



**FARKLI SICAKLIKLARDA DİZELİN KÜKÜRTLÜ BİLEŞİKLERDEN
ARINDIRILMASI İÇİN SORBENT GELİŞTİRİLMESİ**

Samet SÜTCÜ

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2024

ETİK BEYAN

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

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

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

Samet SÜTCÜ

19/01/2024

FARKLI SICAKLIKLARDA DİZELİN KÜKÜRTLÜ BİLEŞİKLERDEN ARINDIRILMASI İÇİN SORBENT GELİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Samet SÜTCÜ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2024

ÖZET

Yüksek lisans tez çalışmasında, TS EN 590 standardına uygun olarak üretilen ticari dizelin içerisinde bulunan organik kükürtlü bileşikler adsorptif desülfürizasyon yöntemiyle ayırabilecek sorbentler geliştirilip test edilmiştir. Sorbentler ticari yoldan elde edilen γ -Al₂O₃ tipindeki destek malzemesi üzerine Ni, Cu ve Co metalleri yüklenerek hazırlanmıştır. Sentezler ıslak emdirme yöntemi kullanılarak yapılmış ve oksitli form, monometalik ve bimetalik olmak üzere farklı tipteki sorbentler deneylerde kullanılmıştır. Yapılan N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ve EDX analizleri sonucunda sentezlenen malzemelerin mezogözenekli yapılarını korudukları ve hedeflenen %20'lik metal yükleme oranına çok yakın değerlere sahip oldukları belirlenmiştir. Deneyler dört saatlik süre boyunca sürekli akış rejiminde sabit yataklı bir kolon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Ticari γ -Al₂O₃ dahil bütün sorbentler yapılan deneylerde aktivite göstermişlerdir. İlk aşamada adsorptif desülfürizasyonda yaygın olarak kullanılan nikelin, oksitli ve indirgenmiş formda bulunan iki farklı haliyle yapılan testlerde metalik formun daha iyi sonuç vermesinden ötürü denenilen diğer bakır ve kobalt metalleri için de indirgenmiş formlar üzerinden ilerlenmiştir. Monometalik sorbentler arasında en iyi sonuç 20Cu@Al₂O₃ sorbentiyle elde edilmiştir. Bakırın aglomerasyonunu azaltıp yapıya dağılımını artırabilmek adına monometalik sorbentlerde en iyi ikinci sonuca sahip kobalt metali bakırın yanına eklenerek 10Cu-10Co@Al₂O₃ bimetalik sorbenti sentezlenmiştir ve en iyi kükürt adsorpsiyon kapasitesine bu sorbent ile ulaşılmıştır. Yapılan XRD ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri kobaltın bakır dağılımını artırarak sinterleşmeyi azalttığını göstermiştir. Ortam sıcaklık ve basınç koşullarında en iyi kükürt tutma performansına sahip olan bimetalik 10Cu-10Co@Al₂O₃ sorbentiyle 120 °C ve 270 °C sıcaklıklarda da çalışılmıştır. Sıcaklık arttıkça bimetalik sorbentin kapasitesi değerinde de artış gözlemlenmiştir. Deneylerde kullanılan sorbentlere uygulanan SEM analizlerinde sorbentlerin yapısında tortulaşmalar olduğu görülmüş, bunların birikmiş organik kükürtlü bileşiklere ait olduğu değerlendirilmiştir. EDX analizlerinde de bütün sorbentlerin içeriğinde değişen oranlarda görülen kükürt miktarları adsorpsiyon deneylerinde kükürtlü bileşiklerin tutulduğunu göstermektedir. Dizelin desülfürizasyonu için sentezlenen bimetalik sorbentler yüksek çalışma sıcaklıklarında umut vaat eden sonuçlar sergilemiştir.

Bilim Kodu : 91206

Anahtar Kelimeler : Adsorpsiyon, desülfürizasyon, dizel, sorbent, nikel, bakır, kobalt

Sayfa Adedi : 79

Danışman : Prof. Dr. Hüseyin ARBAĞ

DEVELOPING SORBENT FOR DESULPHURIZATION OF DIESEL AT DIFFERENT TEMPERATURES

(M. Sc. Thesis)

Samet SÜTCÜ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2024

ABSTRACT

In the master's thesis study, sorbents capable of selectively separating organic sulfur compounds present in commercially produced diesel, in accordance with the TS EN 590 standard, were developed and tested through adsorptive desulfurization. Sorbents were prepared by loading Ni, Cu, and Co metals onto a commercially obtained γ -Al₂O₃ support material. Syntheses were conducted using the wet impregnation method, and different types of sorbents, including oxide form, monometallic, and bimetallic, were employed in the experiments. N₂ adsorption-desorption and EDX analyses revealed that the synthesized materials maintained mesoporous structures and exhibited metal loading rates very close to the targeted 20%. Experiments were conducted in a continuous flow fixed-bed column system for four hours. All sorbents, including the commercial γ -Al₂O₃, showed activity in the experiments. In the initial tests with nickel, widely used in adsorptive desulfurization, both in oxidized and reduced forms, the tests proceeded with reduced forms for other tried metals, copper, and cobalt, due to the better performance of the metallic form. Among monometallic sorbents, the best result was obtained with the 20Cu@Al₂O₃ sorbent. To reduce the agglomeration of copper and enhance its dispersion to achieve better results, cobalt metal which has the second best performance in monometallic sorbent was added to copper and the bimetallic sorbent 10Cu-10Co@Al₂O₃ was synthesized. The best sulfur adsorption capacity was achieved with this sorbent. XRD and N₂ adsorption-desorption analyses showed that cobalt decreased sintering by increasing copper dispersion. The bimetallic 10Cu-10Co@Al₂O₃ sorbent, which exhibit the best sulfur capture performance under ambient temperature and pressure conditions, has also been investigated at temperatures of 120 °C ve 270 °C. As the temperature increased, the capacity value of the bimetallic sorbent also increased. SEM analyses applied to the sorbents used in the experiments revealed deposits in the structure of the sorbents, which were interpreted as accumulated sulphur. EDX analyses also showed varying amounts of sulphur in the content of all sorbents, indicating the removed of sulfur compounds in the adsorption experiments. Bimetallic sorbents synthesized for the desulfurization of diesel showed promising results at high operating temperatures.

Science Code : 91206

Key Words : Adsorption, desulphurization, diesel, sorbent, nickel, copper, cobalt

Page Number : 79

Supervisor : Prof. Dr. Hüseyin ARBAĞ

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca beni her adımda cesaretlendiren, engin bilgi ve birikimiyle yönlendiren, benim için gösterdiği rehberlik, motivasyon ve katkılarından ötürü tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Hüseyin ARBAĞ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sürecinde sağladığı finansal destek ve altyapı sayesinde tezimi başarıyla tamamlamamda kritik rol oynayan şirketim Lentatek Uzay Havacılık ve Teknoloji A.Ş.'ye teşekkür ederim.

Yapmış oldukları önemli analizlerle sağladıkları değerli katkı için Meta Nikel Kobalt A.Ş.'den Sayın Nuray DEMİREL, Ruhi ÇİÇEK ve Hilal Seda KUTLUATA ve Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Arş. Gör. Pınar DEĞİRMENCİOĞLU'na teşekkürü borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim konusunda beni teşvik eden ve cesaretlendiren Lentatek Uzay Havacılık ve Teknoloji A.Ş. Hidrojen ve Yakıt Pili Teknolojileri koordinatörü Sayın İbrahim PAMUK'a, laboratuvar çalışmalarım sırasında her türlü teknik yardımı sağlayan Yalçın SEVEN ve Yunus Emre TAŞ'a, her zaman pozitif enerji ve destekleriyle yanımda olan Doğukan BODUR, Ömer ERDEMİR, Uğur AYDIN, Sadig GULİYEV, Salih ERMİŞ, Nurbanu ŞAHİNGÖZ, Dr. Mehmed Selim ÇÖGENLİ ve Kerem TALU'ya çok teşekkür ederim.

Son olarak çalışmamı eşim Esra SÜTCÜ'ye ithaf etmek istiyorum. Bu süreçteki tüm zorlukları aşmamda gösterdiğin güç, sabır, fedakarlık ve özveri için tüm kalbimle çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	7
3. DENEYSEL METOT.....	25
3.1. Sorbentlerin Hazırlanması Çalışmaları	25
3.1.1. Ticari alümina destek malzemesine uygulanan ön-işlem.....	26
3.1.2. Nikel, bakır veya kobalt içeren monometalik ve bimetalik sorbentlerin sentezi	26
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları	28
3.2.1. X-Işını difraksiyon analizleri (XRD)	29
3.2.2. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri	30
3.2.3. Fourier transform kızıl ötesi spektroskopisi analizleri.....	31
3.2.4. Taramalı elektron mikroskopisi ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizleri (SEM-EDX).....	31
3.2.5. İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES)	32
3.3. Ticari Dizelin İçerisinde Bulunan Kükürtlü Bileşiklerden Arındırılması İçin Gerçekleştirilen Adsorptif Desülfürizasyon Deneyleri.....	33
3.3.1. Sabit yataklı sürekli akış kolon sistemi.....	33

Sayfa

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	37
4.1. Sentezlenen Sorbentlerin Adsorptif Desülfürizasyon Testleri Öncesi Karakterizasyon Sonuçları	37
4.2. Sorbentlerin Adsorptif Desülfürizasyon Test Performansları.....	45
4.2.1. Sorbentlerin ortam koşullarındaki adsorptif desülfürizasyon test performansları	45
4.2.2. Bimetalik sorbentin yüksek sıcaklıklardaki adsorptif desülfürizasyon test performansı	52
4.3. Adsorptif Desülfürizasyon Testlerinde Kullanılan Sorbentlerin Karakterizasyon Sonuçları	53
5. SONUÇLAR.....	59
KAYNAKLAR	61
EKLER.....	67
EK-1. Ticari alümina, oksitli, monometalik ve bimetalik sorbentlerin adsorptif desülfürizasyon deneyleri öncesi EDX sonuçları	68
EK-2. Ticari alümina, oksitli, monometalik ve bimetalik sorbentlerin adsorptif desülfürizasyon deneyleri sonrası EDX sonuçları	71
EK-3. Scherrer denklemi kullanılarak bulunan metalik nikelin kristal boyutu için örnek hesaplama	74
EK-4. Dizelin adsorptif desülfürizasyon deneyinde kullanılmak üzere sentezlenen sorbentlerin kükürt adsorpsiyon kapasiteleri için örnek hesaplama.....	75
EK-5. Islak emdirme yöntemiyle sentezlenen sorbentlerin metal yüklemelerine dair örnek hesaplama	77
ÖZGEÇMİŞ	78

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Yaygın desülfürizasyon teknolojilerinin karşılaştırılması	4
Çizelge 2.1. Farklı malzemelerle adsorptif desülfürizasyon üzerine yapılan literatür çalışmaları	19
Çizelge 3.1. Islak emdirme metoduyla hazırlanmış alümina destekli nikel, bakır ve kobalt esaslı tekli veya ikili metal içeren sorbentler.....	28
Çizelge 3.2. Çalışma kapsamında sentezlenen sorbentlere uygulanan deney öncesi ve sonrası karakterizasyon analizleri	32
Çizelge 4.1. Sentezlenen sorbentlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	38
Çizelge 4.2. Deneyde kullanılan bimetalik 10Cu-10Co@Al ₂ O ₃ sorbentinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	54
Çizelge 4.3. Deneylerde kullanılan sorbentlerin içerdiği kükürt oranları.....	56

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Avrupa Birliği'nde 1990-2021 yılları arasında yakıtlardan birincil enerji üretimi	2
Şekil 3.1. Monometalik sorbentlerin ıslak emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi	27
Şekil 3.2. Bimetalik sorbentlerin ıslak emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi	28
Şekil 3.3. Adsorptif desülfürizasyon deneylerinin yapıldığı test sisteminin şematik gösterimi	34
Şekil 4.1. Ticari alümina ve sentezlenen sorbentlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	39
Şekil 4.2. Ticari alümina ve sentezlenen sorbentlerin gözenek çapı dağılımları	40
Şekil 4.3. γ -Al ₂ O ₃ , monometalik ve bimetalik sorbentlerin XRD sonuçları	44
Şekil 4.4. Monometalik sorbentler ve bimetalik sorbentin DRIFTS spektrumları	45
Şekil 4.5. Ticari alümina, NiO ve Ni içerikli sorbentlerin kapasite karşılaştırması	47
Şekil 4.6. Ortam koşullarında yapılan deneylerde kullanılan bütün sorbentlerin kapasite karşılaştırması	50
Şekil 4.7. Deneylerde kullanılan bütün sorbentlerin zamana karşılık kapasite değerleri	51
Şekil 4.8. Deneylerde kullanılan bütün sorbentlerin breakthrough eğrileri	52
Şekil 4.9. Bimetalik sorbentin farklı sıcaklıklarda kapasite karşılaştırması	53
Şekil 4.10. Bimetalik sorbentin deney öncesi ve sonrası azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	54
Şekil 4.11. Bimetalik sorbentin deney öncesi ve sonrası gözenek çapı dağılımları	55
Şekil 4.12. Bimetalik 10Cu-10Co@Al ₂ O ₃ sorbentinin XRD sonucu	58

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Sorbentlerin SEM görüntüleri (a) ticari alümina (b) 20Ni@Al ₂ O ₃ (c) 20NiO@Al ₂ O ₃ , (d) 20Cu@Al ₂ O ₃ , (e) 20Co@Al ₂ O ₃ , (f) 10Cu-10Co@Al ₂ O ₃	41
Resim 4.2. Deneylerde kullanılmış sorbentlerin SEM görüntüleri (a) ticari alümina, (b) 20Ni@Al ₂ O ₃ , (c) 20NiO@Al ₂ O ₃ , (d) 20Cu@Al ₂ O ₃ , (e) 20Co@Al ₂ O ₃ , (f) 10Cu-10Co@Al ₂ O ₃	57

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

d	Kristal yapının düzlem aralığı
D	Kristalit boyutu
K	Scherrer sabiti
n	Difraksiyonun sıra numarası
PJ	Petajoule
β	Difraksiyon tepe genişliği
θ	Saçılma açısı
λ	X-ışını dalga boyu

Kısaltmalar

Açıklamalar

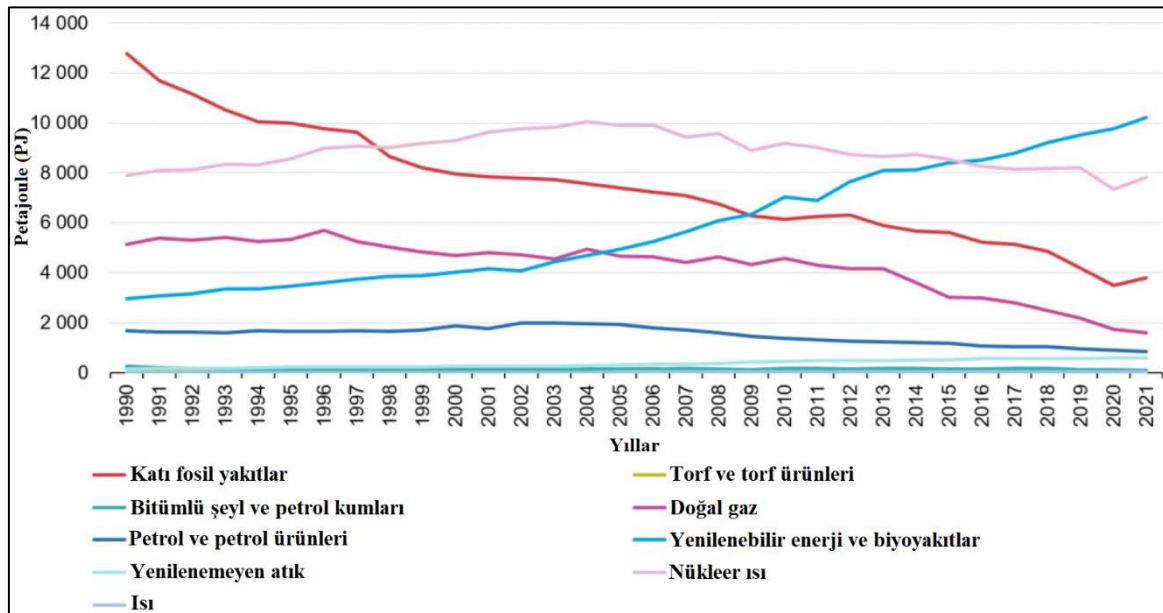
ADS	Adsorptif desülfürizasyon
BET	“Brunauer-Emmett-Teller”
BJH	“Barrett-Joyne-Halenda”
DRIFTS	Dağınık yansıma kızıl ötesi Fourier dönüşümü spektroskopisi
EDX	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Küresel olarak, yıllar geçtikçe insan nüfusu artmaya devam ederken yaşam kalitesi de sürekli olarak iyileşecektir. Nihayetinde, dünyanın enerjiye olan ihtiyacı da önemli ölçüde artış gösterecektir. Avrupa Birliği'ne bağlı olarak çalışmalarını yürüten Avrupa Çevre Ajansı'nın en son yayınladığı Enerji İstatistikleri-Genel Bakış (Energy statistics – an overview) raporuna göre Avrupa Birliği'ndeki brüt kullanılabilir enerji, bir önceki yıla kıyasla 2021'de artmıştır (%+6,0). Petrol (ham petrol ve petrol ürünleri), uzun vadeli bir düşüş eğilimine rağmen, Avrupa ekonomisi için en önemli enerji kaynağı olmaya devam etmiştir ve doğalgaz ise ikinci en büyük enerji kaynağı olarak kalmıştır. Hem petrol hem de doğalgaz, sırasıyla 2021'de bir önceki yıla kıyasla %5,3 ve %4,0 artış göstermiştir. Bununla birlikte, yenilenebilir enerji kaynaklarının katkısı artmaya devam etmiştir. Yenilenebilir enerji kaynakları, 2018 ve 2019'da katı fosil yakıtları geride bırakmış, 2020 ve 2021'de daha da ilerlemiştir. Katı fosil yakıtlar, 2021'de %15,7 artarak, 2020'de ulaşılan en düşük değerden kısmen toparlanmıştır. Ancak, katı fosil yakıtların payı önceki yıllardaki seviyelerine tam anlamıyla geri dönememiştir. Avrupa Birliği içerisinde 2021 yılında birincil enerji üretimi 25020 petajoule (PJ) olarak kaydedilmiştir. Son yıllara bakıldığında, yenilenebilir ve biyoyakıtlar uzun vadeli artış eğilimlerini sürdürmektedir. Yenilenebilir enerjiler, Avrupa Birliği'ndeki birincil enerji üretiminin en yüksek payını 2021'de oluşturmuştur (%40,8), bunu nükleer ısı (%31,2), katı fosil yakıtlar (%15,2), doğal gaz (%6,4), petrol ve petrol ürünleri (%3,4) ve yenilenmeyen atık (%2,3) izlemiştir. 2011-2021 yılları arasında, birincil enerji üretimi eğilimi genel olarak katı fosil yakıtlar, petrol, doğal gaz ve nükleer enerji için negatif yönlüdür. Doğal gaz üretimi en keskin düşüşü yaşamıştır (%-63,1) ve onu sırasıyla katı fosil yakıtlar (%-39,1) ile petrol ve petrol ürünleri izlemiştir (%-36,0). Aynı dönemde, yenilenebilir enerji üretimi belirgin bir şekilde pozitif bir eğilim göstermiş ve %48,2 artış kaydetmiştir. Benzer şekilde yenilenemeyen atık da %24,5 artış kaydetmiştir (Şekil 1.1) [1]. Enerji ihtiyacındaki artış, doğal kaynakları ve gezegeni korumak için çevre dostu bir şekilde karşılanmalıdır. Halen, ham petrol ve doğal gaz dünyada üretilen enerjinin ciddi bir kısmını karşılamaktadır ve temiz enerji kaynaklarına geçişte de büyük rol oynamaya devam edeceklerdir [2].

Bütün birincil yakıt kaynaklarında (doğal gaz, ham petrol, kömür vb.) doğal kirletici maddeler olarak kükürt bileşikleri bulunur [3]. Bu yakıtlar yakıldığında atmosfere SO_x emisyonları salınır. Bu emisyonlar insan sağlığına zararlıdır ve asit yağmurlarına neden

olarak bitki örtüsüne zarar verebilir [4-5]. Erken ölümler, astım atakları fosil yakıtlardan kaynaklanan zehirli emisyonlar kontrol edilmezse ortaya çıkacak sonuçlardan sadece birkaçıdır [6]. Bu kükürt bileşikler aynı zamanda motorları aşındırabilir, katalizörleri deaktive edebilir, rafineri ekipmanlarında korozyona neden olabilir [7-9]. Ayrıca yapılan çalışmalar, yakıt hücresi uygulamalarına yönelik yakıtların ultra düşük kükürt konsantrasyonuna sahip olması gerektiğini göstermiştir. Bunun nedeni, sıvı hidrokarbonlar ve doğal gaz gibi fosil bazlı yakıtların şu anda yakıt hücresi yığınları için en önemli hidrojen kaynakları olmasıdır. Aslında, doğal gaz dünya genelinde üretilen toplam hidrojenin %48'ini oluşturur, bu nedenle hidrojen üretiminin en büyük katkı sağlayıcısıdır [10]. Bu enerji kaynaklarının yüksek hacimsel yoğunluklarına rağmen en büyük dezavantajı, kükürt seviyeleri dikkatli bir şekilde yönetilmediği durumda yakıt hücresi elektrotlarını zehirlemesidir [11-12].



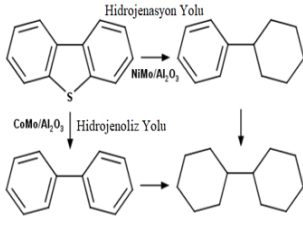
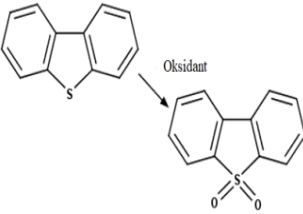
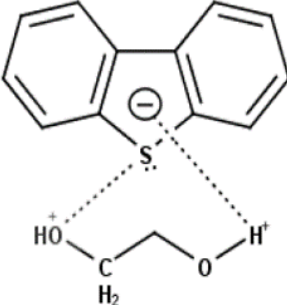
Şekil 1.1. Avrupa Birliği'nde 1990-2021 yılları arasında yakıtlardan birincil enerji üretimi [1]

Araştırmalar, ağırlıkça 0,2 ppm kadar düşük bir kükürt konsantrasyonunun bir proton değişim membran yakıt hücresindeki (PEMFC) elektrot katalizörlerini zehirleyebileceğini ve sonunda sistemin bozulmasına neden olabileceğini göstermiştir [11]. Ek olarak kükürt safsızlıkları, yakıt pili sistemlerindeki yakıt işleme biriminde kullanılan farklı katalizörler üzerinde adsorbe olarak katalizörlerin performansını bozabilir. Düzenleyici mevzuatlar gereği üretilen dizel içerisindeki kükürt içeriği belirli bir değeri geçmemektedir. Ülkemizde piyasada bulunan dizeldeki kükürt konsantrasyonu TS EN 590 standardına göre 10 mg/kg

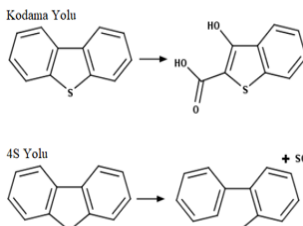
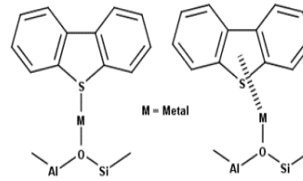
değerinden düşük olmak zorundadır [13]. Bu kükürt seviyeleri yakıt hücresi uygulamaları için hala çok yüksek kabul edilmektedir.

Geleneksel hidrodesülfürizasyon şu anda en yaygın kükürt giderme prosesidir, ancak maliyetli fiziksel koşullar uygulanmadıkça dibenzotiyofenler ve alkil-dibenzotiyofenler gibi kolay işlenemez kükürt bileşiklerini ayırmada etkin olamamaktadır [14]. Ayrıca, yakıtlardaki aromatiklerin ve olefinlerin aşırı hidrojenasyonu, yakıtın oktan veya setan sayısı gibi diğer özelliklerini olumsuz etkilemektedir. İnatçı organosülfür bileşiklerinin hidrodesülfürizasyon prosesindeki düşük reaktivitesi ve yakıtlardaki kükürt sınırlaması için her geçen gün getirilen düzenlemeler nedeniyle, etkili ve çok yönlü ultra derin kükürt giderme alternatif teknolojilerinin geliştirilmesine yönelik yüksek bir talep oluşmuştur. Mevcut hidrodesülfürizasyon teknolojisini tamamen değiştirmek veya tamamlamak için çeşitli kükürt giderme teknolojileri araştırılmıştır. Ana alternatif teknikler arasında oksidatif desülfürizasyon, ekstraktif desülfürizasyon, biyodesülfürizasyon ve adsorptif desülfürizasyon yer alır [15]. Bu bahsedilen prosesler arasında, adsorptif desülfürizasyon (ADS), geleneksel hidrodesülfürizasyon işlemini tamamlamak veya yerini almak için en çok çalışılan alternatif teknolojilerden biridir. ADS'de kükürt bileşikleri, seçici bir sorbent kullanılarak adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılır. Bu durum, sorbentin prosesin seçiciliği, kapasitesi ve sürdürülebilirliğinde önemli bir rol oynadığı anlamına gelir. Sorbent ile kükürt bileşiği arasındaki etkileşime bağlı olarak kükürt iki mekanizma yolu ile giderilebilir, bunlar fiziksel adsorpsiyon veya kimyasal adsorpsiyondur (örn. reaktif adsorpsiyon) [16]. Fiziksel adsorpsiyonda, kükürt bileşikleri ve sorbentler esas olarak nispeten zayıf bir etkileşim olan Van der Waals kuvvetleri ile bağlanır. Bu, sorbentin görece kolay bir şekilde rejenere edilmesini sağlar. Öte yandan, kimyasal adsorpsiyon, kükürt bileşikleri ile sorbentler arasında kimyasal bağ oluşturmayı içerir, bu da kükürt bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal doğasını değiştirebilir. Beklendiği gibi, sorbentlerin rejenere edilmesi daha fazla enerji gerektirir ve sonrasında kükürt, H_2S veya SO_x olarak uzaklaştırılır [17]. Adsorptif desülfürizasyon ortam koşullarında çalışılabilmesinin yanı sıra rejeneratif, maliyet etkin ve çevre dostu olma potansiyeline sahip olması nedeniyle umut verici bir tekniktir. Selektivite ve difüzyon limitasyonları ADS'deki en önemli zorluklardır. Bu nedenle, yüksek kükürt seçiciliği ve kapasitesine sahip çeşitli potansiyel sorbentleri keşfetmek için önemli miktarda araştırma yapılmıştır. Çizelge 1.1'de başlıca desülfürizasyon teknolojilerinin özellikleri özetlenmiş ve karşılaştırılmıştır.

Çizelge 1.1. Yaygın desülfürizasyon teknolojilerinin karşılaştırılması [18]

Desülfürizasyon Teknolojileri	Mekanizma	Avantajlar	Dezavantajlar
Hidrodesülfürizasyon (HDS)		İyi incelenmiş geleneksel desülfürizasyon prosesi	Yüksek maliyet
		Tiyollerden, sülfitlerden ve tiyofenlerden kükürdü etkili bir şekilde ayırma	Yüksek reaksiyon sıcaklık ve basıncı
			Düşük katalizör ömrü
			Alkillenmiş DBT'nin HDS'si sterik engel tarafından önlenir
Oksidatif Desülfürizasyon (ODS)		Küçük reaktör gerektirir	Düşük solvent seçiciliği
		Düşük maliyet	Yavaş katalizör geri kazanımı
		Hafif çalışma koşulları	Yavaş reaksiyon hızı
		Geri dönüştürülebilir solvent	Oksidantlar düşük kütle transferi, korozyon ve yüksek nem içeriğine neden olabilir
Ekstraktif Desülfürizasyon (EDS)		Düşük enerji tüketimi	Düşük ekstraktant seçiciliği
		Hafif çalışma koşulları	Yüksek çözücü maliyeti
		Katalizör kullanımı yok	Buharlaşma nedeniyle solvent kaybolabilir
		Yakıtlarla reaksiyona girmez	Solventin ekosistem üzerinde zararlı etkisi

Çizelge 1.1. (devam) Yaygın desülfürizasyon teknolojilerinin kullanımı [18]

Desülfürizasyon Teknolojileri	Mekanizma	Avantajlar	Dezavantajlar
Biyodesülfürizasyon (BDS)		Düşük maliyet	İstenmeyen C-C bağ bölünmesi
		Çevre dostu	Düşük reaksiyon hızı
		Hafif çalışma koşulları	Kısa mikroorganizma ömrü
		Biyokatalizörlerin kolay geri kazanımı	Zamanla hücre kaybı
			Gerçek yakıt ile sınırlı çalışmalar
Adsorptif Desülfürizasyon (ADS)		Düşük maliyet	Hücrelerin hijyenik şekilde işlenmesi konusunda sınırlı bilgi
		Hafif çalışma koşulları	Düşük kükürt seçiciliği
		Kolay rejenerasyon	Difüzyon sınırlamaları
		H ₂ S üretmez	Verimlilik yüksek oranda sorbent özelliklerine bağlıdır
		Çevre dostu	

Son dönemlerde, portatif sistemlerle elektrik ihtiyaçlarını giderebilmek adına alternatif çözüm olarak sessiz şekilde çalışan yakıt pillerine yönelik çalışmalar yoğunlaşmıştır. Yakıt pili sistemlerinin ticarileştirilmesinin kritik bir yönü, kükürtlü bileşiklerden yeterince arındırılmış hidrojen üretebilme yeteneğidir. Yakıt pilinin çalışabilmesi için gerekli olan hidrojen zengin gaz karışımını elde etmek için metanol, etanol, benzin, kerosen, dizel gibi sıvı hidrokarbonlar kullanılabilmektedir. Ancak kükürtlü bileşik safsızlıkları içeren sıvı hidrokarbonların kullanıldığı durumda, hidrojen zengin gaz karışımı elde etme basamağı olan reformlama ünitesinden önce bu safsızlıkları gidermek avantaj sağlamaktadır. Çünkü bu bileşikler reformer reaktöründe kullanılan katalizörlerin normalden daha kısa sürede deaktive olmalarına ve beklenenden az sürede ömürlerini tamamlamalarına sebep olmaktadır. Ayrıca anottaki katalizörlerin zehirlenmesine ve deaktivasyonuna sebep olmasının yanı sıra hidrojenin içindeki kükürdün iz seviyelerde olması bile yakıt hücresi elektro-kataliz reaksiyon kinetiğini büyük ölçüde engellemektedir. Yüksek lisans tezi kapsamında yapılan bu çalışmada, dizelin hidrojen kaynağı olarak kullanıldığı yakıt pili

sistemleri için dizeldeki kükürtlü bileşikleri adsorptif desülfürizasyon yöntemini kullanarak ayırabilecek, ticari alümina üzerine yüklenmiş Ni, Cu, Co metallerinin tekli veya ikili hallerini içeren sorbentler sentezlenmiştir. Çalışmada kullanılan dizel, ticari olarak akaryakıt istasyonlarında satılan ve spesifikasyonu gereği kükürtlü bileşik içeriği maksimum ağırlıkça 10 ppm olabilen dizel olmuştur. Sentezler sonucunda elde edilen sorbentlerin yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerin belirlenebilmesi amacıyla X-ışını kırınım deseni (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizi (DRIFTS), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon (BET), taramalı elektron mikroskopisi (SEM-EDX) karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Çalışma kapsamında hazırlanan sorbentlerin adsorptif desülfürizasyon performansları sürekli akış rejiminde sabit yataklı bir kolon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Kolon çıkışındaki temizlenmiş dizel içerisinde bulunan kükürt miktarının tayininde indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) metodu kullanılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Dizelin sıvı fazdaki adsorptif desülfürizasyonunda kullanılan sorbentlerde aşağıdaki özellikler aranır:

- İstenmeyen yan reaksiyonlar olmadan yüksek kükürt giderim seçiciliğine sahip olmalıdır.
- İşletme maliyetini azaltmak ve kolon boyutunu küçültmek için yüksek kükürt giderme kapasitesine sahip olmalıdır.
- Yapısal bütünlüğünü, mekanik stabilitesini ve kimyasal özelliklerini çoklu kullanımda bile korumalıdır.
- Rejenerasyonu basit ve maliyet etkin olmalıdır.

