı MCM-41'ler üzerine çalışmışlardır. MCM-41 ve bakırın farklı miktarlarda yüklenmesi sonucu elde edilen veriler karşılaştırılmıştır. BET, N₂ adsorpsiyon, TPD yöntemleri ile analiz etmişlerdir [18].

Li ve ark. (2006), tıp alanında kullanılan, tat veya koku veren ve kanın pıhtılaşmasını önleyen bir bileşim olan kumarini MCM-41 içine emdirerek yerleştirmişler ve böylece farklı bir çalışma gerçekleştirmişlerdir [19].

Araujo ve ark. (2006), yüzey aktif madde olarak setiltrimetil amonyum bromid (CTMABr), silika kaynağı olarak da silika jel ve toz silika kullanarak MCM-41 sentezlemişlerdir. pH ayarı sentez süresince (4 gün) her gün 9,5-10 olacak şekilde asetik asit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. MCM-41 üzerindeki yüzey aktif madde, termogravimetrik analiz yöntemi ile görüntülenmiştir [20].

Gaydhankar ve ark. (2005), farklı silika kaynakları kullanarak bu silika kaynaklarının [fumed silika (FS), silika çözeltisi (SS), ve etil silikat (ES)] MCM-41 yapısı üzerine etkisini incelemişlerdir. Fumed (toz) ve silikat çözeltisi ile hazırlanan MCM-41

katalizörü solucan şeklinde bir yapı gösterirken, etil silikat kaynaklı MCM-41 erimiş partiküller görünümündedir (Resim 2.5) [21].



(a) (b) (c)
Resim 2.5. Farklı silika kaynaklı (a) fumed silika (FS), (b) etil silikat (ES), (c) silikat çözeltisi (SS) MCM-41'in SEM fotoğrafı [21]

Şener ve ark. (2006), farklı paladyum kaynakları ile asidik ve bazik yolla hidrotermal sentez yöntemini kullanarak paladyum içerikli MCM-41 malzemeleri sentezlemişlerdir. Ayrıca paladyum içerikli MCM-41 malzemeleri emdirme yöntemi kullanılarak da hazırlanmıştır. Bazik hidrotermal yöntem ile hazırlanan malzemelerde yüksek Pd/Si oranına rağmen yüksek yüzey alanı ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$) elde edilmiştir. Asidik yolla hazırlanan malzemelerde daha dar gözenek dağılımı ve daha düşük yüzey alanı (yaklaşık $650 \text{ m}^2/\text{g}$) elde edilmiştir. Kullanılan paladyum kaynaklarından PdCl_2 ve K_2PdCl_4 'ün $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 'e göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür [22].

2.3. Yüksek Sıcaklık Desülfürizasyonu

Sick ve Schwerdtfeger (1987), bakır destekli adsorbent kullanarak kömür gazının sıcak gaz desülfürizasyonunu laboratuvar ortamında araştırmışlardır. Yaklaşık %66 CO , %34 H_2 , %0,3 H_2S içeren gaz karışımı ile 750°C 'de dolgulu yatak reaktöründe H_2S konsantrasyonunu %0,03'e düşürüne kadar desülfürizasyon gerçekleştirilmiştir. Dolgulu yatak kısmında, Al_2O_3 üzerine bakır parçacıkları yerleştirilmiştir. CuO ile Al_2O_3 kalsine edilmiş daha sonra CuO , H_2 ortamında Cu 'a indirgenmiştir. Bu sorbent ile bakırın tamamı Cu_2S 'e dönüşmüştür. Rejenerasyon, %10 SO_2 içeren bir gaz ile

900°C’de hava karışımı ile yapılmıştır. Sülfidasyon ve rejenerasyon aşamalarından sonra dolgulu yatakta herhangi bir özellik değişimi gözlenmemiştir [23].

Kyotani ve ark. (1989), 600°C sıcaklıkta sıcak gazdan H₂S uzaklaştırılması için bakır içerikli (A sorbenti bakır oksit, B sorbenti %20 bakır içerikli asit destekli, C sorbenti %15 bakır içerikli ana yapısı klinoptilolit ve mordenit olan doğal zeolit) üç sorbenti ayrı ayrı test etmişlerdir. Desülfürizasyon için iki farklı gaz karışımı hazırlanmıştır. Bunlardan biri, %34,8 N₂, %64,2 H₂, %1H₂S diğeri ise, %44,2 N₂, %20,4 H₂, %1,04 H₂S, %15,8 CO, %18,1 CO₂, %0,4 CH₄ gazı içermektedir. Bu gaz analizlerini sistemlerine bağlı olan kütle spektrometresi ile yapmışlardır. Beş çeşit bakır içerikli sorbent hazırlanmıştır. Bunlar saf CuO, CuO ve SiO₂’in fiziksel karışımları, SiO₂ destekli CuO, SiO₂ matrisi üzerinde dağılmış olan CuO, zeolit destekli CuO sorbentleridir. Sonuç olarak fiziksel karışım halindeki sorbent ile destekli hazırlanmış olan sorbentlerin performanslarının benzediği belirtilmiştir. Ayrıca gaz karışımına su buharı eklendiğinde SO₂ oluşumunun engellendiği gözlenmiştir [24].

Kyotani ve ark. (1989), diğeri bir çalışmalarında H₂S tutulması için saf CuO, CuO ve SiO₂’nin fiziksel karışımı, SiO₂ destekli CuO, SiO₂ matrisine dağılmış CuO, zeolit destekli CuO olmak üzere beş çeşit bakır içerikli sorbent hazırlamışlardır. Bu sorbentler birbirini izleyen sülfidasyon-rejenerasyon (yenilenme) döngülerine maruz bırakılmış ve bunların reaksiyon davranışları TGA ile incelenmiştir. Taze, kükürtlenen ve yenilenen sorbentler XRD, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, SEM ve BET analizleri ile karakterize edilmişlerdir. Sonuç olarak maliyeti daha ucuz ve hazırlama tekniği daha kolay olan bu fiziksel karışım halinde hazırlanmış olan sorbentin, diğeri destekli sorbent yerine kullanılabilirliğini açıklamışlardır [25].

Abbasian ve Slimane (1998) tarafından bakır esaslı sorbentler sıcak gaz desülfürizasyonu için 550°C-650°C sıcaklık aralığında incelenmiştir. Yapılan termodinamik analizler sonucunda üstün potansiyel özelliklerinden dolayı destek maddesi olarak krom oksitin (Cr₂O₃) alüminaya (Al₂O₃) göre daha verimli olduğu bulunmuştur. Yenilenebilir bakır kromit sorbenti geliştirilmiş CuCr-29 olarak

tasarlanmıştır. Rejenerasyon 750°C'de seyreltik O₂ ve N₂ gaz karışımı ile gerçekleştirilmiştir [26].

Yaşyerli ve ark. (2001) tarafından endüstriyel gazlardan H₂S'in yüksek sıcaklıkta uzaklaştırılmasının önemini dikkate alarak dolgulu yatak reaktöründe hidrojen varlığında ve yokluğunda Cu-O, Cu-V ve Cu-Mo karışım oksitleri incelenmiştir [27]. Yaşyerli ve ark. (2002) diğer bir çalışmalarında doğal bir zeolit olan klinoptilolitin yüksek sıcaklık desülfürizasyonunda H₂S gazını tutma davranışını incelemişlerdir [28].

Alonso ve ark. (2002) tarafından gaz yakıtlarının yüksek sıcaklık desülfürizasyonu için sorbent destekli bazı oksit ve oksit karışımlarının hazırlanması ve performansları araştırılmıştır. Dolgulu yatak reaktöründe yüksek reaktivliğe fakat aynı zamanda desteklerin iskeletlerinde iyonların gizlenmesi ile elde edilen aktif fazların oluşmasına bağlı olarak düşük verimliliğe ulaşılmıştır. Bu çalışma aynı zamanda hazırlama aşamasında çinko titanatlar ile bazı bağ yapıcıların eklenmesi ile (NaBO₂) saf sorbentten üç kat daha güçlü olduğunu göstermiştir [29].

Yaşyerli ve ark. (2003) tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise, Cu-V-Mo, Cu-Mo ve Cu-V karışım oksitleri üzerine hidrojen varlığında ve yokluğunda H₂S'in tutulması için kinetik çalışmalar yürütmüşlerdir. Oksit karışımı sorbentlerin bulunması halinde hidrojen olsa dahi SO₂ oluşumu saptanmıştır. Deaktivasyon modeli ile breakthrough eğrilerinin uyduğu görülmüştür [30].

Ko ve ark. (2004), kömür gazından hidrojen sülfürün uzaklaştırılması için dolgulu yatak reaktöründe yüksek sıcaklık desülfürizasyonu ile N-150 sorbentini (%30 MnO_x, %60 Fe₂O₃ ve %10 inert içeren ticari katalizör) kullanarak çalışmalarını yürütmüşlerdir. Test edilen sıcaklıklarda, N-150 sorbentinin H₂S uzaklaştırılması amacıyla kullanılabileceğini göstermişlerdir. Karakterizasyon için XRD, SEM ve EDS spektrumu kullanılmıştır [31].

Ko ve ark. (2005) diğerk bir çalışmalarında 700°C’de 2 saat kalsinasyon sonucu nem emdirme yöntemi ile hazırlanmış γ -Al₂O₃ destekli Mn, Fe, Cu, Co, Ce ve Zn içerikli kütlece %5 metal sorbentlerini, 500°C-700°C sıcaklık aralığında hidrojen sülfürün tutulması için incelemişlerdir. Sorpsiyon deneyleri “breakthrough” eğrileri ve XRD karakterizasyonuna dayanarak dolgulu yatak reaktöründe yürütölmüştür. Sonuçlar bakır ve manganın en iyi performansı sergilediklerini göstermiştir [32].

Karayılan ve ark. (2005), gözenekli Mn-Cu ve Mn-Cu-V karışım oksitlerini içeren sorbentleri sentezleyip hidrojen varlığında hidrojen sülfür gazının desülfürizasyonu üzerinde çalışmışlardır. Desülfürizasyon alışmaları dolgulu kolon reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir [33].

Çağlayan ve ark. (2006), Mn-O ve Mn-Fe-Cu oksit sorbentlerinin H₂S tutma kapasitelerini dolgulu yatak reaktör sisteminde belirlemişlerdir. Mn-O sorbentinin 600°C’de ortamda hidrojen yokken ve varken kükürt tutma kapasitesi belirlenmiştir (0,17 ve 0,14 g S/g sorbent). Mn-Fe-Cu karışım oksit sorbenti ile daha düşük kükürt tutma kapasitesi belirlenmiştir (0,07 g S/g sorbent). Sülfidasyon deneylerinin ardından çok iyi “breakthrough” eğrileri elde edilmiş ve deaktivasyon modeli uygulanmıştır [34].

MCM-41 ile yapılan çalışmaların yoğun bir şekilde yürütöldüğü yapılan literatür araştırmasından anlaşılmaktadır. MCM-41’in yapısal özelliklerinin iyileştirilmesi ve katalitik özelliklerinin araştırılması ile ilgili çalışmalar göz önüne alındığında bu malzemenin yüksek yüzey alanı ve mezogözenek yapısı ile katalizör olarak umut veren bir malzeme olduğı görölmektedir. Bu alışmada MCM-41’in birçok endüstriyel proseste açığa çıkan hidrojen sülfür gazının giderilmesinde sorbente destek maddesi olarak kullanılması incelenmiştir.

3. DENEYSEL YÖNTEM

M41S ailesi üyelerinden altıgen gözenek yapısına sahip olan MCM-41 sentezi, genel olarak dört basamaktan oluşmaktadır. Saf MCM-41 sentezi hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen saf MCM-41 malzemelerinin tekrarlanabilirliğinin görülmesi amacıyla tekrarlanabilirlik sentezleri yapılmıştır. Elde edilen malzemelerin yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla XRD (X-ışını Kırınım Difraktometresi), BET yüzey alanı (multipoint ve single point) ve gözenek dağılımı, TPR (Sıcaklık Programlı İndirgenme), EDS (Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi), XPS (X-ışını Fotoelektron Mikroskobu) ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizleri yapılmıştır. Yürütülen deneysel çalışmalar ayrıntılı olarak alt başlıklar halinde özetlenmektedir.

3.1. Saf MCM-41'in Hidrotermal Yöntem ile Sentezi

Saf MCM-41 sentezi Güçbilmez ve ark. [17] tarafından yapılan yöntem esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Saf MCM-41 sentezinde genel olarak dört ana bileşen kullanılmaktadır. Bunlar aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

Kullanılan Kimyasallar

Saf MCM-41 sentezinde kullanılan dört ana bileşen aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

1. Yapıyı düzenleyen yüzey aktif madde (surfactant); setiltrimetil amonyum bromid, $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$, toz, %99 saflıkta, Merck.
2. Silika kaynağı; sodyum silikat çözeltisi, $SiO_2.NaOH$, kütlege %27 SiO_2 , %14 $NaOH$, %49 H_2O , 1,390 g/ml, Merck.
3. Katalizör (asit veya baz); H_2SO_4 , 4 N, Merck.
4. Çözücü; deiyonize su, euRO 10-DI model, Operating Instructions Reverse Osmosis System

Sentez Basamakları

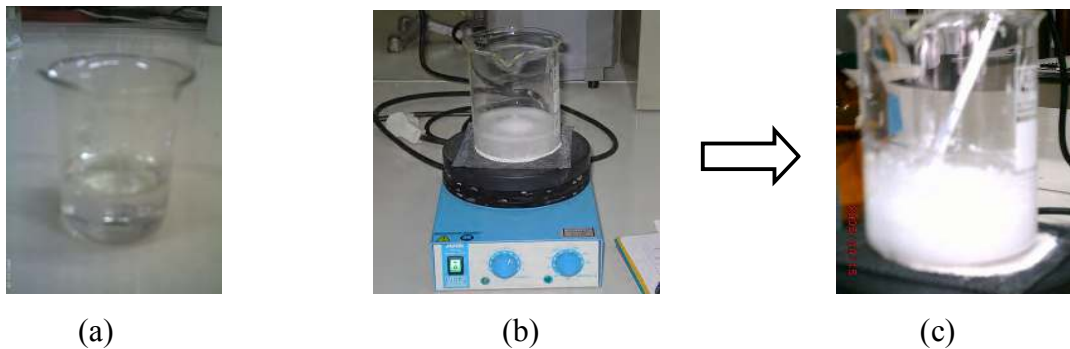
Saf MCM-41 sentezi için uygulanan deneysel yöntem aşağıda basamaklar halinde verilmektedir.

1. Uygun bir yüzey aktif madde (surfactant) ile deiyonize su, sıcaklık 28-30°C arasında tutularak, berrak çözelti elde edilinceye kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılır (Resim 3.1).



Resim 3.1. (a) çözücü (H₂O), (b) yüzey aktif madde (CTMABr) ile elde edilen (c) berrak çözelti

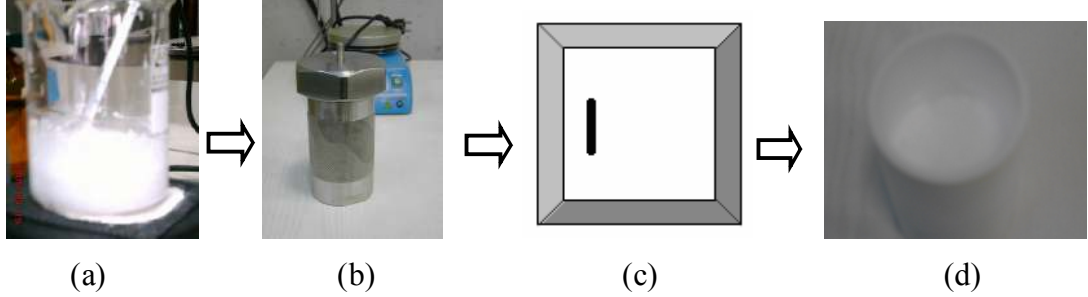
2. Berrak çözelti elde edilince, sıcaklık kontrolleri yapılarak uygun bir silika kaynağı damla damla ve belirli zaman aralıkları ile çözelti üzerine damlatılır. Elde edilen karışımın pH'ı yaklaşık 12'dir (Resim 3.2).



Resim 3.2. (a) sodyum silikat çözeltisinin, (b) berrak çözeltiye damla damla eklenmesiyle elde edilen (c) jel

3. pH 11-11,1 oluncaya kadar yavaş yavaş asit ilave edilir.

4. pH'ı ayarlanan jel, 4 gün 120°C sıcaklıkta otoklavda bekletilir (Resim 3.3).



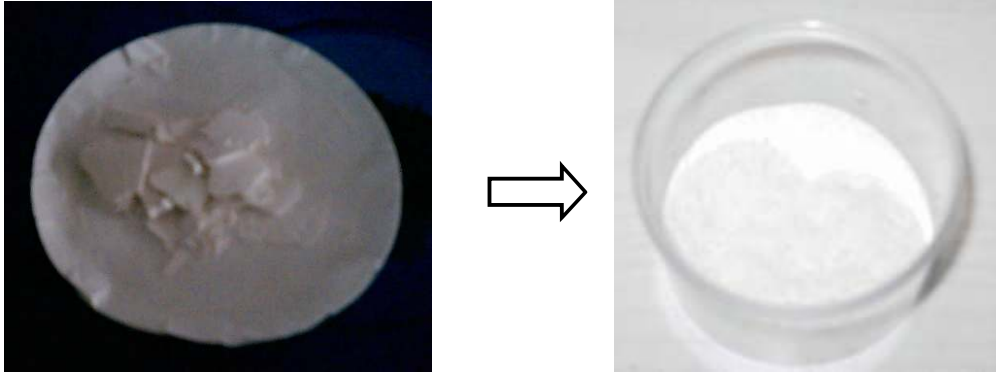
Resim 3.3. (a) elde edilen son jelin, (b) otoklavda, (c) 120°C'lik fırında bekletilmesi sonucu oluşan (d) ürün

5. Bu sürenin ardından oluşan ürün, pH 7-8 oluncaya kadar deiyonize su ile yıkanır (Resim 3.4).



Resim 3.4. Saf MCM-41 yıkama aşaması

6. Elde edilen katı, önce 1 gün (24 saat) oda sıcaklığında, daha sonra etüvde yaklaşık 40°C sıcaklıkta, 1 gün (24 saat) süre ile kurutulur (Resim 3.5).



Resim 3.5. Oluşan son katı ürün

7. MCM-41'in gözeneklerinde bulunan organik bileşiklerin uzaklaştırılması amacıyla elde edilen katı, oda sıcaklığındaki tüp fırına yerleştirilir. 1°C/dakika ısıtma hızıyla inert gaz (kuru hava) ortamında 550°C sıcaklığa kadar ısıtılan fırında 6 saat süreyle bu sıcaklıkta kalsine edilir. Daha sonra fırının ısıtıcısı kapatılarak, oda sıcaklığına gelinceye kadar numune üzerinden kuru hava geçirilmeye devam edilir (Resim 3.6).



Resim 3.6. Kalsinasyon aşaması

Bölüm 3.1’de belirtildiği gibi saf MCM-41’in hidrotermal yöntem ile sentezinde yüzey aktif madde olarak setiltrimetil amonyum bromid, silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisi kullanılmıştır. Literatürde saf MCM-41’in farklı yüzey aktif madde ve silika kaynakları ile sentezlenebileceği belirtilmiştir. Aynı şartlarda farklı yüzey aktif madde ve silika kaynakları ile MCM-41 sentezleri gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan silika kaynakları;

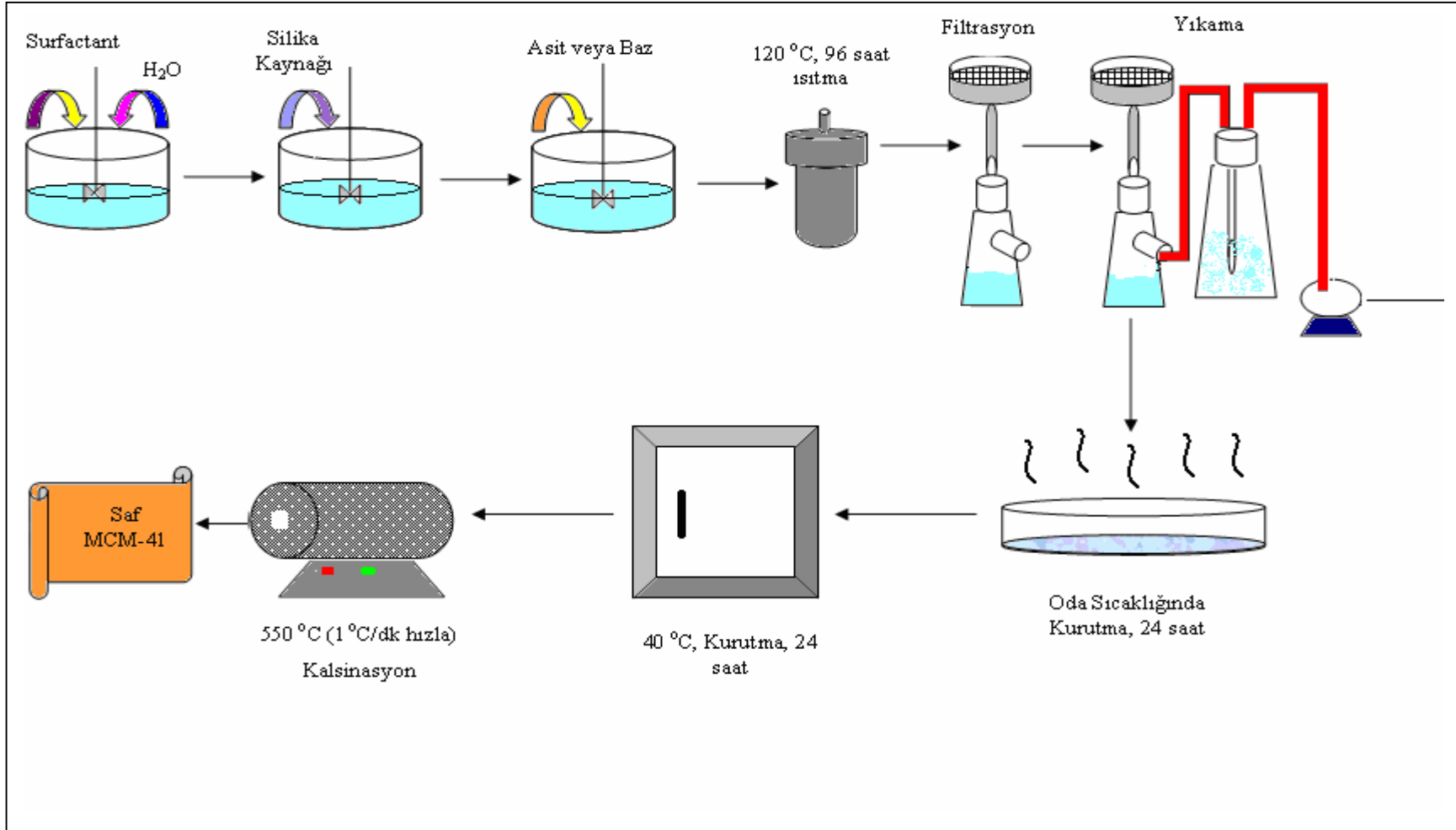
- Sodyum silikat çözeltisi, $\text{SiO}_2 \cdot \text{NaOH}$, kütlece %27 SiO_2 , %14 NaOH , %49 H_2O , 1,390 g/ml, Merck.
- TEOS (tetraetil ortosilikat), $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$, Merck.
- Toz silika, SiO_2 , Sigma ile sodyum silikat çözeltisi, $\text{SiO}_2 \cdot \text{NaOH}$, kütlece %27 SiO_2 , %14 NaOH , %49 H_2O , 1,390 g/ml, Merck.

Bu silika kaynaklarından asidik bir silika kaynağı olan TEOS (tetraetil ortosilikat) ile hazırlanan sentez çözeltisinin pH değeri yaklaşık 5’tir. Çözeltinin pH değeri baz ile yaklaşık 11 değerine ayarlanır. Toz silika (“fumed”) ile sodyum silikat çözeltisinin birlikte kullanılmasıyla gerçekleştirilen MCM-41 sentezleri Araujo ve arkadaşları [20] tarafından gerçekleştirilen çalışmada kullanılan toz silika ve sodyum silikat çözeltilerinin oranları esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Araujo ve arkadaşları 0,567g toz silika/3,892g sodyum silikat çözeltisi kullanmışlardır. Literatürde verilen toz silika/sodyum silikat oranında sentez tekrarlanmıştır. Silika kaynağı dışındaki hammadde miktarları Bölüm 3.1’de belirtilen saf MCM-41 sentezinde kullanılan reçeteye göre alınmıştır.

Kullanılan yüzey aktif maddeler;

- Setiltrimetil amonyum bromid, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$, toz, % 99 saflıkta, Merck.
- Hekzadesiltrimetil amonyum klorid, %50’lik çözelti (2-propanol/su 3:2), Merck.

Saf MCM-41’in hidrotermal yöntem ile sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.1’de verilmektedir.



Şekil 3.1. Saf MCM-41'in hidrotermal yöntem ile sentezinin şematik gösterimi

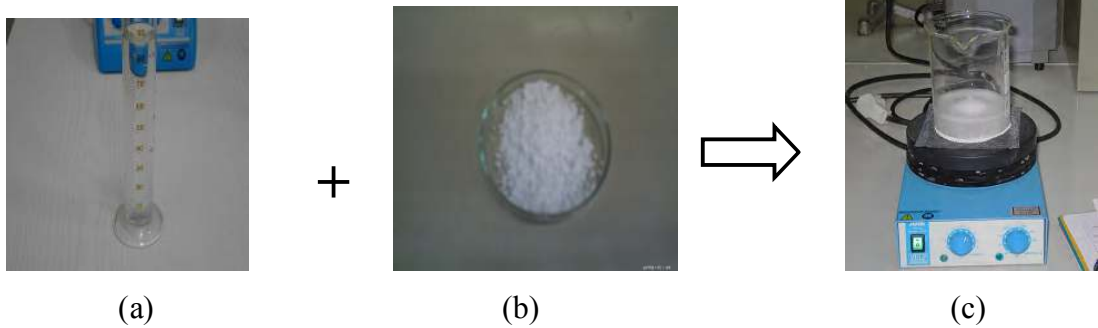
3.2. Bakır İçerikli MCM-41 Sentezi

Yapısında aktif madde olarak bakırı içeren ve MCM-41 malzemesinin destek olarak bulunduğu sorbentler direk (hidrotermal) ve emdirme (impregnation) yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir. Her iki yöntemde yapısında farklı Cu/Si oranı ile bakır içerikli MCM-41 sentezleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bakır içerikli MCM-41 malzemelerinin sentez tekrarları yapılmıştır.

3.2.1. Direk (hidrotermal) yöntem ile bakır içerikli MCM-41 sentezi

Hidrotermal yöntem ile Cu-MCM-41 sentezi için uygulanan deneysel yöntem aşağıda basamaklar halinde verilmektedir.

1. CTMABr (yüzey aktif madde) ile deiyonize su, sıcaklık 28-30°C arasında tutularak, berrak çözelti elde edilinceye kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılır (Resim 3.7).



Resim 3.7. (a) çözücü (H_2O), (b) yüzey aktif madde (CTMABr) ile elde edilen (c) berrak çözelti

2. Berrak çözelti elde edilince, sıcaklık kontrolleri yapılarak uygun bir silika kaynağı damla damla ve belirli zaman aralıkları ile çözelti üzerine damlatılır (Resim 3.8).



Resim 3.8. (a) sodyum silikat çözeltisinin, (b) berrak çözeltiye damla damla eklenmesiyle elde edilen (c) jel

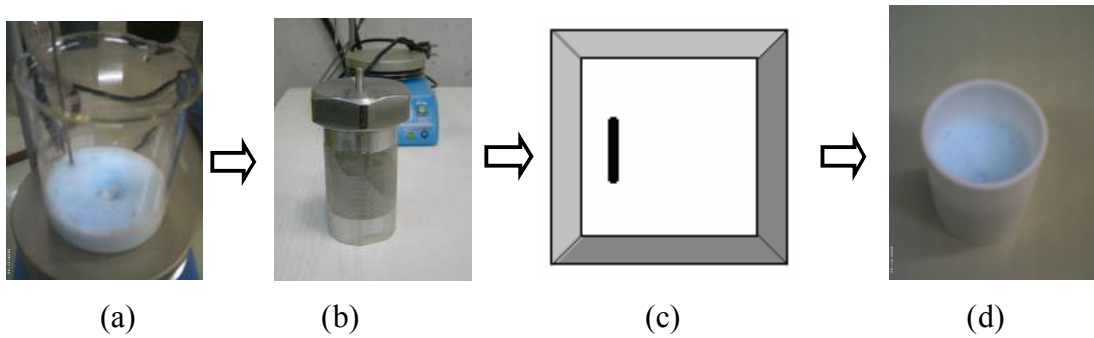
3. Belirlenen Cu/Si oranına göre alınan bakır kaynağı ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) deiyonize suda çözünür, damla damla ve belirli zaman aralıkları ile çözelti üzerine damlatılır (Resim 3.9).



Resim 3.9. Oluşan jele damla damla eklenen bakır kaynağı

4. pH 11-11,1 oluncaya kadar yavaş yavaş asit ilave edilir.

5. pH'ı ayarlanan jel, 4 gün 120°C sıcaklıkta otoklavda bekletilir (Resim 3.10).



Resim 3.10. (a) elde edilen son jelin, (b) otoklavda, (c) 120°C 'lik etüvde bekletilmesi sonucu oluşan (d) ürün

6. Bu sürenin ardından oluşan ürün, pH 7-8 oluncaya kadar deiyonize su ile yıkanır.

7. Elde edilen katı, önce 1 gün (24 saat) oda sıcaklığında, daha sonra etüvde 40°C sıcaklıkta, 1 gün (24 saat) süre ile kurutulur (Resim 3.11).

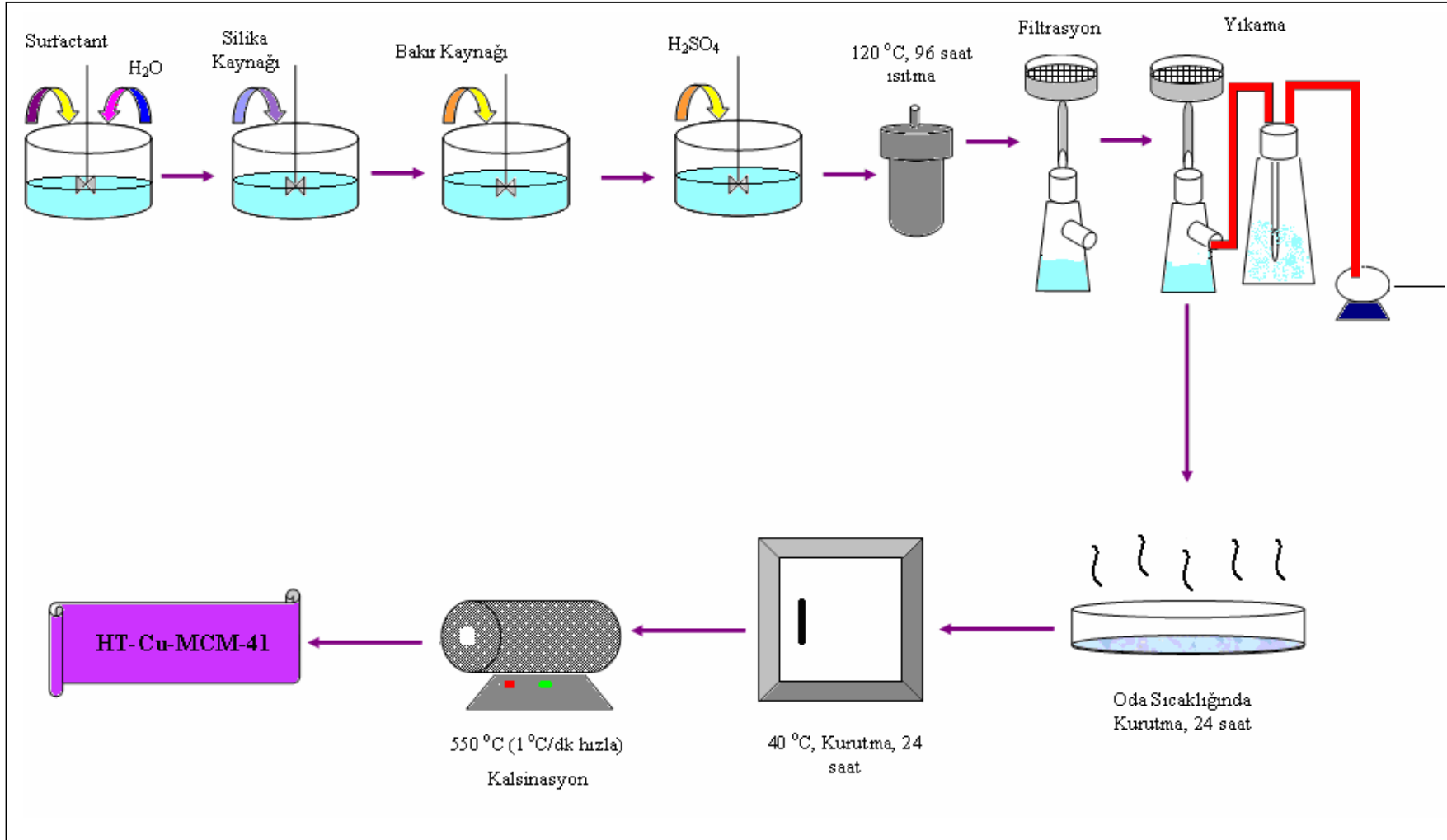


Resim 3.11. Oluşan mavi, toz katı ürün

8. Bakır içerikli MCM-41'in gözeneklerinde bulunan organik bileşiklerin uzaklaştırılması amacıyla elde edilen katı oda sıcaklığındaki tüp fırına yerleştirilir. 1°C/dakika ısıtma hızıyla inert gaz (kuru hava) ortamında 550°C sıcaklığa kadar ısıtılan fırında 6 saat süreyle bu sıcaklıkta kalsine edilir. Daha sonra fırının ısıtıcısı kapatılarak, oda sıcaklığına gelinceye kadar numune üzerinden kuru hava geçirilmeye devam edilir (Resim 3.6).