Bu proses için farklı sorbentler kullanılabilir. Bunlardan, aktif karbon geniş yüzey alanına, yüksek gözenek hacmine ve adsorpsiyon kapasitesine sahip bir malzemedir ve birçok organik bileşenin etkili bir şekilde adsorplanmasına yardımcı olur. Bununla birlikte, kükürt bileşiklerini adsorplamak için özel olarak hazırlanmış veya değiştirilmiş aktif karbonlar kullanılmaktadır. Aktif karbonlar için kullanılan hammaddelerin birkaç örneği arasında kömür, odun, Hindistan cevizi kabukları ve diğer biyokütle türevi kaynaklar yer alır. Saf aktif karbonlar yüksek kükürt kapasitesi gösterse de aromatik hidrokarbonlar ve nitrojen içeren bileşikler devreye girdiğinde seçicilik en büyük zorluklardan bir tanesi haline gelir. Bu nedenle, aktif karbonlar üzerine metal emdirme (Cu, Co, Ni, P, Mn vb.), kükürt giderme hızlarını ve seçiciliğini geliştirmek için literatürde incelenmiştir. Adsorptif desülfürizasyonda aktif karbonun bir diğer zorluğu, gözenek boyutlarının geniş dağılımının yanı sıra kütle taşıma sınırlamaları nedeniyle düşük adsorpsiyon yeteneğidir. En çok çalışılan malzeme ailesinden bir tanesi de çeşitli gözenek boyutlarına ve şekillerine sahip olan metal organik yapılardır. Metal organik yapılar bir çerçeve oluşturmak üzere organik bir malzeme (bağlayıcı) ile bir araya getirilen metallerden veya metal kümelerinden oluşur. Adsorptif desülfürizasyon için yaygın olan metal organik yapılar arasında MIL-101, HKUST-1, NENU-511 ve UMCM yer alır. Kapasiteleri ve seçicilikleri metalik kümenin türüne ve onu bir arada tutan organik bağlayıcıya bağlıdır. Metal organik yapıların en önemli güçlü yönlerinden biri, periyodik tablodaki metallerin çoğunun uygun bağlayıcı kullanılarak bağlanabildiği esnekliktir, bu da malzemenin geniş fiziksel ve kimyasal özelliklerine katkıda bulunur. Metal organik yapıların zeolitlere göre daha yüksek kapasite sergiledikleri gösterilmiş olsa da ısıya karşı hassasiyetleri endüstride kullanılmalarını engellemektedir.

Yüksek sıcaklıkta bağlayıcılar çökebilir ve parçacık kümeleşmesi meydana gelebilir. Ayrıca, metal organik yapıların gözenekliliği, dizel aralığındaki refrakter kükürt bileşiklerinin adsorpsiyonu için çok küçük olabilir, dolayısıyla diğer yüksek gözenekli malzemelerle karşılaştırıldığında görece kükürt kapasitesi düşük kalabilir. Zeolitler, doğal olarak oluşan veya endüstriyel ölçekte sentetik olarak üretilen bir alüminosilikat sınıfıdır. Zeolit malzemelerinin araştırması geniştir ve uygulama alanına örnek olarak atık su arıtımı, kataliz, adsorbanlar verilebilir. Zeolitlerin özellikleri, farklı uygulamaların ihtiyaçlarına göre ayarlanabilen yapıları ve Si/Al oranları ile belirlenir. Daha düşük bir Si/Al oranı, daha asidik zeolitlerin oluşmasına yol açar ve bu da onları iyon değişimi için ideal kılar. Özellikle Y zeolit, faujasit (FAU) çerçevesinin benzersiz üç boyutlu gözenek yapısının yanı sıra geniş yüzey alanı ve yaygın olarak bulunabilen asit bölgeleri nedeniyle kükürt adsorpsiyonu için çok ilgi çekici olmuştur. Asit bölgeleri aynı zamanda metallerin iyi dağılımını sağlayan iyon değişim bölgesi olarak da davranır. Bununla birlikte, Y zeolitlerinin mikro gözenekli doğası, özellikle zorlu kükürt bileşikleri için difüzyon sınırlamalarına neden olur. Bu zorluğun üstesinden gelmek için, mezogözenekli zeolitler araştırılmaktadır. Bir diğer büyük zorluk, yakıtlarda aromatiklerin varlığında kükürt moleküllerine karşı sınırlı seçiciliktir. İyon değişimi yoluyla metalleri yapıya katarak bu zorluğu çözmek için araştırmalar devam etmektedir. MCM-41, SBA-15, alümina (Al_2O_3) gibi mezogözenekli destek malzemeler üzerine yüklenmiş aktif metal içeren sorbentler de kullanılan bir diğer gruptur. Metal oksitlerin aksine, bu destek malzemeleri 20-500 Å aralığında mezogözenekler içerir, bu da dahili aktif bölgelere erişimin sınırlayıcı bir faktör olmayacağı anlamına gelir. Bu malzemelerin sentezi ve gözenek yapılarının uygun hale getirilmesi nispeten kolay ve uygun maliyetlidir. Yüksek yüzey alanına sahip, iyi termal stabilite sergileme eğiliminde olan bu malzemeler, kükürt giderim oranlarını arttırmak için farklı metaller ve metal oksitler tarafından işlevselleştirilebilirler. Metaller genellikle ıslak emdirme yoluyla dahil edilir. Metal dağılımı iyi yapılmazsa yapıda kümelenmiş metal parçacıklarına rastlanılır ve bu da kükürt moleküllerinin seçiciliğini azaltır. Sentetik veya ticari dizelde bulunan organik kükürtlü bileşikleri adsorptif desülfürizasyon yöntemiyle ayırma konusuyla ilgili yapılan literatür incelemesi aşağıda sunulmuştur.

Adsorptif desülfürizasyon prosesinin önemli noktalarından bir tanesi verimli ve uygun maliyetli malzemelerin kullanılmasıdır. Tawfik A. Saleh (2017) bimetalik nanopartiküllerin aktif karbon üzerine yüklenmesiyle elde edilen sorbentlerin dizel yakıtın eş zamanlı adsorptif desülfürizasyonu üzerine çalışmıştır. Bu çalışmada atık kauçuk lastiklerden elde

edilen aktif karbon, bakır ve kobalt nanopartikülleri ile yüklenmiştir. Ortam koşullarında çalışılan kesikli ve sabit yataklı sistemlerde, hazırlanan malzemelerin tiyofen (T), benzotiyofen (BT), dibenzotiyofen (DBT), 5-metil-1-benzotiyofen (MBT), 4-metildibenzotiyofen (MDBT) ve 4,6-dimetildibenzotiyofenin (DMDBT) eş zamanlı adsorptif desülfürizasyonundaki etkinlikleri değerlendirilmiştir. Kobalt ve bakır ile yüklü aktif karbon (CoCu/AC), kükürt bileşiklerinin eş-zamanlı adsorptif desülfürizasyonunda $DBT > MDBT > DMDBT > MBT > BT > T$ sırasında bir performans göstermiştir. Bimetalik CoCu/AC, Co/AC ve Cu/AC sorbentlerinden daha iyi bir performans sergilemiştir. Adsorpsiyon deneysel verileri, en yakın eşleşmeyi pseudo-ikinci-dereceden kinetiğe göstermiştir. İç partikül difüzyonu, adsorpsiyon sürecinde iç partikül difüzyonu ile birlikte diğer mekanizmaların da dahil edilebileceğini göstermiştir. Sabit yatak modellerinde eş-zamanlı adsorptif desülfürizasyon breakthrough eğrileri açısından $DBT > MDBT > DMDBT > MBT > BT > T$ sıralamasında bir eğilim göstermiştir. Adsorptif ayırmada pi-kompleksasyonu ve metal bölgeleri (Lewis asitleri) ile kükürt bileşikleri (Lewis bazları) arasındaki etkileşim olmak üzere iki farklı mekanizmanın rol oynadığı söylenmiştir. Dibenzotiyofenlerin (DBT) daha yüksek adsorptif ayırımının, DBT'lerdeki ve CoCu/AC'deki delokalize pi-elektronları arasında mevcut olan yüksek seviyedeki etkileşimlerden kaynaklanabileceği belirtilmiştir [19]. Karimzadeh ve diğerlerinin (2012) yaptığı çalışmada, benzotiyofen (BT), dibenzotiyofen (DBT) ve 4,6-dimetildibenzotiyofen (4,6-DMDBT) gibi zorlu tiyofenik kükürt bileşiklerinin n-heksan çözeltilerinden metal yüklü aktif karbonlara adsorpsiyonu araştırılmıştır. Hidrojenle işlenmiş aktif karbon fiber, her metal türünün tiyofenik bileşiklerin (TC) adsorpsiyonu üzerindeki etkisini sistematik olarak değerlendirmek için seçici olarak Ni, NiO, Cu, Cu₂O ve CuO türleri ile yüklenmiştir. Sentezlenen metal yüklü adsorbanlar aynı toplam metal içeriğine ve benzer mikro gözeneklere sahip ancak farklı türde bakır veya nikel türleri içermektedir. Tüm metal yüklü adsorbanlar, test edilen tiyofenik bileşiklerin adsorpsiyonunu artırmıştır. Cu₂O veya NiO yüklü adsorbanlar, Cu⁺ veya Ni²⁺ türleri ile TC molekülleri arasındaki pi-kompleksleşme ve asit-baz etkileşimleri de dahil olmak üzere daha spesifik etkileşimler nedeniyle en yüksek kapasiteyi göstermişlerdir. Bakır veya nikel yüklemesi, model yakıttan tiyofenik bileşiklerin (TC) tutulumunu %40-53'e kadar artırmıştır. Metal yüklü karbonlar tarafından TC tutulumunun yaklaşık %70'inin, karbon yüzeyindeki TC adsorpsiyonundan kaynaklandığı ve geri kalan %30'unun TC'nin metal bölgelerdeki adsorpsiyonundan kaynaklandığı öne sürülmüştür. TC'nin adsorpsiyonunun esas olarak karbon mikro gözeneklerindeki dağılım etkileşimleri tarafından yönetildiğini, ancak yüklü metal türleri ile TC molekülleri arasındaki

spesifik etkileşimlerin TC tutulumunu daha da arttırdığını belirtmişlerdir. Sonuçlar ışığında, TC moleküllerinin Cu^+ bölgelerinde diğer bileşiklere katalitik dönüşümünün ardından reaksiyon ürünlerinin karbon yüzeyine adsorpsiyonunu veya Cu^+ bölgeleri üzerinde TC moleküllerinin çok katmanlı birikimi olduğunu önermişlerdir. Adsorbanların çoğunun TC adsorpsiyonu, daha büyük TC moleküllerinin adsorbanlarla spesifik ve spesifik olmayan etkileşimlerinin daha yüksek yoğunluğundan ötürü $4,6\text{-DMDBT} > \text{DBT} > \text{BT}$ sırasını takip etmiştir [20]. Bandosz ve diğerleri (2006), polistiren bazlı aktif karbonların reaktif desülfürizasyon kapasitesini geliştirmek için yaptıkları çalışmada, karbon matrisi içinde yüksek oranda dağılmış sodyum, kobalt, bakır ve gümüş içeren karbon bazlı sorbentler hazırlayıp dibenzotiyofenin (DBT) adsorpsiyonu için oda sıcaklığında testler yapmışlardır. Metallerin içeriği seçici yıkama ile kontrol edilmiştir. Sentezlenen adsorbanlar DBT'ye karşı seçicilik ve iyi adsorpsiyon kapasiteleri göstermiştir. Metal ile yüklenmiş polistiren temelli adsorbanlar, ticari modifiye edilmemiş aktif karbonlara kıyasla daha yüksek DBT giderme kapasitesi göstermiştir. Yüzeye katılan metaller, yalnızca kükürt içeren aromatik bileşiklerin seçici adsorpsiyonu için aktif bölgeler olarak değil, aynı zamanda karbon materyallerin yapısal stabilizatörleri ve reaktif adsorpsiyonda katalizör başlatıcılar olarak da işlev görmüştür. Kullanılan metalin reaktivitesine bağlı olarak aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesi önemli ölçüde değişmiştir. Kobalt ve bakır yüklü karbonlar, net bir şekilde tanımlanmamış katalitik sinerjik etkiler sayesinde en yüksek kapasiteleri göstermiştir. Bakır içeren adsorbanlar, en küçük yüzey alanına ve gözenek hacimlerine rağmen, DBT'nin giderilmesi için son derece büyük bir kapasite göstermiştir. Bakırın bir oksijen aktivatörü olarak görev yaparak tiyofenik bileşikteki kükürt-karbon bağlarının bölünmesini sağladığı öne sürülmüştür. Bakır türlerinin varlığının aynı zamanda DBT'ninkine benzer yapıya sahip, büyük miktarda kükürt içermeyen aromatik hidrokarbon mevcut olması durumunda da DBT adsorpsiyonunun seçiciliğini de artırdığı belirtilmiştir. Ayrıca öncü maddenin (polistiren) sülfonik kısmının bir sonucu olarak karbonun yapısında bulunan kükürt bileşiklerinin varlığı, kükürt-kükürt spesifik etkileşimlere yol açarak DBT giderimi için adsorpsiyon kapasitesinde bir artışa yol açmıştır [21]. Hamdy Farag'ın (2006) yapmış olduğu çalışmada, simüle edilmiş bir besleme çözeltisindeki model kükürt bileşiklerinin ve gerçek gaz yağındaki kükürt içeren bileşiklerin adsorpsiyonunda çeşitli karbonların performansı değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri, ortam sıcaklığında ve atmosferik basınç altında kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Genel olarak, hidrosülfürizasyon reaksiyonlarındaki en dirençli kükürt bileşikleri seçici olarak uzaklaştırılmış ve adsorbe edilmiştir. Adsorbanların dibenzotiyofen ve 4,6-dimetildibenzotiyofene olan afinitelerinin, floren, 1-

metilnaftalen ve 9-metilantrasen gibi aromatik matrislere göre çok daha fazla tercih edildiği ve belirgin olduğu bulunmuştur. Kükürt türleri arasında 4,6-dimetildibenzotiyofenin, mevcut tüm adsorbanlara göre hem seçicilik hem de kapasite açısından en yüksek giderilen tür olduğu saptanmıştır. Çalışılan adsorbanlar poliaromatik tiyofenler için önemli kapasiteler göstermiştir. CoMo katalizörlerinin karbona emdirilmesi, seçicilik açısından adsorpsiyon performansını önemli ölçüde artırdığı gözlemlenmiştir. Elektronik özelliklerin belirgin bir rol oynadığı görülmüştür. Kullanılan adsorbanın rejenerasyonu, ya toluen ile yıkanarak ya da adsorbatların ısıtılma yoluyla serbest bırakılmasıyla başarılı bir şekilde sağlanmıştır. Rejenerasyon işleminden sonra aktif karbonların kapasitesinin ve zorlu kükürt bileşiklerine yönelik seçiciliğin önemli ölçüde geri kazanıldığı belirtilmiştir. Karbon bazlı CoMo katalizörlerinin adsorban ve katalizör olarak aynı anda ardışık ve alternatif bir döngüde kullanıldığı eş akışlı-karşı akışlı bir süreç önerilmiştir [22].

Song ve diğerlerinin (2003) yapmış oldukları çalışmada geçiş metal iyonları ile değiştirilmiş Y zeolit (Cu, Ni, Zn, Pd ve Ce iyonları ile) adsorbanlar sentezlenmiş, model jet yakıtının ve gerçek jet yakıtının (JP-8) adsorptif desülfürizasyonunda değerlendirilmiştir. 80 °C sıcaklıkta ve ağırlıkça 510 ppm kükürt içeren bir model jet yakıtı ile yapılan testlerde adsorbanlar arasında ağırlıkça %38 Ce yüklü Y zeolitler 10 mg-kükürt/g-adsorban değeri ile en iyi adsorpsiyon kapasitesini göstermiştir. Aynı adsorban, yaklaşık ağırlıkça 750 ppm kükürt içeren gerçek JP-8 jet yakıtı için yaklaşık 4,5 mg/g'lık bir kükürt adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. 80 °C sıcaklıkta akış koşulları altında model jet yakıtının desülfürizasyonunda breakthrough kapasitesi olarak 2,3 mg/g adsorban değerine ulaşılmıştır. Ce-değiştirilmiş zeolitler, aromatiklerin seçiciliğine kıyasla kükürt bileşikleri için daha yüksek seçicilik sergilemiştir; bunun için karşılaştırmalı bir çalışma, kükürt bileşiklerinin Ce-değiştirilmiş Y zeolitler üzerinde π -kompleksasyonundan ziyade doğrudan kükürt-adsorban (S-M) etkileşimi yoluyla adsorbe edildiğini göstermiştir. Statik koşullarda, yaklaşık 5 saatlik kalma süresinde aromatik kükürt bileşiklerinin uzaklaştırılma seçiciliği 2-metil benzotiyofen (2-MBT) > 5-metil benzotiyofen (5-MBT) > benzotiyofen (BT) sırasıyla azalırken, dinamik koşullar altında yaklaşık 0,4 saatlik kalma süresinde adsorpsiyon seçiciliği 5-metil benzotiyofen (5-MBT) > benzotiyofen (BT) > 2-MBT sırasıyla azalmıştır. Bu eğilim, bilgisayar destekli moleküler yörünge hesaplamalarından elde edilen kükürt atomları üzerindeki elektron yoğunluğuyla ilişkilendirilmiştir. 2-MBT'nin daha düşük seçiciliği, benzotiyofen halkasının 2 pozisyonunda bir metil grubunun bulunmasından kaynaklanan sterik engelleme ile ilişkilendirilmiştir [23]. Valla ve diğerleri (2016) sıvı

yakıtların adsorptif desülfürizasyonu için metal değiştirilmiş mezogözenekli Y zeolitler üzerine araştırma yapmışlardır. Zeolitlerle çalışılırken mikro gözenek yapısından kaynaklanan difüzyon sınırlamalarının, özellikle yakıtlarda dayanıklı kükürt bileşikleri mevcut olduğunda, bunların adsorpsiyon kapasitesini azaltabileceği ve kükürt bileşiklerinin hidrokarbon karışımından seçici adsorpsiyonunun zorlayıcı olabileceği belirtilmiştir. Çalışmanın amacının, metalle değiştirilmiş mezogözenekli Y zeolitler kullanılarak yakıtların adsorptif desülfürizasyonunda, bu belirtilen zorlukları ele almak olduğu söylenmiştir. Y zeolitlerine mezogözenekliliğin desilikasyon ve yüzey aktif madde desteğiyle sağlandığı ve Ce-Cu metallerinin iyon değişimi yoluyla yapı içine katıldığı anlatılmıştır. Hazırlanan metalle değiştirilmiş mezogözenekli zeolitler, sabit yataklı bir kolon ve model yakıtlar kullanılarak kükürt adsorpsiyon kapasiteleri açısından karakterize edilip test edilmiştir. Adsorpsiyon gücü, izosterik adsorpsiyon ısısı hesaplamaları kullanılarak belirlenmiştir. Sonuçların, mezogözenekli Y'nin difüzyon sınırlamalarını azalttığı ve dibenzotiyofen (DBT) gibi yüksek kinetik çapa sahip kükürt bileşiklerinin giderilmesinde çok etkili sorbentler olduğu ve eklenen metallerin kükürt bileşiklerine karşı seçiciliği oldukça artırdığı vurgulanmıştır. Deneysel sonuçlara göre tiyofenik molekülün zeolitlere adsorbe olma eğilimlerinin tiyofen < benzo-tiyofen < dibenzotiyofen şeklinde arttığı söylenmiştir. Çalışmanın sonuçlarında, metalle değiştirilmiş mezogözenekli Y zeolitlerin metal katyonlarının kükürt bileşikleri için seçiciliği ve/veya kapasiteyi geliştirirken mezogözeneklerin zeolit aktif bölgelerine erişime izin vermesi nedeniyle dikkate değer kükürt giderme özellikleri sergileme potansiyeline sahip olduğu ifade edilmiştir. DBT'ye karşı Cu metali içeren mezogözenekli Y zeolitinin kapasitesinin 125 ml-dizel/g-sorbent ve bunu takiben Ce metali içeren mezogözenekli Y zeolitinin kapasitesinin 100 ml-dizel/g-sorbent olduğu dile getirilmiştir. Adsorpsiyon prosesinde, sorbentlerin içerisinde bulunan metallerin daha fazla aktif alan yaratarak kükürt bileşikleriyle pi-kompleksasyon ve direkt S-M sigma bağları mekanizmalarıyla kapasiteyi artırdığı söylenmiştir. Ce metali içeren mezogözenekli Y zeolitinin, tüm kükürt bileşiklerinin bir karışımını içeren bir model yakıtta, güçlü seçici adsorpsiyon sayesinde en yüksek kükürt kapasitesini sergilediği söylenmiştir [24]. Kim ve diğerleri (2006) oda sıcaklığında adsorpsiyon prosesiyle iyon değişimli zeolitler kullanılarak dizeldaki kükürt konsantrasyonunun kabul edilebilir seviyelere düşürülmesine yönelik çalışmalar yapmışlardır. Pi-kompleksleşme yeteneğine sahip metal iyonlarıyla iyon değişimi yapan Y-zeolitler, dizelin desülfürizasyonundaki kullanışlılıkları açısından incelenmiştir. Benzo-tiyofen, dibenzotiyofen ve 4,6-dimetil dibenzotiyofen gibi tüm önemli refrakter kükürt bileşiklerini içeren bir model dizel ve ayrıca ticari dizel üzerinde

çalışmalar yapılmıştır. Ni-Y ve Cu-Y zeolitler için sırasıyla 42 mg/g, 31 mg/g gibi yüksek kükürt giderme kapasiteleri gözlemlenmiştir. Bunların Fe-Y ve Zn-Y gibi diğer iyon değişimli zeolitlerle birlikte ticari dizelden kükürdü etkili bir şekilde uzaklaştırdığı bulunmuştur, ancak kapasitenin model dizelde gözlemlenenden daha düşük olduğu belirtilmiştir. Dizeldeki aromatik içeriğin ve nemin, adsorbanların desülfürizasyon kapasitesi üzerinde zararlı bir etkiye sahip olduğunu ifade etmişlerdir. Metalle değiştirilmiş zeolitlerin rejenerasyonunun toluen veya alkol gibi yenileyicilerle zor olduğu belirtilmiştir [25]. Liao ve diğerleri (2012) tiyofenin benzenden adsorptif olarak uzaklaştırılmasının araştırılması için 25, 38, 50 gibi farklı Si/Al oranına sahip ZSM-5 zeolitleri seçmişler ve hem asit ile modifiye edip hem de iyon değişimli olarak hazırladıkları sorbentlerin desülfürizasyon giderme davranışını çalışmışlardır. Deneysel sonuçlar çerçevesinde, Si/Al oranı 25 olan asitle modifiye edilmiş ZSM-5 zeolitten elde edilen H-ZSM-5(25) sorbentinin, en büyük miktarda Brönsted asidik bölgelerine sahip en iyi sorbent olduğunu ve bu özelliğin de tiyofenin adsorpsiyonunda önemli bir rol oynadığını belirtmişlerdir. Ag^+ , Ni^{2+} , Ce^{3+} ve La^{3+} kullanılarak H-ZSM-5(25)'ten iyon değişimi ile hazırlanan sorbentlerin sonuçları tüm iyon değişimli zeolitler için desülfürizasyon verimliliğinin arttığını göstermiştir, çünkü tiyofenin Ag-ZSM-5(25) ve Ni-ZSM-5(25) zeolitleri üzerinde π -kompleksasyon yoluyla adsorplanabilirken, Ce-ZSM-5(25) ve La-ZSM-5(25) zeolitleri üzerinde S-M bağı ile adsorplanabileceğini öne sürmüşlerdir. Benzenin pi-kompleksasyon yoluyla tiyofen ile rekabetçi adsorpsiyon etkisini getirebileceği, bu nedenle Ce-ZSM-5(25) ve La-ZSM-5(25) tarafından seçici S-M bağı ile tiyofenin benzen içinden uzaklaştırılma verimliliğinin, Ag-ZSM-5(25) ve Ni-ZSM-5(25)'den daha iyi ve 100 ppm'lik bir tiyofen-benzen çözeltisi içerisinde sırasıyla %92,7 ve %93,9'a ulaşabileceği ifade edilmiştir. Bununla birlikte, zeolit içeriğindeki Si/Al oranı arttıkça tiyofen-benzen çözeltisinden tiyofen gideriminin azalacağı sonucuna ulaşmışlardır. İyon değişimi yapılan ZSM-5(25) örneklerinin BET spesifik yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve gözenek hacimlerinin H-ZSM-5(25) ile karşılaştırıldığında daha büyük olduğu söylenmiştir [26].

Ahmad ve diğerleri (2017) metal emdirilmiş montmorillonit kili kullanarak kerosen ve dizelin seçici adsorpsiyonu üzerine araştırma çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Islak emdirme yöntemi kullanılarak Fe, Cr, Ni, Co, Mn, Pb, Zn ve Ag'yi içeren farklı metaller montmorillonit kil üzerine emdirilmiştir. Adsorpsiyon çalışması, başlangıçta 1 saat süreyle ve oda sıcaklığında (25 °C) kesikli işlemle gerçekleştirilmiştir. En yüksek desülfürizasyon oranları Zn emdirilmiş montmorillonit kil kullanılarak kerosenden %76 ve dizelden %77

şeklinde elde edilmiştir. Çalışmalar esnasında desülfürizasyon prosesi için koşullar da optimize edilmiş ve en yüksek kükürt giderme verimi, 1 saatlik karıştırma süresinde, oda sıcaklığında (25 °C) ve yakıt/adsorban oranının 20:1,5 olduğu durumda elde edilmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında adsorbanın, sikloheksan içinde çözünmüş 1000 ppm DBT içeren model yakıttan DBT'nin yaklaşık %81'ini adsorbe ettiğini söylemişlerdir. Araştırmada kullanılan adsorbanların EDX, yüzey karakterizasyonu ve SEM analizleri, mineralojik yapıların ve dokusal davranışların değerlendirilmesi amacıyla yapılmıştır. Zn emdirmesi sayesinde montmorillonit kilin yüzey alanının, gözenek boyutunun ve gözenek hacminin arttığının bulunduğu ve yüzey morfolojisinin de iyileştirildiği dile getirilmiştir [27]. Adsorptif desülfürizasyondaki ana zorluklardan bir tanesi parafinler, naftenler, olefinler ve aromatik bileşiklerden oluşan karmaşık bir karışımından kükürt bileşiklerini çok yüksek seçiciliğe sahip olarak çıkarabilecek adsorbanlar bulmaktır. Peralta ve diğerleri (2012) yaptıkları çalışmada bu amaç için çok sayıda metal organik yapının (MOF) kesikli sistemde taramasını yapmışlardır. Tiyofen ve toluenin ZIF-8, ZIF-76, RHO-ZMOF, HKUST-1 ve CPO-27-Ni MOF'ları ve NaY, DAY zeolitleri üzerindeki birlikte adsorpsiyonunun incelemesinden, koordineli olarak doymamış metal sitelere sahip olan MOF'ların (HKUST-1 ve CPO-27-Ni), FCC naftanın adsorptif desülfürizasyonunda en umut verici adaylar olarak ortaya çıktığını söylemişlerdir. Bu MOF'ların, NaX veya NaY gibi zeolitlerin aksine tiyofen için yeterince güçlü bir afinite gösterirken diğer aromatlara karşı oldukça zayıf bir afinite sergiledikleri belirtilmiştir. HKUST-1'e göre CPO-27-Ni'nin tiyofen ile daha güçlü bir etkileşim sergilediği ve daha seçici olduğu bulunmuştur ancak rejenerasyonunun zor olduğu ifade edilmiştir. HKUST-1 ve CPO-27-Ni kullanılarak tiyofen/toluen içeren model yakıt ile yapılan breakthrough deneylerinden çıkan sonuca göre bu iki adsorbanın da ağırlıkça 350 ppm kükürt içeren gerçek FCC nafta yakıtındaki kükürtlü bileşikleri adsorbe edebileceği söylenmiştir. Zeolitlerin aksine, kükürt adsorpsiyonunun en güçlü rakiplerinin (nitrojen bileşikleri dışında) aromatik hidrokarbonlar değil, olefinler olduğu belirtilmiştir [28]. Khan ve diğerleri (2013), merkezi metal iyonlarının etkisini anlamak için CuCl_2 yüklenmiş benzer metal-organik yapılar (MOF'lar), metal-benzen-dikarboksilatlar (Me-BDC'ler, Me: Al, Cr ve V) kullanarak benzotiyofenin bir model yakıttan adsorptif olarak uzaklaştırılması üzerine çalışmışlardır. Metal-benzen-dikarboksilatların merkezi metal iyonları (Al^{3+} , Cr^{3+} ve V^{3+}) arasında yalnızca V^{3+} , CuCl_2 (veya Cu^{2+}) tarafından ortam koşullarında oksitlenerek V^{4+} ve Cu^+ türlerini oluşturmuştur. CuCl_2 'nin yüklendiği alüminyum ve krom içeren metal-benzen-dikarboksilatlardan farklı olarak, CuCl_2 yüklenen vanadyum içerikli metal-benzen-dikarboksilat, CuCl_2 yüklü olmayan vanadyum içerikli metal-benzen-dikarboksilata göre

benzotiyofen adsorpsiyonunda dikkate değer derecede iyileşme göstermiştir. Bu iyileşmedeki etkin mekanizmanın benzotiyofen ile CuCl_2 yüklü vanadyum içerikli metal-benzen-dikarboksilatta bulunan Cu^+ türleri arasındaki pi-kompleksasyondan olduğu düşünülmüştür. Alüminyum ve krom içeren metal-benzen-dikarboksilatların Al^{3+} , Cr^{3+} 'larının, elektronik kabuklardaki d-elektron eksikliği ve sırasıyla alüminyum ve kromun yüksek oksidasyon potansiyeli nedeniyle Cu^{2+} türlerine karşı (redoks reaksiyonu için) etkinlik göstermediği bulunmuştur. MOF'ların porozite ve gözenek yapısı kadar merkezi metal iyonlarının da dikkatlice düşünülmesi gerektiği önerilmiştir [29]. Zhang ve diğerleri (2012), farklı metal organik yapıların dizeldeki tiyofenik kükürdün adsorpsiyonundaki davranışları üzerine araştırma gerçekleştirmişlerdir. $\text{Cu}_3[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2)_3]_2$ (Cu-BTC), $\text{Cu}[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]$ (Cu-BDC), $\text{Cr}(\text{OH})[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]$ (Cr-BDC), $\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2)_3]_2$ (Cr-BTC) olmak üzere iki farklı metal merkezi ve iki farklı organik ligandlar kullanarak dört farklı metal organik yapı (MOF) sentezlemişlerdir. Model dizeldeki tiyofenik kükürtlere yönelik adsorpsiyon davranışları, kesikli sistemde ve ılımlı sıcaklıklarda sistematik olarak incelenmiş ve $\text{Cu-BTC} > \text{Cr-BDC} > \text{Cr-BTC} \gg \text{Cu-BDC}$ sırasını takip ettiği bulunmuştur. Cu-BDC harici diğer metal organik yapıların dibenzotiyofene karşı yüksek adsorpsiyon yetenekleri ortam sıcaklığındaki yapılan deneylerden elde edilmiştir. Bununla birlikte, farklı kükürt bileşiklerinin adsorpsiyon kapasitesi dibenzotiyofen (DBT) > benzotiyofen (BT) > 3-metiltiyofen (3-MT) sırasını takip etmiştir. Metal organik yapıların adsorpsiyon mekanizması, uygun çerçeve yapısı, uygun gözenek boyutu ve şekli ve adsorbe edilecek kükürt bileşiğiyle eşleşen Lewis asit bölgesi olmak üzere birçok faktörün birleşik etkisi olarak kabul edilmiştir. Organosülfürler arasındaki adsorptif aktivitedeki farklılık esas olarak bu bileşiklerin π -elektron sayısına ve S-atomu üzerindeki elektron yoğunluğuna atfedilmiştir. Kullanılan metal organik yapılar solventle yıkama yoluyla kolay bir şekilde rejenere edilebilmiş ve en az beş kez geri kazanılmıştır [30]. Shi ve diğerleri (2010), fonksiyonelleştirilmiş metal organik yapı sorbentleriyle dibenzotiyofenin seçici adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 'nın MOF-5 üzerine dağıtılmasıyla bir dizi sorbent hazırlanmış ve i-oktan, naftalen ve/veya benzen içeren çözeltilerden dibenzotiyofenin seçici adsorpsiyonu açısından değerlendirilmiştir. Elde edilen malzemeler ağırlıkça %20'ye varan Mo yüklemelerine, yaklaşık $2700 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına ve ana MOF-5'inkine çok benzer gözenek boyutu dağılımlarına sahip olmuştur. MOF-5'in özellikleri dışında, X-ışını kırınım modellerinde 50 nm 'den daha büyük kristalin alanlara dair hiçbir kanıta rastlanmamış ve $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 'nın tipik olarak kullanılan koşullar altında Mo karbür ve/veya oksikarbür türlerine ayrıştığı

bulunmuştur. Bu malzemelerin, naftalen ve benzen gibi aromatik bileşik türlerinin nispeten düşük konsantrasyonlarda olduğu durumlarda da dibenzotiyofen adsorpsiyonu için güçlü afinitelere sahip olduğu söylenmiştir. Breakthrough noktasında kükürt tutma kapasitesinin 0,5 mmol S/g'a yaklaştığı ve bunun da yüzeyin yaklaşık %4 kaplanmasına karşılık geldiği ifade edilmiştir. Dibenzotiyofenin adsorpsiyonunun gözenek difüzyonu ile sınırlandığı görülmüştür. Mo yüklemesindeki artışla birlikte breakthrough kapasitesinde de artış gözlemlenmiştir ancak tepkinin lineer olmadığı bulunmuştur. Malzemelerin dizel yakıtlara özgü yüksek aromatik konsantrasyonlarında kükürt adsorpsiyon kapasitelerinde azalma gözlenmiştir. Yapılan ön deneyler sonucunda malzemelerin rejenere edilebilir olduğu belirtilmiştir. Daha fazla geliştirme ile bu malzemelerin benzin, dizel ve askeri lojistik yakıtlardan kükürdün uzaklaştırılmasında kullanılabileceği söylenmiştir [31].

Mansouri ve diğerleri (2014), hidrojen yokluğunda düşük sıcaklıklarda yenilenebilir Ni-Cu/ γ -Al₂O₃ üzerinde model bir dizel yakıtın ultra derin adsorptif desülfürizasyonu üzerine çalışmışlardır. Model dizel yakıtı olarak n-heksadekan içerisinde ağırlıkça 250 ppm kükürt barındıran dibenzotiyofen karışımı kullanılmıştır. γ -Al₂O₃ üzerine 3 – 12 nm aralığında Ni_x-Cu_{10-x} (x = ağırlıkça % Ni) nanopartiküllerinin emdirilip H₂ varlığında 275 °C veya 450 °C sıcaklıkta indirgenerek elde edilen özgün adsorbanlarla yaklaşık ağırlıkça 0 ppm S içeren temizlenmiş model yakıt elde edilmiştir. Sorbentler XRD, TEM-EDX, FESEM-EDS, H₂-TPR, TPO, BJH ve BET yüzey alanı ölçüm teknikleri ile karakterize edilmiştir. Cu içeriği, indirgeme ve desülfürizasyon sıcaklıkları, naftalin tarafından inhibisyon ve kullanılmış sorbentlerin rejenerasyonunu içeren çeşitli parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Nikele bakır eklendikçe, sorbent indirgeme sıcaklığında önemli ölçüde daha düşük değerlere kayma, daha düşük indirgeme ve desülfürizasyon sıcaklıklarında sorbentlerin kükürt adsorpsiyon kapasitesinde önemli ölçüde artma gözlemlenmiştir. Ağırlıkça %14'lük kısmın Ni₅Cu₅ sorbentinin oluşturduğu bir sorbent-yakıt karışımında kükürt içeriği 1 dakikadan daha kısa bir sürede ağırlıkça 250 ppm S'den yaklaşık sıfır seviyelerine indirilmiştir. Bakır ilavesiyle birlikte 275 °C sıcaklıkta indirgenen sorbentlerin rejenerasyonundan sonra adsorpsiyon kapasitesi kaybında önemli ölçüde azalma ve naftalin varlığında sorbentlerin dibenzotiyofene karşı seçiciliklerinde gelişme de gözlemlenmiştir. Daha yüksek bir indirgeme sıcaklığının, nikel nanoparçacıklarının aglomerasyonuna ve kükürt adsorpsiyon kapasitesinde azalmaya neden olduğu belirtilmiştir. NiO'nun indirgenebilirliği CuO'nun NiO ile kısmen yer değiştirmesiyle önemli ölçüde artmış ve Cu ile oluşturulan katı çözelti nikelin elektronik özelliklerini de değiştirmiştir. Ayrıca 275 °C sıcaklıkta indirgenen

sorbentlerde Cu içeriği arttıkça Ni dispersiyonunda da artış gözlenmiştir, 450 °C indirgeme sıcaklığında kükürt adsorpsiyon kapasitesinde azalmalara yol açan aglomerasyon meydana gelmiştir. 275 °C sıcaklıkta indirgenen numuneler arasında maksimum kapasiteyi 3,4 mg-S/g-adsorban değeriyle $\text{Ni}_{2,5}\text{Cu}_{7,5}$ sorbenti gösterirken, 450 °C sıcaklıkta indirgenen numuneler arasında maksimum kapasiteyi 3,6 mg-S/g-adsorban değeriyle Ni_5Cu_5 sorbenti göstermiştir. 150 °C çalışma sıcaklığında model dizel yakıtının kükürt içeriği Ni_{10} -450 ve $\text{Ni}_{2,5}\text{Cu}_{7,5}$ -275 sorbentleri kullanılarak sırasıyla ağırlıkça 6 ve 34 ppm-S'ye düşürülmüştür. Adsorptif desülfürizasyonda aktivasyon enerjisi daha yüksek sıcaklıkta sağlandığından tüm sorbentlerin kükürt adsorpsiyon kapasitesi sıcaklıkla birlikte artmıştır. Bununla birlikte daha düşük sıcaklıklarda sorbentlerin kükürt adsorpsiyon kapasitesi Cu içeriğiyle birlikte artmıştır. Beslemeye naftalin eklendikçe bimetalik sorbentlerde kükürt adsorpsiyon kapasitesi bir miktar azalırken, Ni sorbentte önemli bir azalma gözlenmiştir. Kükürt adsorpsiyon kapasitesi rejenerasyonun hava ile yapıldığı durumda argona göre daha yüksek olmuştur, bunun nedeni olarak pasif yüzey sülfid tabakalarının hava ortamında uzaklaştırılması sayesinde olduğu düşünülmüştür. 275 °C sıcaklıkta rejenere edilen sorbentlerin kükürt adsorpsiyon kapasitesindeki azalmanın önemli ölçüde daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bazı aktif fazların karbon ve kükürt tarafından sinterlenmesi ve bloke edilmesi, 450 °C sıcaklıkta rejenere edilen sorbentlerin kükürt adsorpsiyon kapasitesindeki önemli düşüşün ana nedeni olabileceği belirtilmiştir [32]. Neubauer ve diğerleri (2016), asit baz etkileşimi ve bunun Ag- Al_2O_3 üzerinde adsorbe olan aromatik kükürt heterosikliklerinin adsorpsiyon kinetiği ve seçicilik sırası üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Çalışmada Ag- Al_2O_3 için üç farklı aromatik kükürt bileşiğinin adsorpsiyon kinetiği çalışılmıştır. Tekil veya kompetitif adsorpsiyonun seçicilik sıralaması üzerindeki etkisi denge ve breakthrough deneylerle araştırılmıştır. Deneylerde benzotiyofen (BT), dibenzotiyofen (DBT) ve 4,6-dimetildibenzotiyofen (4,6-DMDBT) ile zenginleştirilmiş bir jet-A1 yakıtı kullanılmıştır. Aromatik kükürt heterosikliklerinin Ag- Al_2O_3 üzerindeki adsorpsiyonunun üç farklı adsorpsiyon mekanizması yoluyla gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Bu mekanizmalar içerisinde pi-etkileşimi (pi-Ag) ve doğrudan kükürt-gümüş etkileşiminin (S-Ag), asit baz etkileşimine (S-H) kıyasla önemli ölçüde daha güçlü olduğunu söylemişlerdir. Sonuçlar ışığında, pi-Ag ve S-Ag etkileşimlerinin, film difüzyonunun adsorpsiyon hızını sınırladığı ilk aşamada ana adsorpsiyon mekanizmaları olduklarını ifade etmişlerdir. İkinci aşamada, parçacık içi difüzyonunun hız kontrol adımı olmasından ötürü, BT için yalnızca S-H etkileşiminin önemli bir rol oynadığı belirtilmiştir. Hem denge ve hem de breakthrough deneylerindeki performans için kompetitif adsorpsiyon durumunda genel seçicilik sırasının

BT > DBT > 4,6-DMDBT olduğu bulunmuştur. Asit baz etkileşiminin (S-H) katkısının, adsorbanın genel asitliğini önemli ölçüde artıran γ -alüminaya gümüşün dahil edilmesiyle ilgili olduğu vurgulanmıştır [33]. Meng ve arkadaşları (2013), alüminize edilmiş MCM-41, SBA-15 ve SBA-15-L (burada SBA-15-L, büyük gözenekli SBA-15'i belirtir) destekleri üzerine Ag^+ , Ni^{2+} ve Ce^{3+} 'nın yüklenmesiyle bir dizi gözenekli adsorban malzeme hazırlamışlardır. Adsorbanlar XRD, N_2 adsorpsiyon, ICP-OES, SEM-EDS ve TG yöntemleriyle karakterize edilmiş ve tiyofenik moleküllerin selektif adsorpsiyonu yoluyla model bir jet yakıtının (ağırlıkça 75 ppm S benzo-tiyofen, ağırlıkça 75 ppm S 3-metilbenzo-tiyofen, ağırlıkça %12,19 benzen ve ağırlıkça %87,78 n-oktan) desülfürizasyonu için araştırılmıştır. Ag katyonunun aktif bölge olarak yer aldığı adsorbanlar $\text{Ag/Al-SBA-15-L} > \text{Ag/Al-SBA-15} > \text{Ag/Al-MCM-41}$ kükürt kapasitesi sıralamasını göstermiştir. Adsorbanların kükürt kapasitesi desteklerin BET yüzey alanıyla değil gözenek boyutunun artmasıyla artmıştır. Desülfürizasyon sonuçları ayrıca metal katyonların adsorpsiyon yeteneğinin $\text{Ce}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ag}^+$ sırasını takip ettiğini göstermiştir. Harcanan adsorbanlar, adsorbe edilmiş organik kükürt bileşiklerinin 350 °C'de kuru havada yakılmasıyla rejenere edilmiş ve rejenere edilen Ag/Al-SBA-15-L adsorbanı yeniden kullanım açısından test edilmiştir. Rejenerasyondan sonra Ag/Al-SBA-15-L adsorbanının kükürt kapasitesi tamamen geri kazanılabilmektedir. Bu durum, metal katyonların alüminize edilmiş mezogözenekli destekler üzerine bağlanmasıyla stabil ve yenilenebilir bir mezogözenekli adsorban elde edilebileceğini göstermiştir [34]. Zhao ve diğerleri (2018), mikro gözenekli MOF-74(Ni)'yi mezogözenekli $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tanecikleri üzerine solvotermal yöntemle emdirerek ağırlıkça %10 MOF-74(Ni) içeren hiyerarşik multigözenekli kompozit MOF-74(Ni)@ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sorbentini başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ taneciklerinin kanalları tarafından sağlanan sınırlama etkisi, yüzey alanını ve yüzey kullanım oranını yaklaşık olarak %16 oranında önemli ölçüde artıran ultra ince sürekli MOF-74(Ni) filmleriyle sonuçlanmıştır. Ortam koşullarında yapılan çalışmalarda kompozit sorbent dibenzotiyofen (DBT) $\approx$ benzo-tiyofen (BT) > 4,6-dimetildibenzotiyofen > 3-metil tiyofen sıralamasında adsorptif desülfürizasyon performansı göstermiş ve ultra derin adsorptif desülfürizasyon için verimli bir şekilde uygulanmıştır. Model yakıttaki ağırlıkça 35 ppm-S DBT ve BT konsantrasyonları yüksek seçicilik ile sırasıyla ağırlıkça $2,30 \pm 0,20$ ve $4,28 \pm 0,31$ ppm-S'ye düşürülmüştür. Ultra derin desülfürizasyon ve S-heterosikliklerinin aromatlara göre yüksek seçiciliğin ardındaki nedenin mevcut doymamış metal ve güçlü metal-S bağının kullanılması sayesinde gerçekleştiği belirtilmiştir. Ayrıca milimetrik boyutlu kompozit sorbentin yüksek mekanik ve kimyasal stabilitesinin, yüksek verimlilik ve akışkanlık ile

kolay geri dönüştürülebilirliğe olanak sağladığı ifade edilmiştir. MOF-74(Ni)@ γ -Al₂O₃ kompozit sorbenti dekantasyon yöntemiyle geri kazanılmış, bunun da maliyetin azaltılması ve yeniden kullanım performansı açısından faydalı olduğu dile getirilmiştir [35]. Adsorptif desülfürizasyon üzerine yapılan bazı literatür çalışmaları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Farklı malzemelerle adsorptif desülfürizasyon üzerine yapılan literatür çalışmaları

Sorbent	Sentez Yöntemi	Çalışma Koşulları	Sonuçlar	Kaynak
Aktif karbon Co/AC Co/AC CuCo/AC	Islak emdirme	Ortam sıcaklık ve basıncı	Tiyofen ve dibenzotiyofen bileşiklerindeki kükürtlerin AC, Co/AC, Cu/AC, CoCu/AC sorbentleri kullanılarak sırasıyla %10, %29, %26, %49 ve %81, %85, %88, %90’ı ayrılmıştır. CoCu/AC sorbenti DBT>MDBT>DMDBT>MBT>T sıralamasında performans göstermiştir.	[19]
Ticari aktif karbon(ACFH) ACFH-Cu ²⁺ ACFH-Cu ⁺ ACFH-Cu ⁰ ACFH-Ni ²⁺ ACFH-Ni ⁰ ACH ACH-Cu ⁺	Islak emdirme	Ortam sıcaklık ve basıncı	Adsorbanların çoğunluğunun kükürt adsorpsiyonu alımı 4,6-DBT>DBT>BT sıralamasını takip etmiştir. ACFH-Cu ⁺ BT, DBT ve 4,6-DMBT için sırasıyla 6,8/ 19/ 23,5 mg S/g kapasite sergilemiştir.	[20]
PS-Na PS-Co PS-Ag PS-Cu PS-Cu W PS-Cu WW Ticari aktif karbon-BP	İyon değiştirme	Ortam sıcaklık ve basıncı	Adsorptif kapasiteler PS-Na, PS-Co, PS-Ag, PS-Cu, PS-Cu W, PS-Cu WW ve BP için sırasıyla 65, 89, 77, 115, 73, 46, 47 mg S/g olmuştur. DBT’ye maruz kalan malzemeler için karbon yüzeyinde adsorbe edilen kükürt miktarları PS-Na, PS-Co, PS-Ag, PS-Cu, PS-Cu W, PS-Cu WW ve BP için sırasıyla %39, %45, %55, %67, %43 ve %27 olmuştur.	[21]

Çizelge 2.1. (devam) Farklı malzemelerle adsorptif desülfürizasyon üzerine yapılan literatür çalışmaları

Sorbent	Sentez Yöntemi	Çalışma Koşulları	Sonuçlar	Kaynak
Ticari aktif karbon-Daihope(C-A) Ticari aktif karbon -Maxsorbe(C-B) CM-A(%2Co-%10Mo yüklü C-A) C-AT (sülfürlenmiş C-A)	Ardışık emdirme	Ortam sıcaklık ve basıncı Kesikli sistem 0,04 g adsorban: 4 g model yakıt 5 g adsorban: 100 g gerçek gaz yağı	Malzemelerin denge adsorpsiyon kapasiteleri (mg adsorbat/ g adsorban) 1-metilnaftalin, DBT, 4-6-DMDBT, n-heksadekan için C-A; 4,9/21,9/ 31,5/ 0, C-AT; 6,8/ 20,1/ 29,4/ 0, CM-A; 3,0/ 17,3/ 27,3/ 0, C-B; 7,9/ 28,7/ 34,6/ 0 ve rejenere C-A; 4,3/ 21,0/ 32,0/ 0 olmuştur. Malzemelerin adsorpsiyon kapasite sıralaması C-B>C-A>C-AT>CM-A şeklindedir.	[22]
HY HCuY HNiY HZnY HPdY HCeYIE-1 HCeYIE-2 HCeYIE-1UC KCeYIE-1 KCEYIE-2	İyon değiştirme	Kesikli sistem Yakıt/ adsorban oranı:6 80 °C sıcaklık Akış sistemi (LHSV: 12 h ⁻¹)	En iyi sonuç 13,8 mg/g adsorban değeriyle HCeYIE-2 kullanılarak elde edilmiştir. Sıcaklık etkisini görmek için HCeYIE-1 ile yapılan deneylerde 40 °C'de 2 mg/g adsorban olan değer 120 °C'de 6 mg/g adsorban değerine çıkmıştır.	[23]
Parent Y SAY DSY CeY CuY CeSAY CuSAY	İyon değiştirme	Sabit yataklı sistem Kalma süresi: 0,1 saat Akış hızı: 0,05 ml-dizel/dakika	Her birinin konsantrasyonunun ağırlıkça 100 ppm olduğu tiyofen, benzotiyofen ve dibenzotiyofen içeren model yakıtta en iyi sonuçlar CeSAY ve CuSAY kullanılarak 25 ml-dizel/g-adsorban kapasite değeriyle elde edilmiştir.	[24]
Na-Y Ni-Y Cu-Y Zn-Y Fe-Y	İyon değiştirme	Sabit yataklı akış sistemi Akış hızı: 0,2-0,4 ml-dizel/dk	En iyi sonuçlar Ni-Y ile elde edilmiştir. Ağırlıkça 150 ppm kükürt konsantrasyonuna sahip model yakıttaki performansı 42 mg S/g adsorban olurken, ağırlıkça 200 ppm kükürt konsantrasyonuna sahip ticari dizeldeki performansı 3 mg S/g adsorban olmuştur.	[25]

Çizelge 2.1. (devam) Farklı malzemelerle adsorptif desülfürizasyon üzerine yapılan literatür çalışmaları

Sorbent	Sentez Yöntemi	Çalışma Koşulları	Sonuçlar	Kaynak
Ag-ZSM-5(25) Ni-ZSM-5(25) Ce-ZSM-5(25) La-ZSM-5(25)	İyon değiştirme	Ortam sıcaklık ve basıncı Kesikli sistem Süre: 12 saat Ağırlıkça 100 ppm tiyofen içeren model yakıt	En iyi sonuç %93,9'luk ayırma performansı ile La-ZSM-5(25) kullanılarak elde etmiştir. Bunu %92,7 ile Ce-ZSM-5(25), %72 ile Ni-ZSM-5(25) ve %55 ile Ag-ZSM-5(25) takip etmiştir.	[26]
MMT Aktif kömür Ag-MMT Zn-MMT Pb-MMT Cr-MMT Co-MMT Fe-MMT Ni-MMT Mn-MMT	Islak emdirme	Ortam sıcaklık ve basıncı Kesikli sistem	Kerosen ile yapılan çalışmalarda en iyi sonuç %60 desülfürizasyon verimiyle Zn-MMT kullanılarak elde edilmiştir. Dizel ile yapılan çalışmalarda en iyi sonuç yine %62,48 desülfürizasyon verimiyle Zn-MMT kullanılarak elde edilirken bunu %55,7 ile Pb-MMT ve %55,9 ile Ni-MMT takip etmiştir.	[27]
HKUST-1 CPO-27-Ni ZIF-8 ZIF-76 RHO-ZMOF NaY DAY	Solvent termal yöntem Hidrotermal yöntem	Kesikli sistem 30 °C sıcaklık Süre: 24, 48, 120 saat Sabit yataklı akış sistemi Akış hızı: 0,4 ml-dizel/dk	Kesikli sistemde en iyi sonuçlar HKUST-1 ve CPO-27-Ni ile elde edilmiştir. Tiyofene karşı HKUST-1 için kapasite 2,3 mmol/g olurken, CPO-27-Ni için 2,89 mmol/g olmuştur. Sabit yataklı akış sisteminde HKUST-1 ve CPO-27 malzemeleri test edilmiştir. HKUST-1 1,9 mmol/g kapasite gösterirken CPO-27 4,3 mmol/g kapasite sergilemiştir.	[28]
Al-BDC CuCl ₂ /Al-BDC Cr-BDC CuCl ₂ /Cr-BDC V-BDC CuCl ₂ /V-BDC	Hidrotermal Mikrodalga ışınlı	Kesikli sistem 25 °C sıcaklık Süre: 1-24 saat	En iyi performansı 310 mg/g değeriyle CuCl ₂ /V-BDC göstermiştir. Aromatik bileşiğin etkisini görmek adına yapılan deneyde toluen varlığında CuCl ₂ /V-BDC'nin adsorpsiyon kapasitesi 11 mg/g değerine düşmüştür.	[29]

Çizelge 2.1. (devam) Farklı malzemelerle adsorptif desülfürizasyon üzerine yapılan literatür çalışmaları

Sorbent	Sentez Yöntemi	Çalışma Koşulları	Sonuçlar	Kaynak
Cu-BTC Cu-BDC Cr-BDC Cr-BTC	Yüksek sıcaklık sentezi Düşük sıcaklık sentezi	Kesikli sistem Sıcaklık: 20-60 °C Zaman: 0-120 dakika	En iyi performansı 56,1 mg S/g MOF adsorpsiyon kapasitesiyle Cu-BTC vermiştir. Bunu 41 mg S/g MOF değeriyle Cr-BDC ve 30,7 mg S/g MOF değeriyle Cr-BTC izlemiştir.	[30]
MOF-5 1MoC _x /MOF-5 4MoC _x /MOF-5 7MoC _x /MOF-5	Emdirme	Sabit yataklı akış sistemi Akış hızı: 0,027 ml-dizel/dk Sıcaklık: 25 °C Basınç: atmosferik	Ağırlıkça 35 ppm-S'lik yakıt ve LHSV: 1,6 s ⁻¹ koşullarında en iyi sonucu 23,4 µmol _s /g breakthrough kapasitesi ile 1MoC _x /MOF-5 göstermiştir. Ağırlıkça 1006 ppm S ve LHSV: 1,3 s ⁻¹ koşullarında ise en iyi sonucu 444 µmol _s /g breakthrough kapasitesi ile yine 1MoC _x /MOF-5 göstermiştir.	[31]
γ-Al ₂ O ₃ Ni ₁₀ Ni _{7,5} Cu _{2,5} Ni ₅ Cu ₅ Ni _{2,5} Cu _{7,5} Cu ₁₀	Islak emdirme	Kesikli sistem Sıcaklık: 50, 100, 150, 200 °C Süre: 3 saat	İndirgeme sıcaklığı 450 °C olduğunda en iyi kükürt adsorpsiyon kapasitesini 3,9 mg-S/g A ile Ni ₁₀ göstermiştir. İndirgeme sıcaklığı 275 °C olduğunda en iyi kükürt adsorpsiyon kapasitesini 3,4 mg-S/g A ile Ni _{2,5} Cu _{7,5} göstermiştir.	[32]
γ-Al ₂ O ₃ Ag-Al ₂ O ₃	Islak emdirme	Sıcaklık: 20 °C Basınç: atmosferik Süre: 48 saat Kesikli sistem Sabit yataklı akış sistemi	Kesikli sistemde yakıtta sadece BT olduğunda Ag-Al ₂ O ₃ için doygunluk kapasitesi 4,6 mg/g, sadece DBT olduğunda 3,76 mg/g, sadece 4,6-DMDBT olduğunda 2,45 mg/g olmuştur. Sabit yataklı akış sisteminde Ag-Al ₂ O ₃ için BT, 4,6-DMDBT ve DBT için breakthrough kapasiteleri sırasıyla 1,5/ 0,9 ve 2,3 mg/g olmuştur.	[33]

Çizelge 2.1. (devam) Farklı malzemelerle adsorptif desülfürizasyon üzerine yapılan literatür çalışmaları

Sorbent	Sentez Yöntemi	Çalışma Koşulları	Sonuçlar	Kaynak
Ag/Al-MCM-41 Ag/Al-SBA-15 Ag/Al-SBA-15-L Ni/Al-MCM-41 Ni/Al-SBA-15 Ni/Al-SBA-15-L Ce/Al-MCM-41 Ce/Al-SBA-15 Ce/Al-SBA-15-L	Grafting metot	Sabit yataklı akış sistemi Akış hızı: 0,025 ml/dk LHSV: 1,5 ml.g ⁻¹ .h ⁻¹	Denenen adsorbanlar arasında en iyi sonuç 0,06 mmol S/g breakthrough kapasitesi ve 0,066 mmol S/g doygunluk kapasitesi değerleriyle Ag/Al-SBA-15-L ile alınmıştır. Adsorplanan kükürt miktarı ile SBA-15-L destek malzemesine yüklenen Ce, Ni ve Ag katyon miktarı arasındaki oran açısından (S/M) en iyi sonuç breakthrough noktasında 0,532 mol/mol ve doyma noktasında 0,752 mol/mol değerleriyle Ce/Al-SBA-15-L adsorbantı için elde edilmiştir.	[34]
MOF-74(Ni) MOF-74(Ni)@ γ -Al ₂ O ₃	Solvotermal yöntem	Sıcaklık: 30 °C Basınç: atmosferik Süre: 1, 2 saat Kesikli sistem	DBT ile yapılan testlerde MOF-74(Ni)@ γ -Al ₂ O ₃ 5,2 mg S/g kapasite göstermiştir. Yakıtta ağırlıkça 700 ppm'lik naftalin olması durumunda bu değer 4,47 mg S/g'a, ağırlıkça 700 ppm naftalin ve ağırlıkça 10000 ppm toluen olması durumunda 3,01 mg S/g'a düşmüştür.	[35]

3. DENEYSEL METOT

Çalışma kapsamında, TS EN 590 standardına uygun olarak üretilen ticari dizelin, içerisinde bulunan organik kükürtlü bileşiklerden arındırılması için adsorptif desülfürizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Deneylerde kullanılan ticari dizeldeki kükürt içeriği üretici tarafından TS EN ISO 20846, TS EN ISO 20884, TS EN ISO 13032 standartlarındaki deney yöntemlerine göre tayin edilir ve kükürt konsantrasyonu en çok 10 mg/kg olmaktadır. Çalışmalarda sorbent olarak, Saint-Gobain NorPro marka SA6*73 tipindeki ticari alüminalar üzerine nikel, bakır, kobalt metallerinin tekli ve ikili karışımları şeklindeki yüklemelerle elde edilen sorbentler kullanılmıştır. Sentezlenen sorbentlerin performanslarını ticari olarak satılanlarla kıyas edebilmek adına ticari bir sorbentle de deneyler yapılmıştır. Deneyler sürekli akış rejiminde sabit yataklı bir kolon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Sentezler sonucunda elde edilen sorbentlerin yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerin belirlenebilmesi amacıyla X-ışını kırınım deseni (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizi (DRIFTS), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon (BET), taramalı elektron mikroskopisi (SEM-EDX) karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Kolon çıkışındaki temizlenmiş dizel içerisinde bulunan kükürt miktarının tayininde indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) metodu kullanılmıştır. Sorbent sentezi, sorbent karakterizasyonu ve adsorptif desülfürizasyon çalışmalarını içeren bölümler bu kısımda verilmiştir.

3.1. Sorbentlerin Hazırlanması Çalışmaları

Çalışmalarda kullanılan sorbentlerin hazırlanmasında, kolay ve ölçeklenebilirlik avantajlarından dolayı, ıslak emdirme yöntemi seçilmiştir. Destek malzemesi olarak seçilen ticari gama alümina 200 m²/gram yüzey alanı, 7 nm ortalama gözenek çapı, 0,6 cm³/gram toplam gözenek hacmi ve 640 kg/m³ paketleme yoğunluğu değerlerine sahiptir. γ -Al₂O₃ yüksek yüzey alanı, yüksek gözenek hacmi ve asidik karaktere sahip olmasından ötürü destek malzemesi olarak seçilmiştir. Bu destek üzerine tekli olarak nikel, bakır ve kobalt metallerinin emdirmesi yapılmıştır. Daha sonra bu metallere ikili karışım halinde olan sentezler de yapılmıştır. Yapılan çalışmalar kısımlar halinde verilmiştir.

3.1.1. Ticari alümina destek malzemesine uygulanan ön-işlem

Ticari alümina bulundurabileceği nem ve diğer safsızlıklardan ötürü kullanımdan önce kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kül fırına yerleştirilen malzemeler, oda sıcaklığından 1 °C/dakikalık sıcaklık artış hızıyla 800 °C'ye kadar ısıtılır ve 800 °C'de 6 saatlik süre boyunca kalsine edilir.