Bakır içerikli MCM-41'in hidrotermal yöntem ile sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.2'de verilmektedir. Bu yöntem ile sentezlenen yapısında değişik oranlarda bakır bulunduran MCM-41 malzemeleri aşağıda özetlenmektedir (Cu/Si molar oran olarak verilmektedir).

Cu/Si Oranı	Numune Adı
0,05	Cu-MCM-41(I)
0,08	Cu-MCM-41(II)
0,08	T1-Cu-MCM-41(II)



Şekil 3.2. Bakır içerikli MCM-41'in hidrotermal yöntem ile sentezinin şematik gösterimi

3.2.2. Emdirme (impregnation) yöntemi ile bakır içerikli MCM-41 sentezi

Emdirme yöntemi ile bakır içerikli MCM-41 sentezi için uygulanan deneysel yöntem aşağıda basamaklar halinde verilmektedir.

1. Hazırlanmış olan kalsine edilmemiş saf MCM-41'den belirli bir miktar alınır ve 20-25 ml deiyonize suda 1 saat karıştırılır (Resim 3.12).



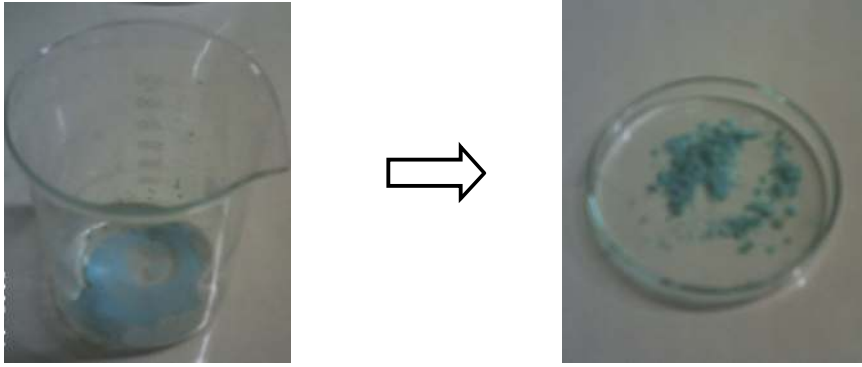
Resim 3.12. Saf MCM-41 ve deiyonize su ile hazırlanan süspansiyon

2. Elde edilen süspansiyona deiyonize su ile hazırlanan bakır çözeltisi damla damla ve belirli zaman aralıklarında ilave edilir (Resim 3.13).



Resim 3.13. Süspansiyona bakır çözeltisinin ilave edilmesi ile elde edilen çözelti

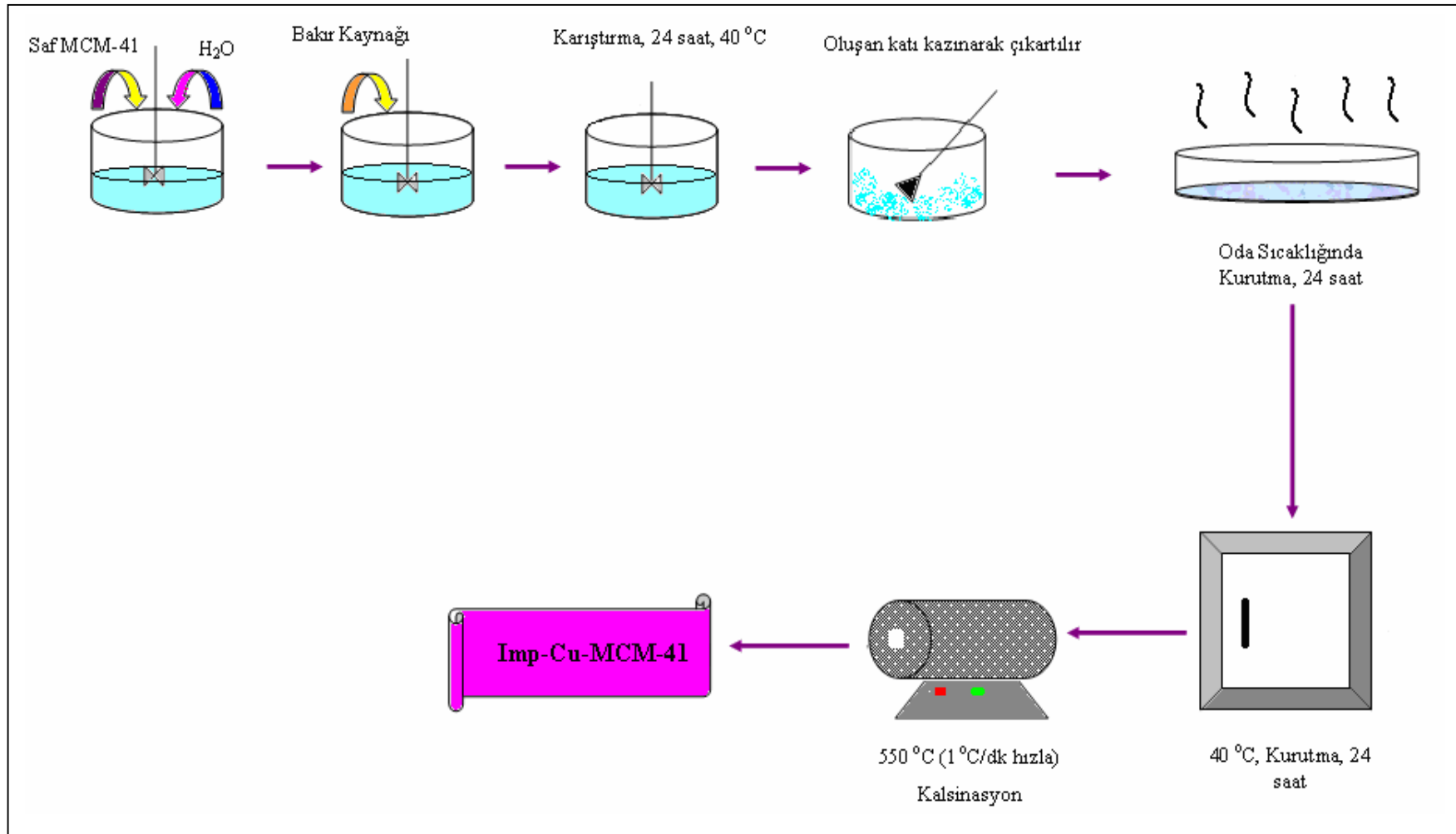
3. Elde edilen karışım 40°C sıcaklıkta, 24 saat (1 gün) süre ile karıştırılarak suyu uçurulur. Bu sürenin ardından katı, beherden kazınarak çıkartılır (Resim 3.14).



Resim 3.14. Suyu uçurularak elde edilen katı

4. Elde edilen katı, önce 1 gün (24 saat) oda sıcaklığında, daha sonra etüvde yaklaşık 40°C sıcaklıkta, 1 gün (24 saat) süre ile kurutulur.
5. Emdirme yöntemi ile hazırlanan bakır içerikli MCM-41'in gözeneklerinde bulunan organik bileşiklerin uzaklaştırılması amacıyla 550°C sıcaklığa kadar 1°C/dakika artış hızına sahip bir fırında kuru hava ortamında kalsinasyon işlemi gerçekleştirilir. Hidrotermal yöntem kullanılarak bakır içerikli MCM-41 hazırlanmasında olduğu gibi, 550°C'ye geldikten sonra bu sıcaklıkta 6 saat kuru hava geçirilmeye devam edilir. Daha sonra fırının ısıtıcısı kapatılarak, oda sıcaklığına gelinceye kadar numune üzerinden kuru hava geçirilmeye devam edilir (Resim 3.6).

Emdirme (impregnation) yöntemi ile hazırlanan numuneler, saf MCM-41 numunelerinin kalsine edilmemiş hali ile hazırlandığından, Cu/Si oranları EDS karakterizasyon yöntemi ile elde edilmiş ve sonuçlar bölümünde verilmiştir. Bakır içerikli MCM-41'in emdirme yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.3.'de verilmektedir.



Şekil 3.3. Bakır içerikli MCM-41'in emdirme (impregnation) yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi

3.3. Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenmiş olan saf MCM-41 ve bakır içerikli MCM-41'lerin yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla bazı karakterizasyon yöntemleri kullanılmıştır. Gözenek yapısının ve katı yapının belirlenmesi amacıyla XRD (X-ışını kırınım desenleri), yüzey alanının belirlenmesi amacıyla BET (Brunauer, Emmett, and Teller), bakır içerikli MCM-41'in indirgenme sıcaklığının belirlenmesi amacıyla TPR (Sıcaklık Programlı İndirgenme), metalin MCM-41 yüzeyindeki dağılımını belirlemek amacıyla XPS (X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi), metalin MCM-41 içindeki dağılımının yani atomik konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla EDS (Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi) ve hazırlanan malzemelerin morfolojik yapısının incelenmesi amacıyla SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizleri yapılmıştır.

3.3.1. XRD (X-ışını Kırınım Difraktometresi)

X ışını kırınım desenleri, maddenin yapı tayini için kullanılmaktadır. XRD, gözenek yapısı hakkında direkt bilgi veren bir yöntemdir. İki gözenek merkezi arasında tekrar eden mesafeyi belirlemek amacıyla kullanılmaktadır.

$$a = 2 \times d_{100} / \sqrt{3} \quad (3.1)$$

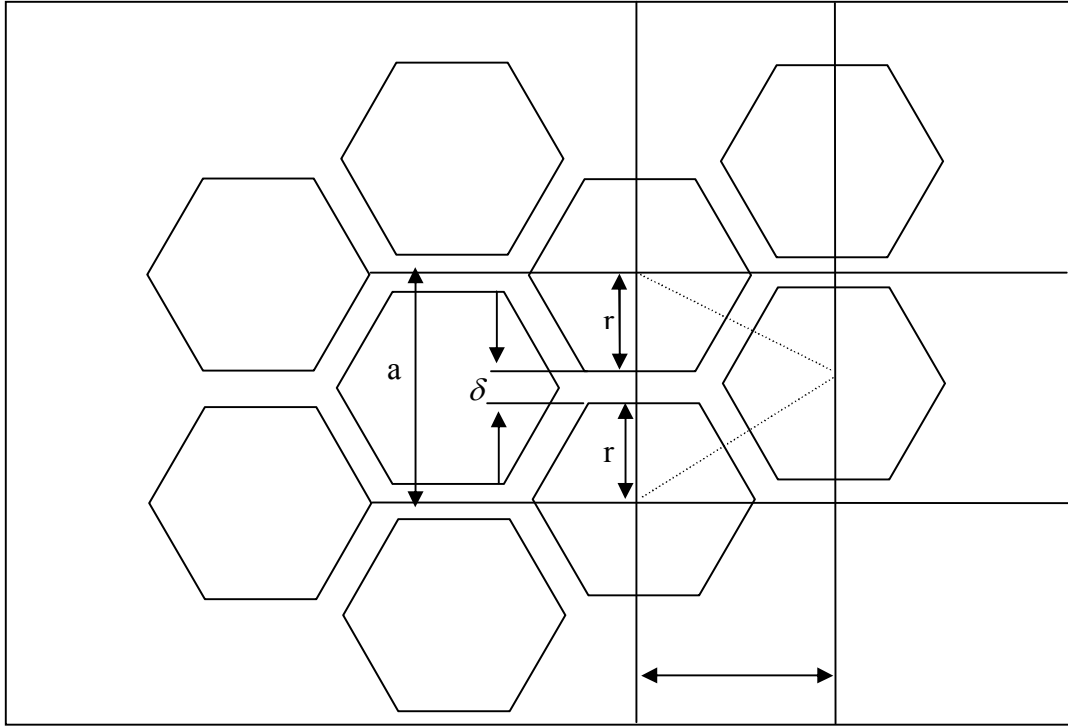
$$\delta = a - 2 \times r \quad (3.2)$$

Burada;

a : İki gözenek merkezi arasındaki uzaklık

δ : Gözenek duvar kalınlığı

Tipik MCM-41 gözenek yapısı, Şekil 3.4'de gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Tipik MCM-41 gözenek yapısı [34]

Mezogözenekli malzemelerde sadece 2 ile 10 düşük açı aralığında pikler görülmektedir. Daha yüksek açılarda pikler görülmemektedir. Bu nedenle mezogözenekli malzemelerde XRD örnekleri için küçük açılar arasında çalışılmalıdır.

XRD analizleri Bragg Yasasına göre yorumlanmıştır.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.3)$$

XRD analizi, Cu K_α radyasyonu (dalga boyu 0,15406 nm) ile Rigaku marka D/MAX 2200 modeli kullanılarak Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir. Kırınım açısı değerleri 1-10 derece arası olarak ve 0,01° adım aralığı ile tarama yapılarak elde edilmiştir. Elde edilen X-ışını kırınım desenleri sonuçlar bölümünde yer almaktadır.

3.3.2. BET (Brunauer, Emmett, and Teller) yüzey alanı

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, malzemenin sahip olduğu yüzey alanının belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Kalsine edilmiş MCM-41 ve bakır içerikli MCM-41'lerin yüzey alanlarının belirlenmesi amacıyla Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Resim 3.15'de gösterilen BET yüzey alanı cihazı (QuantoChromeMonosorb) kullanılmıştır. Cihaz %30 N₂-%70 He içeren gaz karışımıyla çalışmaktadır. Cihaz açılıp, yatışkın duruma geldikten sonra 1 ml hava enjekte edilir ve cihazın 2,84 değerini okuması beklenir. Bu değer 1 ml havanın yaratacağı yüzey alanı değeridir (2,84 m²/ml N₂). Tartımı alınan numuneler kurutma işlemi için cihazın nem giderme bölümüne yerleştirilir. Nemi giderilen numune cihazın ölçüm bölümüne yerleştirilir. Yüzey alanı ölçümü yapılacağı zaman, numune kabı, asansör yardımıyla sıvı azot kabına daldırılır. Böylece gaz akımındaki azot, katı yüzeylerinde adsorplanmış olmaktadır. Adsorpsiyon tamamlandığında sıvı azot kabı kendiliğinden aşağıya iner. Numune kabına sıcak hava üfleyicisinden hava üflenerek adsorplanmış olan N₂ moleküllerinin desorpsiyonu yapılır. Desorplanan azotun alanı cihazın göstergesinden okunur. Daha sonra elde edilen bu değer (m²) numune ağırlığına bölünerek gram başına düşen yüzey alanı bulunmuş olur (m²/g). Elde edilen yüzey alanlarının değerleri sonuçlar bölümünde yer almaktadır.



Resim 3.15. Yüzey alanı cihazı (single point) (QuantoChromeMonosorb)

Multipoint (QuantoChrome-Autosorb-1C)

Cihazın analize hazır hale getirilmesi

Cihaz ve cihaza bağlı bilgisayar açılır. Helyum ve azot gaz tüplerinin dış basınçları 10 psig olacak şekilde ayarlanarak vanaları açılır. Cihaz kendini kontrol için testler yapar.

Gözeneklerin Boşaltılması (“Degas”) İşlemi

“Degas” işlemi için iki adet “degas” istasyonu (station) bulunmaktadır. Numune ya da numuneler tüplere konulup etraflarına “degas” için kılıf geçirildikten ve “degas” istasyonuna yerleştirildikten sonra bilgisayardan “autosorb” “outgasser” penceresi açılır. Numune/numunelerin koyulduğu istasyon numaraları işaretlenerek “load” düğmesine basılır. Cihaz üzerindeki “outgas” vanasının ışığı yeşil olarak yandığı zaman 300°C sıcaklık düğmesi açılır. “Instrument status” bölümünden cihazın

“outgas” işlemini yapıp yapmadığı kontrol edilebilir. İstenilen “outgas” zamanı dolduktan sonra “autosorb outgasser” penceresinden istenilen numuneler seçilip teste basılarak “outgas” işleminin tamamlanıp tamamlanmadığı test edilir. “Test passed” ekranda görüldükten sonra numune “autosorb outgasser” penceresinden alınır. Cihaz üzerindeki “outgas” istasyonu gösteren lamba yeşilden turuncuya geçtikten sonra numunenin “outgas” işlemi sona ermiş olur. “Test failed” ekranda görünürse “outgas” işlemine devam edilmelidir.

Azot Fizisorpsiyon Aleti

“Degas” işlemi sonrası fizisorpsiyon analizi için, iki adet sıvı azot kabı doldurulup cihaz üzerine yerleştirilir. Numune, analiz istasyonuna analiz çubuğu tüpün içine koyularak yerleştirilir. Bilgisayardan fizisorpsiyon analiz parametreleri penceresi açılır. İlgili kısımlar doldurulduktan ve analiz noktaları seçildikten sonra “start” düğmesine basılır. Yaklaşık 40 dakika sonra numune tüpünün altında olan sıvı azot kabı yukarı doğru numune tüpünü içine alacak şekilde hareket eder ve analiz başlar. Fizisorpsiyon işlemi bittikten sonra numune tüpü yerinden çıkarılıp numune tartılır ve numunenin gerçek ağırlığı ilgili bölüme yazılır. Kalsine edilmiş MCM-41 malzemelerinin “multipoint” yüzey alanının belirlenmesi amacıyla Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde bulunan Resim 3.16’da gösterilen BET yüzey alanı cihazı (QuantoChrome-Autosorb-1C) kullanılmıştır.



Resim 3.16. Yüzey alanı cihazı (multi point) (QuantoChrome-Autosorb-1C)

3.3.3. TPR (Sıcaklık Programlı İndirgenme) analizi

Kalsine edilmiş bakır içerikli MCM-41'lerin indirgenme sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Resim 3.17'de gösterilen QuantoChrome marka TPR cihazı kullanılmıştır. Tartımı alınarak U tüpe konulan numune, 500°C' ye ayarlanan fırına yerleştirilir. Gözeneklerin boşaltılması amacıyla numune üzerinden yaklaşık 1 saat He gazı geçirilir. Bu işlemden sonra fırın oda sıcaklığına ayarlanır, cihaz ve He gazı açılır, cihazın gerekli kalibrasyonları yapıldıktan sonra %5 H₂-% 95 N₂ gaz karışımı açılır, gaz akışı ve fırın sıcaklığı (10°C/dakika ısıtma hızı ile) ayarlandıktan sonra vana H₂-N₂ yoluna getirilerek analiz başlatılır. H₂-N₂ gaz karışımı numune kabına gönderilir. Cihaza bağlı bilgisayar aracılığıyla TPR grafiği elde edilir.



Resim 3.17. TPR (Sıcaklık Programlı İndirgenme) cihazı

3.3.4. XPS (X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi) analizi

XPS analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvar'da, SPECS cihazında gerçekleştirilmiştir. Analizler Ar^+ iyon bombardımanı ile, 5000 eV ile, 1 dakika boyunca iyon gönderilmesiyle elde edilmiştir.

3.3.5. EDS (Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi) analizi

Metalin MCM-41 içindeki dağılımının yani atomik konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla yapılan EDS analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde JEOL marka JSM-6400 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.3.6. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi

Hazırlanan malzemelerin morfolojik yapısının incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen SEM analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde JEOL marka JSM-6400 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Saf MCM-41, hidrotermal ve emdirme yöntemleri ile hazırlanan bakır içerikli MCM-41 malzemelerinin isimleri, sentez özellikleri ve yapılan karakterizasyon çalışmaları sırasıyla Çizelge 3.1, Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3’de özetlenmektedir.

Çizelge 3.1. Saf MCM-41 sentezleri için yapılan karakterizasyon çalışmalarının özeti

Ürün Adı	Sentez Özelliği	Yöntem	Cu/Si Çözelti (Atomik)	Cu/Si EDS (Atomik)	BET Singlepoint m ² /g	BET Multipoint m ² /g	XRD	TPR	XPS	SEM
MCM-41-Br-SS	13,2 g yüzey aktif madde (CTMABr) 87 ml H₂O 11,3 ml sodyum silikat çözeltisi 1 °C/dk artış hızıyla 550 °C sıcaklığa kadar 6 saat süre ile kalsine edilir.	Hidrotermal	-	-	√	√	√	√	√	√
T1-MCM-41-Br-SS	13,2 g yüzey aktif madde (CTMABr) 87 ml H₂O 11,3 ml sodyum silikat çözeltisi 1 °C/dk artış hızıyla 550 °C sıcaklığa kadar 6 saat süre ile kalsine edilir.	Hidrotermal	-	-	√	-	√	-	-	-
T2-MCM-41-Br-SS	13,2 g yüzey aktif madde (CTMABr) 87 ml H₂O 11,3 ml sodyum silikat çözeltisi 1 °C/dk artış hızıyla 550 °C sıcaklığa kadar 6 saat süre ile kalsine edilir.	Hidrotermal	-	-	√	-	√	-	-	-

Çizelge 3.1. (Devam) Saf MCM-41 sentezleri için yapılan karakterizasyon çalışmalarının özeti

Ürün Adı	Sentez Özelliği	Yöntem	Cu/Si Çözelti (Atomik)	Cu/Si EDS (Atomik)	BET Singlepoint m ² /g	BET Multipoint m ² /g	XRD	TPR	XPS	SEM
MCM-41-Br-TE	13,2 g yüzey aktif madde (CTMABr) 87 ml H₂O 15,6 ml TEOS (tetraetil ortosilikat) 1 °C/dk artış hızıyla 550 °C sıcaklığa kadar 6 saat süre ile kalsine edilir.	Hidrotermal	-	-	√	-	√	-	-	-
T1-MCM-41-Br-TE	13,2 g yüzey aktif madde (CTMABr) 87 ml H₂O 15,6 ml TEOS (tetraetil ortosilikat) 1 °C/dk artış hızıyla 550 °C sıcaklığa kadar 6 saat süre ile kalsine edilir.	Hidrotermal	-	-	√	-	√	-	-	-
MCM-41-Br-FS+SS	13,2 g yüzey aktif madde (CTMABr) 87 ml H₂O 7,3 ml sodyum silikat çözeltisi 1,5 g toz silika 1 °C/dk artış hızıyla 550 °C sıcaklığa kadar 6 saat süre ile kalsine edilir.	Hidrotermal	-	-	√	-	√	-	-	√

Çizelge 3.1. (Devam) Saf MCM-41 sentezleri için yapılan karakterizasyon çalışmalarının özeti

Ürün Adı	Sentez Özelliği	Yöntem	Cu/Si Çözelti (Atomik)	Cu/Si EDS (Atomik)	BET Singlepoint m ² /g	BET Multipoint m ² /g	XRD	TPR	XPS	SEM
MCM-41-CI-SS	26 ml yüzey aktif madde (CTMACI) 81 ml H₂O 11,3 ml sodyum silikat çözeltisi 1 °C/dk artış hızıyla 550 °C sıcaklığa kadar 6 saat süre ile kalsine edilir.	Hidrotermal	-	-	√	√	√	-	-	√
T1-MCM-41-CI-SS	26 ml yüzey aktif madde (CTMACI) 81 ml H₂O 11,3 ml sodyum silikat çözeltisi 1 °C/dk artış hızıyla 550 °C sıcaklığa kadar 6 saat süre ile kalsine edilir.	Hidrotermal	-	-	√	-	√	-	-	-
T2-MCM-41-CI-SS	26 ml yüzey aktif madde (CTMACI) 81 ml H₂O 11,3 ml sodyum silikat çözeltisi 1 °C/dk artış hızıyla 550 °C sıcaklığa kadar 6 saat süre ile kalsine edilir.	Hidrotermal	-	-	√	-	√	-	-	-
T3-MCM-41-CI-SS	26 ml yüzey aktif madde (CTMACI) 81 ml H₂O 11,3 ml sodyum silikat çözeltisi 1 °C/dk artış hızıyla 550 °C sıcaklığa kadar 6 saat süre ile kalsine edilir.	Hidrotermal	-	-	√	-	-	-	-	-

Çizelge 3.2. Hidrotermal yöntem ile bakır içerikli MCM-41 sentezleri için yapılan karakterizasyon çalışmalarının özeti

Ürün Adı	Sentez Özelliği	Yöntem	Cu/Si Çözelti (Atomik)	Cu/Si EDS (Atomik)	BET Singlepoint m ² /g	BET Multipoint m ² /g	XRD	TPR	XPS	SEM
Cu-MCM-41(I)	13,2 g yüzey aktif madde (CTMABr) 87 ml H₂O 11,3 ml sodyum silikat çözeltisi 3,5 ml su içinde çözünen 0,8315 g Cu(NO₃)₂.3H₂O 1 °C/dk artış hızıyla 550 °C sıcaklığa kadar 6 saat süre ile kalsine edilir.	Hidrotermal	0,05	0,07	√	√	√	√	√	√
Cu-MCM-41(II)	13,2 g yüzey aktif madde (CTMABr) 87 ml H₂O 11,3 ml sodyum silikat çözeltisi 4 ml su içinde çözünen 1,3650 g Cu(NO₃)₂.3H₂O 1 °C/dk artış hızıyla 550 °C sıcaklığa kadar 6 saat süre ile kalsine edilir.	Hidrotermal	0,08	0,12	√	-	√	-	-	-
T1-Cu-MCM-41(II)	13,2 g yüzey aktif madde (CTMABr) 87 ml H₂O 11,3 ml sodyum silikat çözeltisi 4 ml su içinde çözünen 1,3650 g Cu(NO₃)₂.3H₂O 1 °C/dk artış hızıyla 550 °C sıcaklığa kadar 6 saat süre ile kalsine edilir.	Hidrotermal	0,08	-	√	-	√	-	-	-

Çizelge 3.3. Emdirme yöntemi ile bakır içerikli MCM-41 sentezleri için yapılan karakterizasyon çalışmalarının özeti

Ürün Adı	Sentez Özelliği	Yöntem	Cu/Si Çözelti (Atomik)	Cu/Si EDS (Atomik)	BET Singlepoint m ² /g	BET Multipoint m ² /g	XRD	TPR	XPS	SEM
Cu@MCM-41(I)	0,5 g kalsine olmamış MCM-41-Br-SS 25 ml H₂O 2 ml su içinde çözünen 0,6700 g Cu(NO₃)₂.3H₂O, Sıcaklık : 40 °C 1 °C/dk artış hızıyla 550 °C sıcaklığa kadar 6 saat süre ile kalsine edilir.	Emdirme	-	0,56	√	√	√	√	√	√
T1-Cu@MCM-41(I)	0,5 g kalsine olmamış MCM-41-Br-SS 25 ml H₂O 2 ml su içinde çözünen 0,6700 g Cu(NO₃)₂.3H₂O, Sıcaklık : 40 °C 1 °C/dk artış hızıyla 550 °C sıcaklığa kadar 6 saat süre ile kalsine edilir.	Emdirme	-	0,59	√	-	√	-	-	-
T2-Cu@MCM-41(I)	0,5 g kalsine olmamış MCM-41-Br-SSI 25 ml H₂O 2 ml su içinde çözünen 0,6700 g Cu(NO₃)₂.3H₂O, Sıcaklık : 40 °C 1 °C/dk artış hızıyla 550 °C sıcaklığa kadar 6 saat süre ile kalsine edilir.	Emdirme	-	-	√	-	√	-	-	-

Çizelge 3.3. (Devam) Emdirme yöntemi ile bakır içerikli MCM-41 sentezleri için yapılan karakterizasyon çalışmalarının özeti

Ürün Adı	Sentez Özelliği	Yöntem	Cu/Si Çözelti (Atomik)	Cu/Si EDS (Atomik)	BET Singlepoint m ² /g	BET Multipoint m ² /g	XRD	TPR	XPS	SEM
Cu@MCM-41(II)	0,5 g kalsine olmamış MCM-41-Br-SS 25 ml H₂O 3 ml su içinde çözünen 1,0079 g Cu(NO₃)₂.3H₂O, Sıcaklık : 40 °C 1 °C/dk artış hızıyla 550 °C sıcaklığa kadar 6 saat süre ile kalsine edilir.	Emdirme	-	0,70	√	√	√	-	-	√
T1-Cu@MCM-41(II)	0,5 g kalsine olmamış T2-MCM-41-Br-SS 25 ml H₂O 3 ml su içinde çözünen 1,0079 g Cu(NO₃)₂.3H₂O, Sıcaklık : 40 °C 1 °C/dk artış hızıyla 550 °C sıcaklığa kadar 6 saat süre ile kalsine edilir.	Emdirme	-	-	√	-	√	-	-	-
T2-Cu@MCM-41(II)	0,5 g kalsine olmamış T2-MCM-41-Br-SS 25 ml H₂O 3 ml su içinde çözünen 1,0079 g Cu(NO₃)₂.3H₂O, Sıcaklık : 40 °C 1 °C/dk artış hızıyla 550 °C sıcaklığa kadar 6 saat süre ile kalsine edilir.	Emdirme	-	-	√	-	√	-	-	-

Çizelge 3.3. (Devam) Emdirme yöntemi ile bakır içerikli MCM-41 sentezleri için yapılan karakterizasyon çalışmalarının özeti

Ürün Adı	Sentez Özelliği	Yöntem	Cu/Si Çözelti (Atomik)	Cu/Si EDS (Atomik)	BET Singlepoint m ² /g	BET Multipoint m ² /g	XRD	TPR	XPS	SEM
Cu@MCM-41(III)	0,5 g kalsine olmamış MCM-41-SS-III 25 ml H₂O 1 ml su içinde çözünen 0,0670 g Cu(NO₃)₂.3H₂O - Sıcaklık : 40 °C 1 °C/dk artış hızıyla 550 °C sıcaklığa kadar 6 saat süre ile kalsine edilir.	Emdirme	-	0,09	√	-	√	-	-	-

3.3. Yüksek Sıcaklık Desülfürizasyon Deneyleri

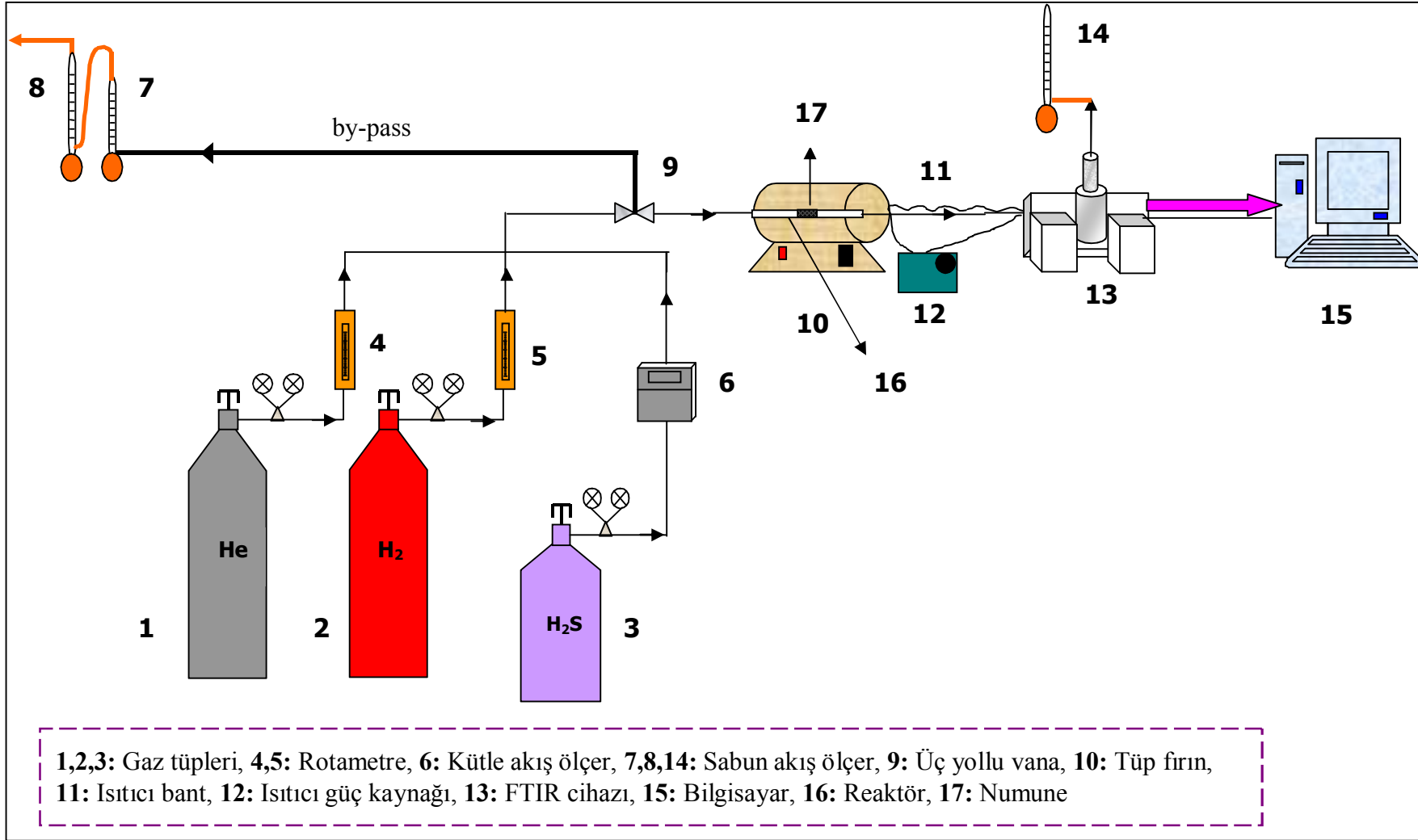
Bu çalışmanın amacı, birçok endüstriyel proseste açığa çıkan zehirli, korozyif ve asit yağmurlarına neden olan H_2S gazının, yüksek sıcaklık desülfürizasyonu ile uzaklaştırılmasında MCM-41 destekli bakır sorbentinin geliştirilmesidir. Bu amaçla MCM-41 destekli bakır oksit sorbentler, emdirme ve hidrotermal yöntemleri ile farklı Cu/Si oranlarında hazırlanmış ve sülfidasyon çalışmaları yürütülmüştür. H_2S gazının uzaklaştırılması deneyleri dolgulu yatak reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Sülfidasyon deneyleri Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde kurulu olan dolgulu kolon reaktör sisteminde yürütülmüştür. Reaktör olarak ısıya dayanıklı, H_2S gazı ile reaksiyona girmeyen, iç çapı 6 mm olan quartz cam boru kullanılmıştır. Dolgulu kolon reaktör sistemi genel olarak üç bölümden oluşmaktadır; besleme gaz karışımının hazırlandığı bölüm, reaksiyonun gerçekleştirildiği sıcaklık kontrollü tüp fırın ve reaktör çıkışına bağlı olan “Perkin Elmer” marka “Fourier Transform Infrared Spektrometresi” (FT-IR) ile gaz analizlerinin yapıldığı bölümdür. Reaktör çıkış gazlarının analizlerinin yapıldığı FT-IR cihazı; ışın kaynağı, gaz hücresi ve dedektör olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır. H_2S gazının kantitatif analizinin yapılabilmesi için FT-IR cihazının kalibrasyonu yapılmıştır, bu kalibrasyona ait grafik EK-1’de verilmiştir..