Kalsinasyon programı: 25 °C → 775 dakika → 800 °C → 360 dakika → 800 °C

3.1.2. Nikel, bakır veya kobalt içeren monometalik ve bimetalik sorbentlerin sentezi

Tez çalışmasında nikel, bakır veya kobalt metallerinden bir tanesini içeren monometalik veya bu metallerden iki tanesini içeren bimetalik sorbentler ıslak emdirme “wet impregnation” metodu ile sentezlenmiştir [36]. Kullanılan kimyasallar aşağıda verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar:

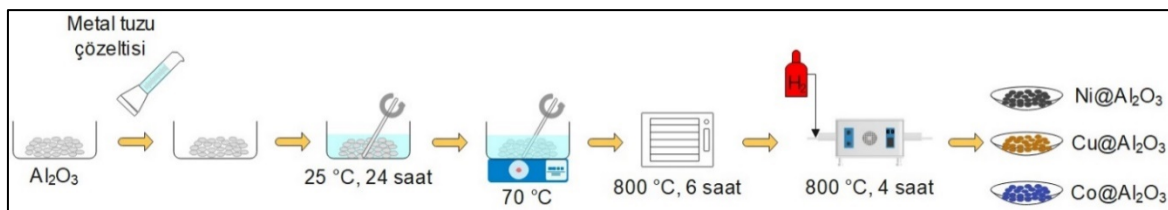
- Nikel kaynağı; Nikel (II) nitrat heksahidrat, $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, teknik kalite, ≥ 98 saflıkta)
- Bakır kaynağı; Bakır (II) nitrat trihidrat, $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$, CAS No: 10031-43-3, %99,5 saflıkta)
- Kobalt kaynağı; Kobalt (II) nitrat heksahidrat $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, CAS No: 10026-22-9, %99 saflıkta)
- Saint – Gobain NorPro marka SA6*73 tipindeki ticari alümina destek malzemesi
- Ultra saf su

Mezogözenekli yapıya sahip ticari alüminaların üzerine ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanan sorbentlerin sentez aşamaları adımlar halinde aşağıda sunulmuştur. Tekli metal içeren yani monometalik sorbentlerin her birinde içerdiği metal oranının kütlece %20 olması hedeflenmiştir. İkili metal içeren yani bimetalik sorbentlerde de her bir metal oranının kütlece oranı %10 olması ve toplam metal oranının %20 olması hedeflenmiştir. Sentezlerde kullanılan örnek hesaplama EK-5'te verilmiştir.

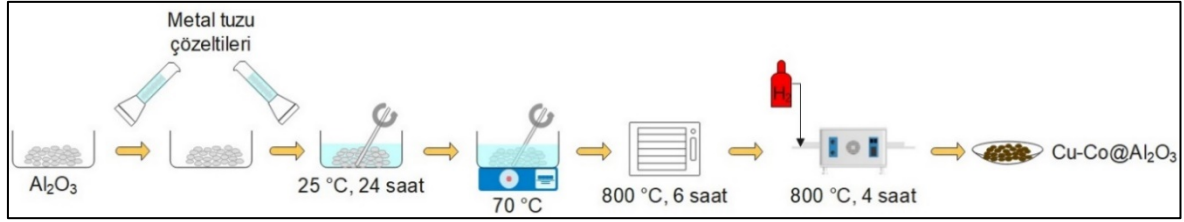
Sentez adımları

1. Bir behere 800°C’de kalsine edilen ticari alümina destek malzemesinden istenen miktarda alınır.
2. Monometalik sorbentin kütlece %20’sini oluşturan metalin, metal kaynağı tuzundan gerekli miktarda tartılarak alınır ve destek malzemesinin kütlece 5 katına denk gelen ultra saf suyun içerisinde çözülür. Bimetalik sorbentlerde ise her bir metalin kütlece %10 olması için gerekli olan miktarda metal tuzlarından alınır.
3. Metal tuzu içeren çözelti 25°C ve 500 rpm’de 30 dakikalık bir süre boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılır.
4. Daha sonra elde edilen bu çözelti beher içerisinde bulunan alümina destek malzemesinin üzerine dökülür.
5. Hazırlanan alümina+metal tuzu çözeltisi karıştırma işlemi yapılarak emdirmeye bırakılır.
6. Bu karışım 24. saatin sonunda ısıtıcılı manyetik karıştırıcının üzerine alınır ve 70°C’de içerisindeki suyun tamamı buharlaşana dek ısıtılır.
7. Kurutulan peletler bir kroze içerisinde kül fırına yerleştirilir, fırının sıcaklığı 1°C/dakika sıcaklık artış hızıyla 800°C’ye getirilir ve 6 saat boyunca 800°C’de kalsine edilir.
8. Kalsine edilen sorbentler, adsorptif desülfürizasyon deneyinden önce istenen miktarda cam indirgeme tüpü içerisine konulur ve sonrasında tüp fırına yerleştirilir. İndirgeme için gerekli olan hidrojen gazı akışında, fırın 10°C/dakika sıcaklık artış hızıyla 800°C’ye getirilir, 4 saat boyunca 800°C’de sorbentler indirgenir.

Şekil 3.1’de Ni, Cu veya Co esaslı monometalik sorbentlerin sentezi şematik olarak gösterilmiştir. NiO içerikli sorbent için sentez adımlarındaki 8. işlem gerçekleştirilmemiştir. Şekil 3.2’de ise Cu ve Co esaslı bimetalik sorbentlerin sentezi şematik olarak gösterilmiştir.



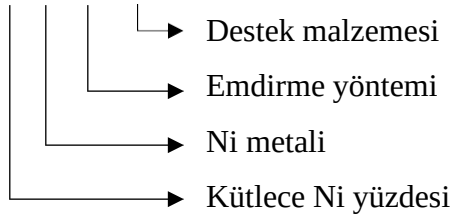
Şekil 3.1. Monometalik sorbentlerin ıslak emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi



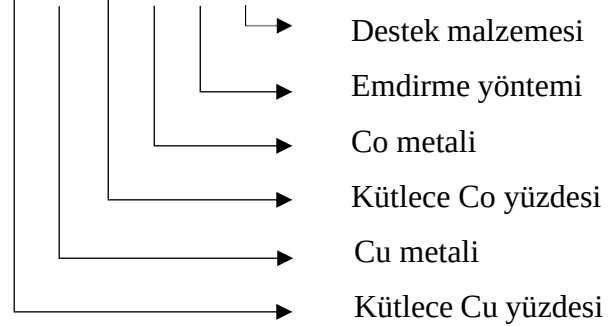
Şekil 3.2. Bimetalik sorbentlerin ıslak emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi

Hazırlanan sorbentler içerik açısından tekli veya ikili metal/metaller içermektedir. Çalışma içerisinde sorbentlerin adlandırılması aşağıda örneği verilen şekliyle yapılmıştır.

X Ni @ Al₂O₃



X Cu – Y Co @ Al₂O₃



Tez çalışmasında hazırlanan alümina destekli nikel, bakır ve kobalt esaslı tekli veya ikili metal içeren sorbentler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Islak emdirme metoduyla hazırlanmış alümina destekli nikel, bakır ve kobalt esaslı tekli veya ikili metal içeren sorbentler

Ni, Cu veya Co esaslı monometalik sorbentler		Cu ve Co esaslı bimetalik katalizörler		
Katalizör adı	Kütlece metal oranı, %	Katalizör adı	Kütlece Cu, %	Kütlece Co, %
20Ni@Al ₂ O ₃	20	10Cu-10Co@Al ₂ O ₃	10	10
20NiO@Al ₂ O ₃	16			
20Cu@Al ₂ O ₃	20			
20Co@Al ₂ O ₃	20			

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Çalışma kapsamında hazırlanan ticari alümina destekli nikel, bakır ve kobalt içeren monometalik ve bimetalik sorbentlerin yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla X-ışını kırınım deseni (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizi (DRIFTS), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon (BET), taramalı elektron

mikroskopisi (SEM – EDX) karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

3.2.1. X-Işını difraksiyon analizleri (XRD)

X-ışını difraksiyon analizi, kristal yapılarını belirlemek ve malzemelerin atomik düzenini incelemek için kullanılan bir tekniktir. Bu analiz, X-ışınlarının bir kristal örneğinden geçtiğinde ve atomik düzenleme nedeniyle kırıldığında oluşan difraksiyon desenlerini kullanır. Temel prensip, kristal örneğinin bir X-ışını demeti tarafından aydınlatılması ve atomik düzenleme nedeniyle X-ışınlarının birbiriyle etkileşime girmesidir. Difraksiyon, X-ışınlarının belirli açılarda saçılmasına ve bir detektör tarafından kaydedilen desenlere yol açar. Bragg yasası, difraksiyon desenlerinin oluşumunu açıklar ve X-ışınlarının bir kristal yapıdan saçılmasını tanımlar.

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

Burada;

- λ , kullanılan X-ışınının dalga boyudur.
- n , difraksiyonun sıra numarasıdır.
- d , kristal yapının düzlem aralığıdır.
- θ , saçılma açısıdır.

Bragg yasasına göre bir difraksiyon maksimumu ($n\lambda$) oluşurken, X-ışınlarının dalga boyu ile kristal yapının düzlem aralığı (d) ve saçılma açısı (θ) arasında bir ilişki vardır. Difraksiyon maksimumunun oluşabilmesi için bu ilişkinin sağlanması gerekir.

X-ışını difraksiyon analizi sırasında kristal yapıdaki kristalit boyutunun tahmin edilmesinde “Scherrer denklemi” kullanılır.

Scherrer denklemi

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

Burada;

- D, kristalit boyutunu temsil eder.
- K, Scherrer sabitidir (genellikle 0,9 olarak kabul edilir).
- λ , kullanılan X-ışınının dalga boyudur.
- β , difraksiyon tepe genişliğini ifade eder.
- θ , saçılma açısıdır.

Scherrer denklemi, difraksiyon tepe genişliğinin (β) ve saçılma açısının (θ) bilindiği durumlarda, kristalit boyutunu (D) hesaplamak için kullanılır. Bu denklem, difraksiyon tepe genişliğinin kristalit boyutuyla ters orantılı olduğunu gösterir. Yani, difraksiyon tepe genişliği küçüldükçe, kristalit boyutu artar.

Orta Doğu Teknik Üniversitesi (Ankara) Metalurji ve Malzeme Mühendisliği'nde bulunan Rigaku marka Ultima IV X-Işını Difraktometresi kullanılarak, sentezlenen monometalik ve bimetalik sorbentlerin X-ışını kırınım desenleri analiz edilmiştir. Analizler, 10 ila 90 derece tarama aralığında ve 2 derece/dakika tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri

N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, bir malzemenin yüzey özelliklerini ve porozite karakteristiklerini belirlemek için kullanılan bir tekniktir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, genellikle BET (Brunauer-Emmett-Teller) denklemi kullanılarak yorumlanır. Bu denklem, adsorpsiyon izotermindeki verilere dayanarak malzemenin yüzey alanını hesaplamak için kullanılır. Analiz, adsorbat olan azot gazı ile malzeme arasındaki etkileşimleri ölçerek gerçekleştirilir. Analiz, porozite dağılımı, ortalama porozite çapı ve porozite hacmi gibi farklı parametrelerin hesaplanmasına da olanak tanır.

Destek malzemesi, monometalik ve bimetalik sorbentlerin deney öncesi ve bimetalik sorbentin deney sonrası N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi (Ankara) Merkez Laboratuvarı'nda bulunan QuantoChrome-Autosorb-1C/MS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizlere başlamadan önce, numunelerin gözeneklerini boşaltmak için 105 °C'de 3 saat süreyle helyum gazıyla vakum ortamında degaz işlemi yapılmıştır. Degaz işleminden sonra numuneler azot gazıyla analiz edilmiştir.

3.2.3. Fourier transform kızıl ötesi spektroskopisi analizleri

DRIFTS, yani dağınık yansıma kızıl ötesi Fourier dönüşümü spektroskopisi, FTIR analizlerinde önemli tekniklerden bir tanesidir. DRIFTS analizinde, kızılötesi ışık örneğin yüzeyine yönlendirilir. Işık, yüzeye çarptığında bir kısmı yansır, yansıyan ışık bir dedektör tarafından algılanır ve kızılötesi absorpsiyon spektrumu elde edilir. Bu analizde, yansıyan ışığın örneğin yüzeyindeki kimyasal ve fiziksel özelliklerle etkileşime girmesinden ötürü katı numunenin yüzeyindeki kimyasal bağlar, asidite, moleküler yapı hakkında bilgi elde edilir.

DRIFTS analizleri, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarları'nda bulunan JASCO marka FT-IR/4700 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Taramalı elektron mikroskopisi ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizleri (SEM-EDX)

SEM-EDX malzemelerin yüzey özelliklerini ve elementel bileşimini analiz etmek için kullanılan bir analitik tekniktir. Bu teknik, bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile birlikte enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisini (EDX) birleştirir. SEM, numunenin yüzeyini yüksek çözünürlüklü olarak görüntülemek için kullanılan bir mikroskop türüdür. Elektron demeti, numunenin yüzeyine taranır ve bu süreçte yansıyan, saçılan veya ikincil elektronlar üretilir. Bu elektron sinyalleri, numunenin yüzey topografyasını ayrıntılı bir şekilde görselleştirmek için kullanılır. EDX ise SEM ile entegre edilmiş bir tür X-ışını spektroskopisi yöntemidir. SEM tarafından üretilen elektron demeti, numunenin yüzeyindeki atomları uyarır ve bu atomlar enerji yayarak karakteristik X-ışınları üretir. EDX, bu X-ışınlarını algılar ve bunların enerjilerini ölçer. Bu enerji bilgisi, numunenin elementel bileşimini belirlemek için kullanılır. EDX analizi, numunenin farklı bölgelerindeki elementel dağılımı haritalandırabilir ve belirli bölgelerde yoğunlaşmış elementleri tespit edebilir.

SEM-EDX analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan QUANTA 400F Field Emission taramalı elektron mikroskobu cihazı ile gerçekleştirilmiştir. SEM-EDX analizinden önce numunelere Au-Pd kaplama yapılmıştır.

3.2.5. İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES)

ICP-OES, çeşitli analitlerin elementel bileşimini analiz etmek için kullanılan bir analitik kimya tekniğidir. ICP-OES, indüktif eşleşmiş plazma (ICP) ve optik emisyon spektroskopisi (OES) tekniklerinin birleşimidir. İlk adım olarak, numune bir plazma kaynağı olan indüktif eşleşmiş plazmaya gönderilir. ICP, yüksek sıcaklıkta (yaklaşık 6 000 ila 10 000 Kelvin) ve yüksek enerjili bir gaz fazı ortamıdır. Bu plazma, numunedeki elementlerin atomize olmasını sağlar. Daha sonra, optik emisyon spektroskopisi kullanılarak numunedeki elementlerin emisyon spektrumu analiz edilir. Plazma tarafından atomize edilen elementler, enerji kazanır ve bu enerjiyi yayarak karakteristik ışınlar üretir. ICP-OES, bu yayılan ışınları, her elementin kendine özgü karakteristik dalga boylarında ölçer. Bu şekilde, numunedeki elementel bileşim belirlenir.

ICP-OES analizleri deneylerde kolona giren ve kolondan çıkan dizel numunelerinin içerisindeki kükürt konsantrasyonunu belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Analizler Meta Nikel Kobalt A.Ş Ar-Ge Laboratuvarı'nda bulunan Agilent marka A-G8462AA model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tez çalışması kapsamında sentezlenen sorbentlere uygulanan deney öncesi ve sonrası karakterizasyon analizleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Çalışma kapsamında sentezlenen sorbentlere uygulanan deney öncesi ve sonrası karakterizasyon analizleri

Sorbent	Deney Öncesi Karakterizasyon Testleri				Deney Sonrası Karakterizasyon Testleri		
	BET	XRD	SEM EDX	DRIFTS	BET	XRD	SEM EDX
Al ₂ O ₃	+	+	+	+			+
20NiO@Al ₂ O ₃			+	+			+
20Ni@Al ₂ O ₃	+	+	+	+			+
20Cu@Al ₂ O ₃	+	+	+	+			+
20Co@Al ₂ O ₃	+	+	+	+			
10Cu-10Co@Al ₂ O ₃	+	+	+	+	+	+	+

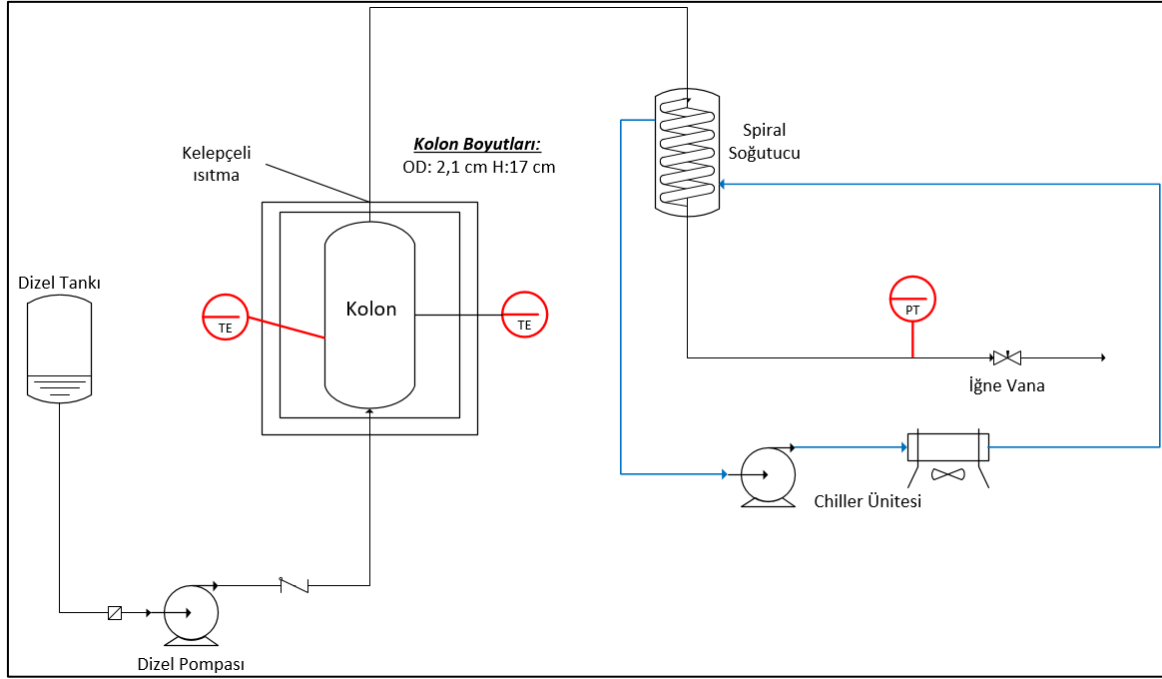
3.3. Ticari Dizelin İçerisinde Bulunan Kükürtlü Bileşiklerden Arındırılması İçin Gerçekleştirilen Adsorptif Desülfürizasyon Deneyleri

Çalışma kapsamında hazırlanan, Saint-Gobain NorPro marka SA6*73 tipindeki ticari alümina destekli Ni, Cu ve Co metallerinin tekli veya ikili bileşimlerini içeren sorbentlerin adsorptif desülfürizasyon performansları test edilmiştir. Sentezlenen sorbentlerin ticari olarak elde edilebilen sorbentlerle kıyasının yapılabilmesi adına, ticari bir sorbent ile de deneyler yapılmıştır. Deneyler sürekli akış rejiminde sabit yataklı bir kolon sisteminde gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. Sabit yataklı sürekli akış kolon sistemi

Ticari dizeldeki kükürtlü bileşiklerin adsorptif desülfürizasyon deneylerinin yapıldığı sabit yataklı sürekli akış sistemi Lentatek Uzay Havacılık ve Teknoloji A.Ş Hidrojen ve Yakıt Pili Teknolojileri Birimi Ar-Ge Laboratuvarı'nda kurulmuştur.

Desülfürizasyon deneylerinin yapıldığı sabit yataklı sürekli akış kolon sistemi; ticari dizelin beslendiği bölüm, sabit sıcaklıkta adsorpsiyon deneylerinin yapılmasının sağlandığı kelepçe rezistans ısıtmalı kolon bölümü ve kolondan çıkan dizelin belirli aralıklarla analiz için toplandığı numune alma bölümü olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır. Deney sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Adsorptif desülfürizasyon deneylerinin yapıldığı test sisteminin şematik gösterimi

Deney sisteminde bulunan ekipmanlar; dizel tankı, akış kontrollü dizel pompası (HPLC pompa), kelepçeli rezistans ısıtma, adsorpsiyon kolonu, kelepçeli rezistans ısıtma sıcaklık kontrolörü, spiral soğutucu, sıvı manometresi ve iğne vanadır. Sistemin çıkışından belirli aralıklarla numune kaplarına alınan numunelerin içerdiği kükürt konsantrasyonlarının analizi Meta Nikel Kobalt A.Ş Ar-Ge Laboratuvarında bulunan ICP-OES cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kolona beslenen dizelin hacimsel akış hızı LHSV değerine göre belirlenmiştir. LHSV (liquid hourly space velocity), kolonda bulunan sorbent hacmi başına saatte giren dizel besleme hacmidir. Bütün deneylerde LHSV değeri 1 saat^{-1} olarak sabit tutulmuştur.

Ticari dizelin adsorptif desülfürizasyon deneylerinin gerçekleştirilmesinde sırasıyla aşağıda yer alan adımlar izlenmiştir:

1. Sorbentlerden istenen miktarda alınarak paslanmaz çelik malzemeden yapılmış olan kolonun içerisine yerleştirilir ve sonrasında kolonun diğer sistem bileşenleriyle entegrasyonu tamamlanır.
2. Adsorpsiyon kolonuna yerleştirilen sorbentin miktarına bağlı olarak, dizel beslemesinin hacimsel akış hızı LHSV değeri 1 s^{-1} olacak şekilde akış kontrollü dizel pompasından (HPLC pompa) ayarlanır ve pompa girişi dizel tankına bağlanır.

3. Ortam sıcaklığında yapılan deneylerde, kelepçeli rezistans ısıtmaya ihtiyaç duyulmayacağından bu ekipman çalıştırılmaz. Aynı şekilde bu sıcaklıkta yapılan deneylerde soğutucu ekipman da devre dışı bırakılır. Sistem basınçlı çalışmayacağından manometrede bir basınç okunmaz ve iğne vana da tamamen açık konuma getirilir.
4. Akış ayarı tamamlanan pompa çalıştırılır ve sistemin dizel ile dolması sağlanır. Sistemin çıkışına ulaşan dizelden $t = 0$ anında 10 mililitrelik ilk numune alınır.
5. Toplam 4 saat süren her bir deney için 1 saat aralıklarla 10'ar mililitrelik numuneler alınır.
6. Yüksek sıcaklıkta yapılan deneylerde, kelepçeli rezistans ısıtma, kelepçeli rezistans ısıtma sıcaklık kontrolörü, spiral soğutucu, manometre ve iğne vana devreye alınır.
7. Yüksek sıcaklık deneylerinde dizelin buharlaşmamasını sağlamak önem arz etmektedir. Bu nedenle sistemin basınç altında çalıştırılması gerekmektedir. Sistemin basınçlandırılması iğne vanadan geçen akış kısılarak sağlanır.
8. Sistemi hızlı bir şekilde basınçlandırabilmek için pompa, maksimum kapasitesi olan 10 mililitre/dakika akış hızında başlatılır ve bu sırada kolonun sıcaklığı kelepçeli ısıtma yardımıyla 100 °C'ye getirilir. İğne vanaya ulaşan dizelin akışı kısılarak sistemin basıncı 10 – 12 bar basınçta tutulur ve pompanın akışı da $LHSV = 1 \text{ s}^{-1}$ değerini sağlayacak şekilde düşürülür. Sonrasında kolon sıcaklığı hızlı bir şekilde çalışılması planlanan sıcaklık değerine ulaştırılır.

Çalışmalar süresince hazırlanan sorbentlerin adsorptif desülfürizasyon performanslarının test edildiği çalışmalar dört saatlik deneylerle gerçekleştirilmiştir. Dört saatlik deneyler boyunca saatte bir alınan numunelerin içerdiği kükürt konsantrasyonu analizi ICP-OES cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Performans testlerinden elde edilen sonuçlar "Bulgular ve Tartışma" kısmında sunulmuştur.

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Tez çalışmasında, dizelin hidrojen kaynağı olarak kullanıldığı yakıt pili sistemleri için dizeldeki kükürtlü bileşikleri adsorptif desülfürizasyon yöntemini kullanarak ayırabilecek, ticari alümina üzerine yüklenmiş Ni, Cu, Co metallerinin tekli veya ikili hallerini içeren sorbentler sentezlenmiş ve bu sorbentlerin adsorpsiyon performansları değerlendirilmiştir. Çalışmada kullanılan metaller destek malzemesinin yapısına ıslak emdirme yöntemiyle katılmıştır. Sentezlenen sorbentlerin hem kalsinasyon hem de indirgeme adımları 800 °C sıcaklıkta yapılmıştır. Sentezlenen sorbentlerin adsorpsiyon deneyleri öncesi ve sonrasında yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla X-ışını kırınım deseni (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizi (DRIFTS), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon (BET), taramalı elektron mikroskopisi (SEM-EDX) karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Performans testleri ticari dizel kullanılarak sürekli akış rejiminde sabit yataklı bir kolon sisteminde gerçekleştirilmiştir.

Bu bölümde adsorptif desülfürizasyon deneyleri öncesi sorbentlerin karakterizasyon sonuçları, adsorptif desülfürizasyon test sonuçları ve adsorpsiyon deneyleri sonrası sorbentlerin karakterizasyon sonuçlarına yer verilmiştir.

4.1. Sentezlenen Sorbentlerin Adsorptif Desülfürizasyon Testleri Öncesi Karakterizasyon Sonuçları

Çalışma kapsamında, ticari alümina üzerine Ni, Cu ve Co metallerinin tekli veya ikili hallerini içeren sorbentler ıslak emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen sorbentlerin yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi amacıyla X-ışını kırınım deseni (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizi (DRIFTS), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon (BET), taramalı elektron mikroskopisi (SEM-EDX) çalışmaları yürütülmüştür. Sentezlenen malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.1’de detaylı bir şekilde verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen sorbentlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Sorbent	Sentez yöntemi	Metal miktarı, kütlece %	Metal miktarı (EDX), kütlece %	Gözenek hacmi, cm ³ /g	BJH ads. gözenek çapı, nm	Yüzey alanı, m ² /g	Kristal boyutu, nm
Al ₂ O ₃	Ticari	-	-	0,63	9,7	166	-
20Ni@Al ₂ O ₃	Islak emdirmeye	20	19,85	0,47	12,5	101	25,2 ^a
20Cu@Al ₂ O ₃	Islak emdirmeye	20	21,03	0,41	12,5	93	42,7 ^b
20Co@Al ₂ O ₃	Islak emdirmeye	20	21,75	0,45	9,6	113	20,4 ^c
10Cu-10Co@Al ₂ O ₃	Islak emdirmeye	%10 Co %10 Cu	11,06 11,87	0,45	12,5	88	7,9 ^d 28,5 ^e

^a Kristal boyutu 51.8°'deki metalik Ni piki kullanılarak Scherrer denklemiyle hesaplanmıştır.

^b Kristal boyutu 43.3°'teki metalik Cu piki kullanılarak Scherrer denklemiyle hesaplanmıştır.

^c Kristal boyutu 36.9°'daki Co₃O₄ piki kullanılarak Scherrer denklemiyle hesaplanmıştır.

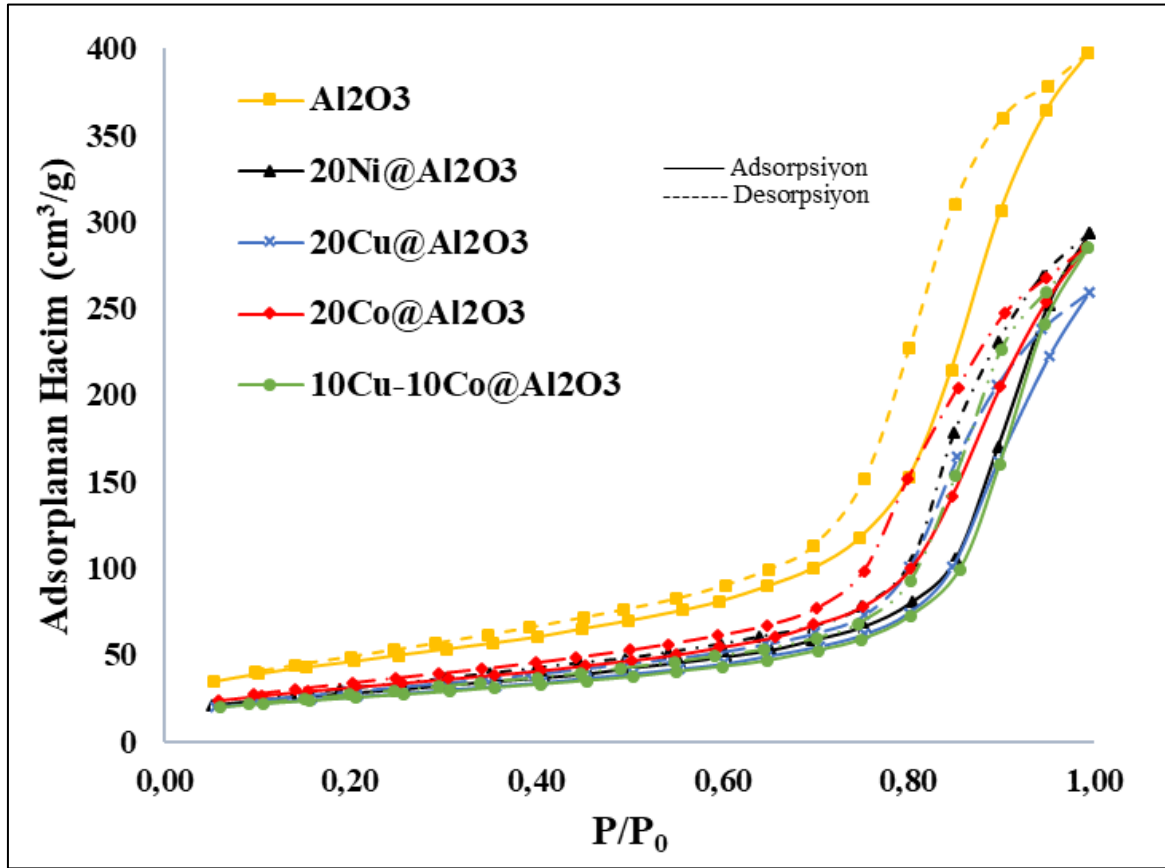
^d Kristal boyutu 37.3°'daki Co₃O₄ piki kullanılarak Scherrer denklemiyle hesaplanmıştır.

^e Kristal boyutu 43.3°'teki metalik Cu piki kullanılarak Scherrer denklemiyle hesaplanmıştır.

Ticari alümina destek malzemesi, monometalik ve bimetalik sorbentlerin deney öncesi N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri gözenek çapı, gözenek hacmi ve yüzey alanı özelliklerinin tayin edilebilmesi için yapılmıştır. 800 °C sıcaklıkta kalsinasyon işlemine tabi tutulan ticari alüminanın gözenek hacmi 0,62 cm³/g, gözenek çapı 12,2 nm ve yüzey alanı 166 m²/g olarak analizler sonucu elde edilmiştir. Hazırlanan monometalik sorbentlerin ve bimetalik sorbentin içeriğindeki toplam metal miktarının kütlece %20 olması hedeflenerek sentezler yapılmıştır. Metal içerikli sorbentlerin sentez aşamasındaki kalsinasyon ve indirgeme adımlarının her ikisi de 800 °C sıcaklıkta yürütülmüştür. Çizelge 4.1'den de görülebileceği gibi ticari alüminaya farklı metal yüklemeleri yapıldıkça hem gözenek hacmi hem de yüzey alanı değerlerinde düşüşler görülmektedir. Bu durum, gözenekli alümina malzemesinin yapısına metaller emdirildikçe Al₂O₃ matrisindeki gözenek boşluklarının tıkanmasına dayandırılmıştır. Aynı sıcaklık koşullarında sentezlenen sorbentler arasında gözenek hacmindeki en büyük düşüşü 0,41 cm³/g değeriyle 20Cu@Al₂O₃ göstermiştir. Literatürde mezogözenekli γ -Al₂O₃ destek malzemesi üzerine Ni, Co ve Cu metal yüklemeleri ve farklı kalsinasyon sıcaklıklarıyla (400 °C, 550 °C, 700 °C, 900 °C, 1100 °C) yapılan bir çalışmada yüksek kalsinasyon sıcaklıklarına çıkıldıkça sinterleşmenin itici bir güç haline gelmesinden ötürü bakır içerikli malzemelerin hem yüzey alanlarında hem gözenek hacimlerinde düşüş olduğu bu sonucu doğrulamaktadır [37]. Bakır ve kobaltın birlikte katılmasıyla elde edilen bimetalik sorbentin (10Cu-10Co@Al₂O₃) gözenek hacmindeki düşüş tekli bakır içeren sorbente göre daha az olmuştur. Bu sonucun ortaya

çıkmasında kobaltın bakır dağılımını artırarak sinterleşmeyi azaltmasının etkili olduğu düşünülmüştür.