Dolgulu kolonda yürütülen deneylerin yapılışı, basamaklar halinde aşağıda verilmektedir.

1. Reaksiyonun gerçekleşeceği dolgulu reaktör yerleştirilmeden önce, boş kolonun takılı olduğu sistemden gaz hücresinin temizlenmesi amacıyla inert gaz (He) geçirilir. Bu gaz hücresinin sıcaklığı inert gaz (He) geçerken $45^{\circ}C$ sıcaklığa ayarlanır.
2. Bakır içerikli MCM-41 malzemesi ile hazırlanan sorbentlerin partikül boyutlarının çok düşük olmasından dolayı hazırlanan dolgulu kolonlarda basınç düşmesi meydana gelmiştir. Bu nedenle, malzeme önce tablet haline getirilmiştir. Tablet kırıлып elenmesi ile aynı boyutta partiküller elde edilmiş ve kolon hazırlanmıştır. Tartılan sorbent (0,2 g), cam pamukları ile iki taraftan desteklenerek quartz cam reaktöre yerleştirilir.

3. Hazırlanan dolgulu kolon reaktör tüp fırına yerleştirilir. Reaksiyonlar sırasında oluşan su buharının yoğunlaşmasını önleyebilmek amacıyla reaktör çıkışı ve FT-IR giriş hattı (gaz hücresi) ısıtıcı şeritler yardımıyla ısıtılır (100°C).
4. Fırın reaksiyon sıcaklığına getirilir (500°C).
5. Sisteme verilmeden önce “by-pass” hattında hazırlanmış olan gaz karışımı (%1H₂S, %10H₂ ve %89He) dolgulu kolona gönderilerek zamana karşı FT-IR cihazından spektrumlar alınır.

Yapılan her bir deneyin ardından gaz hücresi, inert gaz (He) ile 120°C sıcaklığa kadar ısıtılarak temizlenmektedir. Ayrıca ürün gazlarının kantitatif analizlerinin yapılabilmesi amacıyla FT-IR cihazının H₂S gazı ile 2614-2772 cm⁻¹ dalga boyu aralığında kalibrasyonu yapılmıştır. Desülfürizasyon reaksiyonlarının yürütüldüğü deney sisteminin akış şeması Şekil 3.5’de, fotoğrafı Resim 3.18’de verilmektedir. Yüksek sıcaklık desülfürizasyon deneylerinde kullanılan numuneler için yapılan karakterizasyon çalışmalarının özeti Çizelge 3.4’de verilmektedir.



Şekil 3.5. Yüksek sıcaklık desülfürizasyon deney sisteminin akım şeması



Resim 3.18. Yüksek sıcaklık desülfürizasyon deney sisteminin fotoğrafı

Çizelge 3.4. Yüksek sıcaklık desülfürizasyon deneylerinde kullanılan numuneler için yapılan karakterizasyon çalışmalarının özeti

Ürün Adı	Yöntem	Desülfürizasyon Öncesi								Desülfürizasyon Sonrası				
		Cu/Si Çözelti Atomik	Cu/Si EDS Atomik	BET Singlepoint m ² /g	BET Multipoint m ² /g	XRD	TPR	XPS	SEM	BET Singlepoint m ² /g	XRD	SEM	Cu/Si EDS Atomik	Sülfidasyon X ⁺
Saf MCM-41	Hidrotermal	-	-	√	√	√	√	√	√	√	-	-	-	X
Cu-MCM-41(I)	Hidrotermal	0,05	0,07	√	√	√	√	√	√	√	√	√	-	X
Cu-MCM-41(II)	Hidrotermal	0,08	0,12	√	-	√	-	-	-	√	-	-	-	XX
Cu@MCM-41(I)	Emdirme	-	0,56	√	√	√	√	√	√	√	√	√	0,72	XXX
T1-Cu@MCM-41(I)	Emdirme	-	0,59	√	-	√	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu@MCM-41(II)	Emdirme	-	0,70	√	-	√	-	-	√	√	-	-	-	X
Cu@MCM-41(III)	Emdirme	-	0,09	√	-	√	-	-	-	√	-	-	-	X

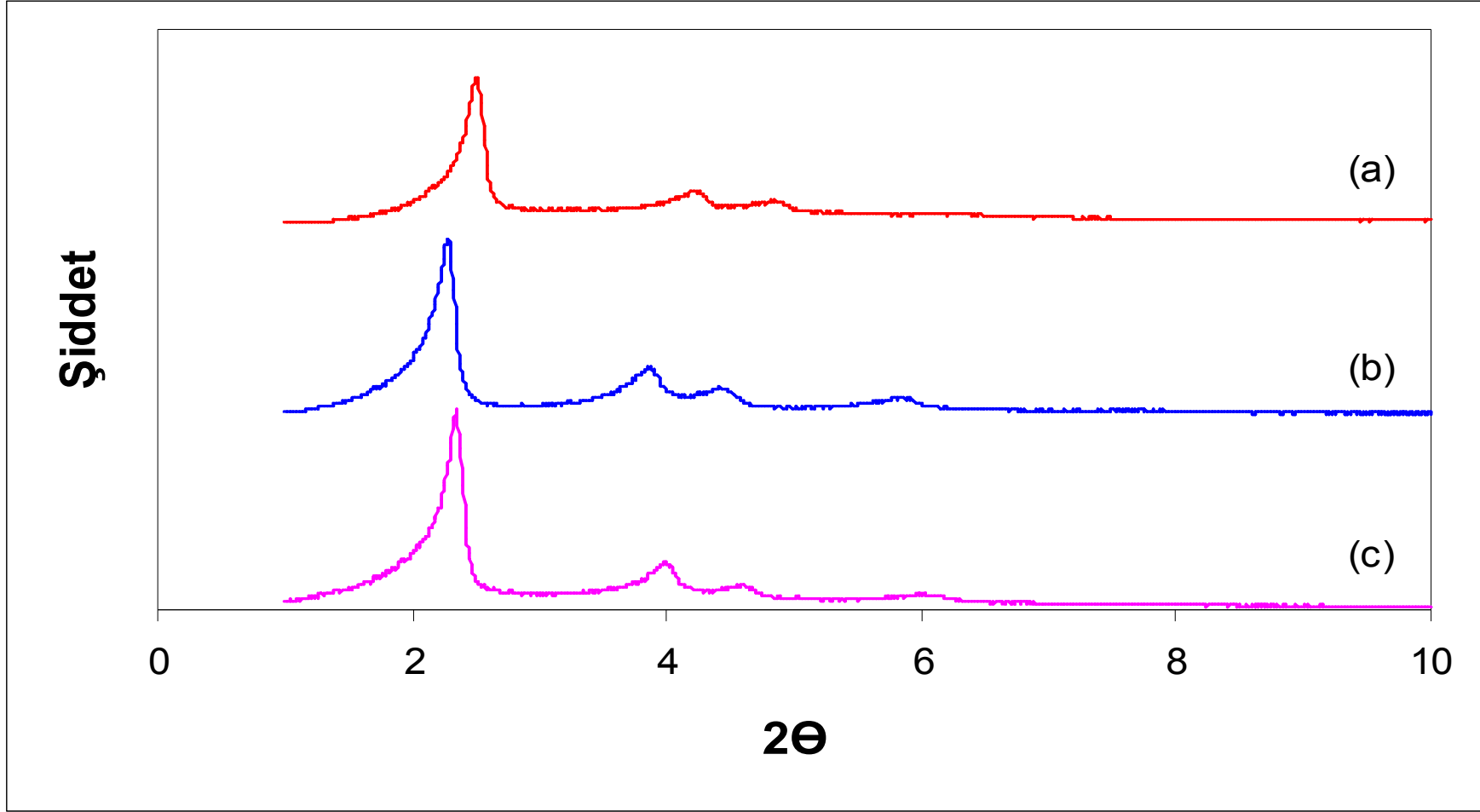
* Bakır içelikli MCM-41 numuneleri için gerçekleştirilen taze sorbent ile sülfidasyon deney tekrar sayısını göstermektedir.

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. Saf MCM-41'in Hidrotermal Yöntem ile Sentezinin Sonuçları

Saf MCM-41'in hidrotermal yöntem ile sentezi gerçekleştirilmiş ve tekrarlanabilirliğin görülmesi amacıyla sentezler tekrarlanmıştır. Silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisinin kullanılmasıyla elde edilen saf MCM-41 malzemelerinin yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla XRD (X-ışını kırınım deseni), BET yüzey alanı (multipoint ve single point) ve gözenek dağılımı, TPR (Sıcaklık Programlı İndirgenme), XPS (X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizleri yapılmıştır.

Silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisinin kullanılmasıyla elde edilen saf MCM-41 malzemelerinin yapı tayini için alınan X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.1'de ve X-ışını kırınım desenleri analizleri Çizelge 4.1'de verilmektedir.



Şekil 4.1. Silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisinin kullanılmasıyla elde edilen saf MCM-41 malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri (a) MCM-41-Br-SS, (b) T1-MCM-41-Br-SS, (c) T2-MCM-41-Br-SS

Çizelge 4.1. Silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisinin kullanılmasıyla elde edilen saf MCM-41 malzemelerinin XRD ve d-değerleri sonuçları

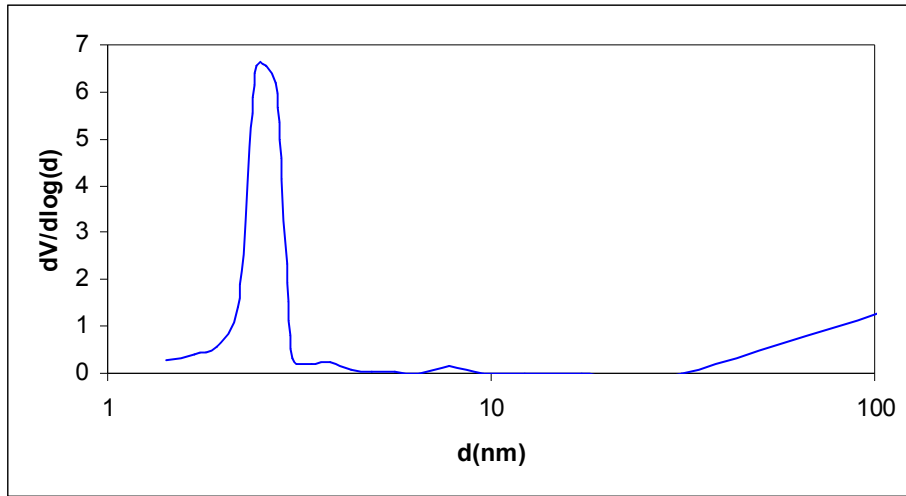
Ürün Adı	2 θ (derece)	d değeri (Å)	a (Å)
Literatür (Beck ve ark., 1992) MCM-41	2,20	39,80	45,96
	3,90	22,90	-
	4,42	19,80	-
	5,90	14,90	-
MCM-41-Br-SS	2,51	35,17	40,61
	4,22	20,92	-
	4,85	18,20	-
	6,25	14,13	-
T1-MCM-41-Br-SS	2,28	38,72	44,71
	3,87	22,81	-
	4,45	19,84	-
	5,84	15,12	-
T2-MCM-41-Br-SS	2,34	37,72	43,56
	3,99	22,13	-
	4,59	19,24	-
	6,00	14,77	-

Silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisinin kullanılmasıyla elde edilen saf MCM-41 malzemelerinin yüzey alanları ölçülmüş ve sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisinin kullanılmasıyla elde edilen saf MCM-41 malzemelerinin yüzey alanları

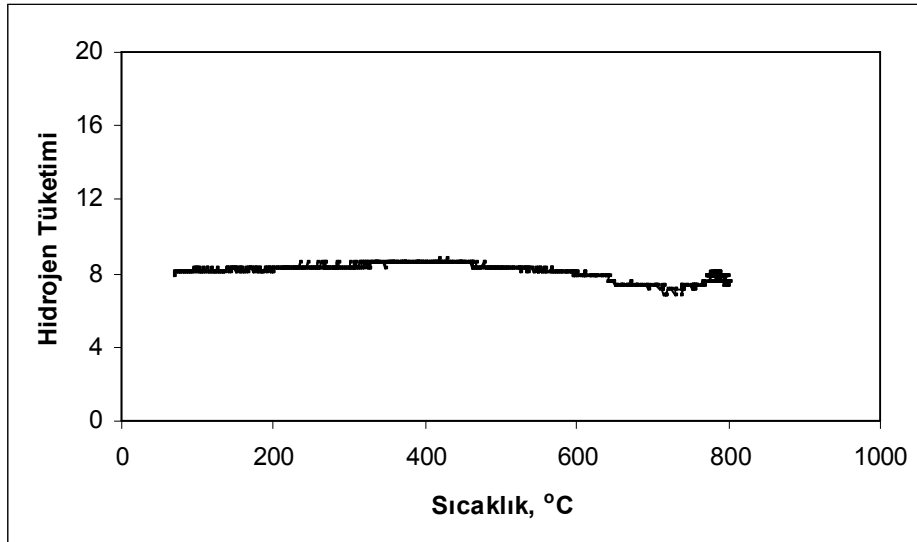
Ürün Adı	Single Point Yüzey Alanı (m ² /g)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	BJH Adsorpsiyon Yüzey Alanı (m ² /g)	BJH Desorpsiyon Yüzey Alanı (m ² /g)
MCM-41-Br-SS	1040	1087	1366	1452
T1-MCM-41-Br-SS	1160	-	-	-
T2-MCM-41-Br-SS	1219	-	-	-

Karakterizasyon çalışmaları kapsamında saf MCM-41 (Numune: MCM-41-Br-SS) malzemesinin BJH adsorpsiyon yöntemi ile belirlenen gözenek çapı dağılımı Şekil 4.2’de verilmektedir. MCM-41-Br-SS numunesinin BJH (Barret, Joiner, Halenda) yöntemi ile belirlenen adsorpsiyon gözenek çapı 2,444 nm, desorpsiyon gözenek çapı 2,435 nm olarak bulunmuştur.



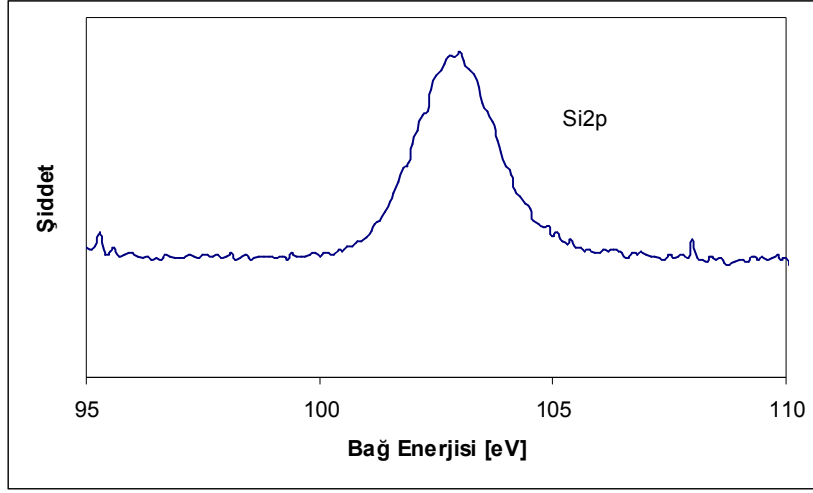
Şekil 4.2. MCM-41-Br-SS numunesinin BJH adsorpsiyon yöntemi ile belirlenen gözenek çapı dağılımı

MCM-41-Br-SS numunesinin indirgenme sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla TPR analizi yapılmış ve yapısında herhangi bir metal oksit bulunmadığı göz önüne alınarak beklenildiği gibi, bir indirgenme reaksiyonu görülmemiştir. Yapılan TPR analizinin grafiği Şekil 4.3’de verilmektedir.

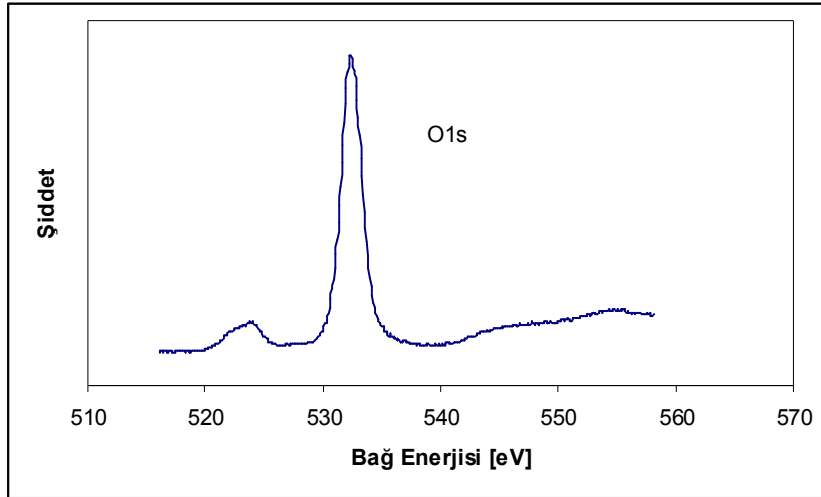


Şekil 4.3. MCM-41-Br-SS numunesinin TPR grafiği

Hidrotermal Yöntem ile yapılan MCM-41-Br-SS numunesinin XPS analizi yapılmış ve yapıda bulunması beklenen silisyum ve oksijen pikleri görülmüştür (Şekil 4.4).



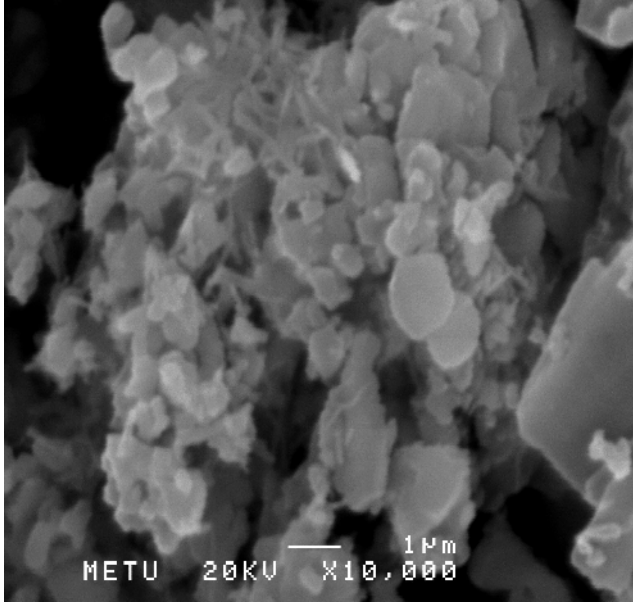
(a)



(b)

Şekil 4.4. MCM-41-Br-SS numunesinin XPS grafiği (a) silisyum, (b) oksijen

Hidrotermal yöntem ile yapılan silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisinin kullanılmasıyla elde edilen MCM-41-Br-SS numunesinin SEM fotoğrafı Resim 4.1’de verilmektedir.



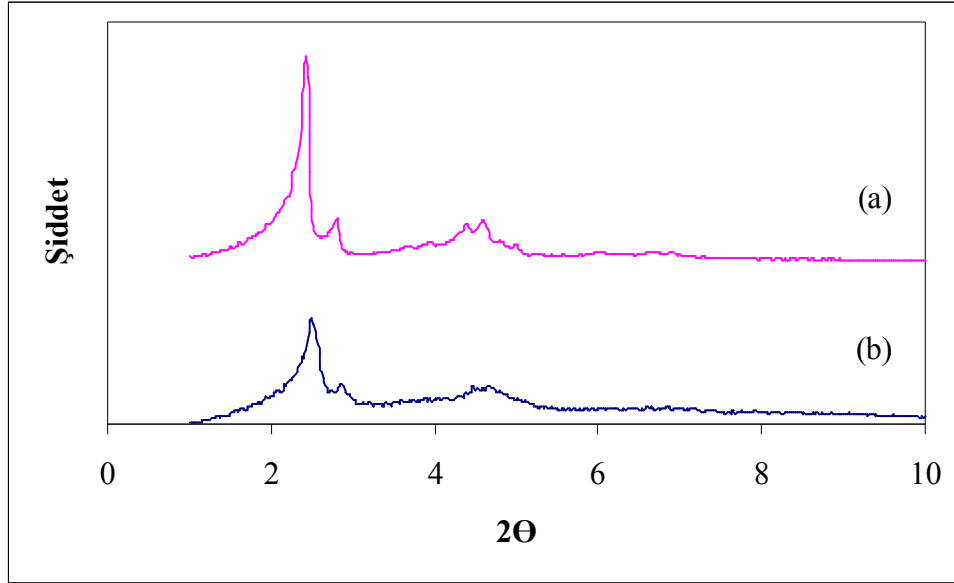
Resim 4.1. MCM-41-Br-SS numunesinin SEM fotoğrafı (10 000 büyütme)

4.1.1. Farklı silika kaynakları ile saf MCM-41 sentezlerinin sonuçları

Farklı silika kaynaklarının MCM-41 sentezi üzerine etkisinin incelenebilmesi amacıyla MCM-41, TEOS (tetraetil ortosilikat) ve toz silika (fumed) ile sodyum silikat çözeltisinin birlikte kullanılması sonucu hazırlanmıştır.

TEOS (tetraetil ortosilikat) ile Saf MCM-41 Sentezinin Sonuçları

TEOS (tetraetil ortosilikat) ile saf MCM-41 sentezi hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilmiş ve tekrarlanabilirliğin görülmesi amacıyla sentezler tekrarlanmıştır. Silika kaynağı olarak TEOS (tetraetil ortosilikat) kullanılarak elde edilen saf MCM-41 malzemelerinin yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla XRD (X-ışını kırınım deseni) analizi yapılmış ve BET yüzey alanı (single point) ölçülmüştür. TEOS ile edilen MCM-41 malzemelerinin yapı tayini için alınan X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.5’de ve X-ışını kırınım desenleri analizleri Çizelge 4.3’de verilmektedir.



Şekil 4.5. Silika kaynağı olarak TEOS kullanılarak elde edilen saf MCM-41 malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri (a) MCM-41-Br-TE (b) T1-MCM-41-Br-TE

Çizelge 4.3. Silika kaynağı olarak TEOS kullanılmasıyla elde edilen saf MCM-41 malzemelerinin XRD ve d-değerleri sonuçları

Ürün Adı	2θ (derece)	d değeri (Å)	a (Å)
Literatür (Beck ve ark., 1992) MCM-41	2,20	39,80	45,96
	3,90	22,90	-
	4,42	19,80	-
	5,90	14,90	-
MCM-41-Br-TE	2,42	36,48	42,12
	2,80	31,53	-
	4,40	20,07	-
	4,62	19,11	-
T1-MCM-41-Br-TE	2,50	35,31	40,77
	2,88	30,65	-
	4,50	19,62	-
	4,70	19,11	-

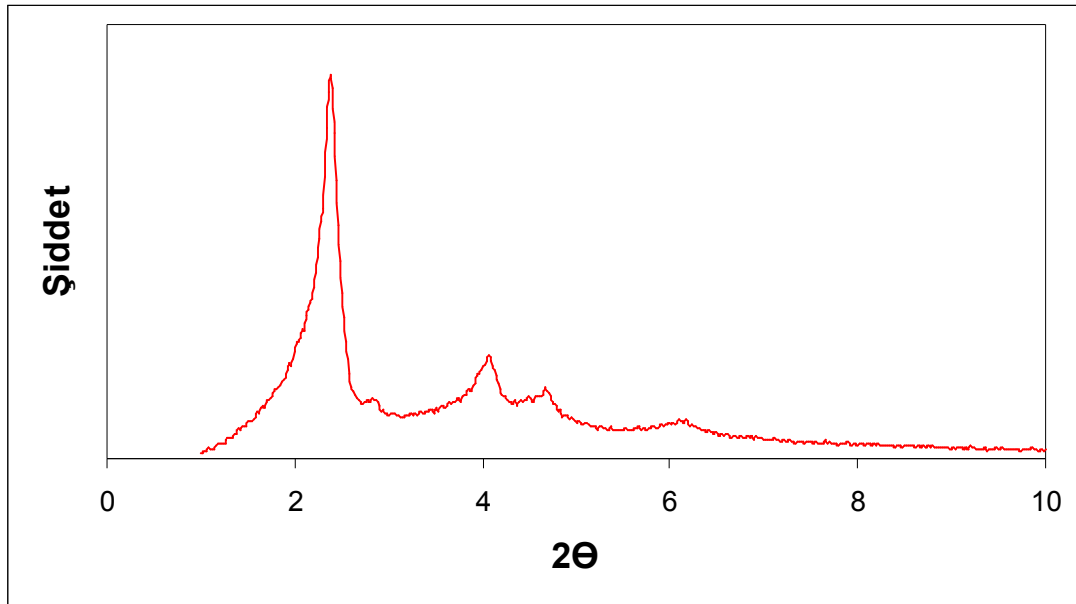
TEOS kullanılarak elde edilen saf MCM-41 malzemelerinin BET (single point) yüzey alanları ölçülmüş ve sonuçları Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Silika kaynağı olarak TEOS kullanılmasıyla elde edilen saf MCM-41 malzemelerinin yüzey alanları

Ürün Adı	Yüzey Alanı (m ² /g) Single Point
MCM-41-Br-TE	858
T1-MCM-41-Br-TE	939

Toz silika (fumed) ile Sodyum Silikat Çözeltisinin Birlikte Kullanılması ile Saf MCM-41 Sentezinin Sonuçları

Toz (fumed) silika ile sodyum silikat çözeltisinin karıştırılması ile saf MCM-41 sentezi hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen saf MCM-41 malzemesinin yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla XRD (X-ışını kırınım deseni), BET yüzey alanı (single point) ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizleri yapılmıştır. TEOS ile edilen MCM-41 malzemelerinin yapı tayini için alınan X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.6'da ve X-ışını kırınım desenleri analizleri Çizelge 4.5'de verilmektedir.



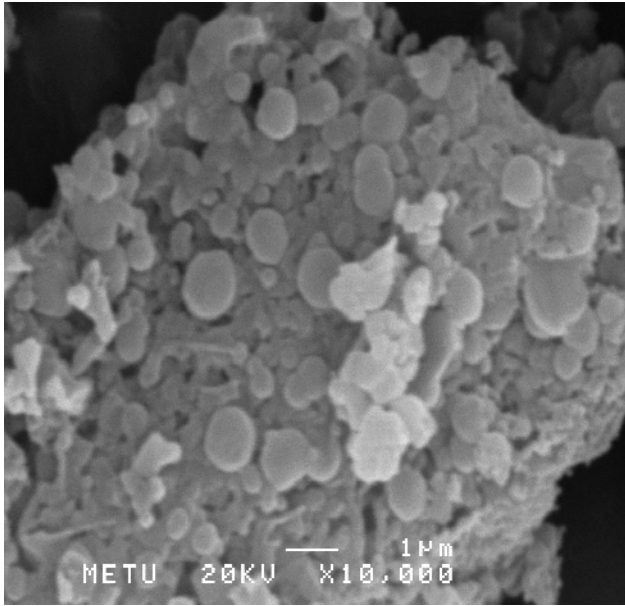
Şekil 4.6. Silika kaynağı olarak toz (fumed) silika ile sodyum silikat çözeltisinin birlikte kullanılmasıyla elde edilen saf MCM-41-Br-FS+SS malzemesinin X-ışını kırınım deseni

Çizelge 4.5. Silika kaynağı olarak toz (fumed) silika ile sodyum silikat çözeltisinin birlikte kullanılmasıyla elde edilen saf MCM-41-Br-FS+SS malzemesinin XRD ve d-değerleri sonuçları

Ürün Adı	2 θ (derece)	d değeri (Å)	a (Å)
Literatür (Beck ve ark., 1992) MCM-41	2,20	39,80	45,96
	3,90	22,90	-
	4,42	19,80	-
	5,90	14,90	-
MCM-41-Br-FS+SS	2,30	38,38	44,32
	3,96	22,29	-
	4,72	18,71	-
	6,10	14,48	-

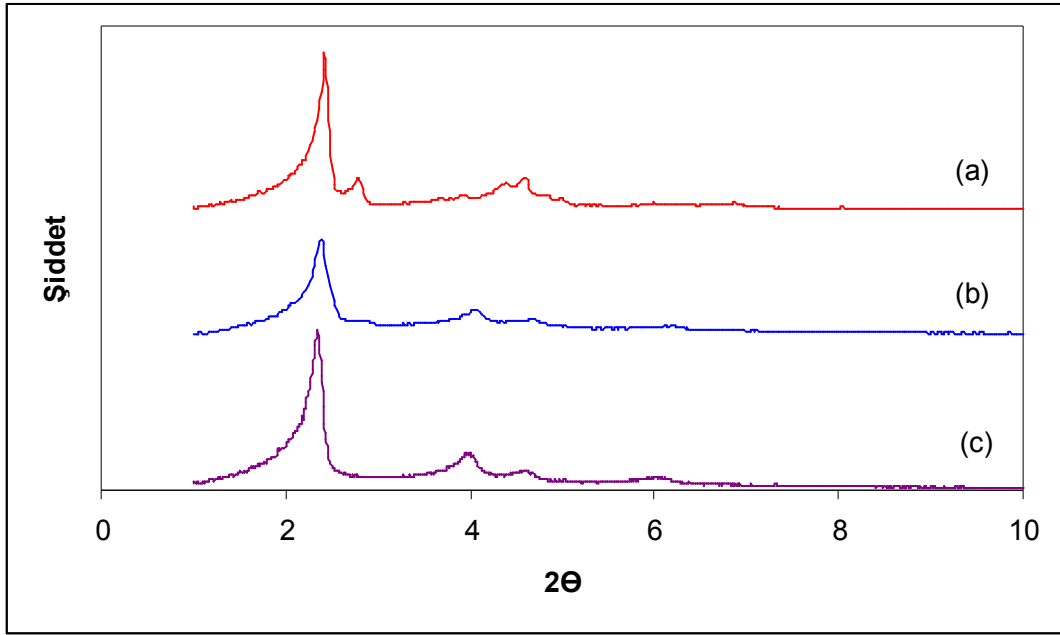
Toz (fumed) silika ile sodyum silikat çözeltisinin birlikte kullanılmasıyla elde edilen saf MCM-41-Br-FS+SS malzemesinin BET (single point) yüzey alanı ölçülmüş ve 1364 m²/g olarak bulunmuştur.

Hidrotermal yöntem ile yapılan silika kaynağı olarak toz (fumed) silika ile sodyum silikat çözeltisinin birlikte kullanılmasıyla elde edilen saf MCM-41-Br-FS+SS numunesinin SEM fotoğrafı Resim 4.2’de verilmektedir.



Resim 4.2. MCM-41-Br-FS+SS numunesinin SEM fotoğrafı (10 000 büyütme)

Farklı silika kaynakları (sodyum silikat çözeltisi, tetraetil ortosilikat, toz silika ile sodyum silikat çözeltisinin karışımı) ile sentezlenmiş olan saf MCM-41 malzemelerinin sonuçlarının karşılaştırılması amacıyla X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.7’de verilmektedir. X-ışını kırınım desenlerinde MCM-41 malzemesinin karakteristik pikleri sodyum silikat çözeltisi ile hazırlanmış numunelerde daha şiddetli gözlenmektedir.



Şekil 4.7. Farklı silika kaynakları ile sentezlenen saf MCM-41 malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri (a) MCM-41-Br-TE, (b) MCM-41-Br-FS+SS, (c) T2-MCM-41-Br-SS

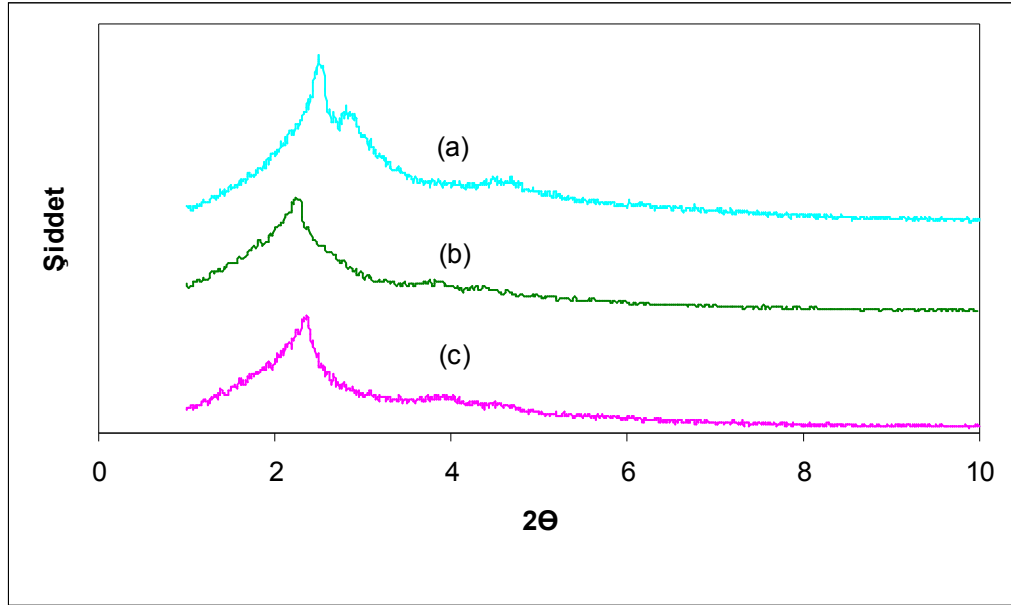
Farklı silika kaynakları ile sentezlenmiş olan saf MCM-41 malzemelerinin yüzey alanı ölçümleri sonucunda toz silika ile sodyum silikat çözeltisinin silika kaynağı olarak kullanıldığı MCM-41-Br-FS+SS numunesinin en yüksek yüzey alanı ($1364 \text{ m}^2/\text{g}$) değerine sahip olduğu görüldü (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6. Farklı silika kaynakları ile sentezlenen saf MCM-41 malzemelerinin yüzey alanları

Kullanılan Silika Kaynağı	Ürün Adı	Yüzey Alanı (m ² /g) Single Point
Sodyum silikat çözeltisi	MCM-41-Br-SS	1040
Sodyum silikat çözeltisi	T1-MCM-41-Br-SS	1160
Sodyum silikat çözeltisi	T2-MCM-41-Br-SS	1219
Tetraetil ortosilikat	MCM-41-Br-TE	858
Tetraetil ortosilikat	T1-MCM-41-Br-TE	939
Toz silika ve sodyum silikat çözeltisi karışımı	MCM-41-Br-FS+SS	1364

4.1.2. Farklı yüzey aktif madde ile saf MCM-41 sentezlerinin sonuçları

Literatürde saf MCM-41'in "hekzadesiltrimetil amonyum klorid" (CTMACl) yüzey aktif maddesi ile sentezlenebileceği belirtilmiştir. Yüzey aktif maddenin MCM-41 sentezi üzerindeki etkisinin görülebilmesi amacıyla saf MCM-41 sentezi aynı şartlarda CTMACl (hekzadesiltrimetil amonyum klorid) yüzey aktif maddesi ile tekrarlanmıştır. Farklı yüzey aktif madde (CTMACl) ile sentezlenen saf MCM-41'in tekrarlanabilirliğinin görülmesi amacıyla aynı şartlarda sentezler dört defa tekrarlanmış (MCM-41-Cl-SS, T1-MCM-41-Cl-SS, T2-MCM-41-Cl-SS, T3-MCM-41-Cl-SS) ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Sentezlenen ürünlerden MCM-41-Cl-SS, T1-MCM-41-Cl-SS, T2-MCM-41-Cl-SS numunelerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.8 ve XRD analizleri Çizelge 4.7'de verilmektedir. CTMACl yüzey aktif maddesi ile tekrarlanan sentezler sonucu elde edilen T1-MCM-41-Cl-SS ve T2-MCM-41-Cl-SS numunelerinin X-ışını kırınım desenleri benzerlik göstermekte (Şekil 4.8) ve son üç sentezin yüzey alanı değerleri yakın bulunmuştur (Çizelge 4.8).



Şekil 4.8. Hidrotermal yöntem kullanılarak CTMACl yüzey aktif maddesi ile yapılan saf MCM-41'lerin X-ışını kırınım desenleri (a) MCM-41-CI-SS, (b) T1-MCM-41-CI-SS, (c) T2-MCM-41-CI-SS

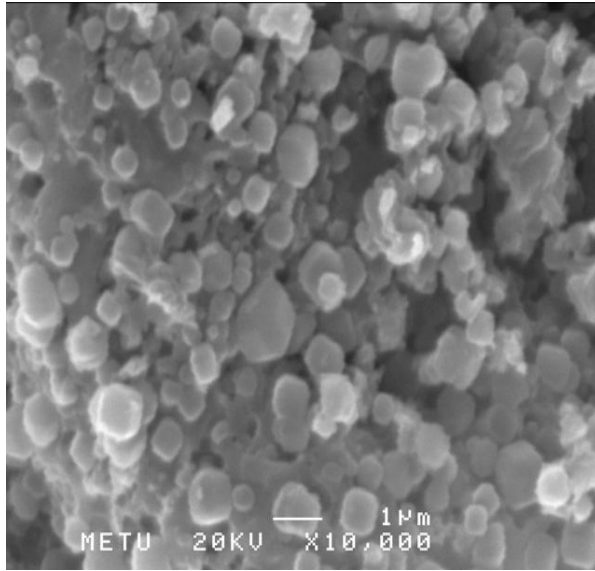
Çizelge 4.7. CTMACl yüzey aktif maddesi ile yapılan MCM-41 malzemelerinin XRD ve d-değerleri sonuçları

Ürün Adı	2θ (derece)	d değeri (Å)	a (Å)
Literatür (Beck ve ark., 1992) MCM-41	2,20	39,80	45,96
	3,90	22,90	-
	4,42	19,80	-
	5,90	14,90	-
MCM-41-CI-SS	2,51	35,17	40,61
	2,88	30,65	-
	-	-	-
	3,42	25,81	-
T1-MCM-41-CI-SS	2,240	39,41	45,51
	3,86	22,87	-
	4,36	20,25	-
	-	-	-
T2-MCM-41-CI-SS	2,35	37,56	43,38
	3,96	22,29	-
	4,58	19,29	-
	-	-	-

Çizelge 4.8. CTMACl ile sentezlenen saf MCM-41 malzemelerinin yüzey alanları

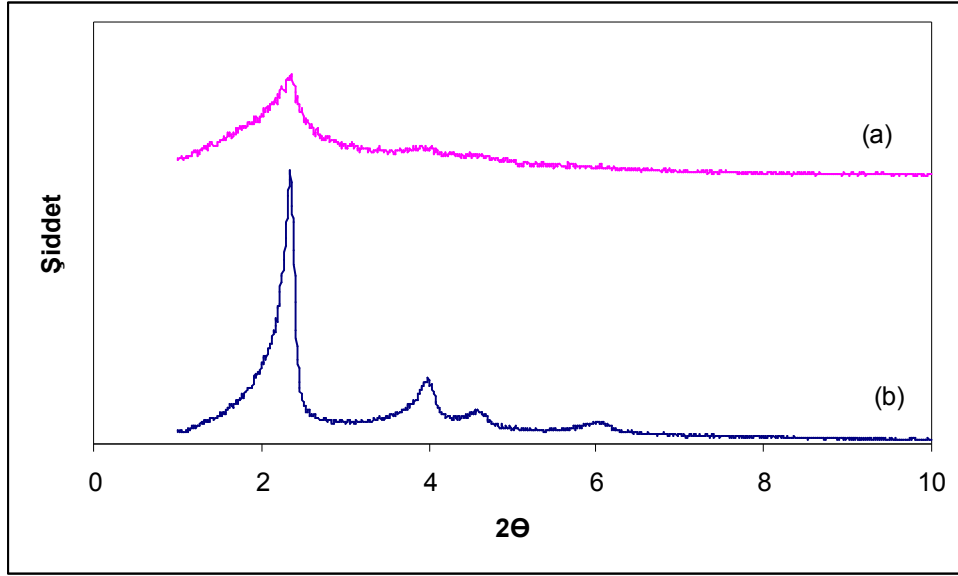
Ürün Adı	Yüzey Alanı, (m ² /g) Single Point
MCM-41-Cl-SS	1248
T1-MCM-41-Cl-SS	819
T2-MCM-41-Cl-SS	710
T3-MCM-41-Cl-SS	854

Yüzey aktif madde olarak CTMACl'nin kullanılması sonucu hidrotermal yöntem ile hazırlanan MCM-41-Cl-SS numunesinin SEM fotoğrafı Resim 4.3'de verilmektedir.



Resim 4.3. MCM-41-Cl-SS numunesinin SEM fotoğrafı (10 000 büyütme)

Farklı yüzey aktif madde (setiltrimetil amonyum bromid ve hegzadesiltrimetil amonyum klorid) ile sentezlenmiş olan saf MCM-41 malzemelerinin sonuçlarının karşılaştırılması amacıyla X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.9'da verilmektedir. Setiltrimetil amonyum bromid ile sentezlenen malzemelerin X-ışını kırınım desenlerinde MCM-41 malzemesinin karakteristik pikleri setiltrimetil amonyum bromid ile hazırlanmış numunelerde daha şiddetli gözlenmektedir.



Şekil 4.9. Farklı yüzey aktif madde ile sentezlenen saf MCM-41 malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri (a) T2-MCM-41-Cl-SS, (b) T2-MCM-41-Br-SS

Farklı yüzey aktif madde (setiltrimetil amonyum bromid ve hekzadesiltrimetil amonyum klorid) ile sentezlenmiş olan saf MCM-41 malzemelerinin ölçülen yüzey alanlarının karşılaştırılması Çizelge 4.9’da verilmektedir. Çizelge 4.9’da görüldüğü gibi setiltrimetil amonyum bromid ile sentezlenen malzemelerin yüzey alanları daha yüksek bulunmuştur.

Çizelge 4.9. Farklı yüzey aktif madde ile sentezlenen saf MCM-41 malzemelerinin yüzey alanları

Kullanılan Yüzey Aktif Madde	Ürün Adı	Yüzey Alanı (m ² /g) Single Point
Setiltrimetil amonyum bromid	MCM-41-Br-SS	1040
Setiltrimetil amonyum bromid	T1-MCM-41-Br-SS	1160
Setiltrimetil amonyum bromid	T2-MCM-41-Br-SS	1219
Hekzadesiltrimetil amonyum klorid	MCM-41-Cl-SS	1248
Hekzadesiltrimetil amonyum klorid	T1-MCM-41-Cl-SS	819
Hekzadesiltrimetil amonyum klorid	T2-MCM-41-Cl-SS	710
Hekzadesiltrimetil amonyum klorid	T3-MCM-41-Cl-SS	854

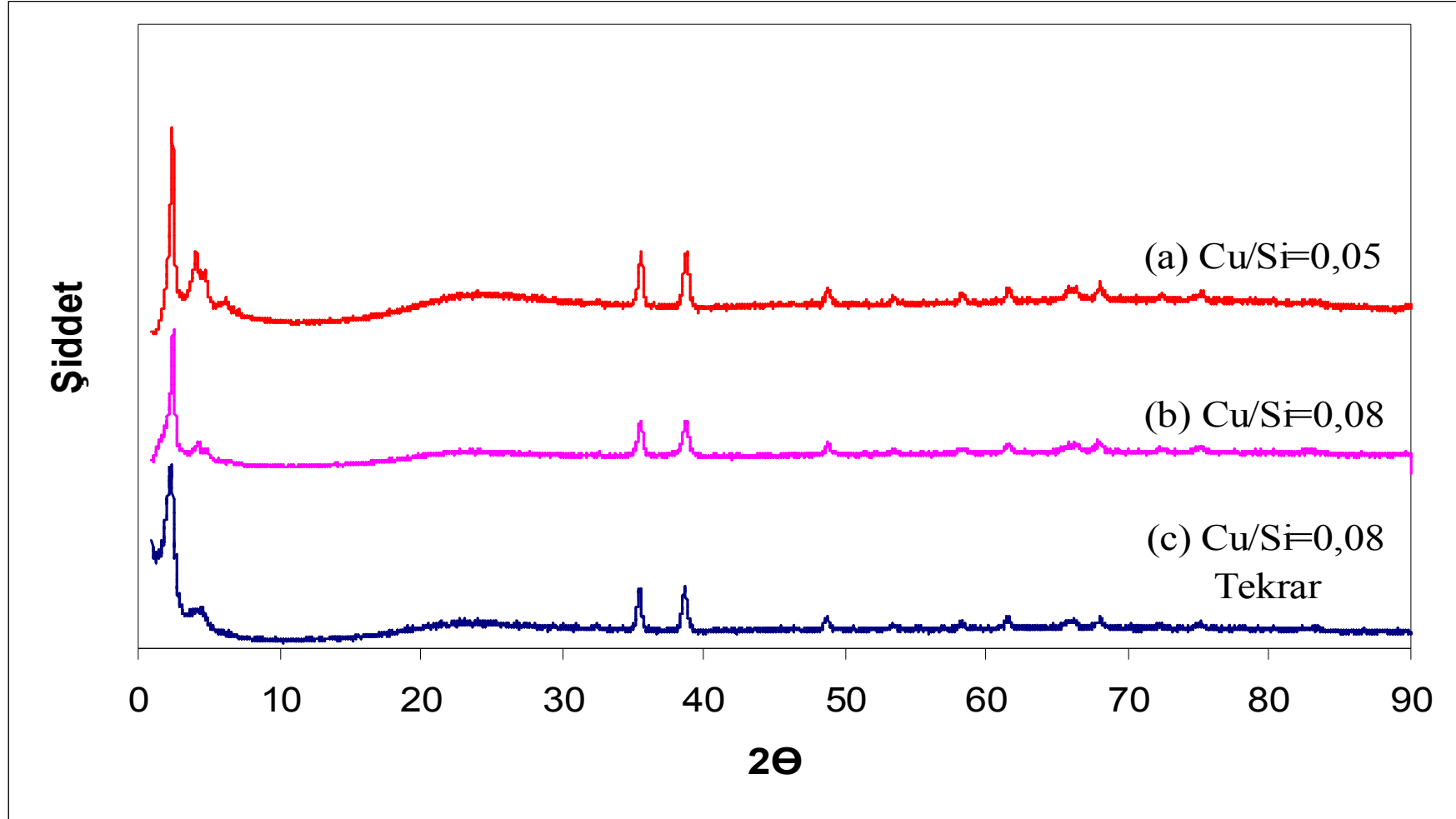
4.2.Bakır İçerikli MCM-41 Sentezlerinin Sonuçları

Yüksek sıcaklık desülfürizasyonunda sorbent olarak kullanımının araştırılması için yapısında bakır içeren MCM-41 sorbentlerinin sentezi, direk (hidrotermal) ve emdirme (impregnation) yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapısında farklı Cu/Si oranı içeren bakır içerikli MCM-41 malzemeleri her iki yöntem kullanılarak hazırlanmıştır. Ayrıca bakır içerikli MCM-41 malzemelerinin sentez tekrarları yapılmıştır. Tekrarlanabilirliğin görülebilmesi amacıyla sentezlenmiş ürünlerin yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için karakterizasyon çalışmaları (XRD, yüzey alanı, gözenek yapısı, SEM, TPR, XPS, EDS) yapılmıştır. Hidrotermal ve emdirme (impregnation) yöntemleriyle elde edilen bakır içerikli MCM-41 sorbentlerinin sonuçları ayrı ayrı incelenmiştir.

4.2.1. Hidrotermal yöntem ile Cu-MCM-41 sentezlerinin sonuçları

Hidrotermal yöntem kullanılarak yapıda Cu/Si oranları 0,05 ve 0,08 olan farklı bakır içerikli MCM-41 malzemeleri hazırlanmıştır. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan bakır içerikli MCM-41'in tekrarlanabilirliğinin görülmesi amacıyla Cu/Si oranı 0,08

olan Cu-MCM-41(II) numunesinin tekrar sentezi aynı şartlarda gerçekleştirilmiş (T1-Cu-MCM-41(II)), yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.10'da hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş olan Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05), Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08) ve T1-Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08) malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri birlikte verilmektedir. Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesi için gerçekleştirilen XRD analizi sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir. Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08) ve T1-Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08) numuneleri için gerçekleştirilen XRD analizleri sonuçları ise sırasıyla EK-2 ve EK-3'de verilmektedir.



Şekil 4.10. Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş olan Cu-MCM-41 malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri
(a) Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05), (b) Cu-MCM-41(II) Cu/Si=0,08), (c) T1-Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08)

Çizelge 4.10. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları

Numune			Literatür		
Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05)					
2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀
MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Beck ve ark., 1992)*		
2,420	36,4769	100	2,2	39,8	100
4,100	21,5333	26	3,9	22,9	6,7
4,740	18,6272	16	4,42	19,8	3,3
6,220	14,1979	8	5,9	14,9	2,5
CuO Pikleri			CuO Tenorite (File No: 41-0254)		
			32,509	2,7520	8
			35,438	2,5310	60
35,540	2,5239	100	35,539	2,5240	100
38,720	2,3236	100	38,941	2,3110	100
48,740	1,8668	36	48,743	1,8667	25
53,420	1,7137	18	53,466	1,7124	7
58,380	1,5794	15	58,312	1,5811	12
61,480	1,5070	31	61,548	1,5055	16
65,840	1,4173	23	65,823	1,4177	12
66,340	1,4079	21	66,276	1,4091	14
67,780	1,3815	15	67,934	1,3787	9
68,020	1,3771	31	68,147	1,3749	14
72,400	1,3042	15	72,436	1,3037	6
			74,990	1,2655	6
75,140	1,2633	15	75,262	1,2616	7

* Makalede verilen şekil üzerinde yapılan hesaplama ile I/I₀ değerleri hesaplanmıştır.

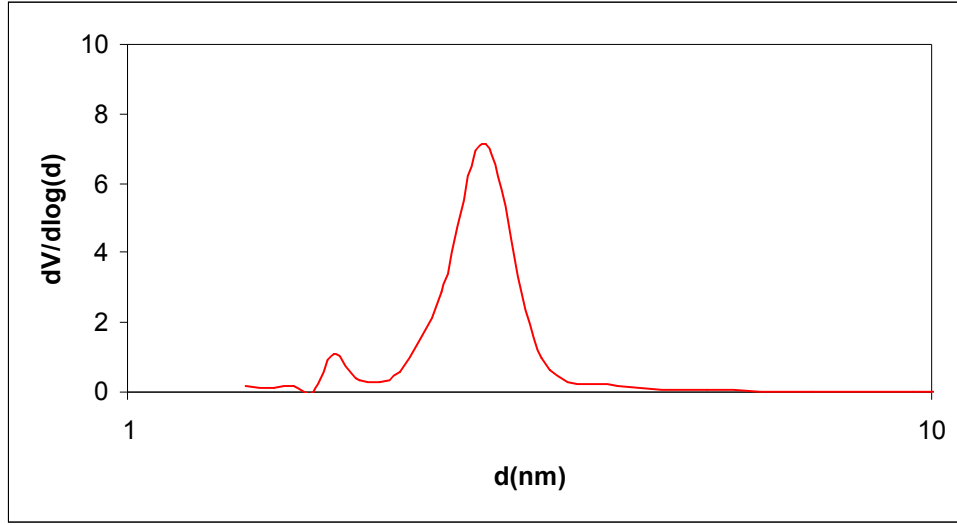
Hidrotermal yöntem ile yapılan Cu-MCM-41 sentezlerinin XRD sonuçları, MCM-41 bölgesi için; 1-10 2θ açı aralığında ve CuO bölgesi için; 30-90 2θ açı aralığında incelenmiştir. MCM-41 bölgesi 1992 yılında Beck ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmaya göre CuO pikleri ise CuO “tenorite” yapısının literatürdeki değerleri ile karşılaştırılmıştır. Yapılan XRD analizleri ile bakır içerikli MCM-41 malzemelerinin yapısında bulunan bakırın CuO yapısında olduğu görülmüştür. MCM-41 ve CuO bölgesindeki değerlere bakılarak, hem MCM-41 yapısının hem de CuO yapısının sentez sonucunda oluştuğu görülmüştür.

Hidrotermal yöntem ile hazırlanan bakır içerikli MCM-41 malzemelerinin yüzey alanları ölçülmüş ve sonuçları Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan bakır içerikli MCM-41 malzemelerinin yüzey alanları

Ürün Adı	Cu/Si (Çözelti) (Atomik)	Single Point Yüzey Alanı (m ² /g)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	BJH Adsorpsiyon Yüzey Alanı (m ² /g)	BJH Desorpsiyon Yüzey Alanı (m ² /g)
Cu-MCM-41(I)	0,05	904	853,8	1158	1325
Cu-MCM-41(II)	0,08	806	-	-	-
T1-Cu-MCM-41(II)	0,08	843	-	-	-

Hidrotermal yöntem ile yapılan Cu-MCM-41 sentezlerinden Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin BJH yöntemiyle belirlenen adsorpsiyon gözenek çapı 2,781 nm, desorpsiyon gözenek çapı 2,273 nm olarak bulundu ve numunenin gözenek dağılımı Şekil 4.11’de verilmektedir.



Şekil 4.11. Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin BJH adsorpsiyon yöntemi ile belirlenen gözenek çapı dağılımı

Hidrotermal yöntem ile yapılan Cu-MCM-41 sentezlerinden Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin EDS sonucu Çizelge 4.12’de, grafiği EK-4’te verilmiştir.

Çizelge 4.12. Hidrotermal yöntem ile yapılan Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin EDS sonuçları

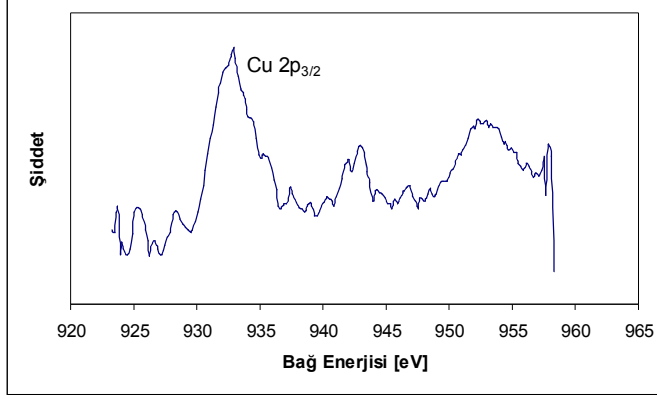
Numune Adı	Cu/Si (Çözelti) (Atomik)	Element	Ağırlık Konsantrasyonu (%)	Atomik Konsantrasyonu (%)	Cu/Si Oranı	
					Ağırlık	Atomik
Cu-MCM-41(I)	0,05	O	50,06	65,55	0,16	0,07
		Si	43,19	32,22		
		Cu	6,75	2,23		

Hidrotermal yöntem ile yapılan Cu-MCM-41 sentezlerinden Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08) numunesinin EDS sonucu Çizelge 4.13’de, grafiği EK-4’te verilmiştir.

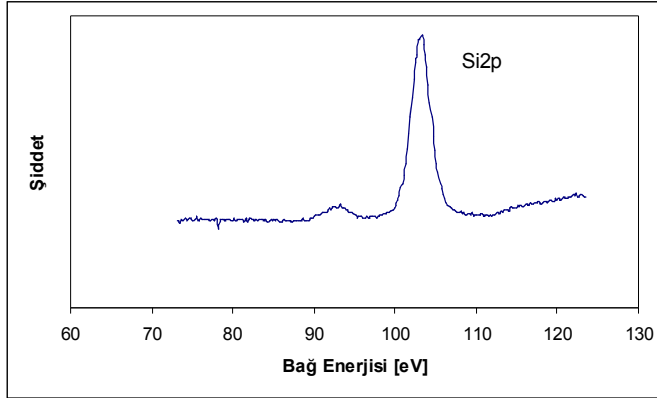
Çizelge 4.13. Hidrotermal yöntem ile yapılan Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08) numunesinin EDS sonuçları

Numune Adı	Cu/Si (Çözelti) (Atomik)	Element	Ağırlık Konsantrasyonu (%)	Atomik Konsantrasyonu (%)	Cu/Si Oranı	
					Ağırlık	Atomik
Cu-MCM-41(II)	0,08	Si	78,71	89,32	0,27	0,12
		Cu	21,29	10,68		

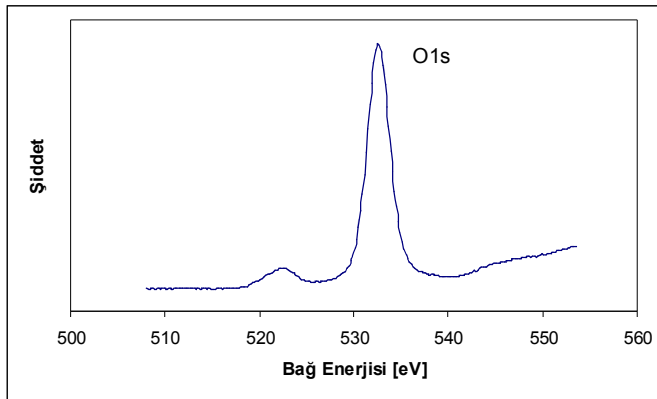
Hidrotermal yöntem ile yapılan Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin XPS grafiği yapıda bulunması beklenen bakır, silisyum ve oksijen için Şekil 4.12’de verilmektedir.



(a)



(b)



(c)

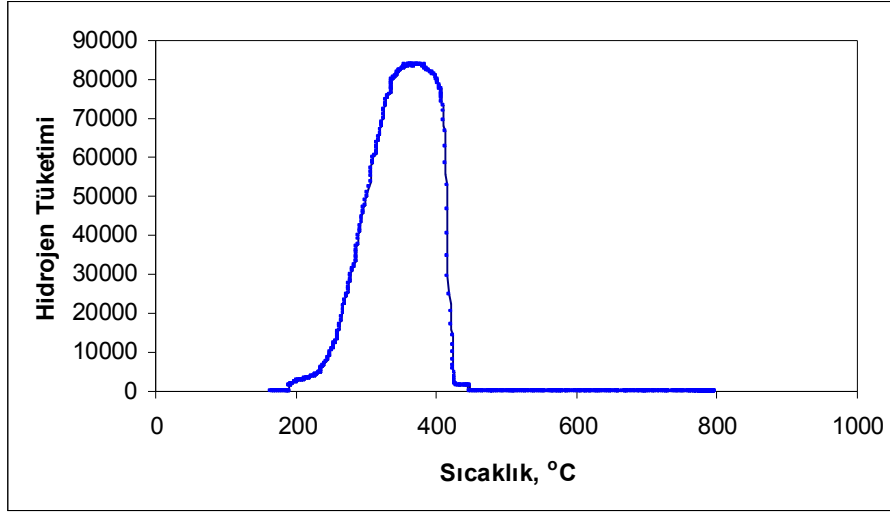
Şekil 4.12. Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin XPS grafiği
(a) bakır, (b) silisyum, (c) oksijen

Hidrotermal yöntem ile yapılan Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin XPS sonuçlarına göre elementlerin atomik konsantrasyonları Çizelge 4.14’de belirtilmektedir.

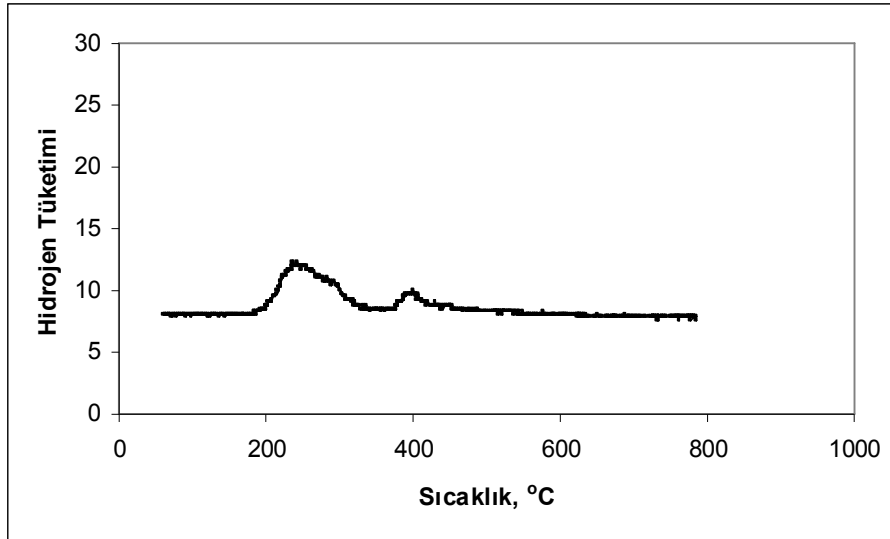
Çizelge 4.14. Hidrotermal yöntem ile yapılan Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin XPS sonuçları

Numune Adı	Element	Atomik Konsantrasyonu (%)	Cu/Si
Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05)	C	4,4	0,024
	O	69,7	
	Si	25,3	
	Cu	0,6	

Saf CuO ile (Şekil 4.13) ve hidrotermal yöntem ile yapılan Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) sentezinin TPR (Sıcaklık Programlı İndirgenme) sonuçları Şekil 4.14’de verilmektedir. TPR deneyleri %5H₂-N₂ gaz karışımıyla 10°C/dakika ısıtma hızında 800°C sıcaklığa kadar devam ettirilmiştir. İndirgen ortamda bakır oksitin sırasıyla indirgenmesi $\text{Cu}^{+2} \longrightarrow \text{Cu}^{+1} \longrightarrow \text{Cu}^0$ ’a iki basamakta beklenir. Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinde yapıdaki bakırın, bakır oksit (CuO) formunda olduğu XRD kırınım desenleri ile belirlenmişti. Şekil 4.14’de verilen grafikteki hidrojen tüketimi CuO’dan kaynaklanmaktadır. Saf CuO (Şekil 4.13) ile yapılan TPR çalışmasında indirgenmenin yaklaşık 194°C sıcaklıkta başladığı ve yaklaşık 435°C sıcaklıkta son bulduğu görülmektedir. Cu-MCM41(I) malzemesinde CuO indirgemesi de yaklaşık 194°C sıcaklıkta başlamış ve iki kademeli olarak gerçekleşmiş yaklaşık 425°C sıcaklıkta son bulmuştur.

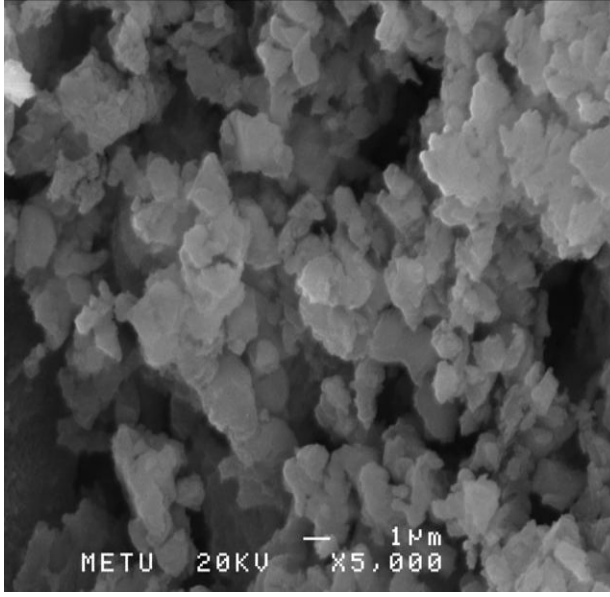


Şekil 4.13. Saf CuO yapısının TPR grafiği



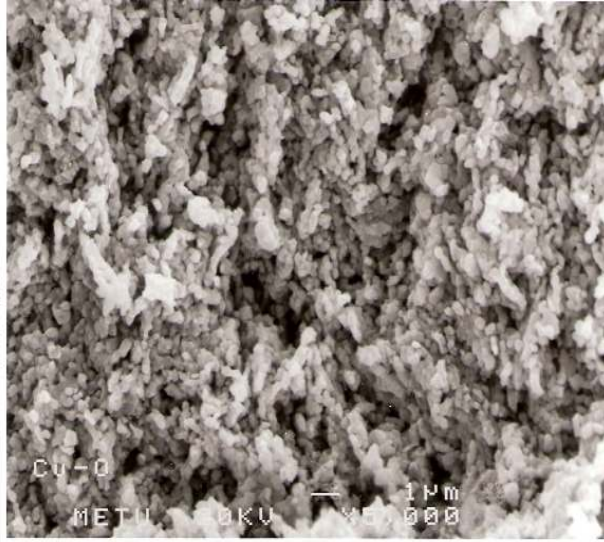
Şekil 4.14. Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin TPR grafiği

Hidrotermal yöntem ile yapılan Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin SEM fotoğrafı Resim 4.4’de verilmektedir.



Resim 4.4. Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin SEM fotoğrafı (5 000 büyütme)

Yapıdaki bakırın, bakır oksit (CuO) formunda olduğu dikkate alınarak saf CuO yapısının SEM fotoğrafı Resim 4.5’de verilmiştir [36].