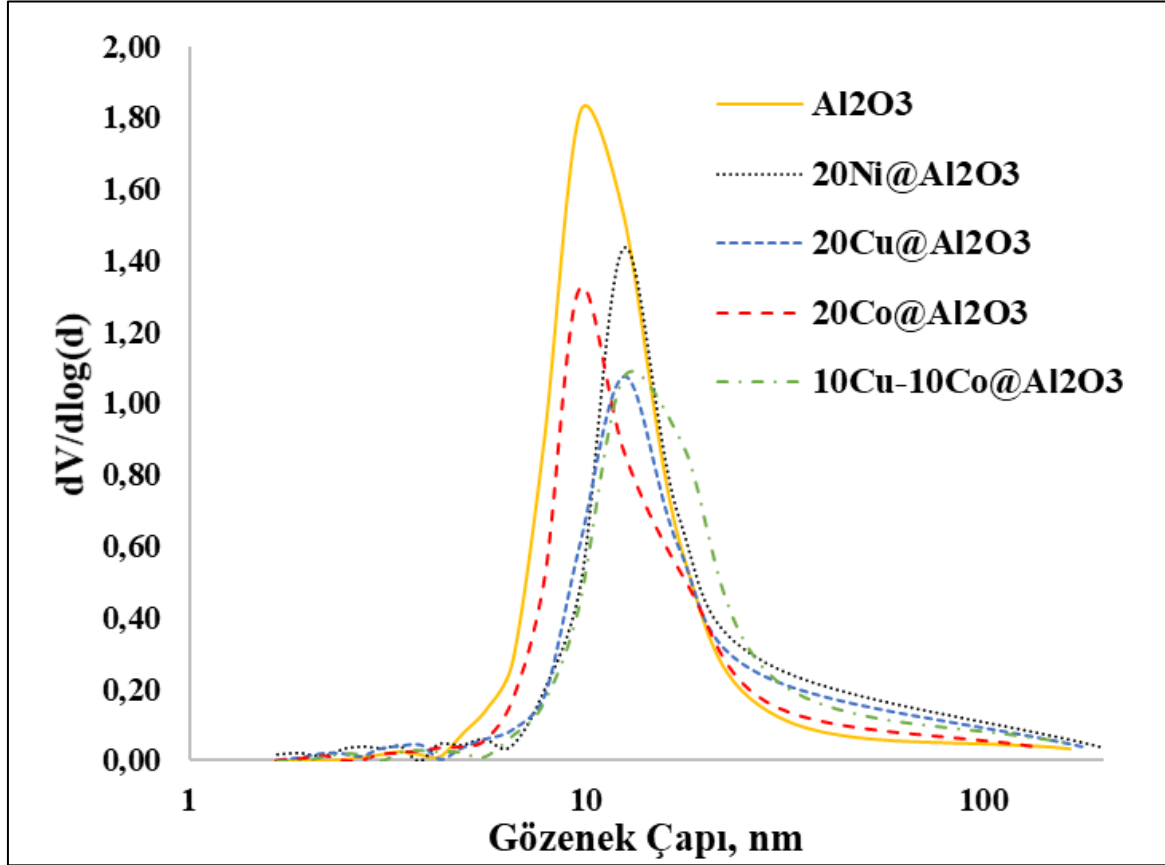
Ticari alümina ve farklı metaller içeren sorbentlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.1’de verilmiştir. Alümina ve sentezlenen bütün sorbentlerin, mezogözenekli malzemeler tarafından verilen Tip IV izoterm ile uyduğu görülmüştür [38]. IUPAC sınıflandırmasında pek çok farklı histeresis döngüsünün ana türleri H1, H2, H3 ve H4 olarak tanımlanmıştır [39]. İzotermine bakıldığında malzemelerin H3 tipi histeresis ile yakın bir davranış sergilediği görülmüştür.



Şekil 4.1. Ticari alümina ve sentezlenen sorbentlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

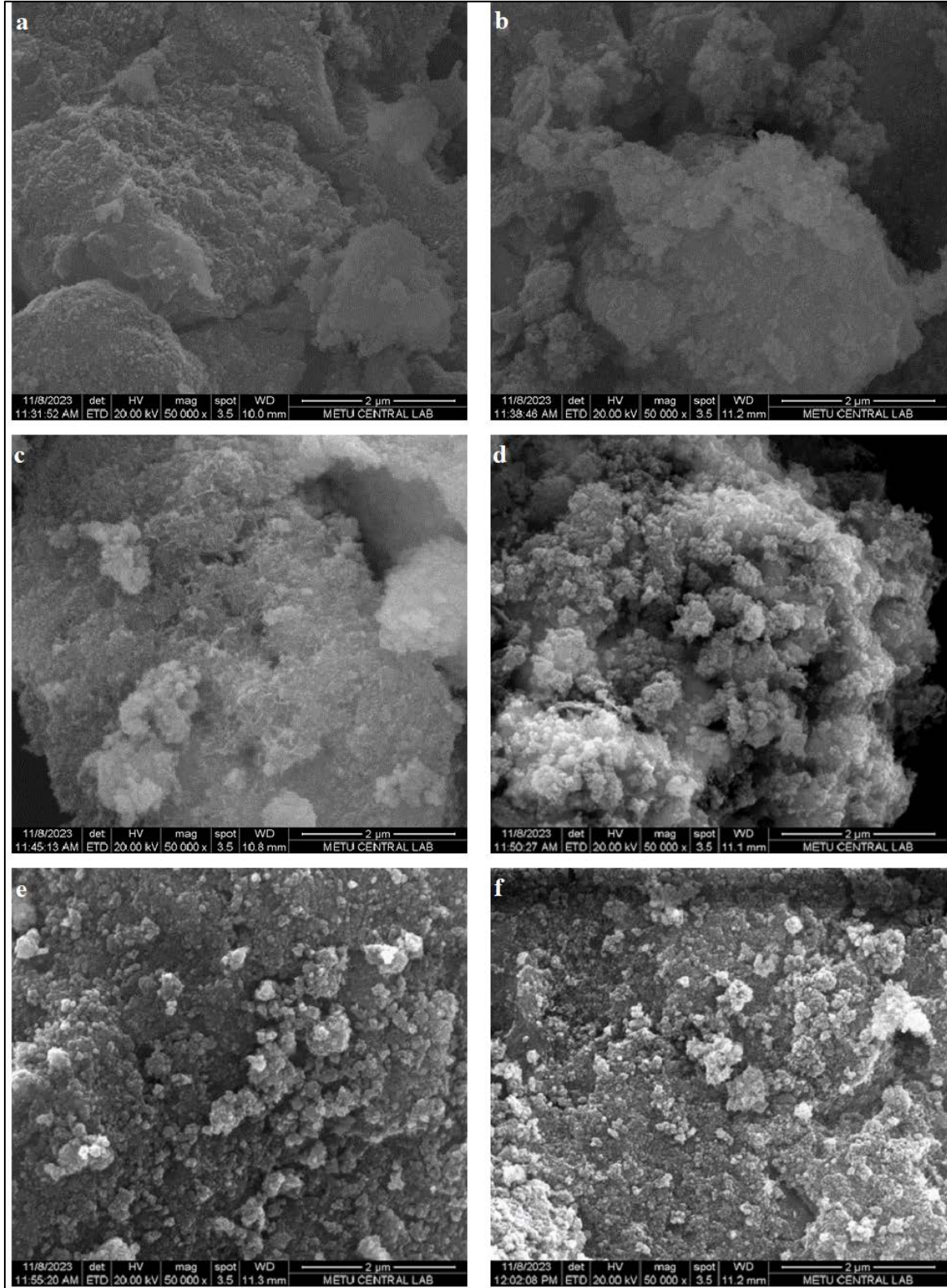
Ticari alümina ve farklı metaller içeren sorbentlerin BJH desorpsiyon verileri baz alınarak çizilen gözenek çap dağılımı eğrileri Şekil 4.2’de verilmiştir. Baskın gözenek boyutlarına bağlı olarak gözenekli katı malzemeler 3 grupta sınıflandırılır. 2 nanometreye kadar gözenek çaplarına sahip olanlar mikro gözenekli, 2 ila 50 nanometre arasında gözenek boyutlarına sahip olanlar mezogözenekli ve 50 nanometreyi aşan gözenek boyutlarına sahip olanlar

makro gözenekli olarak tanımlanmıştır [40]. Şekil 4.2'ye bakıldığında bütün malzemeler için gözenek çap dağılımlarının 9-17 nm aralığında olduğu ve bunun da mezogözenekli katı malzemelerin sahip olduğu gözenek boyutları ile örtüştüğü belirlenmiştir.



Şekil 4.2. Ticari alümina ve sentezlenen sorbentlerin gözenek çapı dağılımları

Ticari alümina, NiO içeren sorbent, Ni, Cu veya Co metallerinden bir tanesini içeren monometalik sorbentler ve Cu, Co metallerini birlikte içeren bimetalik sorbentine adsorptif desülfürizasyon testlerinde kullanılmadan önce yüzey morfolojisini ve içerdiği metal miktarlarının oranını görebilmek adına SEM-EDX analizleri yapılmıştır. Çizelge 4.1.'den de görülebileceği gibi monometalik sorbentler ve bimetalik sorbentin metal içerikleri hedeflenen ağırlıkça %20 oranına oldukça yakın sonuçlar vermiştir. Sentezlenen sorbentler için elde edilen EDX analizlerinin çıktıları EK-1'de verilmiştir. Hazırlanan oksit ve metalik içerikli sorbentlerin 50 000 büyütmede çekilen SEM görüntüleri Resim 4.1.'de verilmiştir.



Resim 4.1. Sorbentlerin SEM görüntüleri (a) ticari alümina (b) 20Ni@Al₂O₃ (c) 20NiO@Al₂O₃, (d) 20Cu@Al₂O₃, (e) 20Co@Al₂O₃, (f) 10Cu-10Co@Al₂O₃

Tez çalışması kapsamında kalsine γ - Al_2O_3 destek malzemesi, monometalik ve bimetalik sorbentlerin deney öncesi X-ışını difraksiyon analizleri kristal yapılarının tayin edilebilmesi için yapılmıştır. Ticari γ - Al_2O_3 , $20\text{Ni}@\text{Al}_2\text{O}_3$, $20\text{Cu}@\text{Al}_2\text{O}_3$, $20\text{Co}@\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $10\text{Cu}-10\text{Co}@\text{Al}_2\text{O}_3$ sorbentlerinin geniş açı (2θ : $10-90^\circ$) XRD desenleri Şekil 4.3'te verilmiştir. Literatüre bakıldığı zaman γ - Al_2O_3 malzemesinin karakteristik piklerinin 2θ : $19,6^\circ$, $31,9^\circ$, $37,6^\circ$, $39,5^\circ$, $45,8^\circ$, $60,5^\circ$ ve $66,8^\circ$ 'de olduğu görülmektedir (Joint Committee on Powder Diffraction Standards - JCPDS Dosya No: 29-0063). Deneylerde destek malzemesi olarak kullanılan γ - Al_2O_3 'ün bütün bu karakteristik piklere sahip olduğu Şekil 4.3'te görülmektedir. $20\text{Ni}@\text{Al}_2\text{O}_3$ sorbentine ait olan 2θ : $44,4^\circ$, $51,8^\circ$ ve $76,3^\circ$ 'de görülen pikler literatürde metalik nikel a ait olan ve JCPDS Dosya No: 04-0850'de verilen 2θ : $44,5^\circ$, $51,9^\circ$ ve $76,4^\circ$ karakteristik pikleri ile örtüşmektedir. γ - Al_2O_3 'e ait olan 2θ : $45,8^\circ$ 'deki karakteristik pik ile $20\text{Ni}@\text{Al}_2\text{O}_3$ sorbentindeki metalik nikel a ait karakteristik 2θ : $44,4^\circ$ 'deki pik çakışmaktadır. Literatürde JCPDS Dosya No: 04-0835'de verilen NiO 'ya ait karakteristik pikler 2θ : 37° , 43° , $62,5^\circ$, 75° ve 79° 'de yer almaktadır. $20\text{Ni}@\text{Al}_2\text{O}_3$ sorbentinin XRD deseninde 2θ : $37,5^\circ$ 'de bir kırınım piki görülmektedir ancak bu pik γ - Al_2O_3 'e ait 2θ : $37,6^\circ$ piki ile çakıştığı için bu pikin NiO 'ya ait olup olmadığı hususunda net bir yorum yapılamamıştır. Bu pik haricinde NiO 'ya ait diğer piklere rastlanılmamıştır. 800°C 'de yapılan indirgeme işlemiyle oksitli fazların metalik faza başarıyla indirgendiği söylenebilir. Sentezlenen sorbentlerin yapılarındaki metallerin kristal boyutları Scherrer denklemi (3.2) kullanılarak hesap edilmiştir. Metalik nikelin 2θ : $44,4^\circ$ 'deki piki, γ - Al_2O_3 'ün piki ile çakıştığı için $20\text{Ni}@\text{Al}_2\text{O}_3$ sorbentinde bulunan metalik nikelin kristal boyutu 2θ : $51,8^\circ$ 'deki pik baz alınarak bulunmuştur. EK-3'te verilen örnekte Scherrer denklemi kullanılarak metalik nikel için kristal boyutu hesaplanmıştır. $20\text{Ni}@\text{Al}_2\text{O}_3$ sorbentinin metalik nikel kristal boyutu 25,2 nm olarak bulunmuştur (Çizelge 4.1).

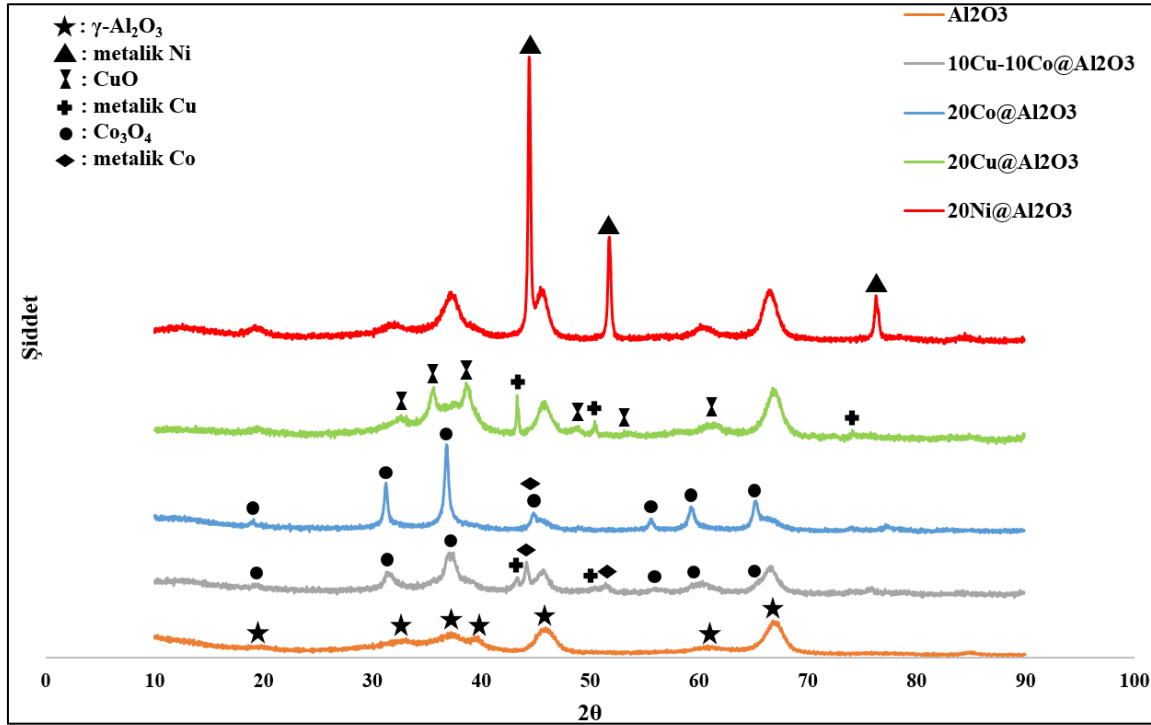
Şekil 4.3'e bakıldığında bakır içerikli monometalik $20\text{Cu}@\text{Al}_2\text{O}_3$ sorbentinin XRD deseninde 2θ : $32,6^\circ$, $35,7^\circ$, $38,7^\circ$, $48,9^\circ$, $53,6^\circ$ ve $61,4^\circ$ 'de görülen pikler literatürde CuO ile yapılan bir çalışmada verilen CuO 'ya ait 2θ : $32,6^\circ$, $35,7^\circ$, $38,9^\circ$, $49,0^\circ$, $53,6^\circ$ ve $61,7^\circ$ 'deki pikler ile uyum göstermektedir [41]. 2θ : $43,3^\circ$, $50,4^\circ$ ve $74,2^\circ$ 'de görülen pikler ise bakır ile yapılan bir çalışmada metalik Cu 'ya ait olarak verilen 2θ : $43,3^\circ$, $50,5^\circ$ ve $74,1^\circ$ 'deki karakteristik pikler ile örtüşmektedir [42]. İndirgenmiş $20\text{Cu}@\text{Al}_2\text{O}_3$ sorbenti için görülen CuO piklerinin nedeninin bakırın tekrar oksitlenme özelliğinden kaynaklandığı söylenebilir. Deneyde kullanılan sorbentlerin indirgemesi deneyin yapıldığı kolonun içinde değil ayrı bir cam indirgeme tüpünde yapılmıştır ve indirgeme işleminden sonra sorbentler hava ile temas

etmişlerdir. Ortam sıcaklığında, havaya maruz bırakılan bakır içerikli malzemelerde hızlı bir oksitlenme reaksiyonunun gerçekleştiğine dair literatürde çalışmalar bulunmaktadır [43-45] Scherrer denklemi yardımıyla 2θ : $43,3^\circ$ 'deki pik baz alınarak yapılan hesapta metalik bakırın kristal boyutu 42,7 nm olarak bulunmuştur (Çizelge 4.1). 800°C 'de yapılan kalsinasyon ve indirgeme işlemlerinin bakır partiküllerinin aglomerasyonuna yol açtığı ve bunun da kristal boyutunun yüksek çıkmasında etkili olduğu düşünülmüştür.

$20\text{Co}@ \text{Al}_2\text{O}_3$ sorbenti için Şekil 4.3'teki XRD desenine bakıldığında 2θ : $19,0^\circ$, $31,3^\circ$, $36,9^\circ$, $44,8^\circ$, $55,7^\circ$, $59,3^\circ$ ve $65,4^\circ$ 'de görülen pikler literatürde kobalt oksit ile yapılan çalışmalarda Co_3O_4 'e ait olarak verilen 2θ : $19,0^\circ$, $31,3^\circ$, $36,9^\circ$, $44,8^\circ$, $55,7^\circ$, $59,3^\circ$ ve $65,3^\circ$ pikleri ile uyuşmaktadır [46, 47]. Yapılan bazı çalışmalar metalik kobaltlı numunelerin havaya maruz bırakılmasından sonra yeniden oksitlenebileceğini göstermektedir [48-51]. Tez çalışması kapsamında sentezlenen kobalt içerikli sorbentlerin indirgenme işleminden sonra havaya maruz kalmasından ötürü oksitlendikleri söylenebilir. XRD sonuçlarında 2θ : $44,4^\circ$ 'de görülen pik Co_3O_4 'e ait olan 2θ : $44,8^\circ$ piki le çakışıyor olsa da metalik kobalta ait olduğu söylenebilir. [52]. XRD deseninde Co_3O_4 'e ait olan 2θ : $36,9^\circ$ 'deki en yüksek pik baz alınarak Scherrer denkleminde göre yapılan kristal boyutu hesabında sonuç 20,4 nm olarak bulunmuştur (Çizelge 4.1).

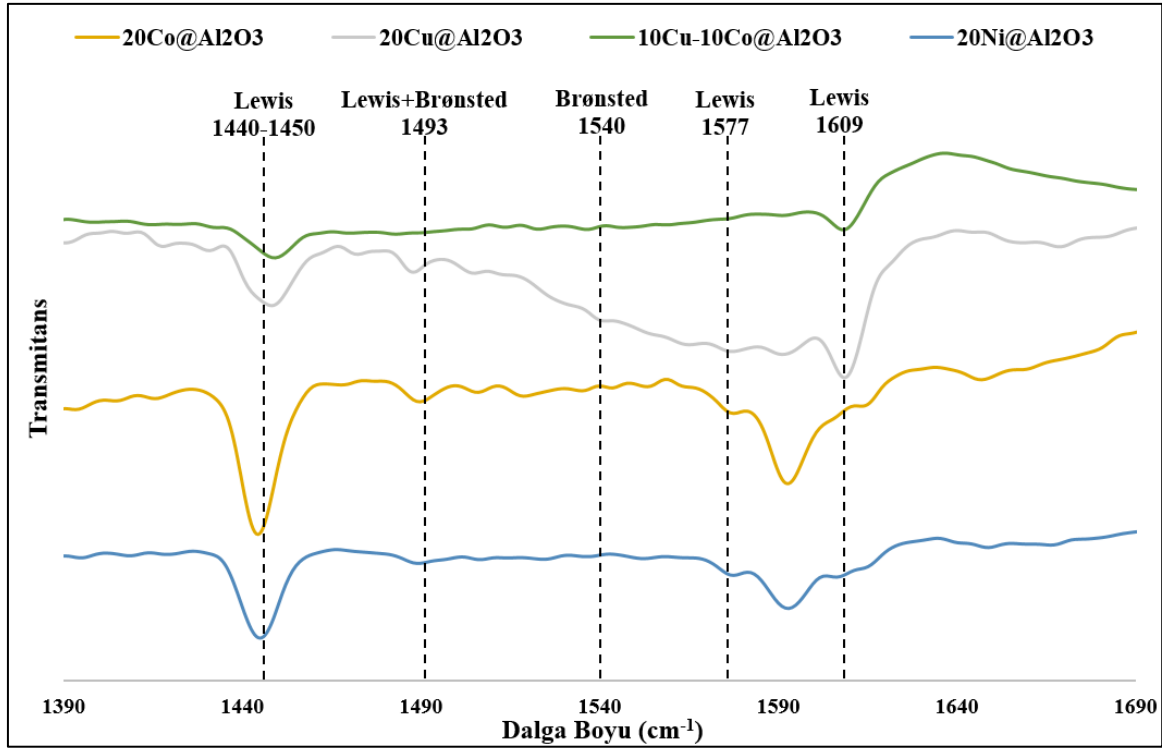
Bakır ve kobalt metallerini içeren bimetalik $10\text{Cu}-10\text{Co}@ \text{Al}_2\text{O}_3$ sorbentinin XRD deseninde (Şekil 4.3) metalik bakır, metalik kobalt ve kobalt oksite (Co_3O_4) ait kırınım pikleri görülmektedir. Desende görülen 2θ : $19,4^\circ$, $31,5^\circ$, $37,3^\circ$, $56,0^\circ$, $59,8^\circ$ ve $65,6^\circ$ pikleri $20\text{Co}@ \text{Al}_2\text{O}_3$ sorbentinin XRD sonuçlarında verilen Co_3O_4 'e ait pikler ile yakınlık göstermektedir ancak kırınım piklerinin $0,3-0,5^\circ$ sağa doğru kaydıkları görülmektedir. Aynı zamanda bu piklerin şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Bimetalik sorbentte metalik kobalta ait olan 2θ : $44,2^\circ$ ve $51,5^\circ$ pikleri belirgin hale gelmiştir. Bununla birlikte 2θ : $43,8^\circ$ ve $50,9^\circ$ 'de görülen pikler, $20\text{Cu}@ \text{Al}_2\text{O}_3$ sorbentinin XRD sonuçlarında verilen metalik bakıra ait pikler ile benzerlik göstermektedir ancak her iki pikte de $0,5^\circ$ 'lik bir sağa doğru kayma durumu oluşmuştur. Bimetalik sorbentte monometalik sorbentin XRD sonuçlarında görülen CuO 'ya ait piklerin hiçbirine rastlanılmamıştır. Bimetalik sorbent için kobalta göre 2θ : $37,3^\circ$ 'deki Co_3O_4 'e ait olan en yüksek pik esas alınarak yapılan hesap ile bimetalik sorbentte kristal boyutu 7,9 nm olarak bulunmuştur. Bimetalik sorbent için bakıra göre 2θ : $43,3^\circ$ 'deki metalik Cu'ya ait olan pik esas alınarak yapılan hesap ile de bimetalik sorbentin kristal boyutu 28,5 nm olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar ışığında bakırın yanına kobalt

ilavesinin bakırın dağılımını artırarak kristal boyutunda azalmayı sağladığı yorumu yapılabilir.



Şekil 4.3. γ - Al_2O_3 , monometalik ve bimetalik sorbentlerin XRD sonuçları

Çalışma kapsamında, deney öncesi indirgenmiş monometalik $20\text{Ni}@ \text{Al}_2\text{O}_3$, $20\text{Cu}@ \text{Al}_2\text{O}_3$, $20\text{Co}@ \text{Al}_2\text{O}_3$ ve bimetalik $10\text{Cu}-10\text{Co}@ \text{Al}_2\text{O}_3$ sorbentlerinin Lewis ve Brønsted asit bölgelerinin tayin edilebilmesi için numunelere piridin adsorbe edilip DRIFTS analizleri yapılmıştır. Literatürde, spektrumun 1445-1450 aralığı, 1577 ve 1609 cm^{-1} dalga boylarında Lewis asit sitelerinin pik gösterdiği belirtilmiştir. 1493 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikin hem Brønsted hem de Lewis asit bölgelerini, 1540 cm^{-1} dalga boyundaki pikin ise Brønsted asit bölgesini gösterdiği ifade edilmiştir [53, 54]. Şekil 4.4'den görülebileceği gibi analiz edilen bütün sorbentler Lewis güçlü asit bölgelerini temsil eden 1445-1450 cm^{-1} ve 1609 cm^{-1} dalga boylarında pik vermiştir. Her iki tür asit sitesini belirten 1493 cm^{-1} dalga boyu ve Lewis zayıf asit sitesini belirten 1577 cm^{-1} dalga boyu için $10\text{Cu}-10\text{Co}@ \text{Al}_2\text{O}_3$ sorbenti haricindeki sorbentler pik göstermekle birlikte 1493 cm^{-1} dalga boyu bölgesinde piklerde az miktarda bir sola kayma görülmektedir. 1540 cm^{-1} Brønsted asit bölgesinde düşük de olsa $20\text{Cu}@ \text{Al}_2\text{O}_3$ sorbentinin pik verdiği söylenebilir. Bütün sorbentlerde görülen 1593 cm^{-1} dalga boyundaki pik, piridin hidrojen bağı ile ilişkilidir.