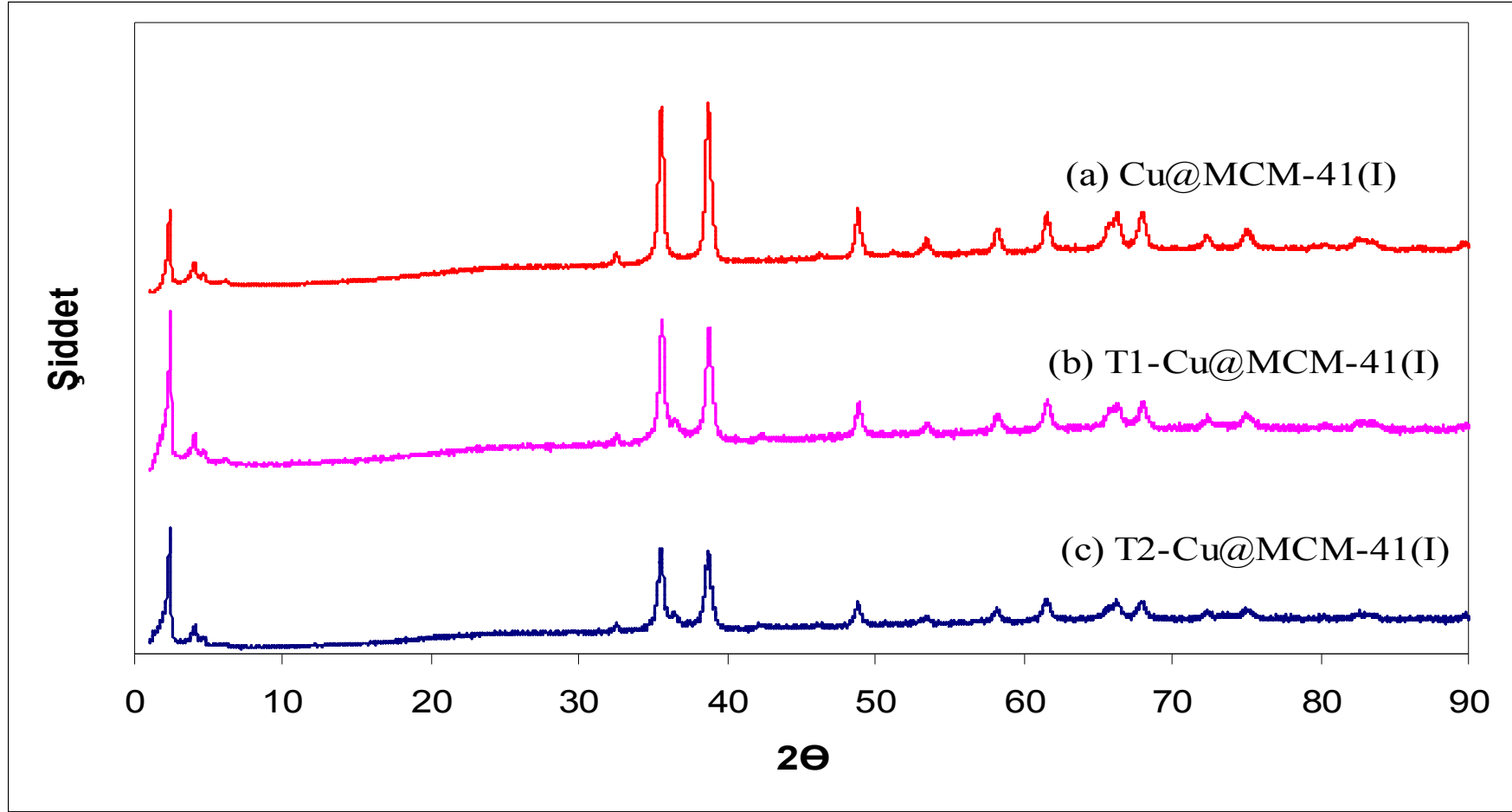


Resim 4.5. Saf CuO yapısının SEM fotoğrafı (5 000 büyütme) [36]

4.2.2. Emdirme (impregnation) yöntemi ile Cu@MCM-41 sentezlerinin sonuçları

Deneysel yöntemde belirtildiği gibi emdirmeye (impregnation) yöntemi ile hazırlanan bakır içerikli MCM-41 malzemeleri kalsine edilmemiş saf MCM-41 numuneleri kullanılarak hazırlanmıştır. Yapısında Cu/Si oranları farklı üç adet MCM-41 malzemesi elde edilmiştir. Farklı Cu/Si oranlarına göre emdirmeye yöntemi ile elde edilen Cu@MCM-41'lerin yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla X-ışını kırınım desenleri, BET yüzey alanları, EDS, XPS, TPR ve SEM analizleri yapılmıştır.

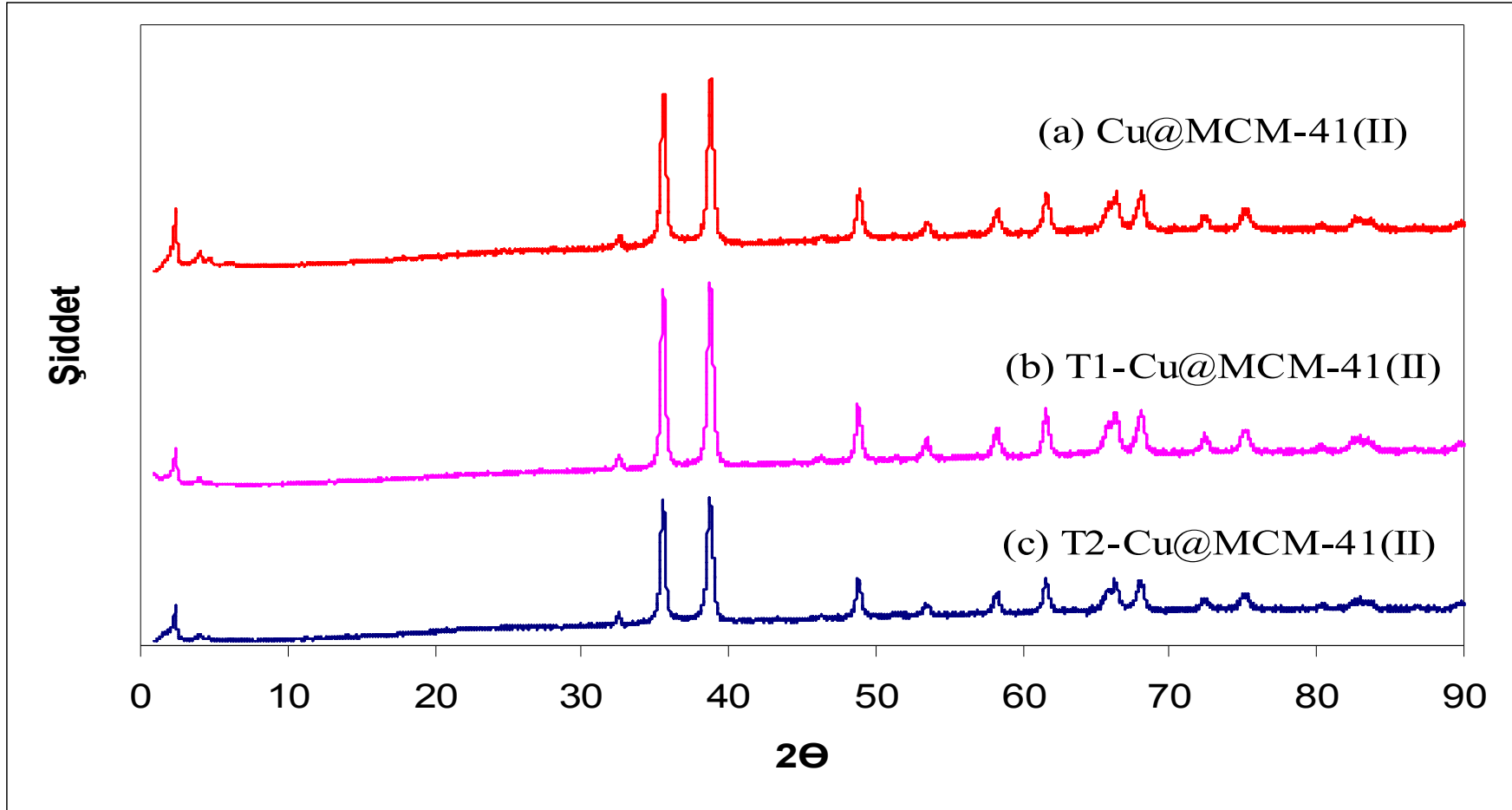
Emdirmeye yöntemi ile hazırlanan bakır içerikli MCM-41 malzemelerinden Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) ve Cu@MCM-41(II) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 1,0079 g) sentezleri aynı şartlarda tekrarlanmıştır. Tekrar sentezleri sonucu elde edilen ürünlerin (T1-Cu@MCM-41(I), T2-Cu@MCM-41(I) ve T1-Cu@MCM-41(II), T2-Cu@MCM-41(II)) yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Cu@MCM-41(I) numunesinin tekrar sentezlerine ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.15'de verilmiştir. Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesine ait XRD analizi Çizelge 4.15'de, tekrar sentezlerine ait XRD analizleri ise EK-5 ve EK-6'da verilmektedir. Cu@MCM-41(II) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 1,0079 g) numunesinin tekrar sentezlerine ait X-ışını kırınım desenleri ise Şekil 4.16'da ve XRD analizleri EK-7, EK-8 ve EK-9'da verilmektedir.



Şekil 4.15. Emdirme yöntemi ile sentezlenmiş olan Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) malzemesinin tekrar sentezlerine ait X-ışını kırınım desenleri

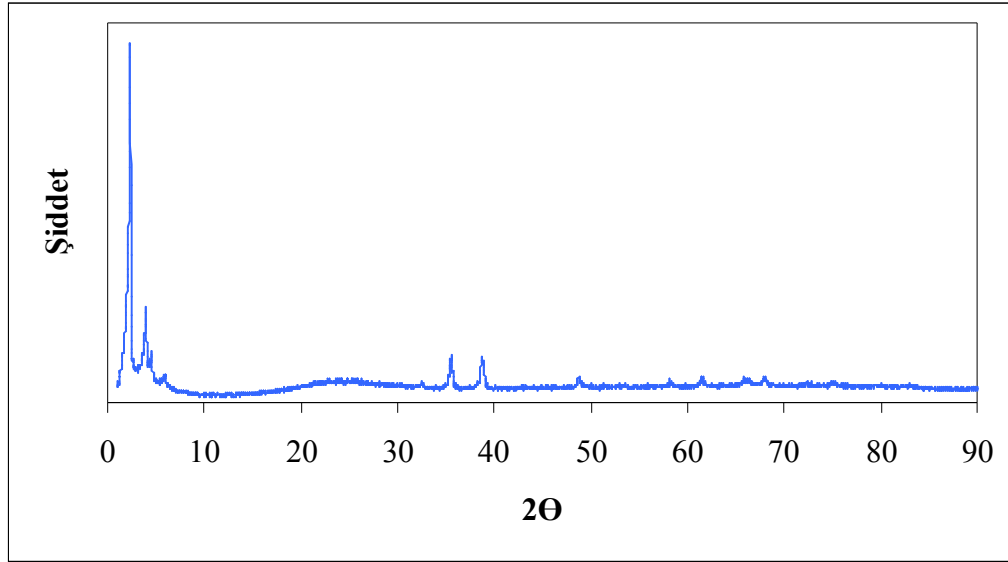
Çizelge 4.15. Emdirme yöntemi ile yapılan Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları

Numune			Literatür		
Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g)					
2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀
MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Beck ve ark., 1992)		
2,360	37,4042	100	2,2	39,8	100
4,040	21,8529	26	3,9	22,9	6,7
4,620	19,1107	13	4,42	19,8	3,3
6,120	14,4297	8	5,9	14,9	2,5
CuO Pikleri			CuO Tenorite (File No: 41-0254)		
32,580	2,7462	7	32,509	2,7520	8
			35,438	2,5310	60
35,520	2,5253	96	35,539	2,5240	100
38,680	2,3259	100	38,941	2,3110	100
48,780	1,8653	33	48,743	1,8667	25
53,500	1,7114	9	53,466	1,7124	7
58,140	1,5853	16	58,312	1,5811	12
61,540	1,5056	26	61,548	1,5055	16
65,800	1,4181	12	65,823	1,4177	12
66,280	1,4090	20	66,276	1,4091	14
67,980	1,3778	22	67,934	1,3787	9
68,020	1,3772	21	68,147	1,3749	14
72,280	1,3061	9	72,436	1,3037	6
74,980	1,2656	12	74,990	1,2655	6
75,240	1,2619	8	75,262	1,2616	7



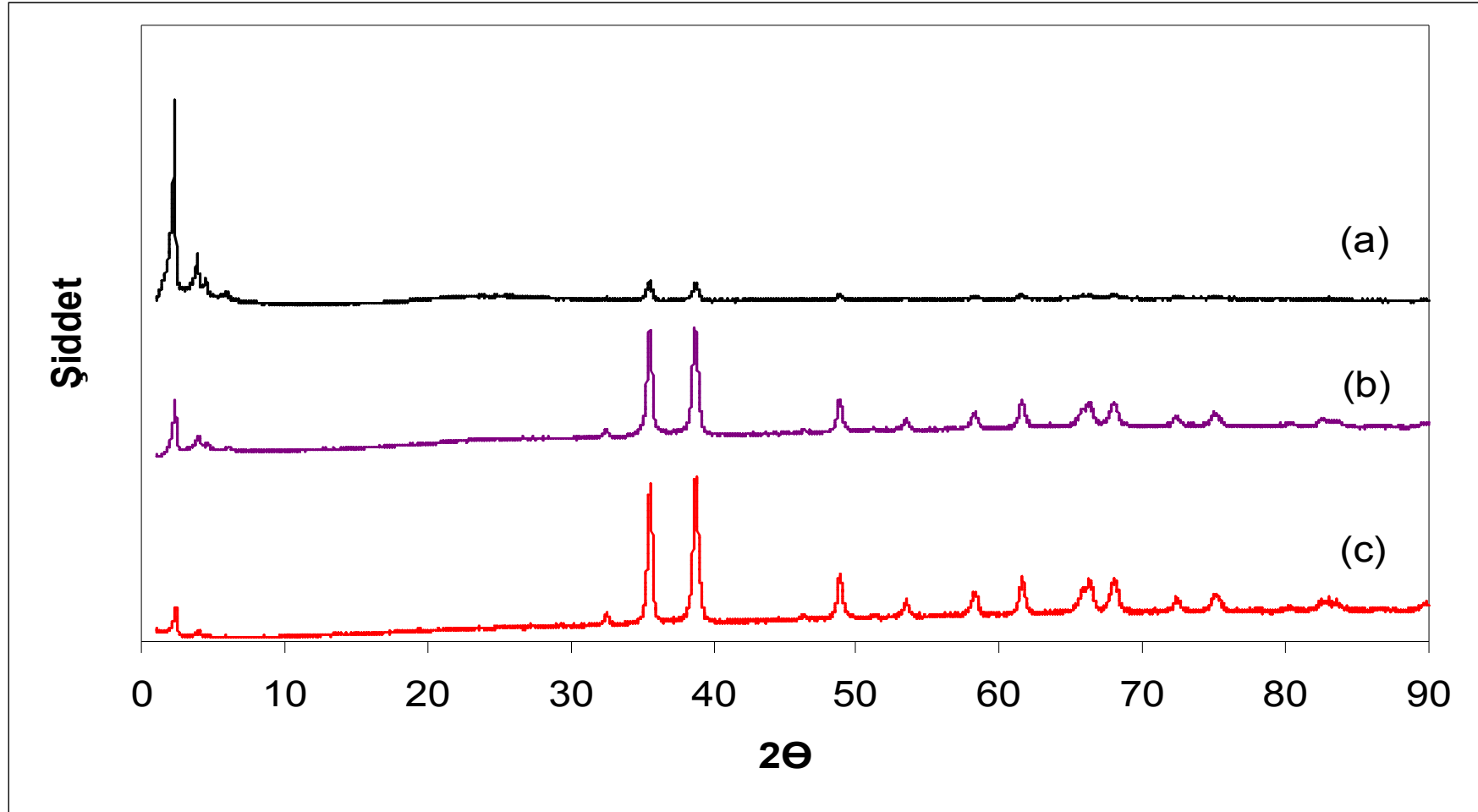
Şekil 4.16. Emdirme yöntemi ile sentezlenmiş olan Cu@MCM-41(II) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 1,0079 g) malzemesinin tekrar sentezlerine ait X-ışını kırınım desenleri

Ayrıca emdirme yöntemiyle yapılan Cu@MCM-41(III) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,0670 g) numunesinin X ışını kırınım deseni Şekil 4.17’de XRD analizi EK-10’da verilmektedir.



Şekil 4.17. Emdirme yöntemi ile sentezlenmiş olan Cu@MCM-41(III) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,0670 g) malzemesinin X-ışını kırınım deseni

Aynı şartlarda tekrarlanan sentezler sonucunda CuO ve MCM-41 malzemesinin karakteristik pikleri XRD desenlerinde görülmektedir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan bakır içerikli MCM-41 malzemelerinin, X-ışını kırınım desenlerinde hidrotermal yöntem ile hazırlanan numunelerde olduğu gibi, saf MCM-41 ve CuO pikleri görülmektedir. MCM-41 destek maddesi üzerine yüklenen bakır miktarındaki artış ile beraber X-ışını kırınım desenlerinde CuO piklerinde büyüme gözlenmiştir (Şekil 4.18).



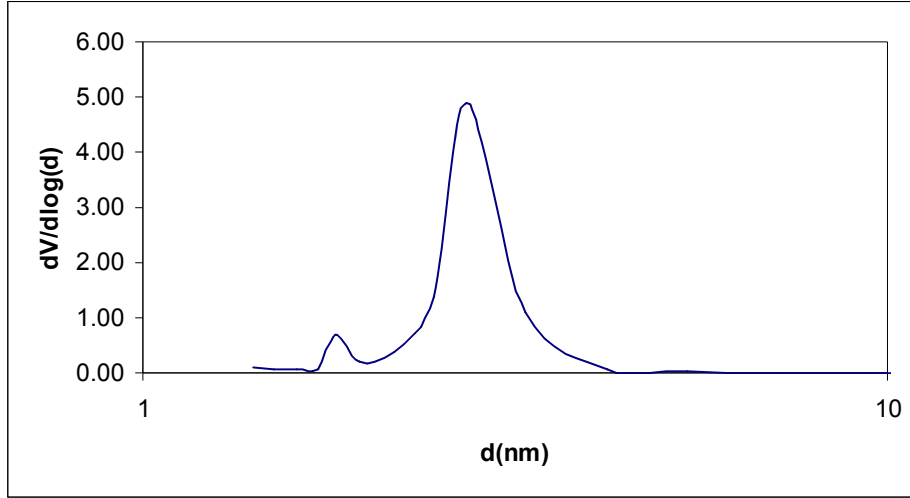
Şekil 4.18. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Cu@MCM-41 numunelerinin bakır miktarındaki artış ile X-ışını kırınım desenleri
(a) Cu@MCM-41(III) (Cu/Si=0,09), (b) Cu@MCM-41(I) (Cu/Si=0,56), (c) Cu@MCM-41(II) (Cu/Si=0,70)

Emdirme yöntemi ile hazırlanan numunelerin, BET yüzey alanları değerleri “single point” ve “multipoint” ölçümlerine göre Çizelge 4.16’da verilmektedir. MCM-41 yapısına eklenen bakır miktarının artışıyla yüzey alanı değerinde azalma görülmüştür.

Çizelge 4.16. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Cu@MCM-41 numunelerinin ve aynı şartlarda sentez tekrarları sonucu elde edilen bakır içerikli MCM-41 malzemelerinin yüzey alanları

Ürün Adı	Yapıya İlave Edilen Bakır Miktarı $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (g)	Yüzey Alanı (m^2/g) Single Point	BET Yüzey Alanı (m^2/g)	BJH Adsorpsiyon Yüzey Alanı (m^2/g)	Yüzey Alanı (m^2/g) BJH Desorpsiyon
Cu@MCM-41(I)	0,6700	625	515	637,1	754,5
T1-Cu@MCM-41(I)	0,6700	597	-	-	-
T2-Cu@MCM-41(I)	0,6700	524	-	-	-
Cu@MCM-41(II)	1,0079	461	-	-	-
T1-Cu@MCM-41(II)	1,0079	386	-	-	-
T2-Cu@MCM-41(II)	1,0079	474	-	-	-
Cu@MCM-41(III)	0,0670	1006	-	-	-

Emdirme yöntemi ile yapılan MCM-41 sentezlerinden Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin gözenek çapı dağılımı Şekil 4.19’da verilmektedir. Cu@MCM-41(I) numunesinin adsorpsiyon gözenek çapı (BJH yöntemi ile belirlenen) 2,716 nm, desorpsiyon gözenek çapı 2,261 nm olarak belirlenmiştir.



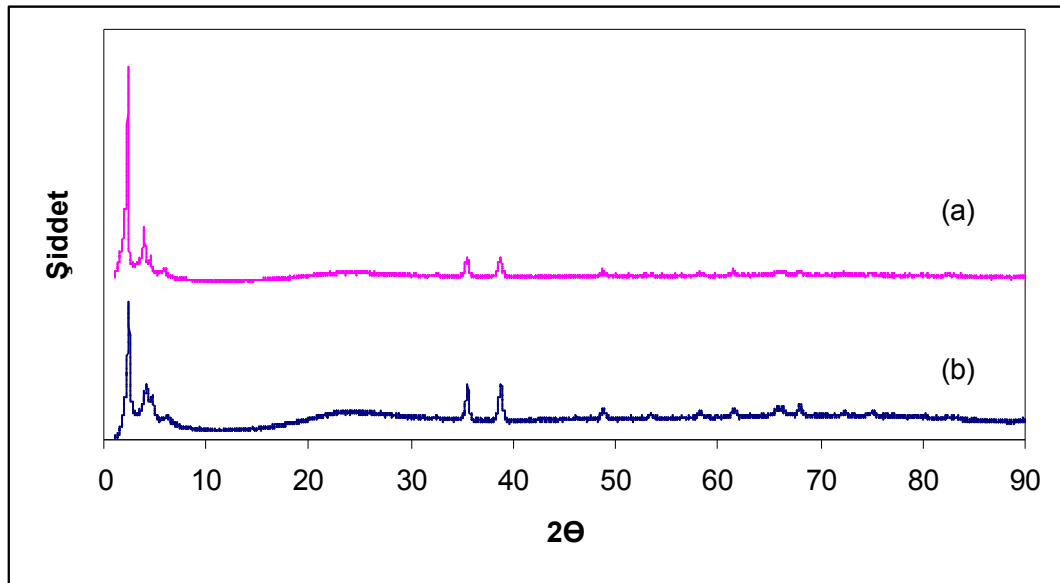
Şekil 4.19. Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin BJH adsorpsiyon yöntemi ile belirlenen gözenek çapı dağılımı

Emdirme yöntemi ile yapılan Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g), tekrarlanabilirlik amacıyla yapılan T1-Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g), Cu@MCM-41(II) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 1,0079g) ve Cu@MCM-41(III) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,0670 g) malzemelerinin EDS sonuçları Çizelge 4.17’de, grafikleri EK-11’de verilmiştir.

Çizelge 4.17. Emdirme yöntemi ile yapılan Cu@MCM-41(I), T1-Cu@MCM-41(I), Cu@MCM-41(II), Cu@MCM-41(III) numunelerinin EDS sonuçları

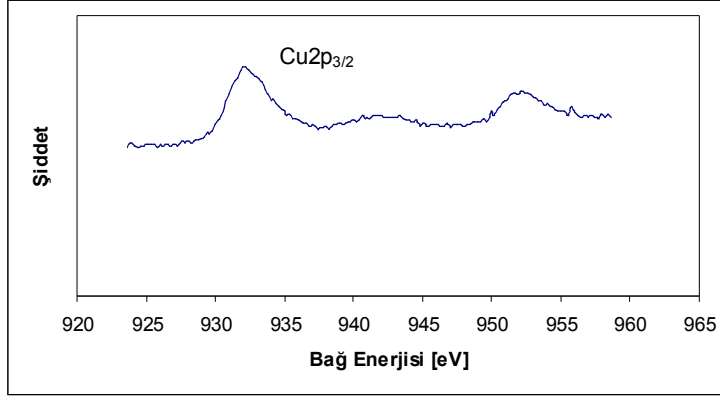
Numune Adı	Yapıya İlave Edilen Bakır Miktarı $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (g)	Element	Ağırlık Konsant. (%)	Atomik Konsant. (%)	Cu/Si Oranı	
					Ağırlık	Atomik
Cu@MCM-41(I)	0,6700	O	36,47	59,40	1,26	0,56
		Si	28,10	26,07		
		Cu	35,43	14,53		
T1-Cu@MCM-41(I)	0,6700	O	35,87	59,06	1,34	0,59
		Si	27,43	25,73		
		Cu	36,69	15,21		
Cu@MCM-41(II)	1,0079	O	34,33	58,15	1,55	0,70
		Si	25,72	24,82		
		Cu	39,94	17,03		
Cu@MCM-41(III)	0,0670	O	49,05	65,18	0,21	0,09
		Si	42,07	31,85		
		Cu	8,88	2,97		

Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş olan Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesi ile emdirme yöntemi ile sentezlenmiş olan Cu@MCM-41(III) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,0670 g) numunesinin EDS sonuçları birbirine yakın değerlerdedir. Bakır içerikli MCM-41 malzemesi sentezinde, sentez yöntemlerinin etkisinin görülebilmesi amacıyla Cu-MCM-41(I) ve Cu@MCM-41(III) numunelerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.20’de birlikte verilmiştir. Her iki numunedeyde CuO ve MCM-41 yapıları görülmekle beraber emdirme tekniği ile hazırlanan numunedeyde CuO piklerinin şiddeti daha fazla gözlenmiştir.

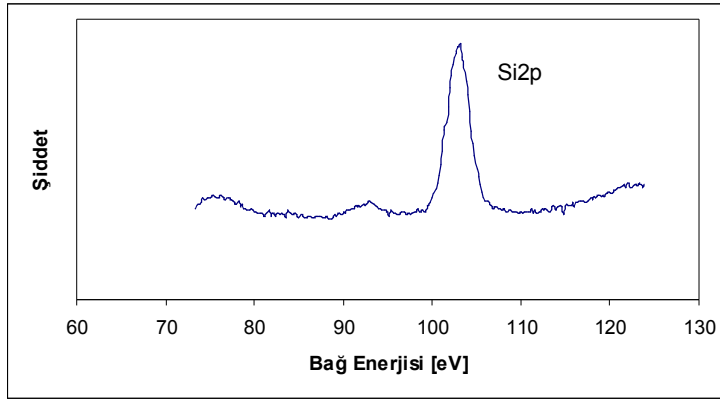


Şekil 4.20. Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş olan (a) Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,07), numunesi ile emdirme yöntemi ile sentezlenmiş olan (b) Cu@MCM-41(III) (Cu/Si=0,09) numunesinin X-ışını kırınım desenleri

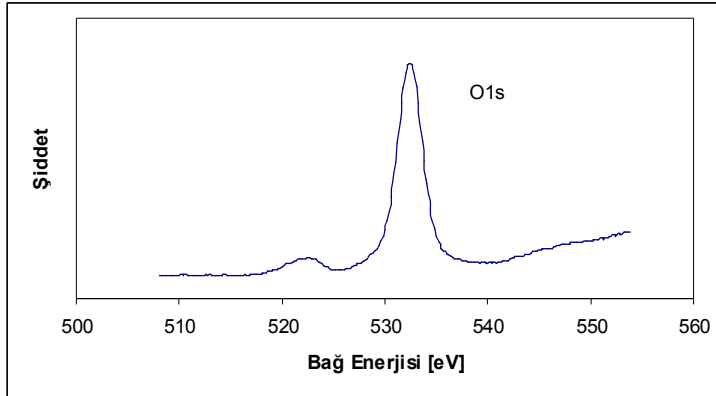
Emdirme yöntemi ile yapılan Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin XPS grafiği Şekil 4.21’de ve atomik oranlar Çizelge 4.18’de verilmektedir.



(a)



(b)



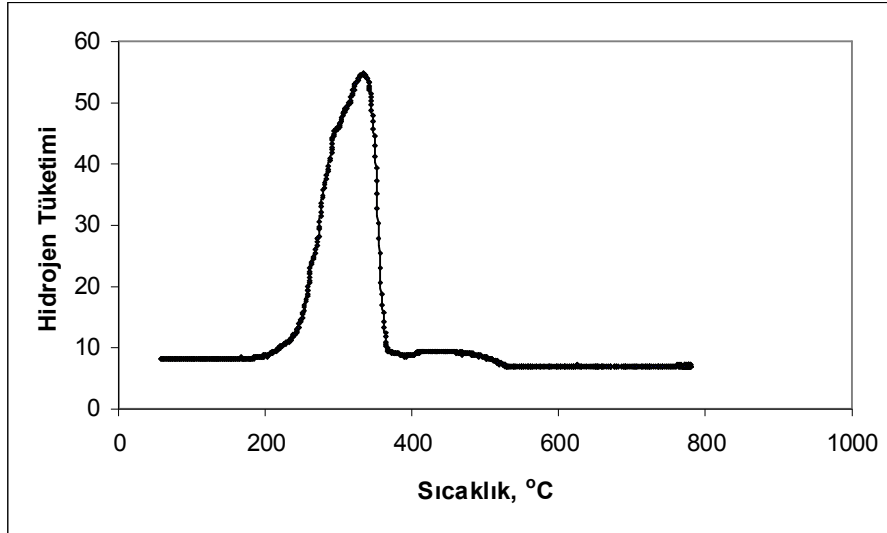
(c)

Şekil 4.21. Cu@MCM-41-I (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin XPS grafiği (a) bakır, (b) silisyum, (c) oksijen

Çizelge 4.18. Emdirme yöntemi ile yapılan Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin XPS sonuçları

Numune Adı	Element	Atomik Konsantrasyonu (%)	Cu/Si
Cu@MCM-41(I) eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g	C	15,3	0,102
	O	62,1	
	Si	20,5	
	Cu	2,1	

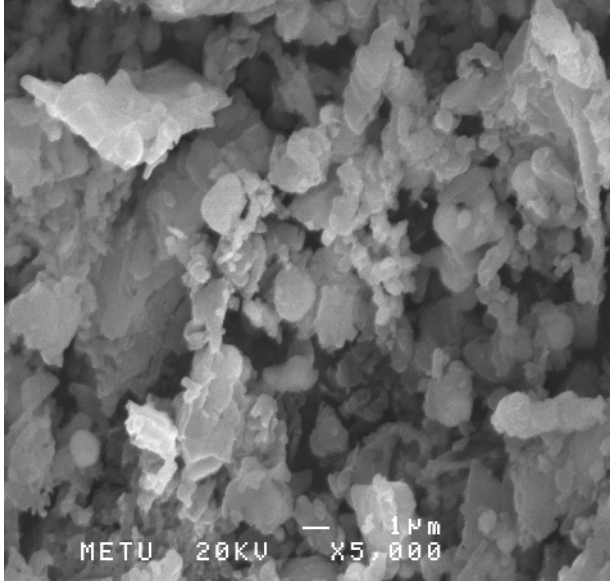
Emdirme yöntemi ile yapılan Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) sentezinin TPR (Sıcaklık Programlı İndirgenme) sonuçları Şekil 4.22’de verilmektedir. Şekil 4.22’de verilen grafikteki hidrojen tüketiminin, yapıdaki bakır oksitin bakıra indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Saf CuO (Şekil 4.13) ile yapılan TPR çalışmasında indirgenmenin yaklaşık 194°C sıcaklıkta başladığı ve yaklaşık 435°C sıcaklıkta son bulduğu belirtilmişti. Cu@MCM41(I) malzemesinde CuO indirgemesi de yaklaşık 200°C sıcaklıkta başlamış ve iki kademeli olarak gerçekleşmiş yaklaşık 520°C sıcaklıkta son bulduğu TPR grafiğinde görülmektedir.



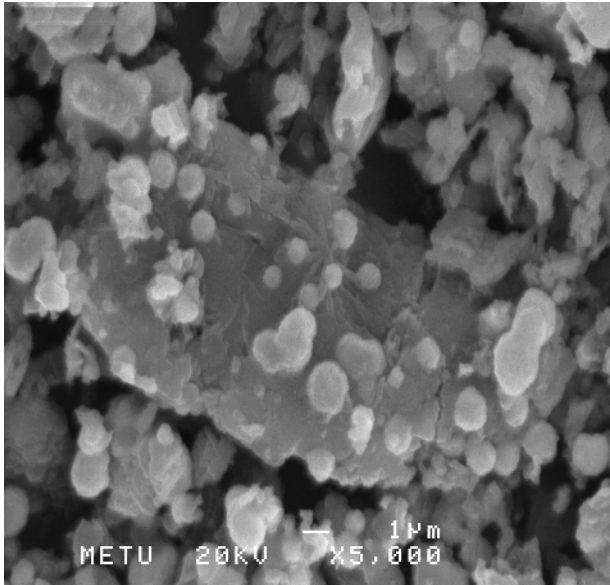
Şekil 4.22. Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin TPR grafiği

Emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan Cu@MCM-41(I) ve Cu@MCM-41(II) malzemelerinin SEM fotoğrafları sırasıyla Resim 4.6 ve Resim 4.7’de verilmektedir.

Yapıda bakır miktarının artışıyla beraber SEM fotoğraflarıyla gözlemlenen morfolojide iri taneli yapı gözlemlenmektedir.



Resim 4.6. Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin SEM fotoğrafı (5 000 büyütme)



Resim 4.7. Cu@MCM-41(II) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 1,0079 g) numunesinin SEM fotoğrafı (5 000 büyütme)

Saf MCM-41, hidrotermal ve emdirme yöntemleri ile hazırlanan bakır içerikli MCM-41 numunelerinin yüzey alanları, X-ışını kırınım desenleri ile elde edilen d değerleri,

EDS sonuçları, gözenek çapları, iki gözenek merkezi arasındaki uzaklıklar ve gözenek duvar kalınlıkları aşağıdaki Çizelge 4.19’da özetlenmiştir. MCM-41 yapısına eklenen bakır miktarındaki artış ile her iki yöntem ile hazırlanan bakır içerikli MCM-41 sorbentleri için yüzey alanlarında düşme gözlenmiştir.