Şekil 4.4. Monometalik sorbentler ve bimetalik sorbentin DRIFTS spektrumları

4.2. Sorbentlerin Adsorptif Desülfürizasyon Test Performansları

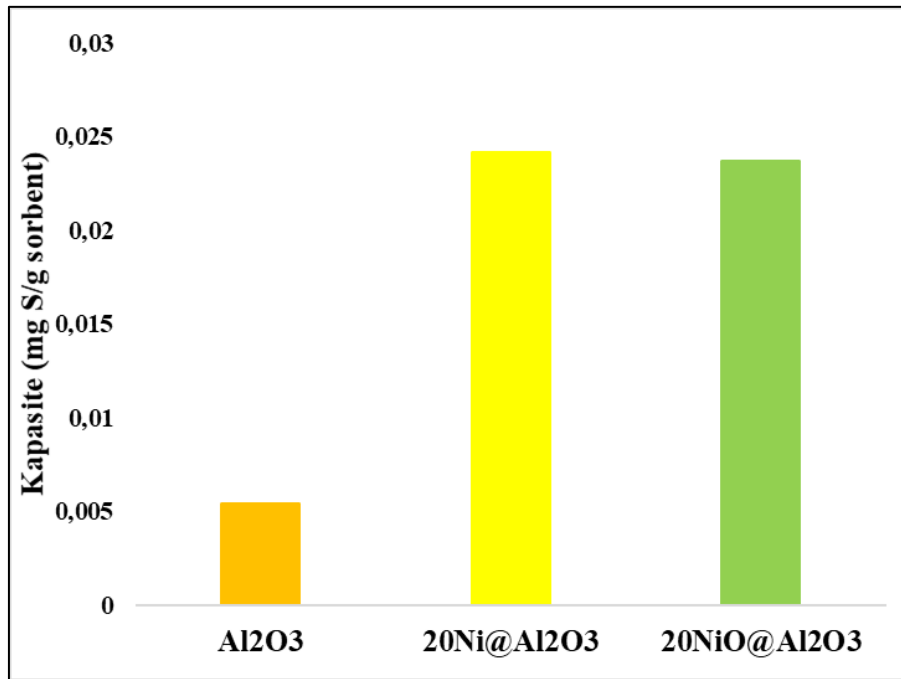
4.2.1. Sorbentlerin ortam koşullarındaki adsorptif desülfürizasyon test performansları

Tez çalışması kapsamında destek malzemesi olarak kullanılan Saint-Gobain marka SA6*73 tipindeki ticari alümina, NiO yüklenmiş alümina, Ni, Cu veya Co metallerinden birini içeren monometalik sorbentler ve Cu, Co metallerini içeren bimetalik sorbentin ticari dizelin adsorptif desülfürizasyonundaki performansları test edilmiştir. Metalik sorbentler deneylerde kullanılmadan önce 800 °C sıcaklıkta hidrojen gazı kullanılarak dört saat boyunca indirgenmiştir. Başlangıçta bütün sorbentlerin deneyleri oda sıcaklığında yapılmıştır. Kullanılan sorbentlerin yoğunluklarının farklı olmasından ötürü aynı ağırlıkta farklı hacim değerlerine sahip olmuşlardır. Bu nedenle kolona beslenen dizelin hacimsel akış hızı LHSV değerine göre belirlenmiştir. LHSV (liquid hourly space velocity), kolonda bulunan sorbent hacmi başına saatte giren dizel besleme hacmidir. Bütün deneylerde LHSV değeri 1 saat⁻¹ olarak sabit tutulmuştur. Adsorptif desülfürizasyon deneyleri sabit yataklı sürekli akış sisteminde gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığı koşulunda en iyi kükürt adsorpsiyon kapasitesini veren bimetalik sorbentin daha yüksek sıcaklıklarda performansı

test edilmiştir. Dizel içerisindeki toplam kükürt miktarının analizi ICP-OES cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Çalışmaların ilk aşamasında herhangi bir yükleme yapılmamış ticari γ -alümina, NiO içerikli $20\text{NiO}@Al_2O_3$ ve monometalik $20\text{Ni}@Al_2O_3$ sorbentleriyle deneyler yapılmıştır. Literatürde dizelin sıvı faz adsorpsiyon çalışmalarında yüksek kapasite ve seçicilik göstermesinden ötürü etkili olan nikel bazlı sorbentlerin kullanımı yaygındır [55, 56]. Nikelin kükürdü güçlü bir şekilde adsorbe ettiği gösterilmiştir. Yakıttaki diğer moleküllerin aksine nikel yüzeyi ile kükürt molekülleri arasında daha güçlü bir şekilde etkileşim oluşmaktadır [57]. Bununla birlikte kükürt, nikel oksidin kafes yapısına girerek tersinmez bir şekilde kimyasal olarak adsorbe olur [58]. Deneyler ortam sıcaklığı, atmosferik basınç ve LHSV değeri 1 saat^{-1} olacak şekilde sabit yataklı kolonda sürekli akış geçirilerek yürütülmüştür. Deneyler dört saatlik süre boyunca yapılmıştır. Desülfürizasyonu yapılan ticari dizelin başlangıçtaki kükürt konsantrasyonu ağırlıkça 8,72 ppm'dir. Alüminanın da mezogözenekli yapısından ötürü kükürtlü bileşikler adsorbe edebileceği öngörüsünden dolayı hiçbir yükleme yapılmamış saf alüminayla da deney yapılmıştır. Aynı şartlarda yapılan deneyler sonucunda sorbentlerin toplam kapasite değerleri Şekil 4.5'te verilmiştir. Grafikten de görülebileceği gibi en yüksek kapasiteyi $0,0242 \text{ mg-S/g-sorbent}$ değeriyle yapısında indirgenmiş nikel bulunan $20\text{Ni}@Al_2O_3$ sorbenti göstermiştir. Bunu $0,0236 \text{ mg-S/g-sorbent}$ değeriyle $20\text{NiO}@Al_2O_3$ sorbenti ve $0,005 \text{ mg-S/g-sorbent}$ değeriyle Al_2O_3 takip etmiştir. Mezogözenek etkisinin yanı sıra alüminanın adsorpsiyon aktivitesi göstermesinin asit-baz etkileşiminden de kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Asit-baz etkileşim mekanizmasında sorbentin metal bölgesi (Al) Lewis asidik bölgesi gibi davranır ve Lewis asit-baz etkileşimi yoluyla organik kükürt bileşiklerinin bazik kükürt atomlarına bağlanır [59]. Alüminanın yüksek yüzey alanına sahip olmasından ötürü Van der Waals etkileşimi yoluyla fiziksel adsorpsiyonla da kükürtlü bileşikler bir miktar adsorbe ettiği söylenebilir [60]. Literatürde yapılan çalışmalarda bir destek malzemesi üzerine hem metal oksit hem de metal formunda yapılan yüklemelerle hazırlanan sorbentlerin dizel yakıtın adsorptif desülfürizasyonunda kullanıldığı görülmektedir. Tez çalışmasında karşılaştırma yapabilmek amacıyla hem nikel oksit içeren $20\text{NiO}@Al_2O_3$ hem de indirgenerek elde edilen metalik nikel içeren $20\text{Ni}@Al_2O_3$ sorbentleri test edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında Ni veya NiO yüklemesiyle alüminaya göre kükürt tutma kapasitesinde yaklaşık 5 kat artış gözlemlenmiştir. Hem metalik Ni hem de NiO yüklü sorbentler için kükürt adsorpsiyon kapasitesi artışıındaki etkin olan adsorpsiyon mekanizmasının π -kompleksasyonu olduğu

düşünülmüştür. π -kompleksasyon, adsorpsiyonun genellikle meydana geldiği birincil yol olan kimyasal kompleksleşme bağının bir türüdür. Bir sorbent ile kükürt bileşikleri arasında Van Der Waals etkileşimlerinden daha güçlü, ancak tersine çevrilebilecek kadar zayıf olan kovalent olmayan bir etkileşimi içerir [61]. Daha güçlü bağlanma, örneğin kükürt bileşikleri ile kükürt içermeyen aromatikler arasında daha yüksek seçicilik sağlar. Bağlanmayı kırmak için uygun mühendislik yöntemleriyle rejenerasyon mümkündür. Ticari dizel, π -kompleksasyonu yoluyla kükürt bileşikleriyle rekabetçi bir şekilde adsorbe edilebilecek aromatik bileşikler içerir. Kükürt bileşiklerine karşı adsorpsiyon kapasitesini ve seçiciliği en üst düzeye çıkarmak için bu rekabetçi adsorpsiyondan kaçınılmalıdır [62]. π -kompleksasyon mekanizması aynı zamanda direkt S-M (kükürt-metal) bağlanmasını da içerir. Aromatiklerle rekabetçi adsorpsiyonu arttırmak için, çeşitli çalışmalar doğrudan kükürt-metal bağı (S-M, δ) yoluyla adsorpsiyonun, adsorpsiyon seçiciliğini büyük ölçüde artırabileceğini bildirmiştir. Doymamış metal bölgeleri, doğrudan bir kükürt-metal bağı oluşturarak kükürt bileşiklerine karşı güçlü bir çekim gösterir, bu da adsorptif desülfürizasyon performansının artmasına neden olur [63, 64]. Deney sonuçlarına bakıldığında, bu bahsedilen mekanizmaların 20Ni@Al₂O₃ sorbenti için biraz daha etkin olduğu söylenebilir. Yapısında indirgenmiş nikel bulunan sorbentin bir miktar daha fazla kapasiteye sahip olmasından ötürü ilk aşamadan sonra denenecek metallerin sorbentlerde indirgenmiş yani metalik formda olmasına karar verilmiştir.



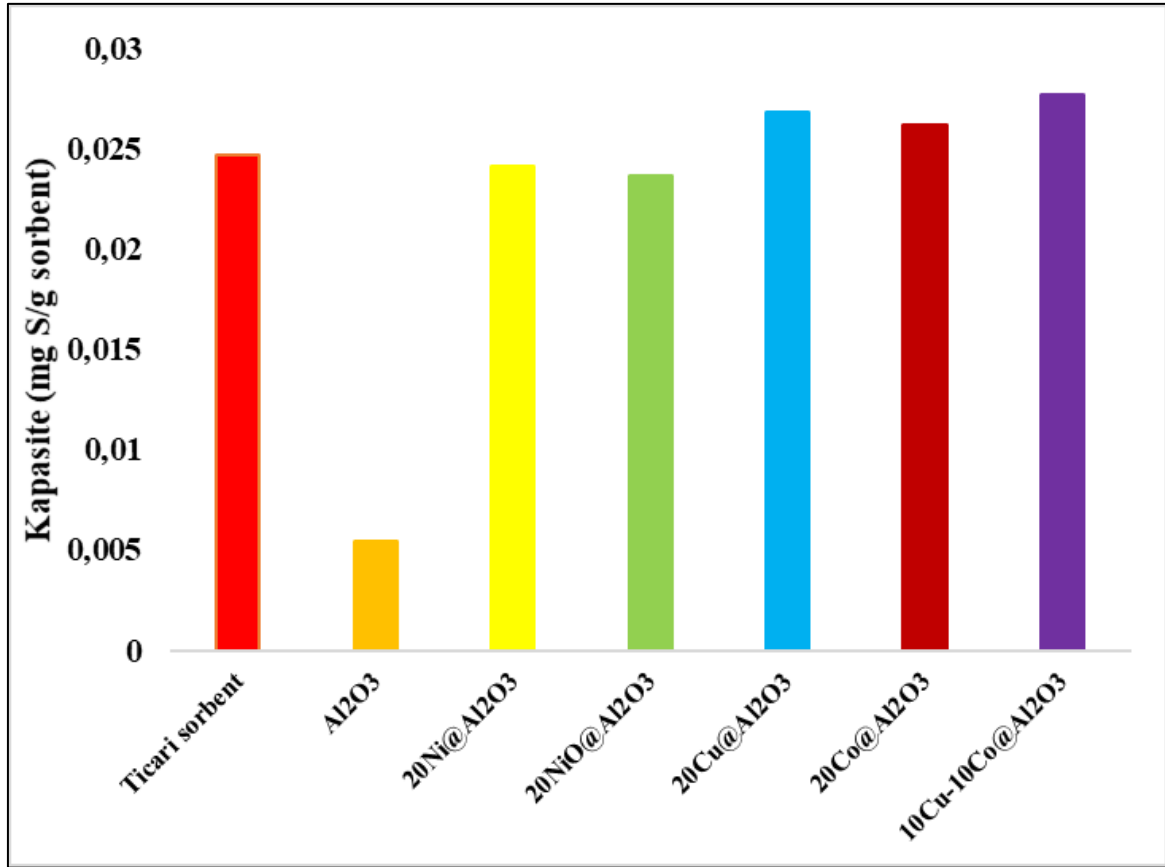
Şekil 4.5. Ticari alümina, NiO ve Ni içerikli sorbentlerin kapasite karşılaştırması

Yapılan çalışmalarda alümina, aktif karbon ve zeolit destekli Cu sorbentlerin ulaşım yakıtlarının desülfürizasyonunda etkili olduğu rapor edilmiştir [32]. Literatürde bir araştırma grubunun yaptığı çalışmalarda bakır içeren sorbentler π -kompleksasyon sorbenti olarak tanımlanmış ve adsorptif desülfürizasyonda en etkin metal olduğu söylenmiştir. Bu yayınlarda, kompleksleşme mekanizması sırasında bakırın, s-orbitalleriyle δ (sigma) bağlarını oluşturabildiği ve ek olarak d-orbitalleriyle kükürt halkasının antibağ π - orbitallerine elektron yoğunluğunu geri verebildiği söylenmiştir [65]. Literatürde çalışılan metallerden bir tanesi olması sebebiyle ilk aşamadan sonra, bakır metalinin yüklü olduğu monometalik sorbentlerle deney yürütülmüştür. $20\text{Cu}@Al_2O_3$ sorbentinin kükürt tutma kapasitesi 0,0268 mg-S/g-sorbent olarak bulunmuştur. MCM-41 destek malzemesi üzerindeki kobalt alanlarının desülfürizasyon etkinliği literatürde açıklanmıştır. Hidrodesülfürizasyon prosesi için dirençli olan aromatik kükürt bileşiklerini yakalamak için geçiş metali (Co vb.) işlevselleştirilmiş adsorbanlar geliştirilmiştir [66, 67]. Çalışmalarda alümina destek üzerine yüklenmiş kobalt içerikli monometalik sorbentlerle de çalışılmıştır. 4 saatlik deney sonucunda $20\text{Co}@Al_2O_3$ sorbenti 0,0262 mg-S/g-sorbent kükürt adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. $20\text{Cu}@Al_2O_3$ ve $20\text{Co}@Al_2O_3$ sorbentlerinin kullanıldığı adsorptif desülfürizasyon prosesinde π -kompleksleşme mekanizmasının etkin olduğu söylenebilir. Bu mekanizmada, kullanılan metal atomlarının s orbitalleri aracılığıyla kükürtlü bileşiklerle δ (sigma) bağlarını oluşturduğu aynı zamanda d-orbitalleriyle kükürt halkasının antibağ π - orbitallerine bağlandığı yorumu yapılabilir. Bu mekanizmalara ek olarak literatürde dizelin adsorptif desülfürizasyonunda asit-baz etkileşiminin de etkin olduğu yazılmıştır. “Pearson's hard-soft acid-base (HSAB)” teorisine uygun olarak zayıf bazik karakterdeki kükürt bileşiklerinin zayıf Lewis asit bölgeleri (örneğin Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+}) ile asit-baz kompleksleri oluşturabileceği genel olarak kabul edilmiştir [68]. Bir çalışmada, polimer türevi aktif karbonlar Fe, Cu, Ni, Co, ve Ag ile ayrı ayrı yüklenmiş ve performansları 4,6-DMDBT ve DBT içeren model dizel yakıtının adsorptif desülfürizasyonunda incelenmiştir. Yüksek Lewis asidik kuvvetine sahip sorbentler, 4,6-DMDBT'nin daha yüksek baziklik kuvveti nedeniyle 4,6-DMDBT için DBT'ye göre daha yüksek bir seçicilik göstermiştir [69]. Başka bir çalışmada, zayıf Lewis baz özelliği gösteren BT ve DBT içeren model dizel yakıtın adsorptif desülfürizasyonunda Ag^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} ve Fe^{3+} ile yüklenmiş aktif karbon ve Y-zeolit sorbentler kullanılmıştır. Ag/aktif karbon sorbentinin daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermesi Ag^+ iyonlarının zayıf Lewis asidite özelliğine atfedilmiştir [70]. Monometalik sorbentler arasında $20\text{Cu}@Al_2O_3$ en yüksek kapasiteyi gösterirken, bunu $20\text{Co}@Al_2O_3$ takip etmiştir. Bu performans sonuçları DRIFTS analizleri ile uyumlu

gözükmektedir. $20\text{Cu}@ \text{Al}_2\text{O}_3$, 1609 cm^{-1} dalga boyu güçlü Lewis asit bölgesi ve 1493 cm^{-1} dalga boyu Brønsted+Lewis asit bölgesinde en yüksek pikleri verirken, 1540 cm^{-1} dalga boyu Brønsted asit bölgesinde pik veren tek sorbent olmuştur. $20\text{Co}@ \text{Al}_2\text{O}_3$ ise $1440\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu güçlü Lewis asit bölgesi ve 1577 cm^{-1} dalga boyu zayıf Lewis asit bölgesinde en yüksek pikleri vermiştir. Bu sonuçlar ışığında asit-baz etkileşiminin dizelin adsorptif desülfürizasyonunda etkili olduğu söylenebilir.

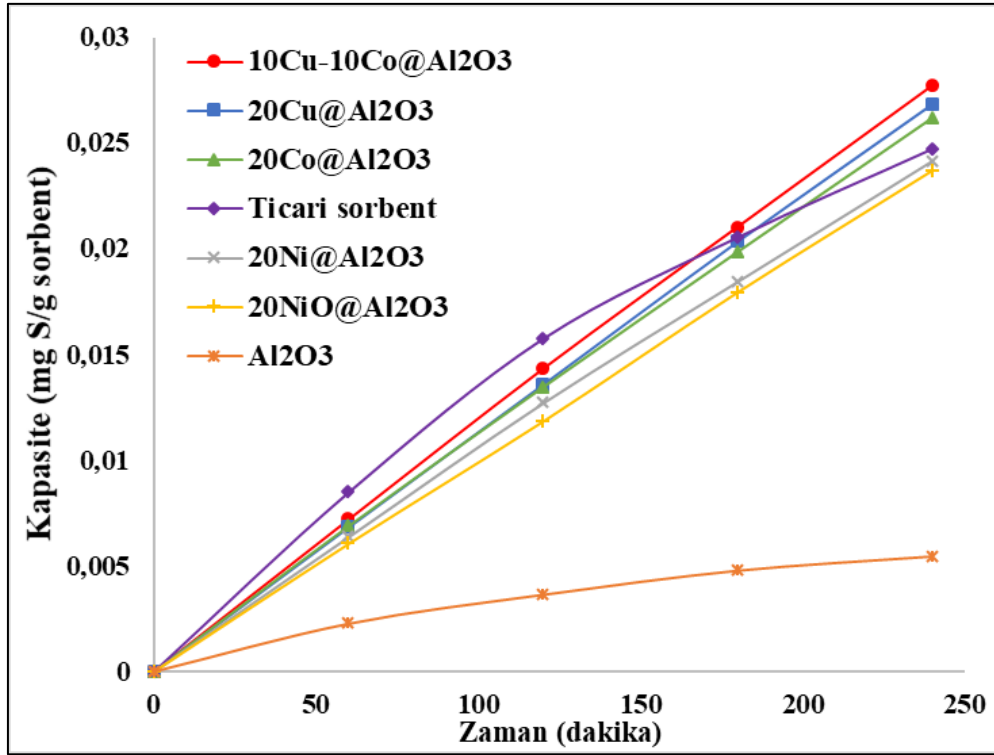
Literatürde, dizelin adsorptif desülfürizasyonunda farklı metallerin taşıyıcıların üzerine bimetalik olarak yüklenerek kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır [19, 32]. Ancak bu çalışmalar arasında alümina üzerine bakır ve kobaltın birlikte yüklendiği sorbentleri içeren bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Çalışmalarda monometalik sorbentler arasında en yüksek kapasiteleri gösteren bakır ve kobalt içerikli sorbentler birleştirilerek bimetalik $10\text{Cu}\text{-}10\text{Co}@ \text{Al}_2\text{O}_3$ sorbenti sentezlenip test edilmiştir. Burada bu iki metalin birlikte kullanılıp sinerjik bir etki yaratılarak daha yüksek kapasite elde edilmesi amaçlanmıştır. Sonuçta, bütün sorbentler arasında en yüksek kükürt adsorpsiyon kapasitesi $0,0277\text{ mg-S/g-sorbent}$ değeriyle bimetalik sorbent kullanılarak elde edilmiştir. $10\text{Cu}\text{-}10\text{Co}@ \text{Al}_2\text{O}_3$ sorbentinin XRD sonuçlarına göre bulunan $7,9\text{ nm}$ kristal boyutu hem $20\text{Cu}@ \text{Al}_2\text{O}_3$ sorbentinin hem de $20\text{Co}@ \text{Al}_2\text{O}_3$ sorbentinin kristal boyutundan küçüktür. Bununla birlikte BET sonuçlarına göre de bakır ve kobaltın birlikte kullanılmasıyla elde edilen bimetalik sorbentin gözenek hacmindeki düşüş tekli bakır içeren sorbente göre daha az olmuştur. Bu sonuçların ortaya çıkmasında kobaltın bakır dağılımını artırarak sinterleşmeyi azaltmasının etkili olduğu düşünülmüştür ve bu etkinin adsorptif desülfürizasyon performansına olan olumlu katkısı da deney sonuçlarından görülmektedir.

Sentezlenen sorbentlerin performanslarını ticari bir ürünle kıyas edebilmek adına ticari bir sorbent temin edilmiş ve bu sorbentin de performansı test edilmiştir. Ortam koşullarında ve $\text{LHSV} = 1\text{ s}^{-1}$ değerinde yapılan deneyde sorbentin kapasitesi $0,0247\text{ mg-S/g-sorbent}$ olarak bulunmuştur. Ortam koşullarında yapılan deney sonuçlarına göre $20\text{Cu}@ \text{Al}_2\text{O}_3$, $20\text{Co}@ \text{Al}_2\text{O}_3$ ve $10\text{Cu}\text{-}10\text{Co}@ \text{Al}_2\text{O}_3$ sorbentleri ticari ürüne kıyasla daha iyi performans göstermişlerdir. Performansları test edilen bütün sorbentlerin kükürt adsorpsiyon kapasite değerlerini gösteren grafik Şekil 4.6’da verilmiştir.



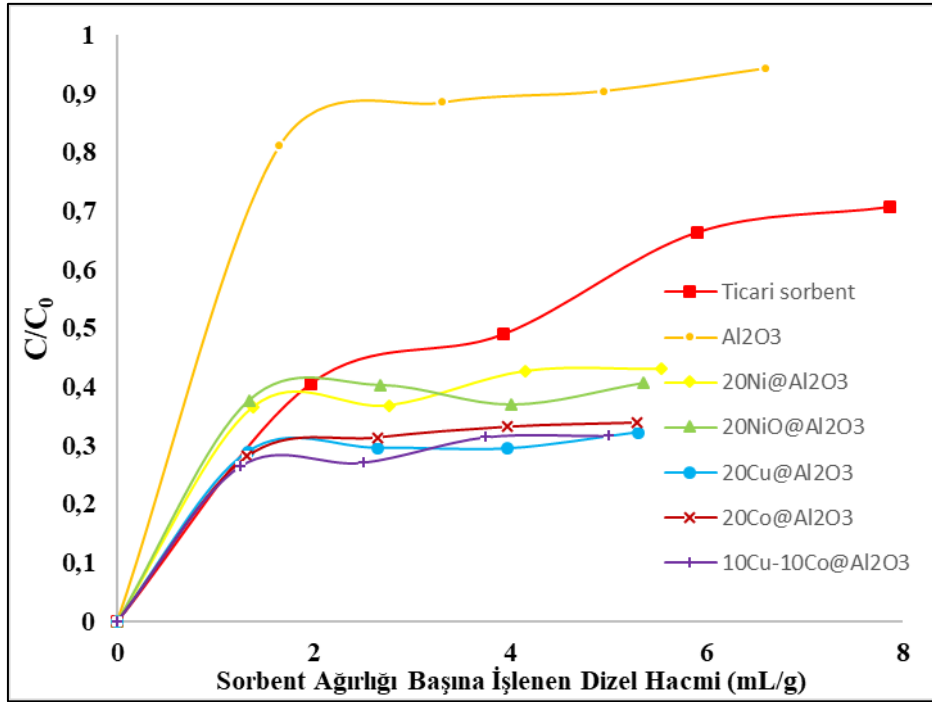
Şekil 4.6. Ortam koşullarında yapılan deneylerde kullanılan bütün sorbentlerin kapasite karşılaştırması

Ortam koşullarında dört saat boyunca yapılan deneylerde birer saatlik aralıklarla numuneler alınmış ve içerisindeki kükürt konsantrasyonları analiz edilmiştir. Bu analizlerin sonucunda elde edilen veriler de kullanılarak kapasite değerleri hesaplanmıştır. Test edilen bütün sorbentlerin zamana karşılık kapasitelerindeki değişim Şekil 4.7’de verilmiştir. Grafikten de görülebileceği gibi zaman ilerledikçe bütün sorbentlerin kapasitelerinde farklı oranlarda artışlar gerçekleşmiştir. Bununla birlikte Al₂O₃ sorbenti doyma eğilimi göstermektedir. Ticari sorbentin eğrisinin lineerlikten sapmış olması da doyma eğilimi göstereceğine işaret olarak kabul edilebilir. Bu iki sorbent haricindeki diğer sorbentlerin eğrilerinin lineer bir eğilim gösteriyor olması deney sürelerinin uzatılması durumunda, sorbentlerin kapasitelerinin artacağını ve henüz doyma noktasına yaklaşmadıklarını göstermektedir. Sorbentlerin kapasite değerlerinin hesaplanmasına ilişkin örnek bir hesaplama EK-4’te verilmiştir.



Şekil 4.7. Deneylerde kullanılan bütün sorbentlerin zamana karşılık kapasite değerleri

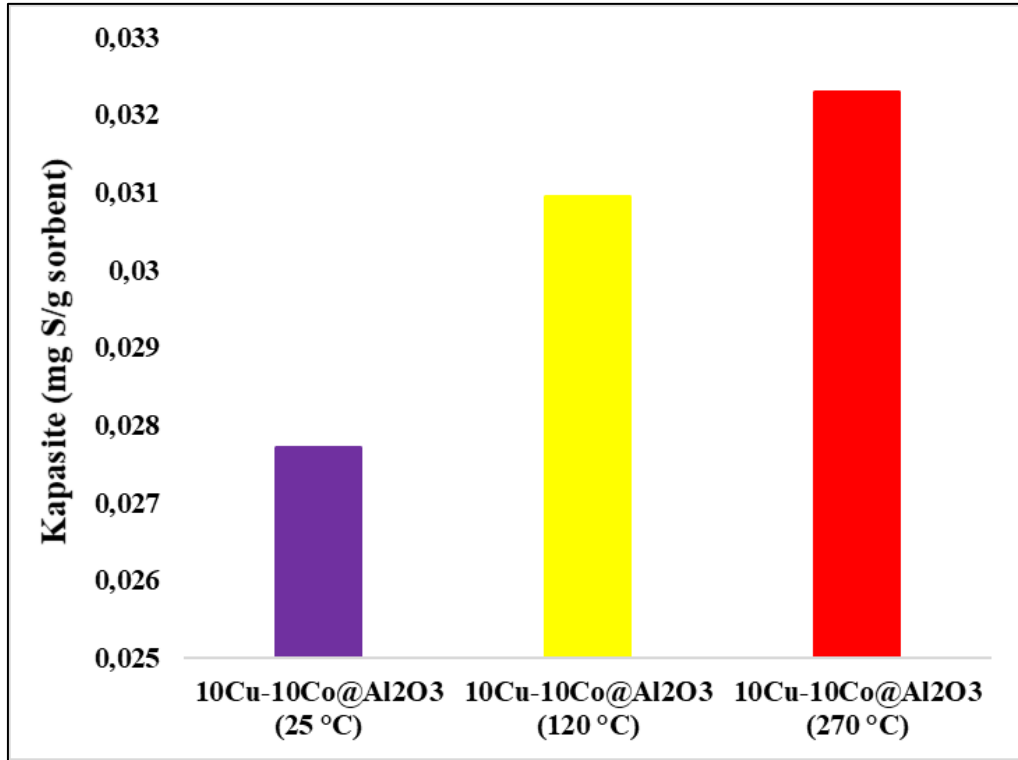
Ortam sıcaklığında ve 1 saat^{-1} LHSV değerinde sorbentler üzerinde ticari dizeldaki kükürt bileşiklerinin breakthrough eğrileri Şekil 4.8’de verilmiştir. En düşük C/C_0 değerlerine 10Cu-10Co@Al₂O₃ ve 20Cu@Al₂O₃ sorbentleri ile yapılan deneylerde ulaşılmıştır. C/C_0 parametresinin kükürt adsorpsiyon kapasitesi ile ters orantılı bir ilişkisi olduğu düşünüldüğünde bu beklenen bir sonuçtur. Ticari γ -Al₂O₃ ile yapılan deneyde C/C_0 oranında hızlı bir yükselme gerçekleşmiş ve dördüncü saatin sonunda sorbent giriş kükürt konsantrasyonundan sadece %6’lık bir düşürme başarabilmiştir. 20Ni@Al₂O₃ ve 20NiO@Al₂O₃ sorbentlerinin breakthrough eğrileri incelendiğinde 3,25 mililitre-dizel/g sorbent noktasına kadar metalik sorbentin performansının oksitli sorbente göre daha üstün olduğu söylenebilir. Bu noktadan itibaren oksitli sorbentin performansının bir miktar daha iyi olduğu görülse de toplam kapasite açısından metalik sorbent üstünlük sağlamıştır. Denenen sorbentler ile elde edilen en düşük kükürt konsantrasyonu ağırlıkça 1,81 ppm olmuştur. Dizelden buhar reformasyon yöntemi ile sentez gazı elde edildiği durumda ve kükürtlü bileşiklerin tamamının H₂S’e dönüştüğü kabul edildiğinde kükürt konsantrasyon değeri sentez gazı içerisinde hacimce 260 ppb olacaktır. Bu durumda reformer katalizörlerinin ömrünün artırılabilceği değerlendirilmiştir.



Şekil 4.8. Deneylerde kullanılan bütün sorbentlerin breakthrough eğrileri

4.2.2. Bimetalik sorbentin yüksek sıcaklıklardaki adsorptif desülfürizasyon test performansı

Genel olarak desülfürizasyon deneyinde adsorpsiyon sıcaklığının etkisi iki yönlüdür. Sıcaklığın artırılması, dizelin viskozitesinin azalmasına bağlı olarak kükürtlü bileşiklerin difüzyon hızını artırmaktadır. Aynı zamanda, daha yüksek sıcaklıklar sorbent yüzeyini kaplayan adsorbe edilmiş polisiklik aromatik hidrokarbonları (PAH) ortadan kaldırarak daha yüksek kükürt giderimi sağlar. Bununla birlikte, çok yüksek sıcaklık desorpsiyon hızını artırır ve böylece adsorpsiyon kapasitesi azalır [71, 72]. Tez çalışmasında sıcaklığın etkisini görebilmek adına en iyi kapasiteyi gösteren bimetalik 10Cu-10Co@Al₂O₃ sorbenti oda sıcaklığına ek olarak 120 °C ve 270 °C sıcaklıklarda da test edilmiştir. Bu sıcaklıklarda çalışılırken dizelin buharlaşmaması için deney sistemi basınçlandırılmıştır. Literatürde, 10 bar basınçta 300 °C'ye kadar dizelin sıvı fazda olduğu gösterilmektedir [73]. Şekil 4.9'dan görülebileceği gibi sıcaklık arttıkça sorbentin kapasitesi değerinde de artış gözlemlenmiştir. 4 saatlik deneylerde, sorbent 120 °C sıcaklıkta 0,0309 mg-S/g-sorbent, 270 °C sıcaklıkta 0,0323 mg-S/g-sorbent adsorpsiyon kapasite değerlerine ulaşmıştır. Ticari sorbent 120 °C sıcaklıkta 0,0254 mg-S/g-sorbent, 270 °C sıcaklıkta ise 0,0293 mg-S/g-sorbent adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Yüksek sıcaklıklarda da ticari ürüne göre daha iyi performanslar elde edilmiştir.



Şekil 4.9. Bimetalik sorbentin farklı sıcaklıklarda kapasite karşılaştırması

4.3. Adsorptif Desülfürizasyon Testlerinde Kullanılan Sorbentlerin Karakterizasyon Sonuçları

Adsorptif desülfürizasyon testinden sonra kullanılmış durumdaki bimetalik 10Cu-10Co@Al₂O₃ sorbentinin deney sonrası N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi gözenek çapı, gözenek hacmi ve yüzey alanı özelliklerinin tayin edilebilmesi için yapılmıştır. Sorbentin kalsinasyon ve indirgeme işlemlerinin her ikisi de 800 °C sıcaklıkta yürütülmüştür. Çizelge 4.2’de de verildiği gibi sorbentin gözenek hacmi 0,17 cm³/g, gözenek çapı 12,3 nm ve yüzey alanı 25 m²/g olarak analizler sonucu elde edilmiştir. Gözenek hacmi ve yüzey alanındaki düşüşlerin bir nedeni gözenekli alümina malzemesinin yapısına giren bakır ve kobalt metallerinin Al₂O₃ matrisindeki gözenek boşluklarını kaplaması olarak yorumlanmıştır. Bir diğer neden deney sonrası gözeneklerin dizel içerisinde bulunan organik kükürtlü bileşikler ve karbonlu bileşikler ile kapanması olarak düşünülmüştür. Bu yorum, literatürde laboratuvar ve pilot ölçekte aktif karbonlar kullanılarak adsorpsiyon yoluyla dizel yakıtın desülfürizasyonu üzerine yapılan bir çalışma ile de örtüşmektedir. Bu çalışmada, kullanılan sorbentlerin deney sonrası ve rejenerasyon işlemi sonrası BET analizleri yapılmıştır. Analiz sonucunda görülen gözenek hacmi ve yüzey alanı değerlerindeki azalmaya ana katkının adsorbe edilen dizel bileşiklerinden kaynaklandığı belirtilmiştir [74].

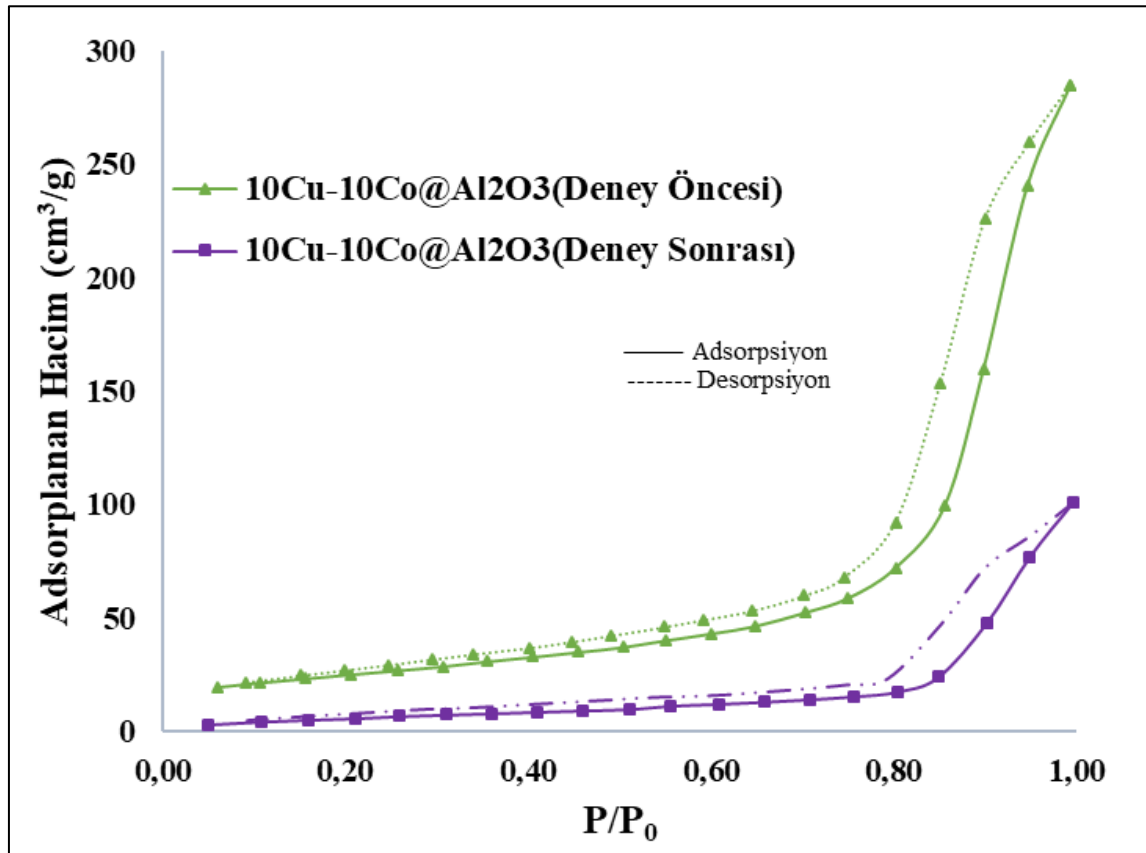
Çizelge 4.2. Deneyde kullanılan bimetallik 10Cu-10Co@Al₂O₃ sorbentinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Sorbent	Sentez yöntemi	Gözenek hacmi, cm ³ /g	BJH ads. gözenek çapı, nm	Yüzey alanı, m ² /g	Kristal boyutu, nm
10Cu-10Co@Al ₂ O ₃	Islak emdirme	0,17	12,3	25	8,4 ^a 26,4 ^b

^a Kristal boyutu 37.3°'daki Co₃O₄ piki kullanılarak Scherrer denklemiyle hesaplanmıştır.

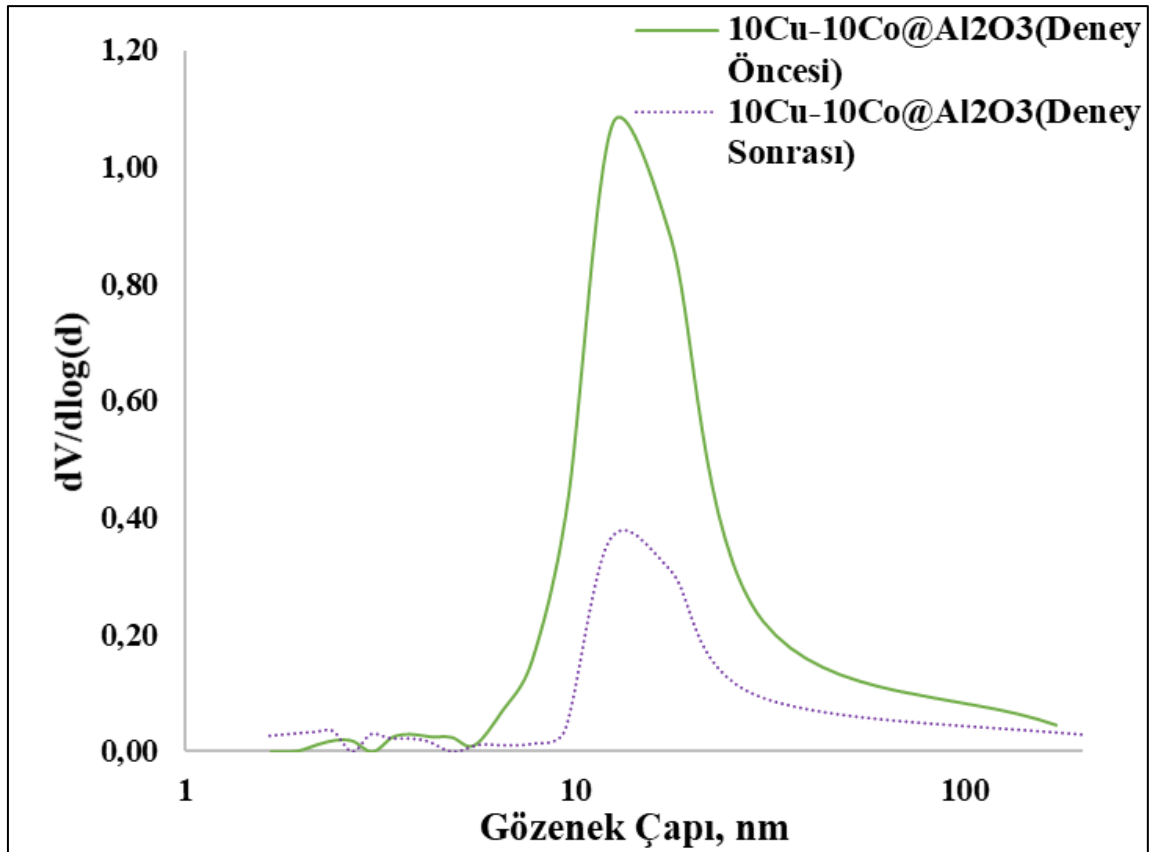
^b Kristal boyutu 43.3°'teki metalik Cu piki kullanılarak Scherrer denklemiyle hesaplanmıştır.

Bakır ve kobalt içeren 10Cu-10Co@Al₂O₃ bimetallik sorbentinin ortam koşullarında yapılan adsorptif desülfürizasyon deneyi öncesi ve sonrası N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.10'da verilmiştir. Deney öncesi mezogözenekli malzemeler tarafından verilen Tip IV izoterm ile uyuşan bir eğri veren sorbentin deney sonrası izotermi de benzer bir davranış sergilemiştir [38]. Sorbentin deney sonrası izoterminde de H3 tipi histeresis ile benzer bir davranışta olduğu görülmüştür.



Şekil 4.10. Bimetallik sorbentin deney öncesi ve sonrası azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Bakır ve kobalt içeren 10Cu-10Co@Al₂O₃ bimetalik sorbentinin deney öncesi ve sonrası BJH desorpsiyon verileri baz alınarak çizilen gözenek çap dağılımı eğrileri Şekil 4.11’de verilmiştir. Şekil 4.11’e bakıldığında sorbentin deney öncesi ve sonrası gözenek çap dağılımları birbirine benzer olup dağılımın 12-17 nm aralığında olduğu görülmektedir. Sorbentin deney sonrası analiz sonucunda da mezogözenekli katı malzemelerin gözenek boyut aralığına sahip olduğu belirlenmiştir.



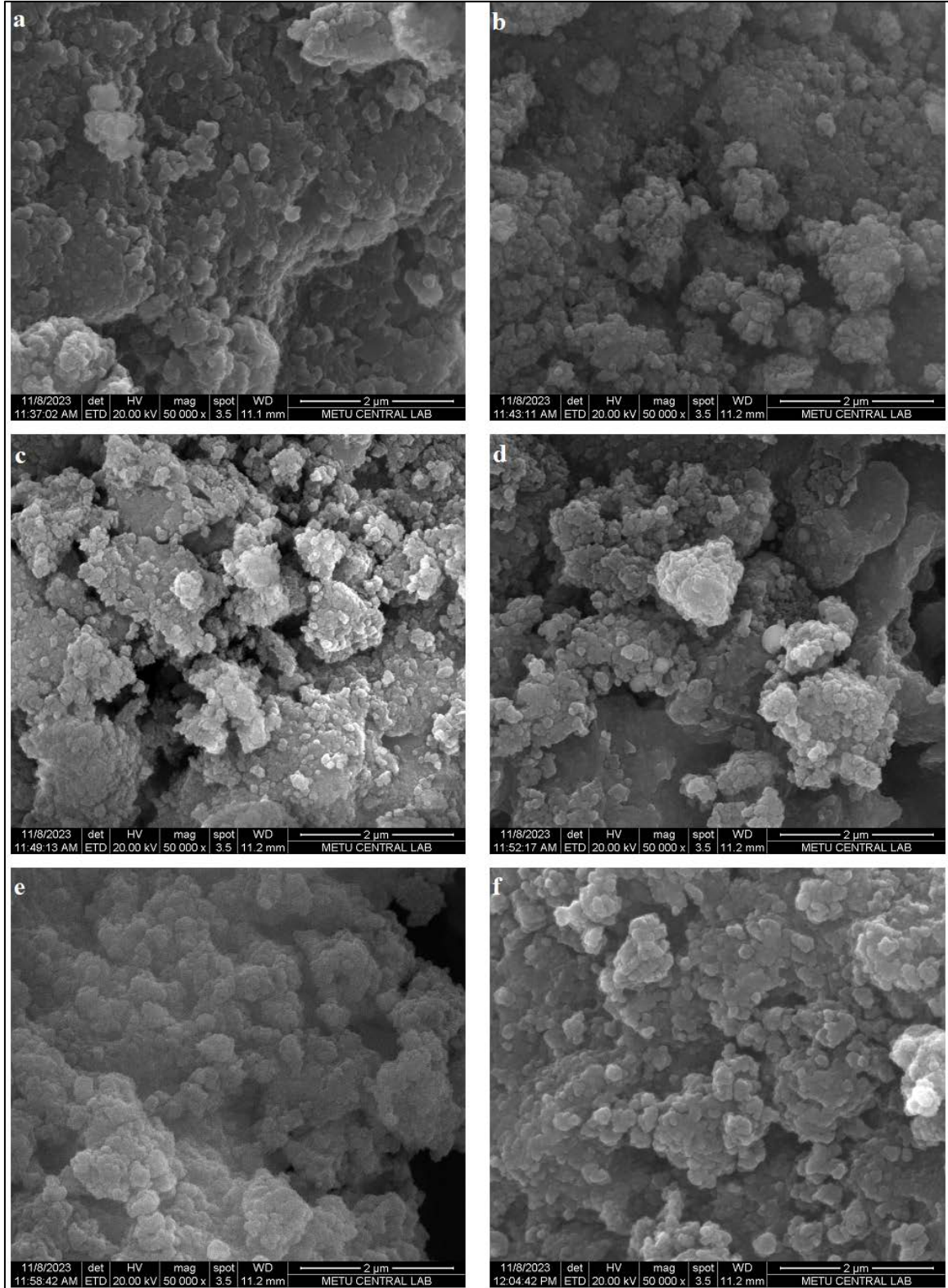
Şekil 4.11. Bimetalik sorbentin deney öncesi ve sonrası gözenek çapı dağılımları

Ticari alümina, NiO içeren sorbent, Ni, Cu veya Co metallereinden bir tanesini içeren monometalik sorbentler ve Cu, Co metallereini birlikte içeren bimetalik sorbente ortam koşullarında yapılan adsorptif desülfürizasyon testlerinden sonra yüzey morfolojisini ve yapılarındaki kükürt miktarlarını görebilmek adına SEM-EDX analizleri yapılmıştır. EDX analizlerine göre deneylerde kullanılan sorbentlerin yapılarındaki kükürt miktarı oranları Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Deneylerde kullanılan sorbentlerin içerdiği kükürt oranları

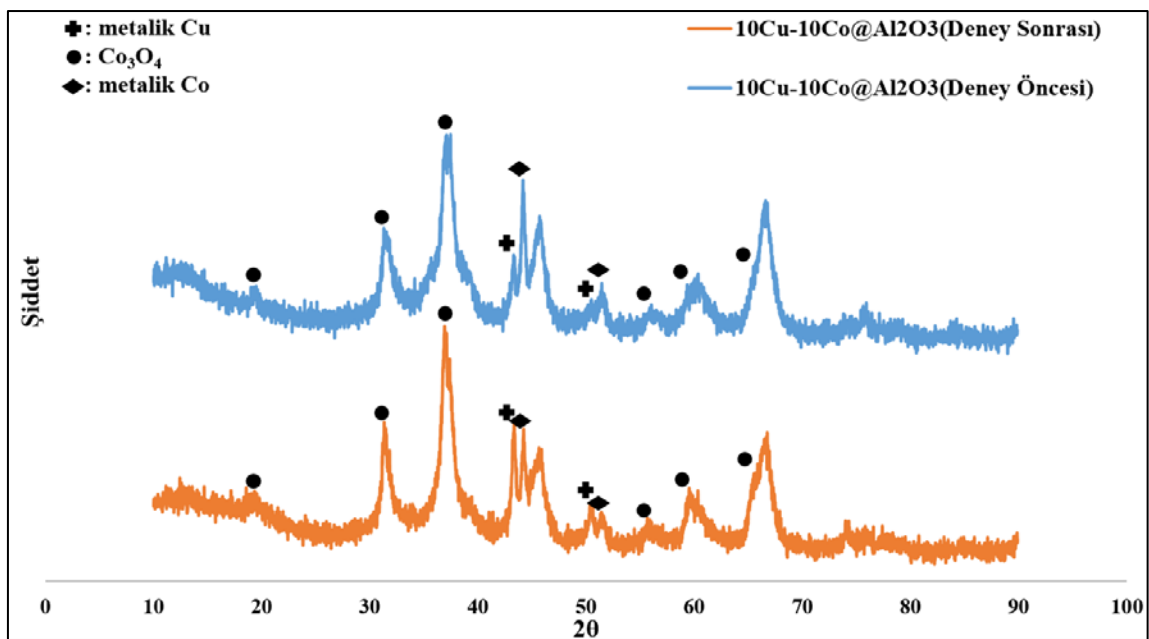
Sorbent	Sentez yöntemi	EDX kükürt miktarı, kütlece % ($\pm 0,01$)
Al_2O_3	Ticari	0,09
$20Ni@Al_2O_3$	Islak emdirme	0,09
$20NiO@Al_2O_3$	Islak emdirme	0,11
$20Cu@Al_2O_3$	Islak emdirme	0,14
$20Co@Al_2O_3$	Islak emdirme	0,22
$10Cu-10Co@Al_2O_3$	Islak emdirme	0,20

Çizelge 4.3 incelendiğinde deneylerde kullanılan bütün sorbentlerin EDX analizleri sonucunda yapılarında kükürde rastlanılmıştır. Sorbentlerin hepsinde farklı oranlarda görülen kükürt miktarları adsorpsiyon deneylerinde kükürlü bileşiklerin tutulduğunu göstermektedir. Kullanılmış sorbentlere ait olan EDX analizlerinin sonuçları EK-2’de verilmiştir. Deney sonrası SEM analizleri yapılan bütün sorbentlerin görüntüleri 50 000 büyütmede çekilmiştir ve Resim 4.2’de verilmiştir. Sorbentlerin deney öncesi ve deney sonrası SEM görüntüleri kıyas edildiğinde bütün sorbentler için deney sonrası görüntülerde tortulaşmalar olduğu gözükmemektedir. Literatürde yine gama alümina üzerine nikel ve bakır metalleri yüklemeleriyle hazırlanan ve model dizel yakıtının adsorptif desülfürizasyonunda kullanılan sorbentlerin deney sonrası görüntülerinde çok benzer yapılar olduğu görülmüştür ve bu yapıların birikmiş kükürlü bileşiklerin varlığını gösterdiği ifade edilmiştir [32, 75].



Resim 4.2. Deneylerde kullanılmış sorbentlerin SEM görüntüleri (a) ticari alümina, (b) $20\text{Ni}@\text{Al}_2\text{O}_3$, (c) $20\text{NiO}@\text{Al}_2\text{O}_3$, (d) $20\text{Cu}@\text{Al}_2\text{O}_3$, (e) $20\text{Co}@\text{Al}_2\text{O}_3$, (f) $10\text{Cu}-10\text{Co}@\text{Al}_2\text{O}_3$

Adsorptif desülfürizasyon testinden sonra kullanılmış durumdaki bimetalik 10Cu-10Co@Al₂O₃ sorbentinin deney sonrası X-ışını difraksiyon analizi kristal yapının tayin edilebilmesi için yapılmıştır. Şekil 4.12’de sorbentin deney öncesi ve deney sonrası XRD desenleri verilmiştir. Sorbentin deney sonrası XRD sonucunda da metalik bakır, metalik kobalt ve kobalt okside (Co₃O₄) ait kırınım pikleri görülmektedir. Desende görülen 2θ: 19°, 31,4°, 37°, 55,6°, 59,6° ve 65,6° pikleri literatürde Co₃O₄’e ait olarak verilen piklere oldukça yakındır. Metalik kobalta ait olan 2θ: 44,2° ve 51,4° pikleri deney sonrasında da görülmektedir ancak piklerin şiddetlerinde azalma göze çarpmaktadır. Bununla birlikte 2θ: 43,4° ve 50,5°’de görülen pikler metalik bakıra aittir ve deney öncesine kıyasla deney sonrasında metalik bakırın pik şiddetlerinde artış meydana gelmiştir. Bimetalik sorbentin deney sonrası XRD deseninde bakır sülfür veya kobalt sülfürlere rastlanılamamıştır. Bunun sebebi olarak dört saatlik deney süresinde oluşan bu kükürtlü fazların kristal boyutlarının XRD cihazının saptama limitlerinden daha düşük olduğu düşünülmüştür. Literatürde, benzer bir çalışmanın deney sonrası XRD sonuçlarında da metal-sülfürlere rastlanılmadığı söylenmiştir [32]. Deney sonrası için kobalta göre, 2θ: 37,3°’deki Co₃O₄’e ait olan en yüksek pik baz alınarak yapılan kristal boyutu hesabında sonuç 8,4 nm olarak bulunmuştur. Bu sonuç deney öncesi sorbent için kobalta göre hesaplanan 7,9 nm değerine oldukça yakındır. Bakıra göre, 2θ: 43,3°’deki metalik Cu’ya ait olan pik esas alınarak yapılan hesap ile de sorbentin kristal boyutu 26,4 nm olarak bulunmuştur. Bu sonuç da deney öncesi sorbent için bakıra göre hesaplanan 28,5 nm değerine oldukça yakındır.



Şekil 4.12. Bimetalik 10Cu-10Co@Al₂O₃ sorbentinin XRD sonucu

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada ülkemizde ticari olarak elde edilebilen dizel yakıtının içeriğinde bulunan organik kükürtlü bileşikler adsorptif desülfürizasyon yöntemini kullanarak ayırabilecek alümina destekli Ni, Cu, Co ve Cu-Co esaslı sorbentler hazırlanmış ve adsorpsiyon performansları test edilmiştir. Sentezler sonucunda elde edilen sorbentlerin yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerin belirlenebilmesi amacıyla X-ışını kırınım deseni (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizi (DRIFTS), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon (BET), taramalı elektron mikroskopisi (SEM-EDX) karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Sorbentlerin kükürt adsorpsiyon kapasiteleri sürekli akış rejiminde sabit yataklı bir kolon sisteminde incelenmiştir. Çalışmada farklı metallerin, oksitli, monometalik ve bimetalik olmak üzere üç farklı formlarının ve adsorpsiyon sıcaklığının aktivite ve kapasite üzerine etkisi araştırılmıştır. Deneyler sonrasında sorbentlerin yapısında beklenen kükürde yönelik bulguların ve sorbentlerin karakterizasyonlarının incelenmesi amacıyla XRD, SEM-EDX, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon (BET) analizleri yapılmıştır. Yapılan çalışmalara ait ulaşılan neticeler aşağıda sunulmuştur:

- Ticari γ -Al₂O₃ destek malzemesi üzerine ıslak emdirme yöntemiyle Ni, Cu ve Co metalleri yüklenerek hazırlanan farklı sorbentlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin mezogözenekli malzemeler tarafından verilen Tip IV izoterm ile uyduğu görülmüştür.
- Sentezlenen Ni, Cu, Co ve Cu-Co içerikli sorbentlerin gözenek hacimleri 0,41-0,47 cm³/g, yüzey alanları ise 88-113 m²/g aralığında yer almıştır.
- Sorbentlere deney öncesi yapılan EDX analizlerinde metal içeriklerinin hedeflenen ağırlıkça %20 oranına oldukça yakın sonuçlar verdiği görülmüştür.
- Monometalik sorbentler arasında en yüksek kükürt adsorpsiyon kapasitesini 0,0277 mg-S/g-sorbent değeriyle 20Cu@Al₂O₃ göstermiştir.
- Bimetalik 10Cu-10Co@Al₂O₃ sorbentinin XRD sonuçlarında kobalta göre hesaplanan kristal boyutu 7,9 nm, bakıra göre hesaplanan kristal boyutu 28,5 nm'dir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon sonucuna göre de gözenek hacmi 20Cu@Al₂O₃ sorbentine göre daha yüksektir. Bu karakterizasyon sonuçları kobaltın bakırın destek yapısına dağılımını artırarak sinterleşmeyi azalttığını göstermiştir.

- Ortam koşullarında yapılan deneyler sonuçlarına göre bütün sorbentler arasında 0,0277 mg-S/g-sorbent kapasite değeriyle en yüksek performansı 10Cu-10Co@Al₂O₃ sorbenti sergilemiştir.
- Bimetalik sorbent 120 °C sıcaklıkta 0,0309 mg-S/g-sorbent, 270 °C sıcaklıkta 0,0323 mg-S/g-sorbent adsorpsiyon kapasite değerlerine ulaşmıştır. Sıcaklık arttıkça sorbentin kapasitesi değerinde de artış gözlemlenmiştir.
- Deneylerde kullanılmış sorbentlerin çekilen SEM görüntülerinde tortulaşmalar görülmüş ve bunlar tutulan organik kükürtlü bileşiklere atfedilmiştir.
- Deney sonrası yapılan EDX analizlerinde bütün sorbentlerin yapısında değişen oranlarda karbon ve kükürt elementine rastlanılmıştır, bu da adsorptif desülfürizasyon prosesinin başarıyla çalıştığını göstermiştir.

KAYNAKLAR

1. European Environment Agency. (2023, May 31). Energy statistics – an overview. *EEA*, Copenhagen, 1-21.
2. Safari, A., Das, N., Langhelle, O., Roy, J. and Assadi, M. (2019). Natural gas: A transition fuel for sustainable energy system transformation. *Energy Science & Engineering*, 7(4), 1075-1094.
3. Tendai, O. D., Siphumelele, M., Ryan, S. W., Adeniyi, S. O. and Zenixole, R. T. (2022). Perspectives on strategies for improving ultra-deep desulfurization of liquid fuels through hydrotreatment: Catalyst improvement and feedstock pre-treatment. *Frontiers in Chemistry*, 10: 807225, 1-25.
4. Barrett, S. R. H., Yim, S. H. L., Gilmore, C. K., Murray, L. T., Kuhn, S. R., Tai, A. P. K., Yantosca, R. M., Byun, D. W., Ngan, F. and Li, X. (2012). Public health, climate, and economic impacts of desulfurizing jet fuel. *Environmental Science & Technology*, 46 (8), 4275-4282.
5. Palomino, J. M., Tran, D. T., Kareh, A. R., Miller, C. A., Gardner, J. M. V., Dong, H. and Oliver, S. R. J. (2015). Zirconia-silica based mesoporous desulfurization adsorbents. *Journal of Power Sources*, 278, 141–148.
6. İnternet: Final rule for control of air pollution from motor vehicles: Tier 3 motor vehicle emission and fuel standards. *United States Environmental Protection Agency*. URL: <https://www.epa.gov/regulations-emissions-vehicles-and-engines/final-rule-control-air-pollution-motor-vehicles-tier-3>, Son Erişim Tarihi: 20.11.2023.
7. Muzic, M., Sertic-Bionda, K., Adzamic, T. (2012). Evaluation of commercial adsorbents and their application for desulfurization of model fuel. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 14, 283-290.
8. Stanislaus, A., Marafi, A., Rana, M. S. (2010). Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, 153, 1-68.
9. The International Council On Clean Transportation. (2011, October 24). An introduction to petroleum refining and the production of ultra low sulfur gasoline and diesel fuel, 1-38.
10. Armaroli, N. and Balzani, V. (2011). The hydrogen issue. *ChemSusChem*, 4, 21-36.
11. Duarte, F. A., Mello, P. de A., Bizzi, C. A., Nunes, M. A. G., Moreira, E. M., Alencar, M. S., Motta, H. N., Dressler, V. L. and Flores, É. M. M. (2011). Sulfur removal from hydrotreated petroleum fractions using ultrasound-assisted oxidative desulfurization process. *Fuel*, 90, 2158-2164.
12. Alptekin, G., DeVoss, S., Dubovik, M., Monroe, J., Amalfitano, R. and Israelson, G. (2006). Regenerable sorbent for natural gas desulfurization. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 15, 433-438.

13. Türk Standardı TS EN 590. (2022). Otomotiv yakıtları - Dizel (motorin) - Gereklere ve deney yöntemleri.
14. Song, C. (2003). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel, and jet fuel. *Catalysis Today*, 86, 211-263.
15. Sikarwar, P., Gosu, V. and Subbaramaiah, V. (2018). An overview of conventional and alternative technologies for the production of ultra-low-sulfur fuels. *Reviews in Chemical Engineering*, 0(0), 1-37.
16. Ahmad, W. (2016). *Applying in nanotechnology to the desulfurization process in petroleum engineering*, Pensilvanya, IGI Global, 1-52.
17. Babich, I. V. and Moulijn, J. A. (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel*, 82, 607-631.
18. Lee, K. (2020). *Liquid phase adsorptive desulfurization using modified zeolites for transportation and fuel cell applications*. Doctoral Dissertations, University of Connecticut.
19. Saleh, T. A. (2017). Simultaneous adsorptive desulfurization of diesel fuel over bimetallic nanoparticles loaded on activated carbon. *Journal of Cleaner Production*, 172, 2123-2132.
20. Moosavi, E. S., Dastgheib, S. A., Karimzadeh, R. (2012). Adsorption of thiophenic compounds from model diesel fuel using copper and nickel impregnated activated carbons, *Energies*, 5, 4233-4250.
21. Ania, C. O., Bandosz, T. J. (2006). Metal-loaded polystyrene-based activated carbons as dibenzothiophene removal media via reactive adsorption. *Carbon*, 44, 2404-2412.
22. Farag, H. (2006). Selective adsorption of refractory sulfur species on active carbons and carbon based CoMo catalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307, 1-8.
23. Velu, S., Ma, X., Song, C. (2003). Selective adsorption for removing sulfur from jet fuel over zeolite-based adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 5293-5304.
24. Lee, K. X., Valla, J. A. (2016). Investigation of metal-exchanged mesoporous Y zeolites for the adsorptive desulfurization of liquid fuels. *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, 359-369.
25. Bhandari, V. M., Ko, C. H., Park, J. G., Han, S. S., Cho, S. H. and Kim, J. N. (2006). Desulfurization of diesel using ion-exchanged zeolites. *Chemical Engineering Science*, 61, 2599-2608.
26. Liao, J., Bao, W., Chen, Y., Zhang, Y. and Chang, L. (2012). The adsorptive removal of thiophene from benzene over ZSM-5 zeolite. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 34:7, 618-625.

27. Ahmad, W., Ahmad, I., Ishaq, M. and Ihsan, K. (2017). Adsorptive desulfurization of kerosene and diesel oil by Zn impregnated montmorillonite clay. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 3263-3269.
28. Peralta, D., Chaplais, G., Masseron, A. S., Barthelet, K. and Pirngruber, G. D. (2012). Metal-organic framework materials for desulfurization by adsorption. *Energy & Fuels*, 26 (8), 4953-4960.
29. Khan, N. A., Jhung, S. H. (2013). Effect of central metal ions of analogous metal-organic frameworks on the adsorptive removal of benzothiophene from a model fuel. *Journal of Hazardous Materials*, 260, 1050-1056.
30. Zhang, H. X., Huang, H. L., Li, C. X., Meng, H., Lu, Y. Z., Zhong, C. L., Liu, D. H. and Yuan Yang, Q. Y. (2012). Adsorption behavior of metal-organic frameworks for thiophenic sulfur from diesel oil. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (38), 12449-12455.
31. Shi, F., Hammoud, M., Thompson, L. T. (2011). Selective adsorption of dibenzothiophene by functionalized metal organic framework sorbents. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103, 261-265.
32. Mansouri, A., Khodadadi, A. A., Mortazavi, Y. (2014). Ultra-deep adsorptive desulfurization of a model diesel fuel on regenerable Ni-Cu/ γ -Al₂O₃ at low temperatures in absence of hydrogen. *Journal of Hazardous Materials*, 271, 120-130.
33. Neubauer, R., Husmann, M., Weinlaender, C., Kienzl, N., Leitner, E. and Hochenauer, C. (2017). Acid base interaction and its influence on the adsorption kinetics and selectivity order of aromatic sulfur heterocycles adsorbing on Ag-Al₂O₃. *Chemical Engineering Journal*, 309, 840-849.
34. Meng, X., Qiu, G., Wang, G., Cai, Q. and Wang, Y. (2013). Durable and regenerable mesoporous adsorbent for deep desulfurization of model jet fuel. *Fuel Processing Technology*, 111, 78-85.
35. Zhao, Z., Zuhra, Z., Qin, L., Zhou, Y., Zhang, L., Tang, F. and Mu, C. (2018). Confinement of microporous MOF-74(Ni) within mesoporous γ -Al₂O₃ beads for excellent ultra-deep and selective adsorptive desulfurization performance. *Fuel Processing Technology*, 176, 276-282.
36. Arbağ, H. (2017). Ni-Co içerikli bimetalik katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki performanslarına katalizör sentez sürecindeki emdirme sırasının etkileri. *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 22(1), 39-52.
37. Gonçalves, A. A. S., Costa, M. J. F., Zhang, L., Ciesielczyk, F. and Jaroniec, M. (2018). One-pot synthesis of MeAl₂O₄ (Me = Ni, Co, or Cu) supported on γ -Al₂O₃ with ultralarge mesopores: enhancing interfacial defects in γ -Al₂O₃ to facilitate the formation of spinel structures at lower temperatures. *Chemistry of Materials*, 30, 436-446.
38. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Reinoso, F. R., Rouquerol, J. and Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87, 1051-1069.