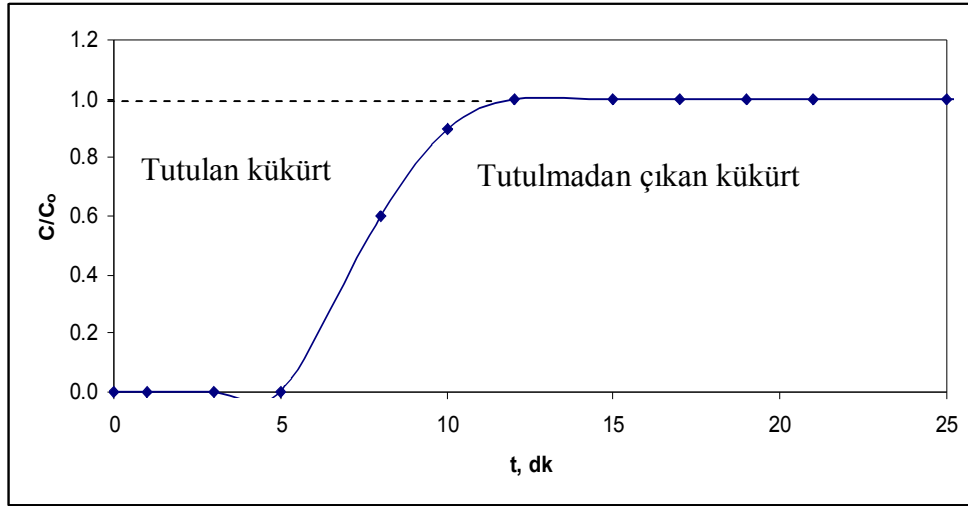
Çizelge 4.19. Saf MCM-41, hidrotermal ve emdirme yöntemleri ile sentezlenen bakır içerikli MCM-41 numunelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Numune	Cu/Si Atomik (EDS)	BET yüzey alanı m^2/g (Single Point)	$d_{(100)}$ nm	İki gözenek merkezi arası uzaklık a, nm	Ortalama gözenek çapı nm (BJH Desorpsiyon)	Gözenek duvar kalınlığı nm
MCM-41-Br-SS	-	1040	3,52	4,06	2,43	1,63
Cu-MCM-41(I)	0,07	904	3,65	4,21	2,27	1,94
Cu-MCM-41(II)	0,12	806	3,50	4,04	-	-
Cu@MCM-41(III) Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O: 0.0670 g)	0,09	1006	3,77	4,35	-	-
Cu@MCM-41(I) Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O: 0.6700 g)	0,56	625	3,74	4,32	2,26	2,06
Cu@MCM-41(II) Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O: 1.0079 g)	0,70	461	3,80	4,39	-	-

4.3. Yüksek Sıcaklık Desülfürizasyon Deney Sonuçları

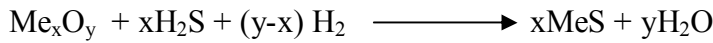
Bu çalışma ile MCM-41 destekli bakır oksit sorbentleri hazırlanarak yüksek sıcaklık desülfürizasyonunda H₂S uzaklaştırma özelliği araştırılmıştır. Bu amaçla, hidrotermal ve emdirme yöntemleri kullanılarak yapısında farklı Cu/Si içeren MCM-41 destek maddeli bakır oksit sorbentleri hazırlanmış ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Hidrotermal ve emdirme yöntemleri ile hazırlanan bakır içerikli MCM-41 destek maddeli sorbentlerin yüksek sıcaklık desülfürizasyon deneyleri dolgu kolon reaktör sisteminde yürütülmüştür. Desülfürizasyon deneyleri 500°C, 100 cm³/dakika toplam akış hızında %1 H₂S, %10 H₂ ve %89 He içeren gaz karışımıyla gerçekleştirilmiştir. Reaktör çıkışına bağlı olan FT-IR cihazı ile reaksiyon sırasında oluşan gaz ürünlerin analizleri yapılmıştır. Cu@MCM-41(I) (eklenen Cu(NO₃)₂.3H₂O: 0,6700 g) numunesi ile yapılan desülfürizasyon deneyleri sırasında

t=9.dakikada alınan FT-IR spektrumu EK-19’da verilmektedir. Deneysel sonuçlar reaktör çıkışındaki gaz akımı içerisindeki H₂S konsantrasyonunun zamana karşı çizilmesi ile elde edilen “breakthrough” eğrileri ile yorumlanmıştır. “Breakthrough” eğrilerinin altında kalan alan tutulmadan çıkan H₂S gazını ifade etmektedir. Eğrinin grafiksel olarak ifadesi Şekil 4.23’de verilmiştir. “Breakthrough” eğrilerinin altında kalan alan numerik analiz yöntemi ile hesaplanmıştır. Dolgulu kolon reaktör etrafında kükürt dengliği yapılmış ve sorbentin kükürt tutma kapasitesi belirlenmiştir.



Şekil 4.23. “Breakthrough” eğrisinin grafiksel olarak ifadesi

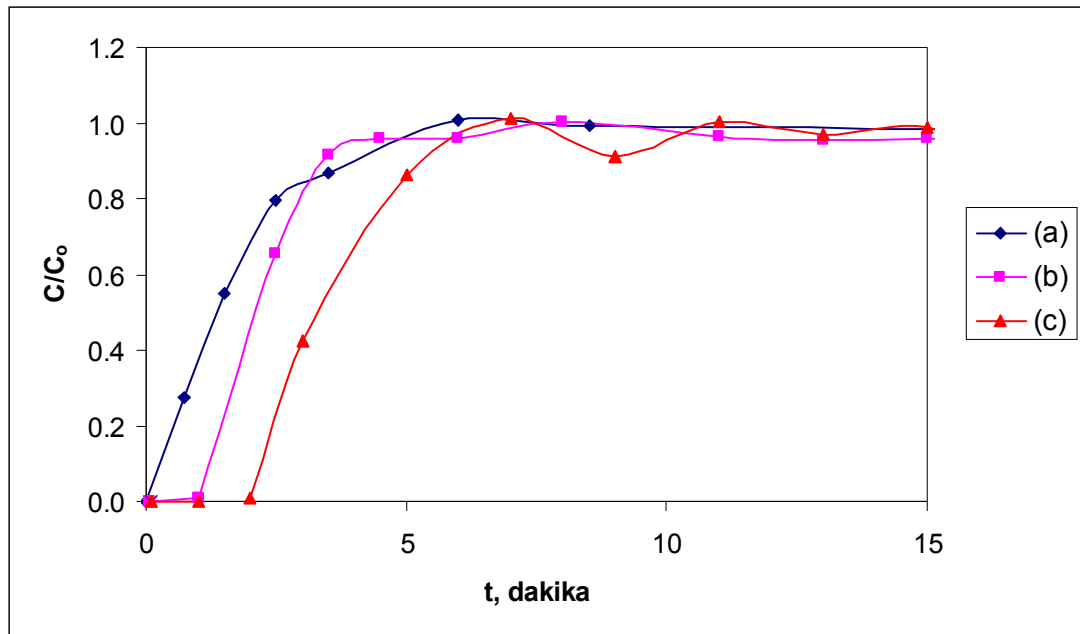
Yüksek sıcaklık desülfürizasyonunda metal oksit sorbent ile H₂S gazı arasında indirgen ortamda olması beklenen reaksiyon genel olarak aşağıdaki gibi ifade edilir.



Hidrotermal ve emdirme yöntemleriyle hazırlanan bakır içerikli MCM-41 sorbentlerinin desülfürizasyon sonuçları alt başlıklar halinde özetlenmektedir.

4.3.1. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan Cu-MCM-41 sorbentlerinin sülfidasyon sonuçları

Hidrotermal yöntem ile hazırlanmış olan farklı bakır içerikli numunelerin [Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) ve Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08)] yüksek sıcaklık desülfürizasyon deneyleri dolgu kolon reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir [500°C, %1 H₂S, %10 H₂, %89 He, sorbent miktarı=0,2 g, gaz akış hızı 100 cm³/dakika (25°C)]. Dolgu kolon deneysel sonuçları reaktör çıkışındaki gaz karışımında bulunan H₂S konsantrasyonunun zamana karşı çizilmesi ile elde edilen “breakthrough” eğrileri ile yorumlanmıştır. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan sorbentlerin [Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) ve Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08)] H₂S gazının uzaklaştırması (yüksek sıcaklık desülfürizasyon) deneylerinde elde edilen H₂S gazının reaktör çıkışındaki konsantrasyonlarının zamana karşı değişimleri Şekil 4.24’de verilmektedir. Ayrıca saf MCM-41 malzemesinin aynı şartlarda gerçekleştirilen desülfürizasyon deneyinin sonucu da Şekil 4.24’de verilmektedir.



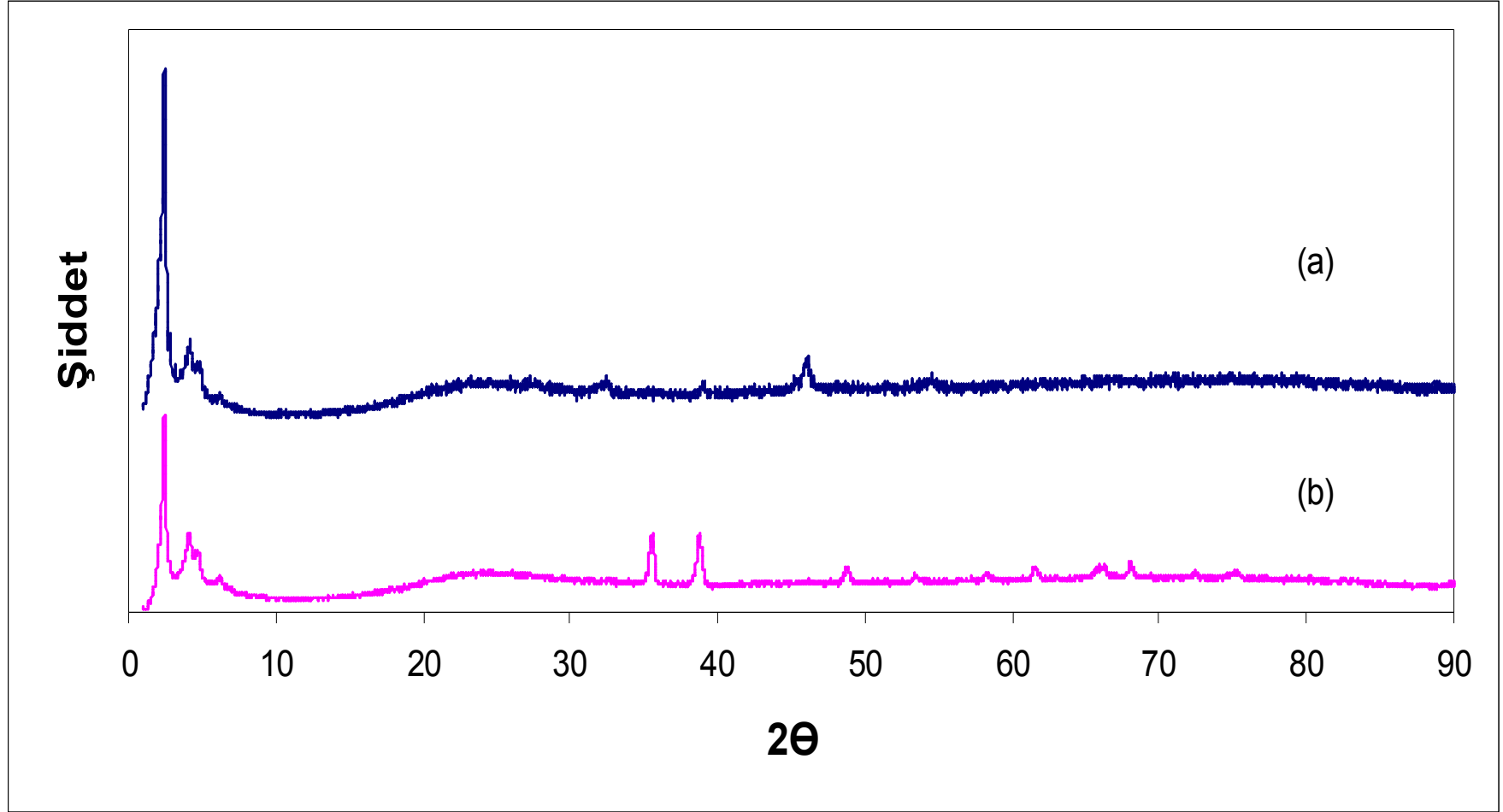
Şekil 4.24. Saf MCM-41 ve hidrotermal yöntem ile hazırlanan bakır içerikli MCM-41 numunelerinin “breakthrough” eğrileri [500°C, %1 H₂S, %10 H₂, %89 He, sorbent miktarı=0,2 g, gaz akış hızı 100 cm³/dakika (25°C)]
 (a) Saf MCM-41, (b) Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05), (c) Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08)

Dolgulu kolon reaktör çıkışındaki gaz karışımında bulunan diğer bir ürün H_2O 'dur. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin desülfürizasyon deneyi sonucunda, reaktör çıkışındaki gaz karışımında bulunan H_2S ve H_2O konsantrasyonlarının zamana karşı değişimleri EK-12'de verilmiştir. "Breakthrough" eğrilerinden yararlanılarak hesaplanan kükürt (S) tutma kapasitelerinin örnek hesabı, hidrotermal yöntem ile hazırlanmış olan Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesi için EK-13'de detaylı olarak verilmektedir. "Breakthrough" eğrilerinden yararlanarak hidrotermal yöntem ile hazırlanan numunelerin (Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05), Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08)) kükürt (S) tutma kapasiteleri hesaplanmış ve Çizelge 4.20'de verilmiştir. Ayrıca Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08) numunesinin kükürt tutma kapasitesinin tekrarlanabilirliğinin görülmesi amacıyla yüksek sıcaklık desülfürizasyonu aynı şartlarda tekrarlanmıştır. Tekrar sülfidasyonlarına ait "breakthrough" eğrileri EK-14'de verilmiştir.

Çizelge 4.20. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan numunelerin kükürt (S) tutma kapasiteleri [500°C, %1 H_2S , %10 H_2 , %89 He, sorbent miktarı=0,2 g, gaz akış hızı 100 cm³/dakika (25°C)]

Numune Adı	Cu/Si (Çözelti) (Atomik)	Tekrarlanan Sülfidasyon	S tutma kapasitesi g S/g sorbent	S tutma kapasitesi g S/ g CuO
Cu-MCM41-(I)	0,05	Deney 1	0,0145	0,1891
Cu-MCM41-(II)	0,08	Deney 1	0,0167	0,1136
		T-Deney 1	0,0181	0,1285

Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş olan Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin yapısal değişiminin görülebilmesi için sülfidasyon öncesi ve sonrası X-ışını kırınım desenleri alınmış ve Şekil 4.25'de verilmiştir. Sülfidasyon öncesi Cu-MCM-41(I) numunesinde MCM-41 ve CuO yapılarının karakteristik pikleri X-ışını kırınım desenlerinde gözlenmişti. Yüksek sıcaklık desülfürizasyonu sonrasında numunenin X-ışını kırınım desenlerinde MCM-41 piklerinin dışında şiddetli pikler görülmemekte ve CuO yapısının kaybolduğu gözlenmektedir. Numunenin yapılan X-ışını kırınım deseni analizinde $Cu_{1.81}S$ yapısının ana pikinin bulunduğu görülmektedir (Çizelge 4.21).



Şekil 4.25. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin X-ışını kırınım desenleri
(a) sülfidasyon sonrası, (b) sülfidasyon öncesi

Çizelge 4.21. Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin sülfidasyon öncesi ve sonrası XRD ve d-değerleri sonuçları

Sülfidasyon Öncesi						Sülfidasyon Sonrası					
Numune Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05)			Literatür			Numune Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05)			Literatür		
2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀
MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Beck ve ark., 1992) [1]			MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Beck ve ark., 1992) [1]		
2,420	36,4769	100	2,2	39,8	100	2,460	35,88	100	2,2	39,8	100
4,100	21,5333	26	3,9	22,9	6,7	4,200	21,02	16	3,9	22,9	6,7
4,740	18,6272	16	4,42	19,8	3,3	4,700	18,79	9	4,42	19,8	3,3
6,220	14,1979	8	5,9	14,9	2,5	4,900	18,02	8	5,9	14,9	2,5
CuO Pikleri			CuO Tenorite (File No: 41-0254)			CuS Pikleri			Cu _{1,81} S (File No: 41-0959)		
			32,509	2,7520	8				27,270	3,2676	29
			35,438	2,5310	60				27,640	3,2247	20
35,540	2,5239	100	35,539	2,5240	100				31,530	2,8352	36
38,720	2,3236	100	38,941	2,3110	100	32,430	2,7585	56	32,540	2,7495	76
48,740	1,8668	36	48,743	1,8667	25				37,450	2,3995	32
53,420	1,7137	18	53,466	1,7124	7	39,020	2,3065	44	38,910	2,3128	59
58,380	1,5794	15	58,312	1,5811	12				39,740	2,2663	20
61,480	1,5070	31	61,548	1,5055	16				45,270	2,0015	61
65,840	1,4173	23	65,823	1,4177	12	45,880	1,9763	100	46,000	1,9714	100
66,340	1,4079	21	66,276	1,4091	14				48,440	1,8777	50

Çizelge 4.21. (Devam) Cu-MCM-41(I) (Cu/Si= 0,05) numunesinin sülfidasyon öncesi ve sonrası XRD ve d-değerleri sonuçları

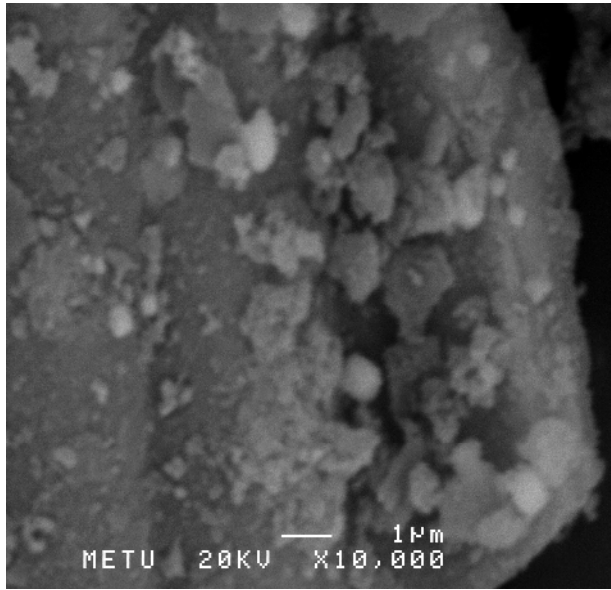
67,780	1,3815	15	67,934	1,3787	9	54,310	1,6878	50	53,820	1,7020	30
68,020	1,3771	31	68,147	1,3749	14						
72,400	1,3042	15	72,436	1,3037	6						
			74,990	1,2655	6						
75,140	1,2633	15	75,262	1,2616	7						

Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş olan bakır içerikli Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05), Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08) numunelerinin yüksek sıcaklık desülfürizasyon deneyleri sonrasında BET yüzey alanları (single point) ölçülmüş ve sülfidasyon öncesine göre yüzey alanlarında düşme gözlenmiştir (Çizelge 4.22).

Çizelge 4.22. Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş olan bakır içerikli MCM-41 malzemelerinin sülfidasyon öncesi ve sonrası yüzey alanları

Ürün Adı	Cu/Si (Çözelti) (Atomik)	Sülfidasyon Öncesi Yüzey Alanı (m ² /g) Single Point	Sülfidasyon Sonrası Yüzey Alanı (m ² /g) Single Point
Cu-MCM-41(I)	0,05	904	696
Cu-MCM-41(II)	0,08	806	667

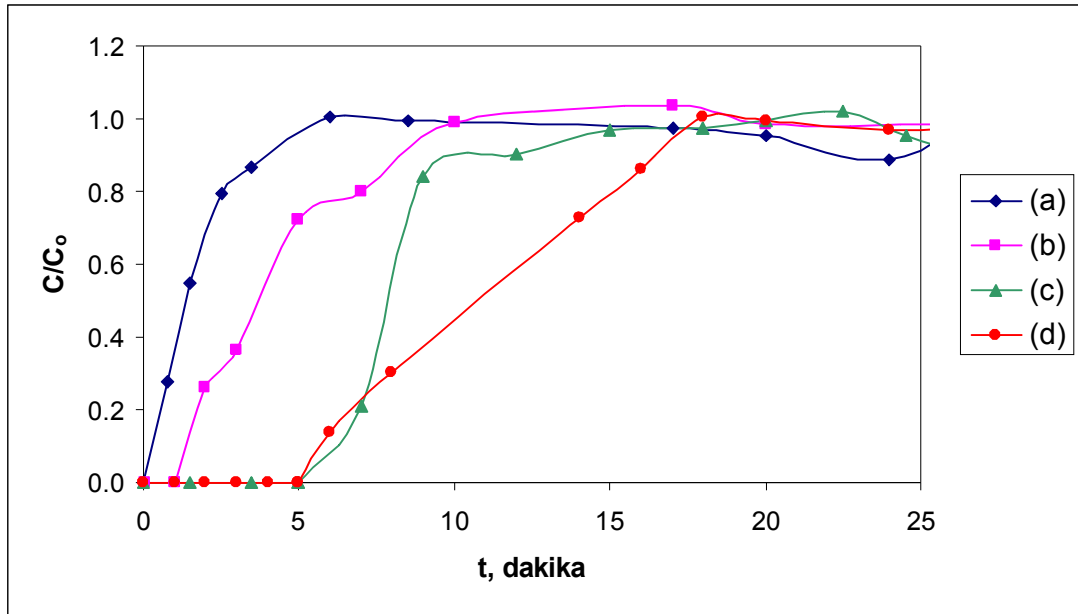
Hidrotermal yöntem ile hazırlanan Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin yüksek sıcaklık desülfürizasyonunun ardından SEM fotoğrafı alınmıştır (Resim 4.8).



Resim 4.8. Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin sülfidasyon sonrası SEM fotoğrafı (10 000 büyütme)

4.3.2. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Cu@MCM-41 sorbentlerinin sülfidasyon sonuçları

Emdirme yöntemi ile hazırlanmış olan farklı bakır içerikli [Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g), Cu@MCM-41(II) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 1,0079 g) ve Cu@MCM-41(III) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,0670 g)] MCM-41 numunelerinin yüksek sıcaklık desülfürizasyon deneyleri dolgu kolon reaktöründe gerçekleştirilmiştir [500°C, %1 H_2S , %10 H_2 , %89 He, sorbent miktarı=0,2 g, gaz akış hızı 100 $\text{cm}^3/\text{dakika}$ (25°C)]. Dolgu kolon deneysel sonuçları reaktör çıkışındaki gaz karışımında bulunan H_2S konsantrasyonunun zamana karşı çizilmesi ile elde edilen “breakthrough” eğrileri ile yorumlanmıştır. H_2S gazının uzaklaştırması (yüksek sıcaklık desülfürizasyon) deneylerinde elde edilen reaktör çıkışındaki H_2S gazının konsantrasyonlarının zamana karşı değişimleri Şekil 4.26’da verilmektedir.



Şekil 4.26. Saf MCM-41 ve emdirme yöntemi ile hazırlanan numunelerin “breakthrough” eğrileri [500°C, %1 H_2S , %10 H_2 , %89 He, sorbent miktarı=0,2 g, gaz akış hızı 100 $\text{cm}^3/\text{dakika}$ (25°C)]

(a) Saf MCM-41,
 (b) Cu@MCM-41(III) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,0670 g),
 (c) Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g),
 (d) Cu@MCM-41(II) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 1,0079 g)

Dolgulu kolon reaktör çıkışındaki gaz karışımında bulunan diğer bir ürün H_2O 'dur. Emdirme yöntemi ile hazırlanan $Cu@MCM-41(I)$ (eklenen $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$: 0,6700 g) numunesinin desülfürizasyon deneyi sonucunda, reaktör çıkışındaki gaz karışımında bulunan H_2S ve H_2O konsantrasyonlarının zamana karşı değişimleri EK-15'de verilmiştir. Yapısında farklı miktarlarda bakır bulunduran MCM-41 destek maddeli sorbentler ile sülfidasyon sonucunda “breakthrough” eğrilerinin, sorbentteki bakır miktarı arttıkça sağa kaydığı gözlenmiştir.

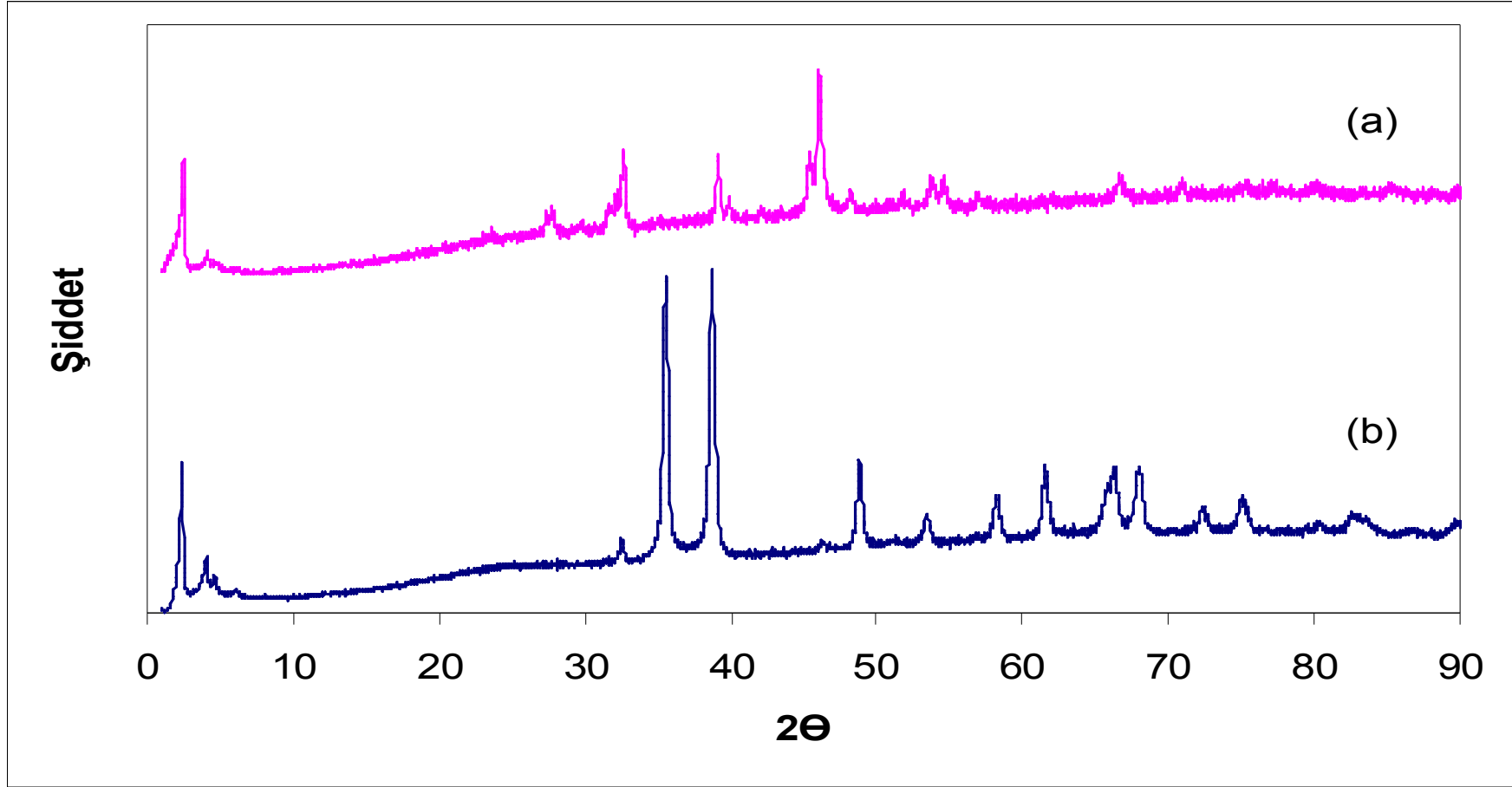
“Breakthrough” eğrilerinden yararlanarak emdirme yöntemi ile hazırlanan numunelerin $Cu@MCM-41(I)$, $Cu@MCM-41(II)$, $Cu@MCM-41(III)$ kükürt (S) tutma kapasiteleri reaktör etrafında kükürt denklığı yapılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.23'de verilmektedir. Ayrıca $Cu@MCM-41(I)$ numunesi ile desülfürizasyon deneyinin tekrarlanabilirliğinin görülmesi amacıyla yüksek sıcaklık desülfürizasyonu tekrar edilmiş ve bulunan kükürt tutma kapasitesi değerleri Çizelge 4.23'de verilmiştir. Bu tekrar sülfidasyonlarına ait “breakthrough” eğrileri EK-16'da, yapılan istatistiksel veri analizi EK-17'de verilmiştir.

Çizelge 4.23. Emdirme yöntemi ile hazırlanan numunelerin kükürt (S) tutma kapasiteleri [500°C, %1 H_2S , %10 H_2 , %89 He, sorbent miktarı=0,2 g, gaz akış hızı 100 cm^3 /dakika (25°C)]

Numune Adı	Yapıya İlave Edilen Bakır Miktarı $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (g)	Tekrarlanan Sülfidasyon	S tutma kapasitesi g S/g sorbent	S tutma kapasitesi g S/g CuO
$Cu@MCM-41(III)$	0,0670	Deney 1	0,0244	0,2291
$Cu@MCM-41(I)$	0,6700	Deney 1	0,0477	0,1097
		Deney 2	0,0417	0,0957
		T-Deney 2	0,0410	0,0940
$Cu@MCM-41(II)$	1,0079	Deney 1	0,0787	0,1632

Emdirme yöntemi ile sentezlenmiş olan $Cu@MCM-41(I)$ (eklenen $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$: 0,6700 g) numunesinin sülfidasyon sonrası X-ışını kırınım desenleri sülfidasyon öncesi X-ışını kırınım desenleri ile karşılaştırılmıştır (Şekil 4.27). Sülfidasyon sonrasında $Cu@MCM-41(I)$ numunesinin X-ışını kırınım desenlerinde CuO pikleri gözlenmemektedir. Sülfidasyon sonrasında sorbent yapıdaki bakır oksitin bakır-

kükürt içeren yapılara dönüşmesi beklenmektedir. Sülfidasyon sonrası yapılan X-ışını kırınım desenleri analizinde $\text{Cu}_{1.81}\text{S}$ yapısının piklerinin bulunduğu gözlenmiştir (Çizelge 4.24).



Şekil 4.27. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Cu@MCM-41(I) numunesinin X-ışını kırınım desenleri
(a) sülfidasyon sonrası, (b) sülfidasyon öncesi

Çizelge 4.24. Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin sülfidasyon öncesi ve sonrası XRD ve d-değerleri sonuçları

Sülfidasyon Öncesi						Sülfidasyon Sonrası					
Numune			Literatür			Numune			Literatür		
Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g)						Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g)					
2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀
MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Beck ve ark., 1992)			MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Beck ve ark., 1992)		
2,360	37,4042	100	2,2	39,8	100	2,460	35,8848	100	2,2	39,8	100
4,040	21,8529	26	3,9	22,9	6,7	4,160	21,2233	16	3,9	22,9	6,7
4,620	19,1107	13	4,42	19,8	3,3	4,820	18,3187	7	4,42	19,8	3,3
6,120	14,4297	8	5,9	14,9	2,5	6,220	14,1983	5	5,9	14,9	2,5
CuO Pikleri			CuO Tenorite (File No: 41-0254)			CuS Pikleri			Cu _{1,81} S (File No: 41-0959)		
32,580	2,7462	7	32,509	2,7520	8				27,270	3,2676	29
			35,438	2,5310	60	27,740	3,2133	19	27,640	3,2247	20
35,520	2,5253	96	35,539	2,5240	100	31,580	2,8307	15	31,530	2,8352	36
38,680	2,3259	100	38,941	2,3110	100	32,180	2,7793	19			
48,780	1,8653	33	48,743	1,8667	25	32,620	2,7428	53	32,540	2,7495	76
53,500	1,7114	9	53,466	1,7124	7				37,450	2,3995	32
58,140	1,5853	16	58,312	1,5811	12	39,100	2,3019	50	38,910	2,3128	59
61,540	1,5056	26	61,548	1,5055	16	39,880	2,2586	17	39,740	2,2663	20

Çizelge 4.24. (Devam) Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin sülfidasyon öncesi ve sonrası XRD ve d değerleri sonuçları

65,800	1,4181	12	65,823	1,4177	12	45,400	1,9960	38	45,270	2,0015	61
66,280	1,4090	20	66,276	1,4091	14	46,040	1,9698	100	46,000	1,9714	100
67,980	1,3778	22	67,934	1,3787	9	48,220	1,8857	17	48,440	1,8777	50
68,020	1,3772	21	68,147	1,3749	14	53,680	1,7060	23	53,820	1,7020	30
72,280	1,3061	9	72,436	1,3037	6						
74,980	1,2656	12	74,990	1,2655	6						
75,240	1,2619	8	75,262	1,2616	7						

Emdirme yöntemi ile sentezlenmiş olan bakır içerikli MCM-41 malzemelerinin sülfidasyon öncesi ve sonrası BET yüzey alanları (single point) ölçülmüştür ve sülfidasyon öncesine göre yüzey alanlarında düşme gözlenmiştir (Çizelge 4.25).

Çizelge 4.25. Emdirme yöntemi ile sentezlenmiş olan bakır içerikli MCM-41 malzemelerinin sülfidasyon öncesi ve sonrası yüzey alanları

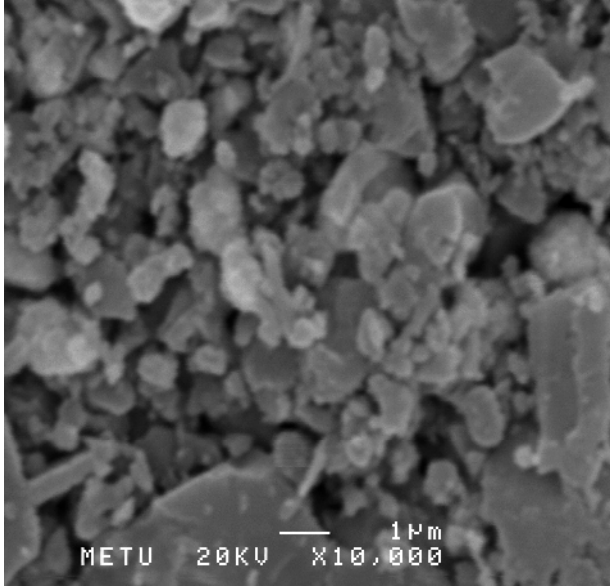
Numune Adı	Yapıya İlave Edilen Bakır Miktarı $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (g)	Sülfidasyon Öncesi Yüzey Alanı (m^2/g) Single Point	Sülfidasyon Sonrası Yüzey Alanı (m^2/g) Single Point
Cu@MCM-41(I)	0,6700	625	312
Cu@MCM-41(II)	1,0079	461	222
Cu@MCM-41(III)	0,0670	1006	881

Emdirme yöntemi ile sentezlenmiş olan bakır içerikli Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin sülfidasyon sonrası EDS analizi yapılmıştır. Cu@MCM-41(I) numunesi ile yapılan desülfürizasyon deneyinin ardından yapılan X-ışını kırınım desenleri analizinde $\text{Cu}_{1,81}\text{S}$ yapısının piklerinin bulunduğu gözlenmişti. Sülfidasyon sonrası yapılan EDS analizinde de aynı numune için Cu/S oranının 1,83 olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.26). Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin sülfidasyon sonrası EDS grafiği EK-18’de verilmektedir.

Çizelge 4.26. Emdirme yöntemi ile sentezlenmiş olan bakır içerikli Cu@MCM-41(I) numunesinin sülfidasyon sonrası EDS sonucu

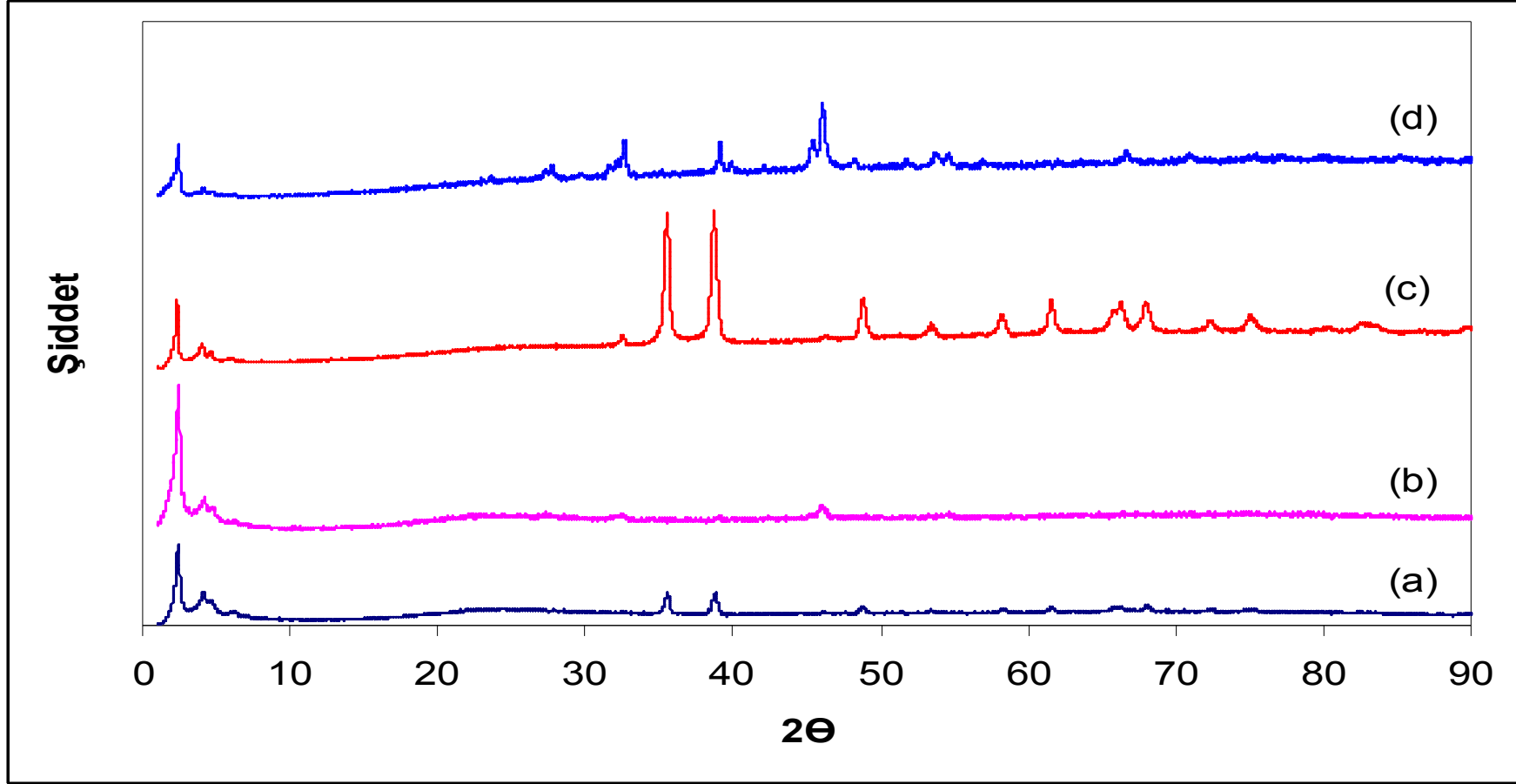
Numune Adı	Element	Ağırlık %	Atomik %	Cu/Si (Atomik)	Cu/S (Atomik)
Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g)	Si	32,54	47,39	0,72	1,83
	Cu	52,90	34,05		
	S	14,55	18,56		

Emdirme yöntemi ile hazırlanan Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin yüksek sıcaklık desülfürizasyonunun ardından alınan SEM fotoğrafı Resim 4.9’da verilmektedir.



Resim 4.9. Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin sülfidasyon sonrası SEM fotoğrafı (10 000 büyütme)

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen Cu-MCM-41(I) ($\text{Cu/Si}=0,05$) numunesi ile emdirme yöntemi ile sentezlenen Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin sülfidasyon öncesi ve sonrası alınan X-ışını kırınım desenlerinin birlikte gösterildiği Şekil 4.28 aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.28. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin (a) sülfidasyon öncesi, (b) sülfidasyon sonrası ve emdirme yöntemi ile sentezlenen Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin (c) sülfidasyon öncesi, (d) sülfidasyon sonrası X-ışını kırınım desenleri (Sülfidasyon deney şartları; [500°C, %1 H_2S , %10 H_2 , %89 He, sorbent miktarı=0,2 g, gaz akış hızı 100 $\text{cm}^3/\text{dakika}$ (25°C)]

Hidrotermal ve emdirme yöntemleri ile hazırlanan bakır içerikli MCM-41 destekli sorbentlerin yüksek sıcaklık desülfürizasyon deneylerinin ardından hesaplanan kükürt tutma kapasiteleri aşağıdaki Çizelge 4.27’de karşılaştırılmıştır.

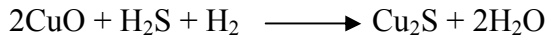
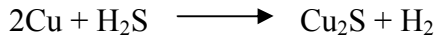
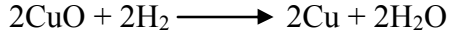
Çizelge 4.27. Hidrotermal ve emdirme yöntemleri ile hazırlanan numunelerin kükürt (S) tutma kapasiteleri [500°C, %1 H₂S, %10 H₂, %89 He, sorbent miktarı=0,2 g, gaz akış hızı 100 cm³/dakika (25°C)]

Numune Adı	Cu/Si (EDS) (Atomik)	Sülfidasyon Öncesi Yüzey Alanı (m ² /g) Single Point	Sülfidasyon Sonrası Yüzey Alanı (m ² /g) Single Point	Tekrarlanan Sülfidasyon	S tutma kapasitesi g S/g sorbent	S tutma kapasitesi g S/ g CuO
Cu-MCM41(I) (Cu/Si=0,05)	0,07	904	696	Deney 1	0,0145	0,1891
Cu-MCM41(II) (Cu/Si=0,08)	0,12	806	667	Deney 1	0,0167	0,1136
				T-Deney 1	0,0181	0,1285
Cu@MCM-41 (III) (eklenen Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O: 0,0670 g)	0,09	1006	881	Deney 1	0,0244	0,2291
Cu@MCM-41(I) (eklenen Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O: 0,6700 g)	0,56	625	312	Deney 1	0,0477	0,1097
				Deney 2	0,0417	0,0957
				T-Deney 2	0,0410	0,0940
Cu@MCM-41(II) (eklenen Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O: 1,0079 g)	0,70	461	222	Deney 1	0,0787	0,1632

Hidrotermal ve emdirme yöntemleri ile hazırlanan bakır içerikli MCM-41 destekli sorbentlerin yüksek sıcaklık desülfürizasyon deneyleri dolgulu kolon reaktör sisteminde yürütülen desülfürizasyon deneylerinin sonucunda aşağıdaki bulgular elde edilmiştir.

- Sülfidasyon deneylerinden önce bakır içerikli taze MCM-41 sorbentlerinin yapısında bulunan bakırın CuO “tenorite” yapısında olduğu XRD analizleri ile belirlenmiştir.
- Sülfidasyon deneyleri sırasında SO₂ oluşumu gözlenmemiştir.
- Sülfidasyon deneyleri sırasında H₂O oluşumu ani çıkış göstermiştir (EK 12 ve EK 15).
- Sülfidasyon sonrası yapılan X-ışını kırınım desenleri analizinde Cu_{1,81}S yapısının piklerinin bulunduğu gözlenmiştir.

Desülfürizasyon deneyleri sonucunda elde edilen bulgular ışığında bakır oksit ile H_2S gazının indirgen ortamda reaksiyonları için aşağıda verilen mekanizmanın (Yaşyerli [36]) Cu-MCM-41 ve Cu@MCM-41 sorbentleri için tutarlı olduğu görülmektedir.



Mekanizmaya göre, birinci basamakta bakır oksit, H_2 gazı ile elementel bakıra indirgenmiş ve su oluşmuştur. İkinci basamakta bakır, H_2S gazı ile reaksiyon vermiş bakır-kükürt yapısı meydana gelmiştir.

KAYNAKLAR

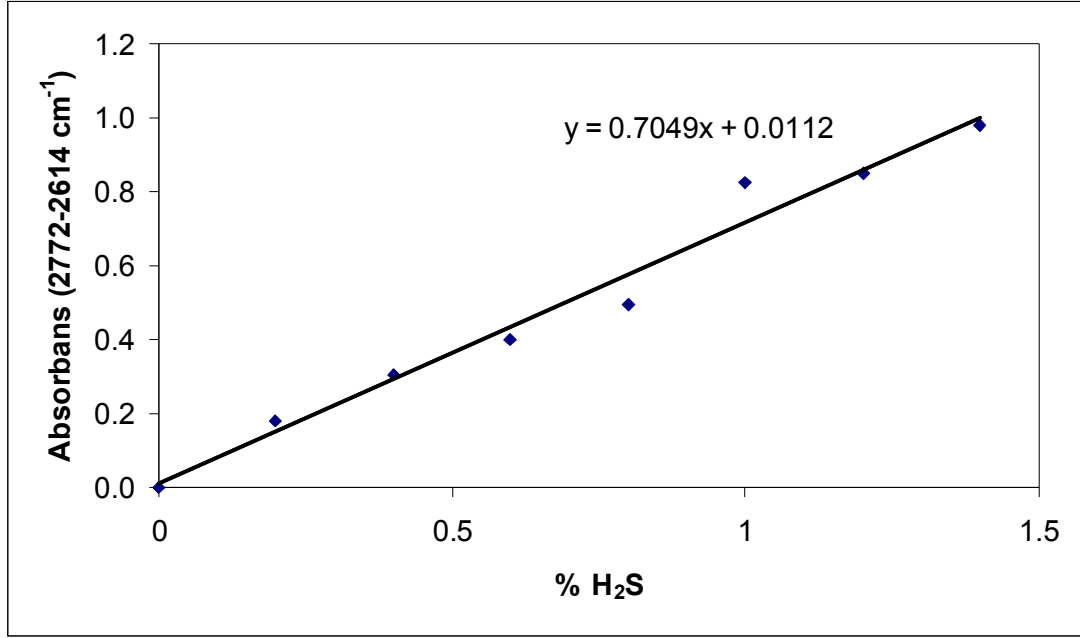
1. Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T-W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B. and Schlenker J. L., "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates", *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834-10843 (1992).
2. Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C. and Beck J. S., "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism", *Nature*, 359, 710-712 (1992).
3. Chen C., Li H. and Davis M., "Studies on mesoporous materials I. synthesis and characterization of MCM-41", *Microporous Materials*, 2, 17-26 (1993).
4. Chen C., Burkett S., Li H. and Davis M., "Studies on mesoporous materials II. synthesis mechanism of MCM-41", *Microporous Materials*, 2, 27-34 (1993).
5. Jaroniec M., K. Michal, Shin H. J., Ryoo R., Sakamoto Y., Terasaki O., "Comprehensive characterization of highly ordered MCM-41 silicas using nitrogen adsorption, thermogravimetry, X-ray diffraction and transmission electron microscopy", *Microporous and Mesoporous Materials*, 48, 127-134 (2001).
6. Wang L., S. Velu, S. Tomura, F. Ohashi, K. Suzuki, M. Okazaki, T. Osaki and M. Maeda, "Synthesis and characterization of CuO containing mesoporous silica spheres", *Journal of Materials Science*, 37, 801-806 (2002).
7. Qiang Wu Q., Hu X., Yue L. P., Zhao X. S., Lu G. Q., "Copper/MCM-41 as catalyst for the wet oxidation of phenol", *Applied Catalysis*, 32, 151-156 (2001).
8. Velu S., Wang L., Okazaki M., Suzuki K. and Tomura S., "Characterization of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing copper and zinc and their catalytic performance in the selective oxidation of alcohols to aldehydes", *Microporous and Mesoporous Materials*, 54, 113-126 (2002.).
9. L. Noreña-Franco, I. Hernandez-Perez, J. Aguilar-Pliego, A. Maubert-Franco, "Selective hydroxylation of phenol employing Cu-MCM-41 catalysts", *Catalysis Today*, 75, 189-195 (2002).
10. Li Z., Gao L., "Synthesis and characterization of MCM-41 decorated with CuO particles", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64, 223-228 (2003).

11. Ziolk M., Nowak I., Kilos B., Sobczak I., Decyk P., Trejda M., Volta J.C., "Template synthesis and characterization of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing various transition metal elements-TME (Cu, Fe, Nb, V, Mo), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 571-581 (2004).
12. Tsoncheva T., Venkov Tz., Dimitrov M., Minchev C. and Hadjiivanov K., "Cooper- modified mesoporous MCM-41 silica: FTIR and catalytic study", *Journal of Molecular Catalysis*, 209, 125-134 (2004).
13. L. Huang, H. Xiao, Y. Ni, "Cationic MCM-41: synthesis, characterization and sorption behavior towards aromatic compounds", *Colloids and Surfaces*, 247, 129-136 (2004).
14. M. Chatterjee, T. Iwasaki, Y. Onodera, H. Hayashi, Y. Ikushima, T. Nagase, T. Ebina, " Hydrothermal synthesis and characterization of copper containing crystalline silicate mesoporous materials from gel mixture", *Applied Clay Science*, 25, 195-205 (2004).
15. Szegedi A., Kónya Z., Méhn D., Solymár E., Pál-Borbély G., Horváth Z. E., Biró P. L., Kiricsi I., "Spherical mesoporous MCM-41 materials containing transition metals: synthesis and characterization", *Applied Catalysis*, 272, 257-266 (2004).
16. Sobczak I., Ziolk M., Renn M., Decyk P., Nowak I., Daturi M., Jean-Claude Lavalley J. C., "Cu state and behaviour in MCM-41 mesoporous molecular sieves modified with copper during the synthesis—comparison with copper exchanged materials", *Microporous and Mesoporous Materials*, 74, 23-36 (2004).
17. Güçbilmez Y., Doğu T. and Balcı S., "Vanadium incorporated high surface area MCM-41 catalysts", *Catalysis Today*, 100, 473-477 (2005).
18. Liu C. C., Teng H., "Cu/MCM-41 for selective catalytic NO reduction with NH₃—comparison of different Cu-loading methods", *Applied Catalysis*, 58, 69-77 (2005).
19. Li D., Zhao W., Sun X., Zhang J., Anpo M., Zhao J., "Photophysical properties of coumarin derivatives incorporated in MCM-41", *Dyes and Pigments*, 68, 33-37 (2006).
20. Araujo S. A. , Ionashiro M., Fernandes Jr. and Araujo A.S., "Thermogravimetric investigations during the synthesis of silica-based MCM-41", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64, 801-805 (2001).
21. Gaydhankar T.R., Taralkar U.S., Jha R.K., Joshi P.N., Kumar R., "Textural/structural, stability and morphological properties of mesostructured

- silicas (MCM-41 and MCM-48) prepared using different silica sources”, *Catalysis Communications*, 6, 361- 366 (2005).
22. Sener C., Dogu T., Dogu G., “Effects of synthesis conditions on the structure of Pd incorporated MCM-41 type mesoporous nanocomposite catalytic materials with high Pd/Si ratios”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 94, 89-98 (2006).
 23. Sick G. and Schwerdtfeger K., “Hot desulfurization of coal gas with copper”, *Metallurgical Transactions*, 18B, 603-609 (1987).
 24. Kyotani T., Kawashima H., Tomita A., Palmer A. and Furimsky E., “Removal of H₂S from hot gas in the presence of Cu-containing sorbents”, *Fuel*, 68, 74-79 (1989).
 25. Kyotani T., Kawashima H. and Tomita A., “High-temperature desulfurizing reaction with Cu-containing sorbents”, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 218-223 (1989).
 26. Abbasian J. And Slimane R.B., “A regenerable copper-based sorbents for removal from coal gases”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 2775-2782 (1998).
 27. Yaşyerli S., Doğu G. and Ar İ., “Activities of copper oxide and Cu-V and Cu-Mo mixed oxides for H₂S removal in the presence and absence of hydrogen and predictions of a deactivation model”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 5206-5214 (2001).
 28. Yaşyerli S., Ar İ., Doğu G. and Doğu T., “Removal of hydrogen sulfide by clinoptilolite in a fixed bed reactor”, *Chem. Eng.&Process*, 41, 785-792 (2002).
 29. Alonso T., Fernandez O. and Latasa P., “Preperation and characterization of porous sorbents for hot gas desulfurization”, *Characterization of Porous Solids VI Studies in Surface Science and Catalysis*, 144, 663-670 (2002)
 30. Yaşyerli S., Doğu G., Ar İ. and Doğu T., “Breakthrough analysis of H₂S removal on Cu-V-Mo, Cu-V and Cu-Mo mixed oxides”, *Chem. Eng. Comm.*, 190, 1055-1072 (2003).
 31. Ko T. H., Chu H., Chaung L. K. and Tseng T. K., “High temperature removal of hydrogen sulfide using an N-150 sorbent”, *Journal of Hazardous Materials*, B114, 145-152 (2004).
 32. Ko T.H., Chu H. and Chaung L. K., “The sorption of hydrogen sulfide from hot syngas by metal oxides over supports”, *Journal of Hazardous Materials*, 58, 467-474 (2005).

33. Karayılan D., Doğu T. Yaşyerli S., Doğu G., “Mn-Cu and Mn-Cu-V mixed-oxide regenerable sorbents for hot gas desulfurization”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 5221-5226 (2005).
34. Çağlayan P., Yaşyerli S., Ar İ., Doğu G., Doğu T., “Kinetics of H₂S sorption on manganese oxide and Mn-Fe-Cu mixed oxide prepared by the complexation technique”, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* (2006).
35. Şener C., “Synthesis and characterization of Pd-MCM-type mesoporous nanocomposite materials”, Doktora Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1-35 (2006).
36. Yaşyerli S., “Kimyasal proseslerde oluşan H₂S’ün yenilenebilir adsorbentler ile tutulması”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 79-100 (2001).
37. Güçbilmez Y., “Vanadium and molybdenum incorporated MCM-41 catalysis for selective oxidation of ethanol”, Doktora Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1-20 (2005).
38. Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., “Fundamentals of Analytical Chemistry, 7th ed.”, Kılıç E., Köseoğlu F., *United States of America*, 27-29 (1996).
39. Øye G., Sjöblom J., Stöcker M., “Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range”, *Adv. in Coll. and Inter. Sci.*, 89-90, 439-446 (2001).
40. Wang S., Dou T., Li Y., Zhang Y., Li X., Yan Z., “Synthesis, characterization, and catalytic properties of stable mesoporous molecular sieve MCM-41 prepared from zeolite mordenite”, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 4800–4805 (2004).

EKLER

EK-1. H₂S gazına ait kalibrasyon grafiğiŞekil 1.1. H₂S kalibrasyon grafiği

EK-2. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları

Çizelge 2.1. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları

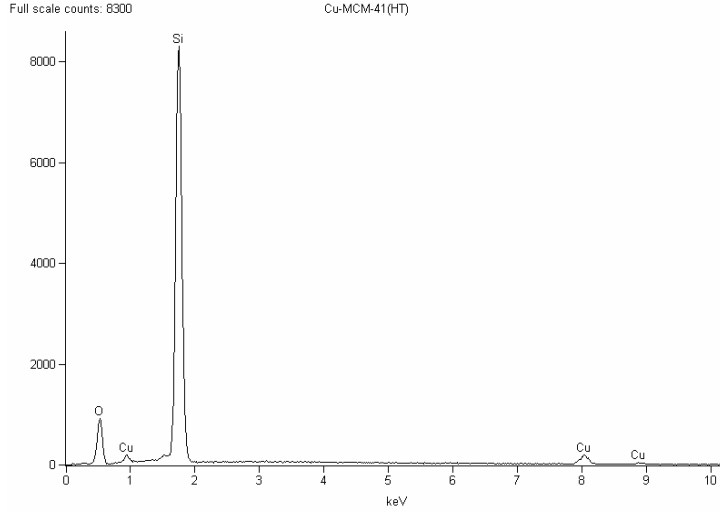
Numune			Literatür		
Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08)					
2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀
MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Beck ve ark.) 1992)		
2,520	35,0296	100	2,2	39,8	100
4,240	20,8226	7	3,9	22,9	6,7
4,720	18,7060	7	4,42	19,8	3,3
4,920	17,9461	9	5,9	14,9	2,5
CuO Pikleri			CuO Tenorite (File No: 41-0254)		
32,660	2,7396	13	32,509	2,7520	8
			35,438	2,5310	60
35,560	2,5225	94	35,539	2,5240	100
38,740	2,3224	100	38,941	2,3110	100
48,740	1,8668	34	48,743	1,8667	25
53,580	1,7090	15	53,466	1,7124	7
58,360	1,5799	14	58,312	1,5811	12
61,360	1,5096	20	61,548	1,5055	16
65,740	1,4193	23	65,823	1,4177	12
66,280	1,4090	26	66,276	1,4091	14
67,540	1,3857	14	67,934	1,3787	9
68,020	1,3771	29	68,147	1,3749	14
72,240	1,3067	8	72,436	1,3037	6
			74,990	1,2655	6
75,260	1,2616	20	75,262	1,2616	7

EK-3. Hidrotermal Yöntem ile Hazırlanan T1-Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları

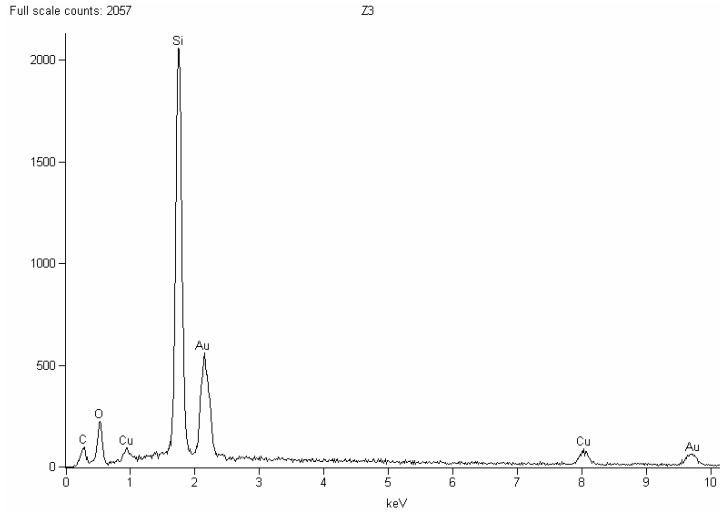
Çizelge 3.1. Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08) numunesi ile aynı şartlarda hidrotermal yöntem ile sentezlenerek elde edilen T1-Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları

Numune			Literatür		
T1-Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08)					
2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀
MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Beck ve ark., 1992)		
2,380	37,0899	100	2,2	39,8	100
4,100	21,5333	8	3,9	22,9	6,7
-	-	-	4,42	19,8	3,3
-	-	-	5,9	14,9	2,5
CuO Pikleri			CuO Tenorite (File No: 41-0254)		
35,520	2,7511	12	32,509	2,7520	8
			35,438	2,5310	60
35,440	2,5308	92	35,539	2,5240	100
38,660	2,3271	100	38,941	2,3110	100
48,740	1,8668	27	48,743	1,8667	25
53,400	1,7143	15	53,466	1,7124	7
58,180	1,5843	21	58,312	1,5811	12
61,440	1,5079	29	61,548	1,5055	16
65,700	1,4200	17	65,823	1,4177	12
66,200	1,4105	19	66,276	1,4091	14
			67,934	1,3787	9
68,020	1,3771	25	68,147	1,3749	14
72,360	1,3048	13	72,436	1,3037	6
74,840	1,2676	15	74,990	1,2655	6
75,240	1,2619	14	75,262	1,2616	7

EK-4. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen Cu-MCM-41 numunelerinin EDS grafikleri



(a)



(b)

Şekil 4.1. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen Cu-MCM-41 numunelerinin EDS grafikleri (a) Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05), (b) Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08)

EK-5. Emdirme yöntemi ile yapılan T1-Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları

Çizelge 5.1. Emdirme yöntemi ile yapılan T1-Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları

Numune			Literatür		
T1-Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g)					
2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀
MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Beck ve ark., 1992)		
2,300	38,3798	100	2,2	39,8	100
3,060	28,8490	9,3	3,9	22,9	6,7
3,960	22,2942	23,3	4,42	19,8	3,3
4,680	18,8658	10,5	5,9	14,9	2,5
CuO Pikleri			CuO Tenorite (File No: 41-0254)		
32,460	2,7560	7	32,509	2,7520	8
			35,438	2,5310	60
35,540	2,5239	99	35,539	2,5240	100
38,680	2,3259	100	38,941	2,3110	100
48,840	1,8632	31	48,743	1,8667	25
53,400	1,7143	11	53,466	1,7124	7
58,200	1,5838	17	58,312	1,5811	12
61,540	1,5056	29	61,548	1,5055	16
65,640	1,4212	14	65,823	1,4177	12
66,280	1,4090	21	66,276	1,4091	14
67,980	1,3778	24	67,934	1,3787	9
68,140	1,3750	24	68,147	1,3749	14
72,320	1,3055	9	72,436	1,3037	6
75,060	1,2645	12	74,990	1,2655	6
75,540	1,2576	5	75,262	1,2616	7

EK-6. Emdirme yöntemi ile yapılan T2-Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları

Çizelge 6.1. Emdirme yöntemi ile yapılan T2-Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları

Numune			Literatür		
T2-Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g)					
2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀
MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Beck ve ark., 1992)		
2,340	37,7238	100	2,2	39,8	100
4,040	21,8529	15	3,9	22,9	6,7
4,680	18,8658	8	4,42	19,8	3,3
5,733	15,4032	3	5,9	14,9	2,5
CuO Pikleri			CuO Tenorite (File No: 41-0254)		
32,520	2,7510	10	32,509	2,7520	8
			35,438	2,5310	60
35,520	2,5253	100	35,539	2,5240	100
38,700	2,3248	97	38,941	2,3110	100
48,800	1,8646	28	48,743	1,8667	25
53,440	1,7131	10	53,466	1,7124	7
58,240	1,5829	15	58,312	1,5811	12
61,520	1,5061	26	61,548	1,5055	16
65,720	1,4196	13	65,823	1,4177	12
66,280	1,4090	19	66,276	1,4091	14
67,920	1,3789	19	67,934	1,3787	9
68,120	1,3754	20	68,147	1,3749	14
72,280	1,3061	8	72,436	1,3037	6
74,880	1,2671	13	74,990	1,2655	6
75.260	1.2616	12	75.262	1.2616	7

EK-7. Emdirme yöntemi ile yapılan Cu@MCM-41(II) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 1,0079 g) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları

Çizelge 7.1. Emdirme yöntemi ile yapılan Cu@MCM-41(II) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 1,0079 g) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları

Numune Cu@MCM-41(II) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 1,0079 g)			Literatür		
2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀
MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Beck ve ark., 1992)		
2,320	38,0490	100	2,2	39,8	100
4,000	22,0714	32	3,9	22,9	6,7
4,720	18,7060	16	4,42	19,8	3,3
6,100	14,4769	8	5,9	14,9	2,5
CuO Pikleri			CuO Tenorite (File No: 41-0254)		
32,580	2,7461	7	32,509	2,7520	8
			35,438	2,5310	60
35,540	2,5239	93	35,539	2,5240	100
38,740	2,3224	100	38,941	2,3110	100
48,840	1,8632	31	48,743	1,8667	25
53,640	1,7073	10	53,466	1,7124	7
58,200	1,5838	17	58,312	1,5811	12
61,560	1,5052	27	61,548	1,5055	16
65,640	1,4212	14	65,823	1,4177	12
66,320	1,4082	22	66,276	1,4091	14
67,980	1,3778	26	67,934	1,3787	9
68,160	1,3747	25	68,147	1,3749	14
72,360	1,3048	10	72,436	1,3037	6
			74,990	1,2655	6
75,080	1,2642	14	75,262	1,2616	7

EK-8. Emdirme yöntemi ile yapılan T1-Cu@MCM-41(II) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 1,0079 g) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları

Çizelge 8.1. Emdirme yöntemi ile yapılan T1-Cu@MCM-41(II) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 1,0079 g) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları

Numune			Literatür		
T1-Cu@MCM-41(II) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 1,0079 g)					
2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀
MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Beck ve ark., 1992)		
2,400	36,7818	100	2,2	39,8	100
4,120	21,4293	15	3,9	22,9	6,7
4,700	18,7861	8	4,42	19,8	3,3
-	-	-	5,9	14,9	2,5
CuO Pikleri			CuO Tenorite (File No: 41-0254)		
32,520	2,7510	8	32,509	2,7520	8
			35,438	2,5310	60
35,540	2,5239	99	35,539	2,5240	100
38,720	2,3236	100	38,941	2,3110	100
48,780	1,8653	33	48,743	1,8667	25
53,460	1,7125	11	53,466	1,7124	7
58,240	1,5829	17	58,312	1,5811	12
61,560	1,5052	27	61,548	1,5055	16
65,780	1,4185	16	65,823	1,4177	12
66,260	1,4094	24	66,276	1,4091	14
			67,934	1,3787	9
68,040	1,3768	24	68,147	1,3749	14
72,340	1,3052	11	72,436	1,3037	6
75,000	1,2653	13	74,990	1,2655	6
			75,262	1,2616	7

EK-9. Emdirme yöntemi ile yapılan T2-Cu@MCM-41(II) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 1,0079 g) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları

Çizelge 9.1. Emdirme yöntemi ile yapılan T2-Cu@MCM-41(II) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 1,0079 g) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları

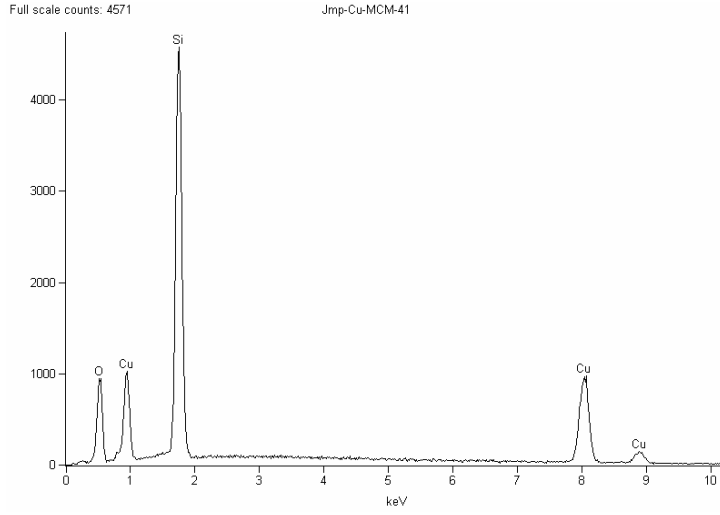
Numune T2-Cu@MCM-41(II) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 1,0079 g)			Literatür		
2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀
MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Beck ve ark., 1992)		
2,420	36,4779	100	2,2	39,8	100
4,140	21,3259	14	3,9	22,9	6,7
4,660	18,9473	10	4,42	19,8	3,3
-	-	-	5,9	14,9	2,5
CuO Pikleri			CuO Tenorite (File No: 41-0254)		
32,520	2,7510	10	32,509	2,7520	8
			35,438	2,5310	60
35,540	2,5239	98	35,539	2,5240	100
38,720	2,3236	100	38,941	2,3110	100
48,820	1,8639	31	48,743	1,8667	25
53,440	1,7131	10	53,466	1,7124	7
58,240	1,5829	16	58,312	1,5811	12
61,580	1,5048	26	61,548	1,5055	16
65,780	1,4185	13	65,823	1,4177	12
66,300	1,4086	19	66,276	1,4091	14
67,980	1,3779	21	67,934	1,3787	9
68,020	1,3771	21	68,147	1,3749	14
72,380	1,3045	8	72,436	1,3037	6
74,960	1,2659	11	74,990	1,2655	6
75,240	1,2619	11	75,262	1,2616	7

EK-10. Emdirme yöntemi ile yapılan Cu@MCM-41(III) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,0670 g) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları

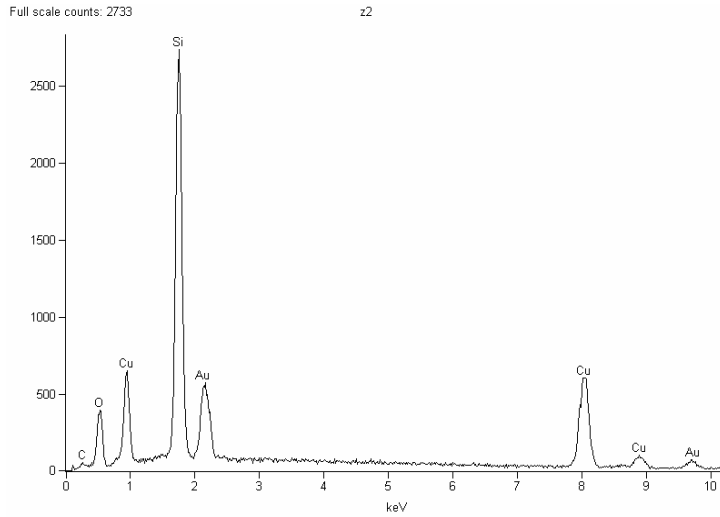
Çizelge 10.1. Emdirme yöntemi ile yapılan Cu@MCM-41(III) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,0670 g) numunesinin XRD ve d-değerleri sonuçları

Numune Cu@MCM-41(III) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,0670 g)			Literatür		
2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀
MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Beck ve ark., 1992)		
2,340	37,725	100	2,2	39,8	100
3,960	22,295	18	3,9	22,9	6,7
4,500	19,621	5,1	4,42	19,8	3,3
6,080	14,525	2,04	5,9	14,9	2,5
CuO Pikleri			CuO Tenorite (File No: 41-0254)		
32,500	2,7528	14	32,509	2,7520	8
			35,438	2,5310	60
35,580	2,5212	100	35,539	2,5240	100
38,760	2,3213	100	38,941	2,3110	100
			46,264	1,9608	3
48,740	1,8668	35,7	48,743	1,8667	25
53,640	1,7073	14,3	53,466	1,7124	7
58,200	1,5839	14,3	58,312	1,5811	12
61,480	1,5070	35,7	61,548	1,5055	16
			65,823	1,4177	12
66,220	1,4102	28,6	66,276	1,4091	14
			67,934	1,3787	9
68,160	1,3747	21,4	68,147	1,3749	14
			72,436	1,3037	6
			74,990	1,2655	6
75,240	1,2619	7,14	75,262	1,2616	7

EK-11. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Cu@MCM-41 numunelerinin EDS grafikleri Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) ve T1-Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunelerinin EDS grafikleri

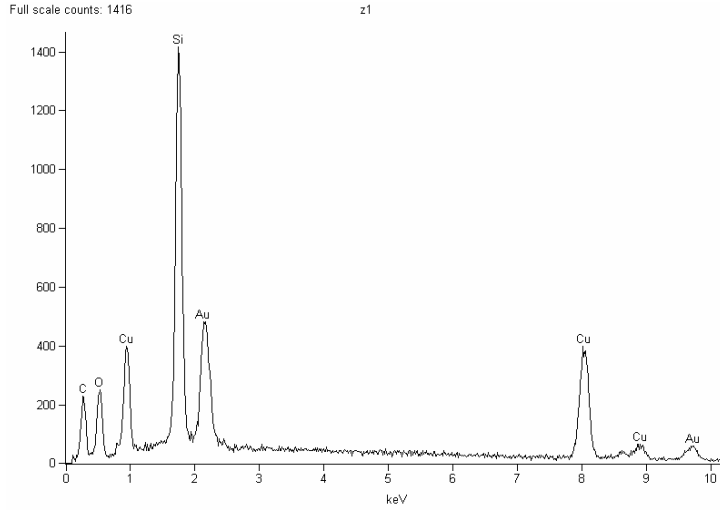


(a)

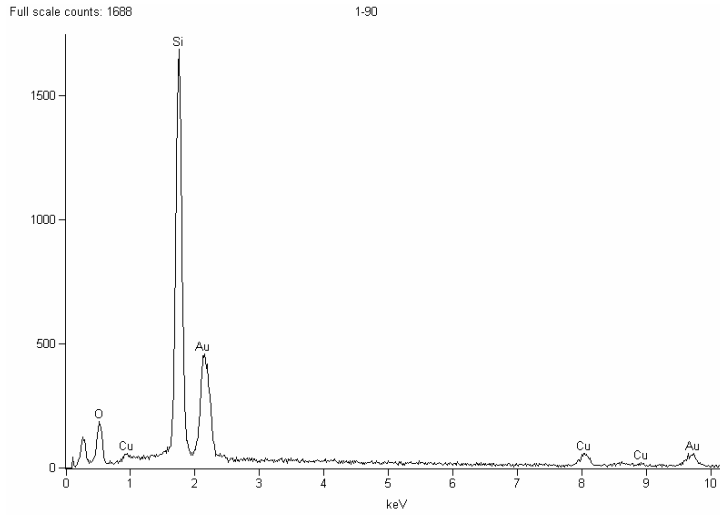


(b)

EK-11. (Devam) Emdirme yöntemi ile hazırlanan Cu@MCM-41 numunelerinin EDS grafikleri



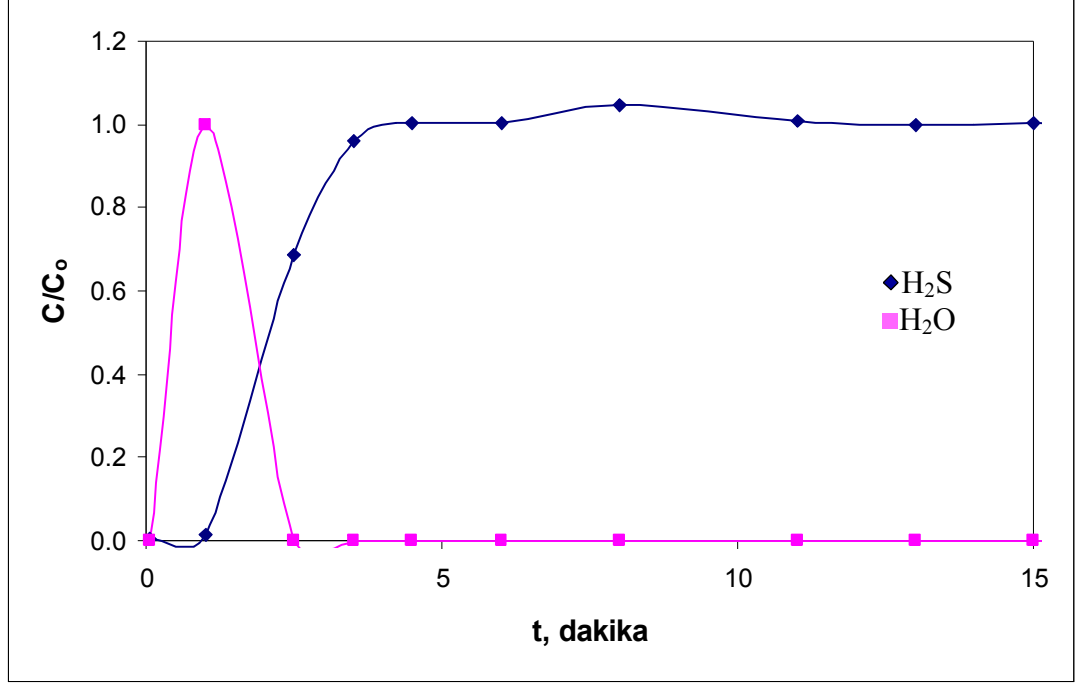
(c)



(d)

Şekil 11.1. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Cu@MCM-41 numunelerinin EDS grafikleri (a) Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) ve (b) T1-Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g), (c) Cu@MCM-41(II) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 1,0079 g), (d) Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,0670 g) numunelerinin EDS grafikleri

EK-12. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin reaktör çıkışındaki H₂S ve H₂O konsantrasyonları



Şekil 12.1. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) numunesinin reaktör çıkışındaki H₂S ve H₂O konsantrasyonları [500°C, %1 H₂S, %10 H₂, %89 He, sorbent miktarı=0,2 g, gaz akış hızı 100 cm³/dakika (25°C)]

EK-13. “Breakthrough” analizi için örnek hesaplama

“Breakthrough” analizi için örnek hesaplama hidrotermal yöntemle elde edilmiş olan Cu-MCM-41(I) (Cu/Si=0,05) için yapılmıştır.

Reaktör etrafında kükürt denklığı;

Reaktöre giren H_2S = Reaktörden çıkan H_2S + Sorbent tarafından tutulan H_2S

H_2S giriş konsantrasyonu (C_o),

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

$C_T=P/(R \times T)$ için (taşıyıcı gaz helyum)

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

$$R=0,082 \text{ (ltxatm)/(mol/K)}$$

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

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

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

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

$$\%H_2S_{\text{giriş}}=\%0,90$$

$$C_o(\text{mol/lit})=(3,71 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3) \times (\%0,90)$$

$$C_o(\text{mol/lit})=3,34 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$$

$$Q_o=100 \text{ cm}^3/\text{dakika (} 25 \text{ }^\circ\text{C)}$$

$$t=15 \text{ dakika}$$

Besleme akımıyla reaktöre gönderilen H_2S miktarı= $C_o \times Q_o \times t$

$$=(3,34 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3) \times (100 \text{ cm}^3/\text{dakika}) \times (15 \text{ dakika}) = 0,000501 \text{ mol} = 5,01 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

H_2S

“Breakthrough” eğrilerinin altında kalan alan numerik analiz yöntemi ile hesaplanmıştır. Cu-MCM-41(I) numunesi için bu alan 12,3051 dakika olarak hesaplanmıştır.

EK-13. (Devam) “Breakthrough” analizi için örnek hesaplama

$$\begin{aligned} \text{Sorbent tarafından tutulmayarak çıkan H}_2\text{S miktarı (mol)} &= (\text{eğrinin altında kalan alan}) \times Q_0 \times C_0 \\ &= 12,3051(\text{dakika}) \times 100(\text{cm}^3/\text{dakika}) \times 3,34 \times 10^{-7}(\text{mol}/\text{cm}^3) \end{aligned}$$

$$\text{Sorbent tarafından tutulmayarak çıkan H}_2\text{S miktarı (mol)} = 4,11 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2\text{S}$$

$$\begin{aligned} \text{Sorbent tarafından tutulan H}_2\text{S miktarı (mol)} &= \text{Giren H}_2\text{S mol} - \text{Çıkan H}_2\text{S mol} \\ &= 5,01 \times 10^{-4} \text{ mol} - 4,11 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2\text{S} \\ &= 9 \times 10^{-5} \text{ mol H}_2\text{S} \end{aligned}$$

$$\text{Moleküler Ağırlık (H}_2\text{S)} = 34,065 \text{ g/mol}$$

$$\text{Moleküler Ağırlık (S)} = 32,065 \text{ g/mol}$$

$$\text{Sülfidasyon sırasında sorbent tarafından tutulan H}_2\text{S miktarı} = 3,07 \times 10^{-3} \text{ g H}_2\text{S}$$

$$\text{Sülfidasyon sırasında sorbent tarafından tutulan S miktarı} = 2,89 \times 10^{-3} \text{ g S}$$

$$\text{Sülfidasyon sırasında sorbent tarafından tutulan S miktarı (g S/g sorbent)} = 0,01445 \text{ gS/g sorbent}$$

MCM-41 yükleme hesabına göre;

MCM-41'in SiO₂ olduğu düşünülerek;

$$\text{Moleküler Ağırlık (Cu)} = 63,5 \text{ g/mol}$$

$$\text{Moleküler Ağırlık (Si)} = 28,1 \text{ g/mol}$$

$$\text{Moleküler Ağırlık (O)} = 16 \text{ g/mol}$$

Cu	y
Si	x
O	2x+y
Toplam	3x+2y

EK-13. (Devam) “Breakthrough” analizi için örnek hesaplama

Cu-MCM-41-(I) numunesinin Cu/Si oranı 0,07 (EDS) olduğu dikkate alınarak;

$$\text{Cu/Si}=0,07$$

$$y/x=0,07$$

$$3x+2y=1.0$$

$$x=0,31847 \rightarrow \% 32 \text{ (molce)}$$

$$y=0,02229 \rightarrow \% 2 \text{ (molce)}$$

$$\text{Cu}=\%2 \text{ (molce)}$$

$$\text{Si}=\%32 \text{ (molce)}$$

$$\text{O}=\%66 \text{ (molce)}$$

$$\text{Cu}=2 \text{ (mol)} \times 63,5 \text{ (g/mol)} = 127,1 \text{ g}$$

$$\text{Si}= 32 \text{ (mol)} \times 28,1 \text{ (g/mol)} = 898,7 \text{ g}$$

$$\text{O}=66 \text{ (mol)} \times 16 \text{ (g/mol)} = 1056 \text{ g}$$

CuO içerisinde Cu mol sayısının O mol sayısına eşit olduğu dikkate alınarak;

$$\text{Yapıdaki CuO}; 2 \text{ (mol)} \times 63,5 \text{ (g/mol)} + 2 \text{ (mol)} \times 16 \text{ (g/mol)} = 159 \text{ g}$$

Element	Mol %	Ağırlık, g
Cu	2	127,1
Si	32	898,7
O	66	1056,0
Toplam	100	2081,8

$$\% \text{CuO} = ((159)/(2081,8)) \times 100 = 7,64$$

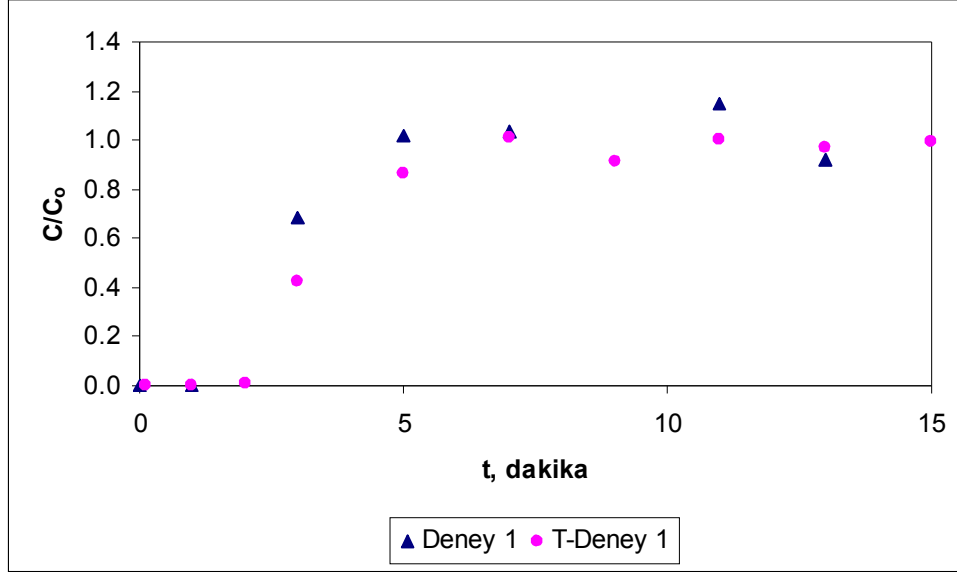
Sülfidasyon deneylerinde kullanılan madde miktarı=0,2 g.

$$\text{Sorbentteki CuO miktarı (g)} = 0,2 \text{ (g)} \times 0,0764$$

$$= 0,01528 \text{ g CuO}$$

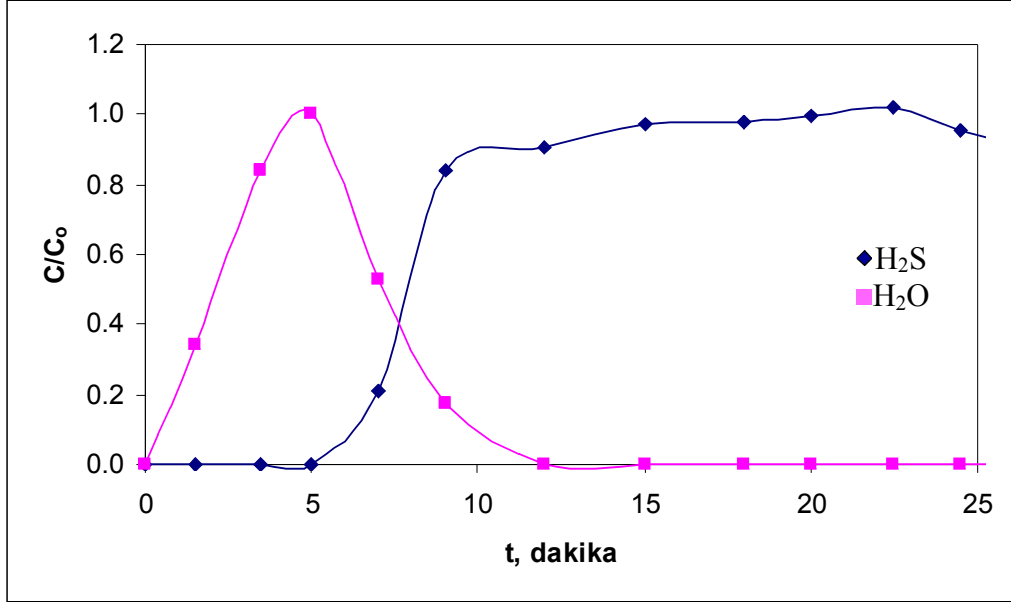
Sülfidasyon sırasında CuO tarafından tutulan S miktarı (g S/g CuO)=0,18914 g S/g CuO

EK-14. Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08) numunesinin tekrar sülfidasyonlarına ait “breakthrough” eğrileri



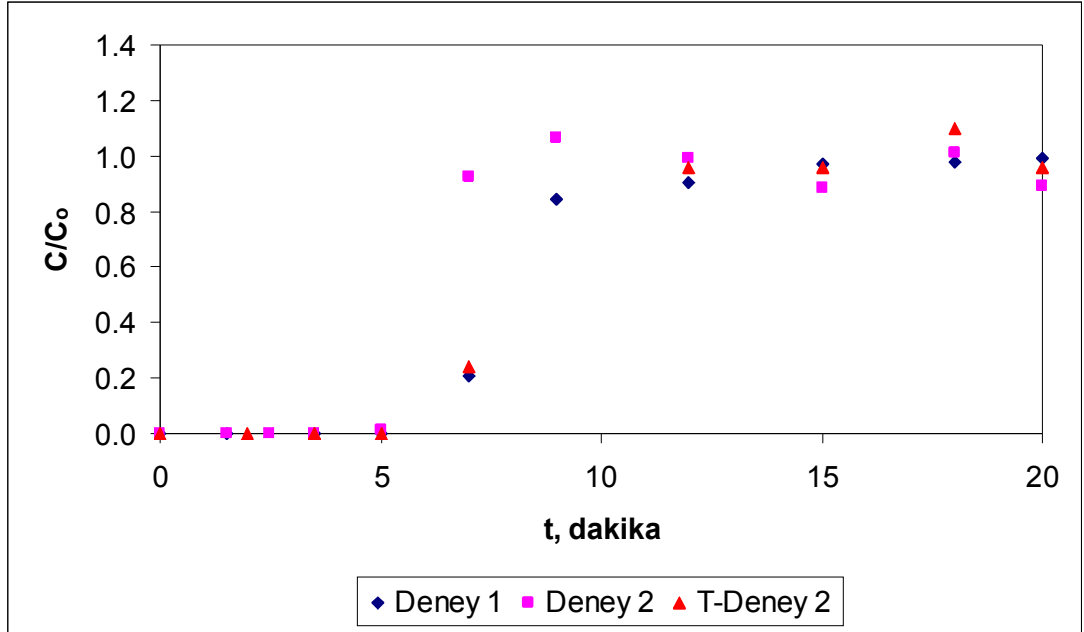
Şekil 14.1. Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08) numunesinin tekrar sülfidasyonlarına ait “breakthrough” eğrileri [500°C, %1 H₂S, %10 H₂, %89 He, sorbent miktarı=0,2 g, gaz akış hızı 100 cm³/dakika (25°C)]

EK-15. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin reaktör çıkışındaki H_2S ve H_2O konsantrasyonları



Şekil 15.1. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin reaktör çıkışındaki H_2S ve H_2O konsantrasyonları [500°C, %1 H_2S , %10 H_2 , %89 He, sorbent miktarı=0,2 g, gaz akış hızı 100 cm³/dakika (25°C)]

EK-16. Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin tekrar sülfidasyonlarına ait “breakthrough” eğrileri



Şekil 16.1. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin tekrar sülfidasyonlarına ait “breakthrough” eğrileri [500°C, %1 H_2S , %10 H_2 , %89 He, sorbent miktarı=0,2 g, gaz akış hızı 100 $\text{cm}^3/\text{dakika}$ (25°C)]

EK-17. Veri analizi

Hidrotermal (direk) yöntem ile sentezlenmiş olan Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08) ve emdirme yöntemi ile sentezlenmiş olan Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunelerinin aynı şartlarda yüksek sıcaklık desülfürizasyon deneyleri tekrarlanmıştır. Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin sülfidasyon deneyleri üç, Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08) numunesinin sülfidasyon deneyleri ise iki defa tekrarlanmış ve standart sapmaları aşağıdaki eşitlik [38] ile hesaplanarak sonuçlardaki hata payları bulunmuştur.

$$s = \sqrt{\frac{\sum x_A^2 - \frac{(\sum x_A)^2}{n}}{n-1}}$$

s: Standart sapma

n: Alınan veri sayısı

x_A : C/C₀ değeri

Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08) numunesi için örnek hesaplama;

t=5. dakika

$x_{A1}=0,9346$

$x_{A2}=0,8631$

n=2

$$s = \sqrt{\frac{(0,9346^2 + 0,8631^2) - \frac{(0,9346 + 0,8631)^2}{2}}{2-1}}$$

s= 0,0506

EK-17. (Devam) Veri analizi

Hidrotermal (direk) yöntem ile sentezlenmiş olan Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08) ve emdirme yöntemi ile sentezlenmiş olan Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunelerinin tekrarlanan sülfidasyon deneylerinin standart sapmaları sırasıyla Çizelge 17.1 ve Çizelge 17.2’de verilmiştir.

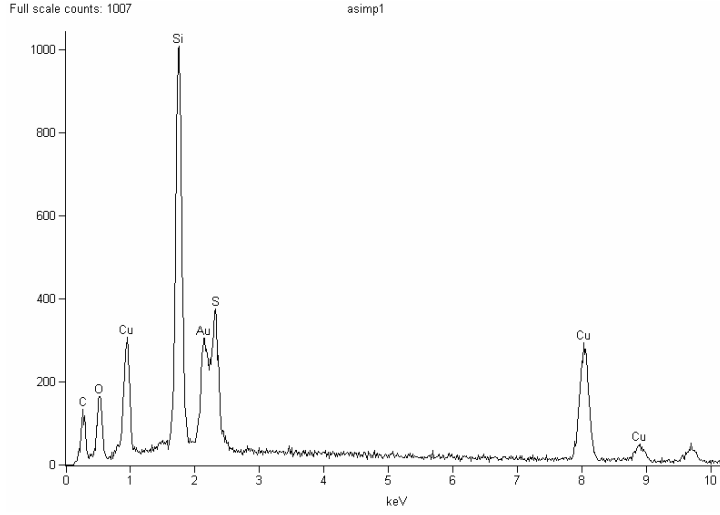
Çizelge 17.1. Hidrotermal (direk) yöntem ile sentezlenmiş olan Cu-MCM-41(II) (Cu/Si=0,08) numunesinin standart sapma değerleri

t. dakika	x_{A1}	x_{A2}	$\sum x_A^2$	$\frac{(\sum x_A^2)}{n}$	Standart sapma, s
1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3	0,6248	0,0000	0,3904	0,1952	0,4418
5	0,9346	0,8631	1,6184	1,6158	0,0506
7	0,9450	1,0114	1,9159	1,9137	0,0470
11	1,0540	1,0012	2,1134	2,1120	0,0373
13	0,8452	0,9693	1,6539	1,6462	0,0878

Çizelge 17.2. Emdirme yöntemi ile sentezlenmiş olan Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin standart sapma değerleri

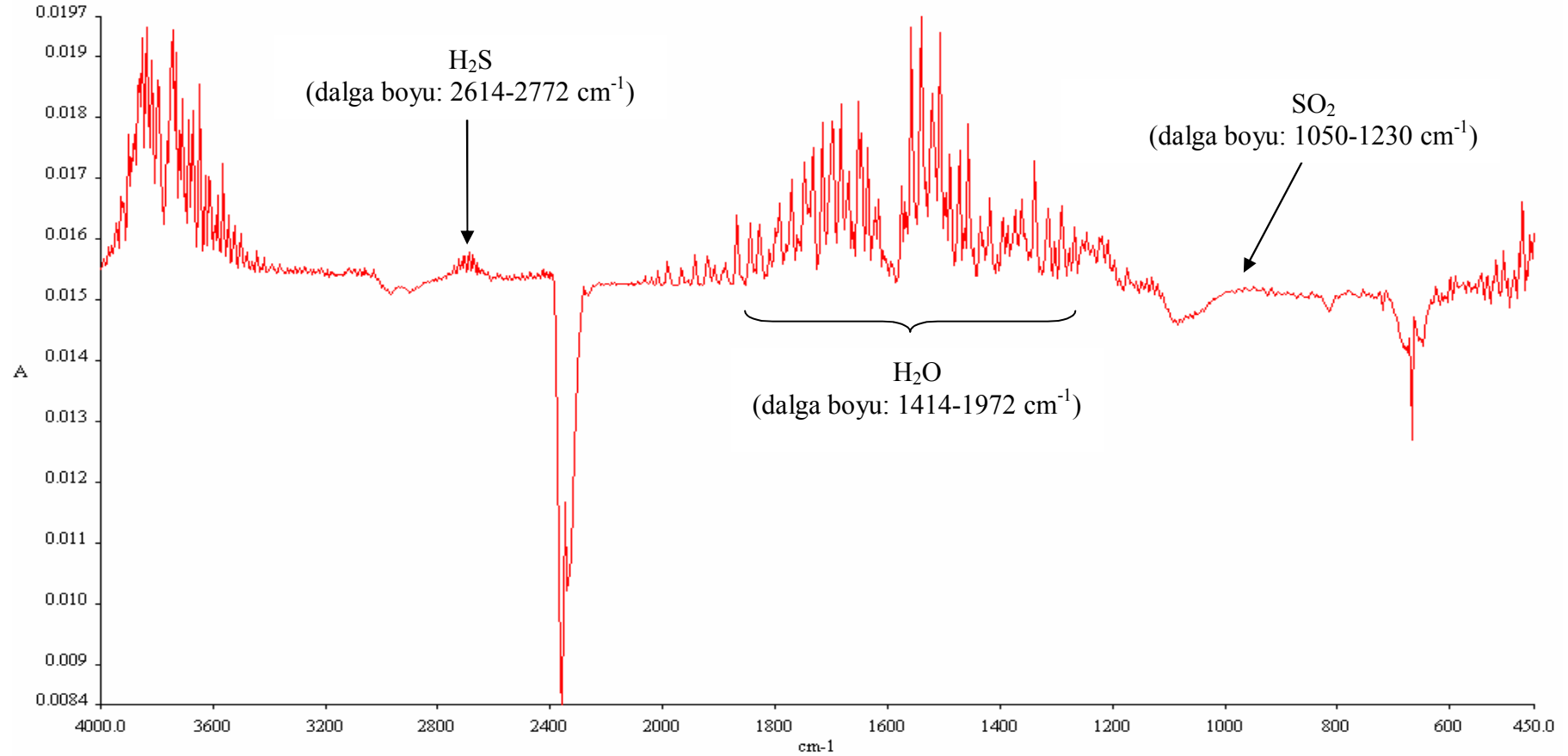
t. dakika	x_{A1}	x_{A2}	x_{A3}	$\sum x_A^2$	$\frac{(\sum x_A^2)}{n}$	Standart sapma, s
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3,5	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
5	0,0000	0,0111	0,0000	0,0001	0,0000	0,0064
7	0,2097	0,9274	0,2379	0,9607	0,6302	0,4065
12	0,9046	0,9882	0,9603	2,7169	2,7133	0,0426
15	0,9690	0,8826	0,9566	2,6330	2,6287	0,0467
18	0,9764	1,0121	1,1006	3,1891	3,1809	0,0640
20	0,9934	0,8886	0,9603	2,6985	2,6927	0,0536

EK-18. Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin
sülfidasyon sonrası EDS grafiği



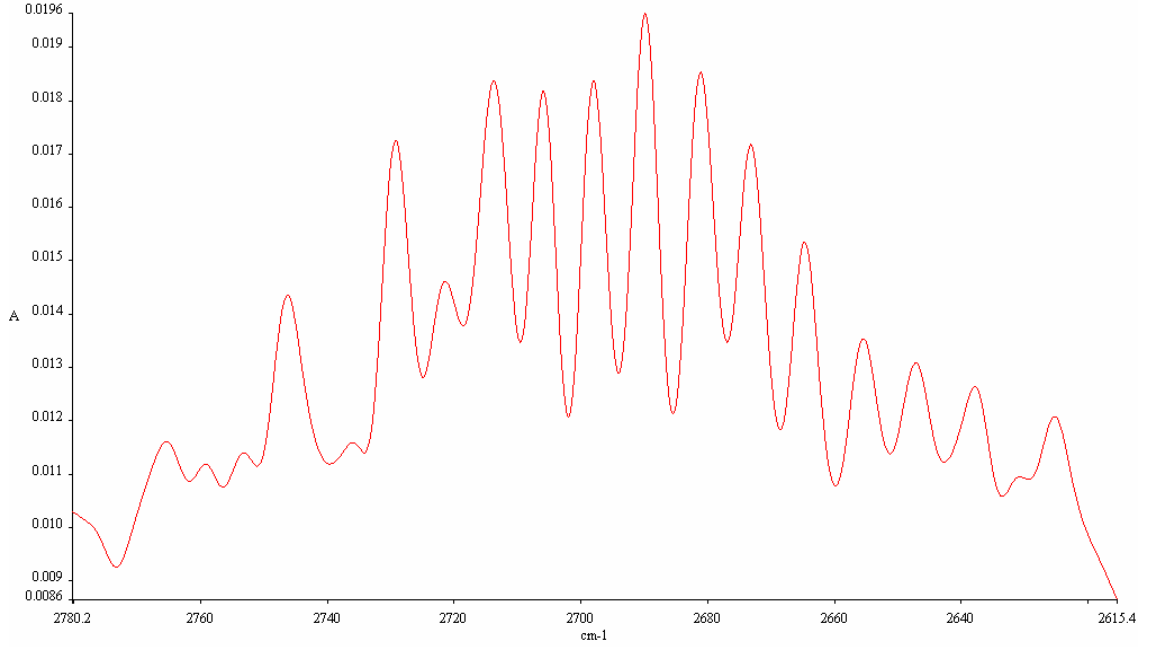
Şekil 18.1. Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin
sülfidasyon sonrası EDS grafiği

EK-19. Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin FT-IR Spektrumu (t=9. dakika)



Şekil 19.1. Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesi ile yapılan sülfidasyon deneyi FT-IR spektrumu [500°C, %1 H_2S , %10 H_2 , %89 He, sorbent miktarı=0,2 g, gaz akış hızı 100 $\text{cm}^3/\text{dakika}$ (25°C)]

EK-20. Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin FT-IR spektrumu, H_2S bölgesi (dalga boyu: $2614\text{-}2772\text{ cm}^{-1}$)



Şekil 20.1. Cu@MCM-41(I) (eklenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6700 g) numunesinin FT-IR spektrumu, H_2S bölgesi (dalga boyu: $2614\text{-}2772\text{ cm}^{-1}$) (500°C , %1 H_2S , %10 H_2 , %89 He, sorbent miktarı=0,2 g, gaz akış hızı $100\text{ cm}^3/\text{dakika}$ (25°C))

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖZAYDIN, Zeynep
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 18.09.1981 Van
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 231 74 00 / 2504
 Faks : 0 (312) 230 84 34
 e-mail : zozaydin@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Müh. Böl.	2007
Lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Müh. Böl.	2004
Lise	Ankara Lisesi	1998

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2005-	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Halk oyunları, tiyatro, sinema, müzik, kitap