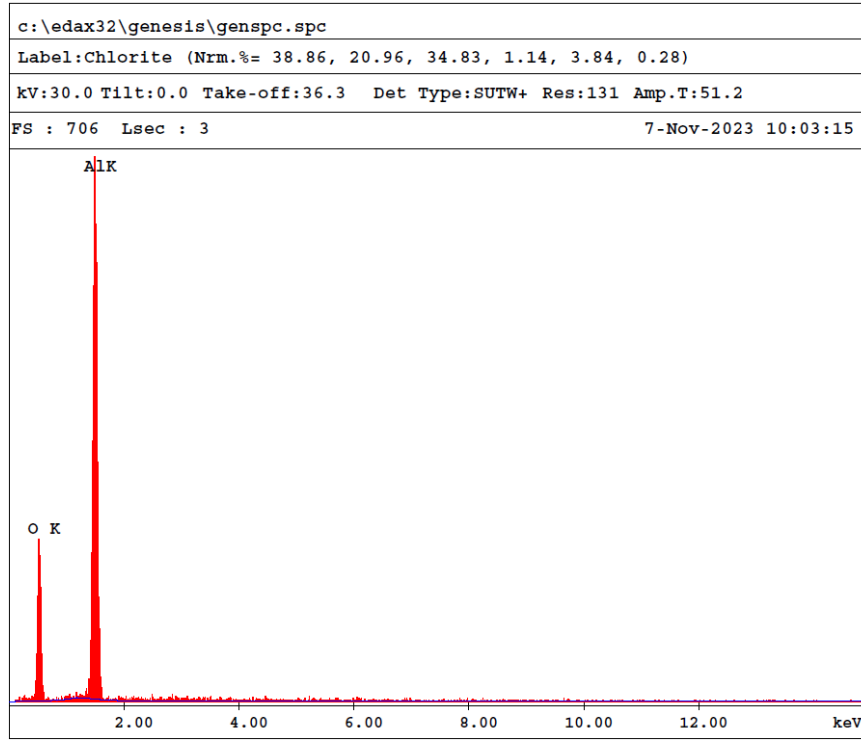
39. AlOthman, Z. A. (2012). A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*, 5(12), 2874-2902.
40. Zhao, X. S., Lu, G. Q. M., Millar, G. J. (1996). Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35, 2075-2090.
41. Zhu, D., Wang, L., Yu, W. and Xie, H. (2018). Intriguingly high thermal conductivity increment for CuO nanowires contained nanofluids with low viscosity. *Scientific Reports*, 8, 5282.
42. Ren, S., Fan, X., Shang, Z., Shoemaker, W. R., Ma, L., Wu, T., Li, S., Klinghoffer, N. B., Yu, M. and Liang, X. (2020). Enhanced catalytic performance of Zr modified CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol and DME synthesis via CO₂ hydrogenation. *Journal of CO₂ Utilization*, 36, 82-95.
43. Hasegawa, Y., Fukumoto, K., Ishima, T., Yamamoto, H., Sano, M. and Miyake, T. (2009). Preparation of copper-containing mesoporous manganese oxides and their catalytic performance for CO oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89, 420-424.
44. Popova, M., Dimitrov, M., Dal Santo, V., Ravasio, N. and Scotti, N. (2012). Dehydrogenation of cyclohexanol on copper containing catalyst: The role of the support and the preparation method. *Catalysis Communications*, 17, 150-153.
45. Plyasova, L. M., Molina, I. Y., Kriger, T. A., Davydova, L. P., Malakhov, V. V., Dovlitova, L. S. and Yur'eva, T. M. (2001). Interaction of hydrogen with copper-containing oxide catalyst: V. Structural transformations in copper chromite during reduction-reoxidation. *Kinetics and Catalysis*, 42(1), 126-131.
46. Sun, J., Wang, H., Li, Y. and Zhao, M. (2021). Porous Co₃O₄ column as a high-performance Lithium anode material. *Journal of Porous Materials*, 28, 889-894.
47. Farhadi, S., Sepahdar, A., Jahanara, K. (2013). Spinel-type cobalt oxide (Co₃O₄) nanoparticles from the mer-Co(NH₃)₃(NO₂)₃ complex: preparation, characterization, and study of optical and magnetic properties. *Journal of Nanostructures*, 3, 199-207.
48. Erdogan, B., Arbag, H., Yasyerli, N. (2017). SBA-15 supported mesoporous Ni and Co catalyst with high coke resistance for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 3, 1396-1405.
49. de Souza, G., Marcilio, N. R., Perez-Lopez, O. W. (2014). Dry reforming of methane at moderate temperatures over modified Co-Al Co-precipitated catalysts. *Materials Research*, 17 (4), 1047-1055.
50. Cho, J. M., Ahn, C. I., Pang, C. and Bae, J. W. (2015). Fischer–Tropsch synthesis on Co/AlSBA-15: effects of hydrophilicity of supports on cobalt dispersion and product distributions. *Catalysis Science & Technology*, 5, 3525-3535.
51. Bezemer, G. L., Radstake, P. B., Koot, V., van Dillen, A. J., Geus, J. W. and de Jong, K. P. (2006). Preparation of Fischer–Tropsch cobalt catalysts supported on carbon nanofibers and silica using homogeneous deposition-precipitation. *Journal of Catalysis*, 237, 291-302.

52. Glaspell, G. P., Jagodzinski, P. W., Manivannan, A. (2004). Formation of cobalt nitrate hydrate, cobalt oxide, and cobalt nanoparticles using laser vaporization controlled condensation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 28, 9604-9607.
53. Arbag, H. (2018). Effect of impregnation sequence of Mg on performance of mesoporous alumina supported Ni catalyst in dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 6561-6574.
54. Zhang, Y. Q., Wang, S. J., Wang, J. W., Lou, L. L., Zhang, C. and Liu, S. (2009). Synthesis and characterization of Zr-SBA-15 supported tungsten oxide as a new mesoporous solid acid. *Solid State Sciences*, 11, 1412-1418.
55. Ma, X., Sprague, M., Song, C. (2005). Deep desulfurization of gasoline by selective adsorption over nickel-based adsorbent for fuel cell applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 5768-5775.
56. Clemons, J. L. (2009). *Adsorptive desulfurization of liquid transportation fuels via nickel-based adsorbents for fuel cell applications*. Master Thesis, The Pennsylvania State University.
57. Bartholomew, C. H., Agrawal, P. K., Katzer, J. R. (1982). Sulfur poisoning of metals. *Advances in Catalysis*, 31, 135-242.
58. Thomas, W. J., Ullah, U. (1967). Chemisorption of sulfur on metal oxide catalysts. *Journal of Catalysis*, 9, 278-288.
59. Saha, B., Vedachalam, S., Dalai, A. K. (2021). Review on recent advances in adsorptive desulfurization. *Fuel Processing Technology*, 214, 106685.
60. Crandall, B. S., Zhang, J., Stavila, V., Allendorf, M. D. and Li, Z. (2019). Desulfurization of liquid hydrocarbon fuels with microporous and mesoporous materials: Metal organic frameworks, zeolites and mesoporous silicas. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58, 19322-19352.
61. Takahashi, A., Yang, F. H., Yang, R. T. (2002). New sorbents for desulfurization by π -complexation: Thiophene/benzene adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41 (10), 2487-2496.
62. Abedi, M. A., Abbasizadeh, S., Karimzadeh, R. (2020). Adsorptive desulfurization of model diesel fuel over mono-functionalized nickel/ γ -alumina and bi-functionalized nickel/cerium/ γ -alumina adsorbents. *Research on Chemical Intermediates*, 47 (2), 497-520.
63. Tran, D. T., Palomino, J. M., Oliver, S. R. J. (2018). Desulfurization of JP-8 jet fuel: challenges and adsorptive materials. *RSC Advances*, 8, 7301-7314.
64. Kim, J. H., Ma, X., Zhou, A. and Song, C. (2006). Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism. *Catalysis Today*, 111 (1-2), 74-83.
65. Maldonado, A. J. H. and Yang, R. T. (2004). New sorbents for desulfurization of diesel fuels via π -complexation. *Separations*, 50, 4, 791-801.

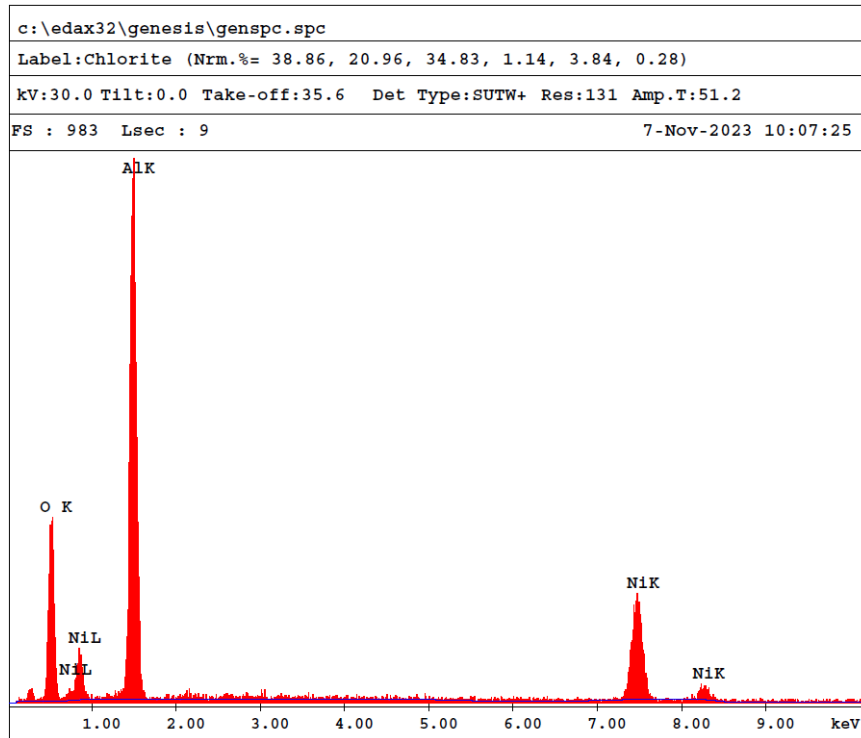
66. Khadim, A. T., Albayati, T. M., Saady, N. M. C. (2022). Desulfurization of actual diesel fuel onto modified mesoporous material Co/MCM-41. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 17, 100635.
67. Saleh, T. A., Al-Hammadi, S. A., Tanimu, A. and Alhooshani, K. (2018). Ultra-deep adsorptive desulfurization of fuels on cobalt and molybdenum nanoparticles loaded on activated carbon derived from waste rubber. *Journal of Colloid and Interface Science*, 513, 779-787.
68. Han, Y., Sinwell, M. A., Teat, S. J., Sushko, M. L., Bowden, M. E., Miller, Q. R. S., Schaefer, H. T., Liu, L., Nie, Z., Liu, J. and Thallapally, P. K. (2019). Desulfurization efficiency preserved in a heterometallic MOF: Synthesis and thermodynamically controlled phase transition. *Advanced Science*, 6, 7, 1-8.
69. Lison, J. (2010). *Selective adsorption of dibenzothiophenes on activated carbons with metal species deposited on their surfaces*. Master's Thesis, City University of New York.
70. Xiao, J., Li, Z., Liu, B., Xia, Q. and Yu, M. (2008). Adsorption of benzothiophene and dibenzothiophene on ion-impregnated activated carbons and ion-exchanged Y zeolites. *Energy and Fuels*, 22, 3858-3863.
71. Shah, S. S., Ahmad, I., Ahmad, W. (2016). Adsorptive desulphurization study of liquid fuels using Tin (Sn) impregnated activated charcoal. *Journal of Hazardous Materials*, 304, 205-213.
72. Fei, L., Rui, J., Wang, R., Lu, Y. and Yang, X. (2017). Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of thiophene and benzothiophene onto NiCeY zeolites. *Royal Society of Chemistry*, 7, 23011-23020.
73. Kaario, O. T., Vuorinen, V., Kahila, H., Im, H. G. and Larmi, M. (2020). The effect of fuel on high velocity evaporating fuel sprays: Large-Eddy simulation of Spray A with various fuels. *International Journal of Engine Research*. 21 (1), 26-42.
74. Baltzopoulou, P., Kallis, K. X., Karagiannakis, G. and Konstandopoulos, A. G. (2015). Diesel fuel desulfurization via adsorption with the aid of activated carbon: Lab and pilot-scale studies. *Energy&Fuels*, 29, 5640-5648.
75. Landau, M. V., Herskowitz, M., Agnihotri, R. and Kegerreis, J. E. (2008). Ultradeep adsorption–desulfurization of gasoline with Ni/Al–SiO₂ material catalytically facilitated by ethanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 6904-6916.

EKLER

EK-1. Ticari alümina, oksitli, monometalik ve bimetalik sorbentlerin adsorptif desülfürizasyon deneyleri öncesi EDX sonuçları

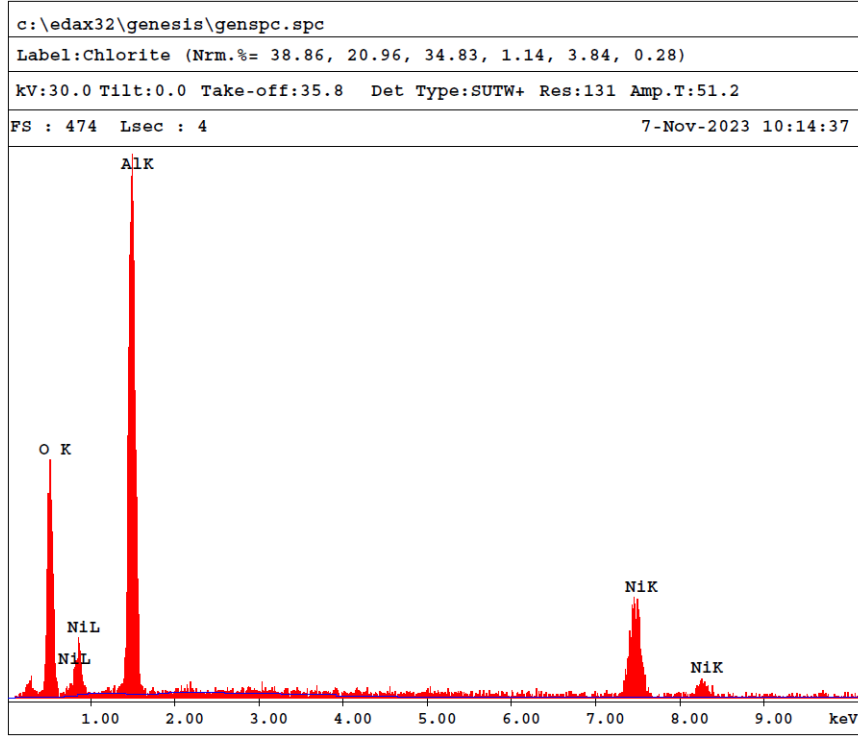


Şekil 1.1. Ticari alüminaya ait EDX sonucu

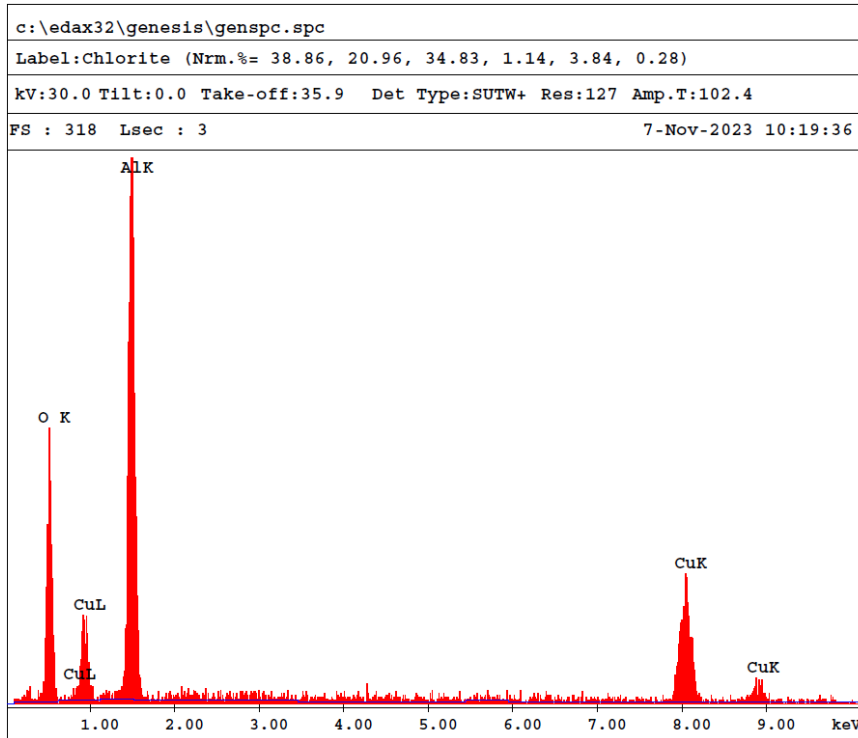


Şekil 1.2. 20Ni@Al₂O₃ sorbentine ait EDX sonucu

EK-1. (devam) Ticari alümina, oksitli, monometalik ve bimetalik sorbentlerin adsorptif desülfürizasyon deneyleri öncesi EDX sonuçları

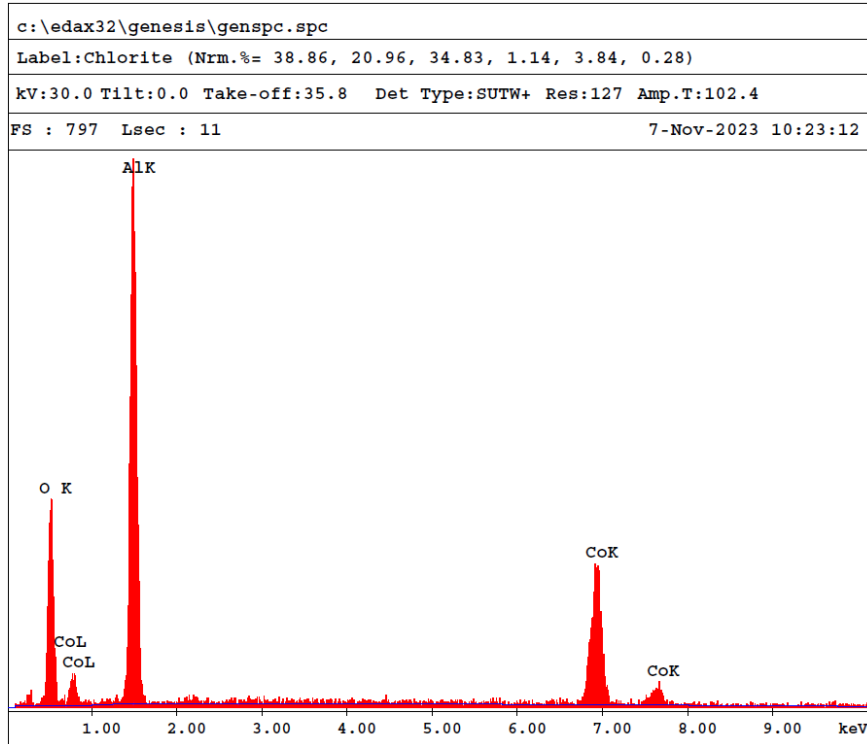


Şekil 1.3. 20NiO@Al₂O₃ sorbentine ait EDX sonucu

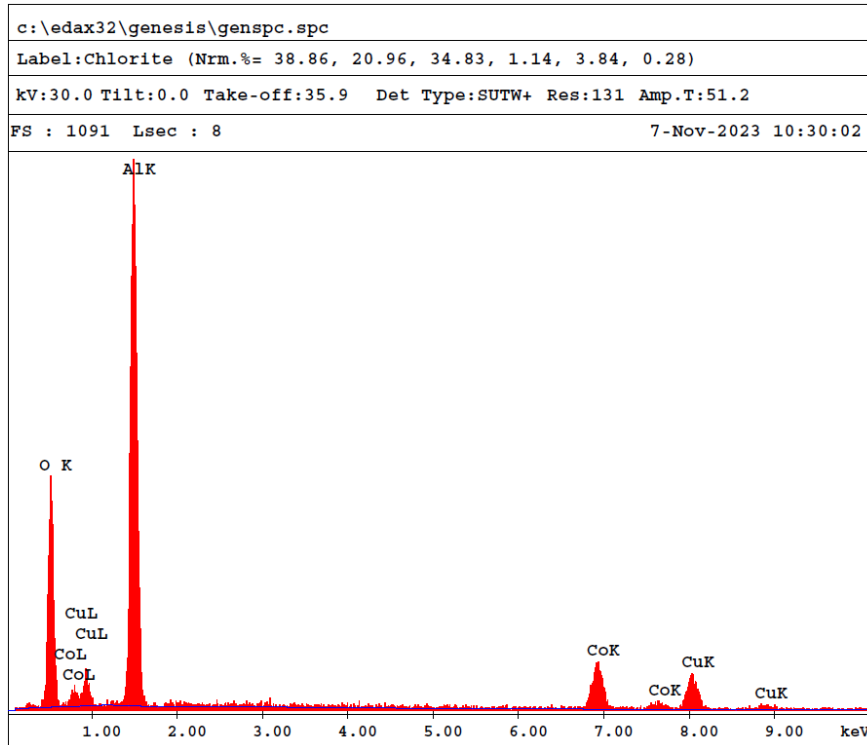


Şekil 1.4. 20Cu@Al₂O₃ sorbentine ait EDX sonucu

EK-1. (devam) Ticari alümina, oksitli, monometalik ve bimetalik sorbentlerin adsorptif desülfürizasyon deneyleri öncesi EDX sonuçları

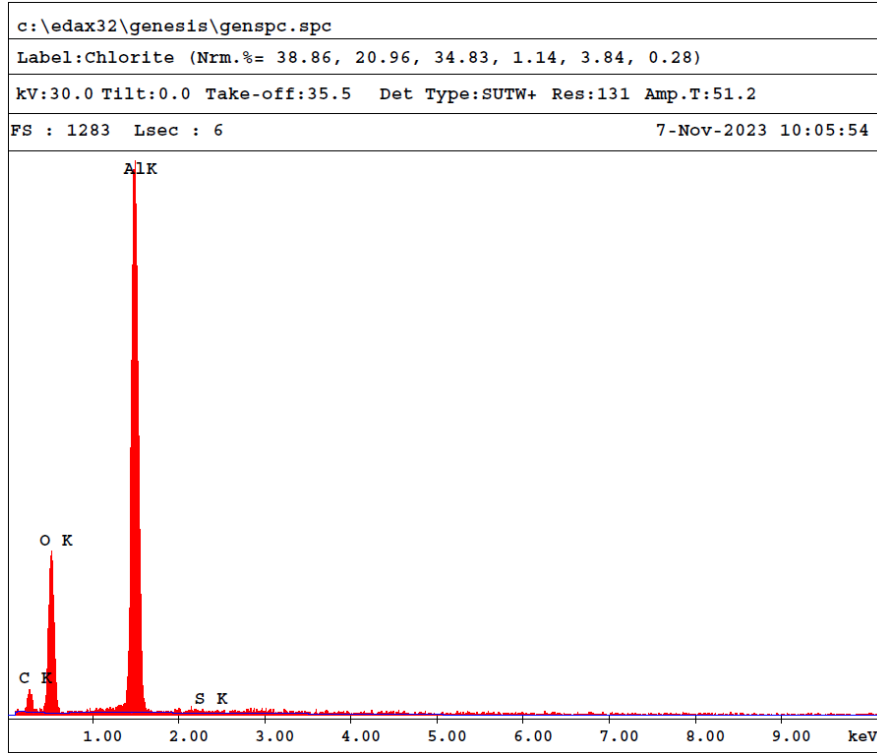


Şekil 1.5. 20Co@Al₂O₃ sorbentine ait EDX sonucu

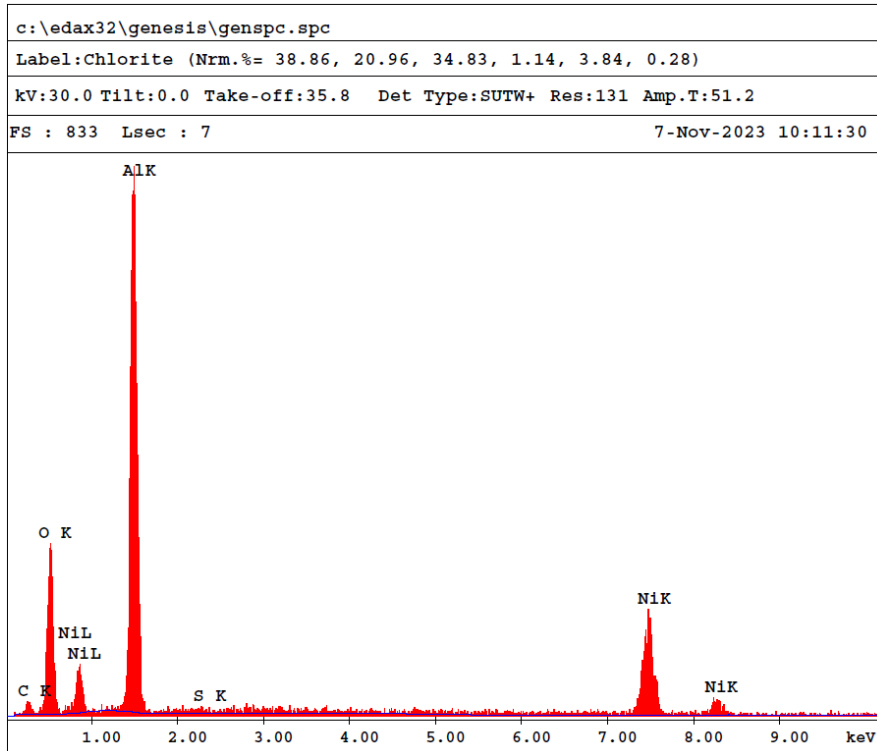


Şekil 1.6. 10Cu-10Co@Al₂O₃ sorbentine ait EDX sonucu

EK-2. Ticari alümina, oksitli, monometalik ve bimetalik sorbentlerin adsorptif desülfürizasyon deneyleri sonrası EDX sonuçları

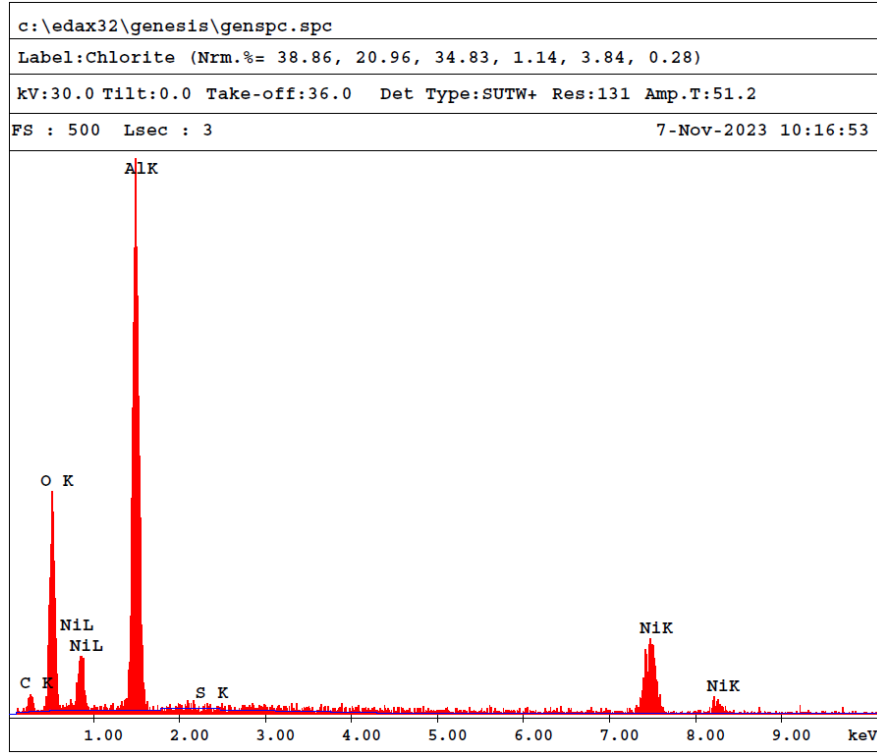


Şekil 2.1. Ticari alüminaya ait EDX sonucu

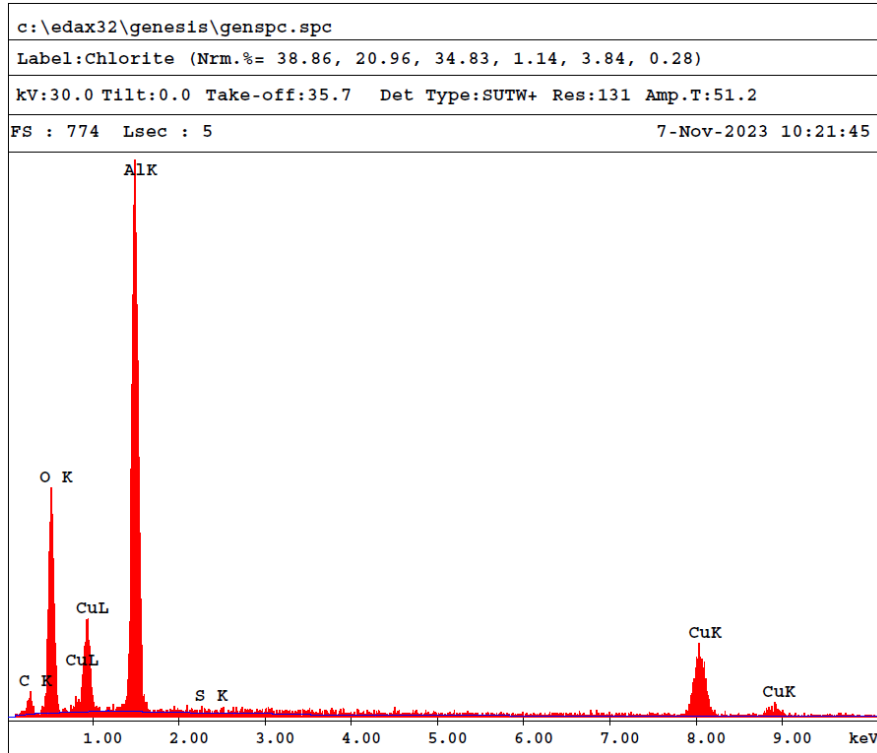


Şekil 2.2. 20Ni@Al₂O₃ sorbentine ait EDX sonucu

EK-2. (devam) Ticari alümina, oksitli, monometalik ve bimetalik sorbentlerin adsorptif desülfürizasyon deneyleri sonrası EDX sonuçları

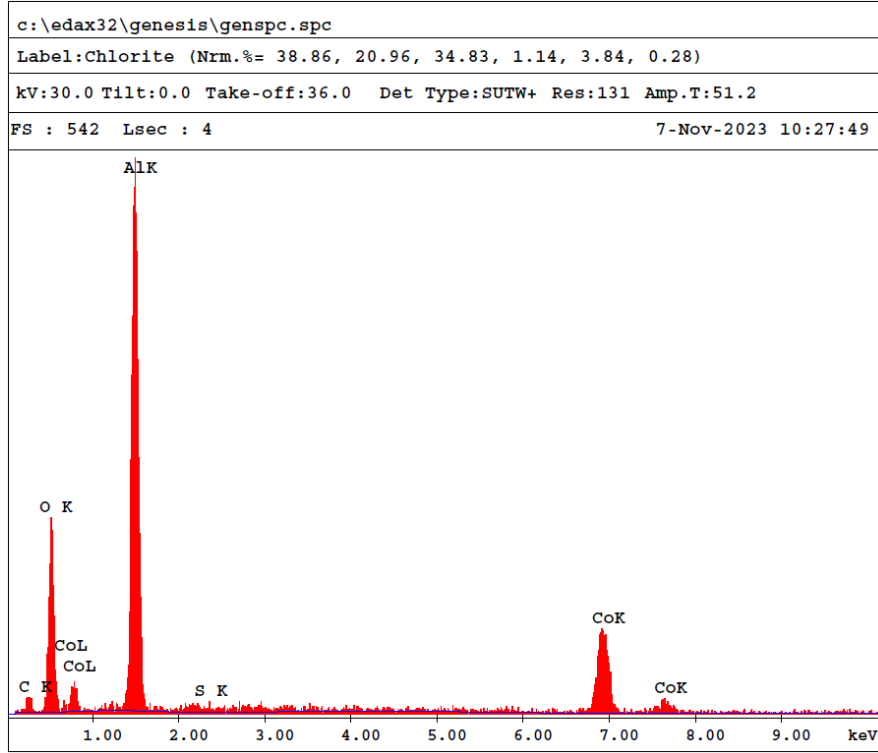


Şekil 2.3. 20NiO@Al₂O₃ sorbentine ait EDX sonucu

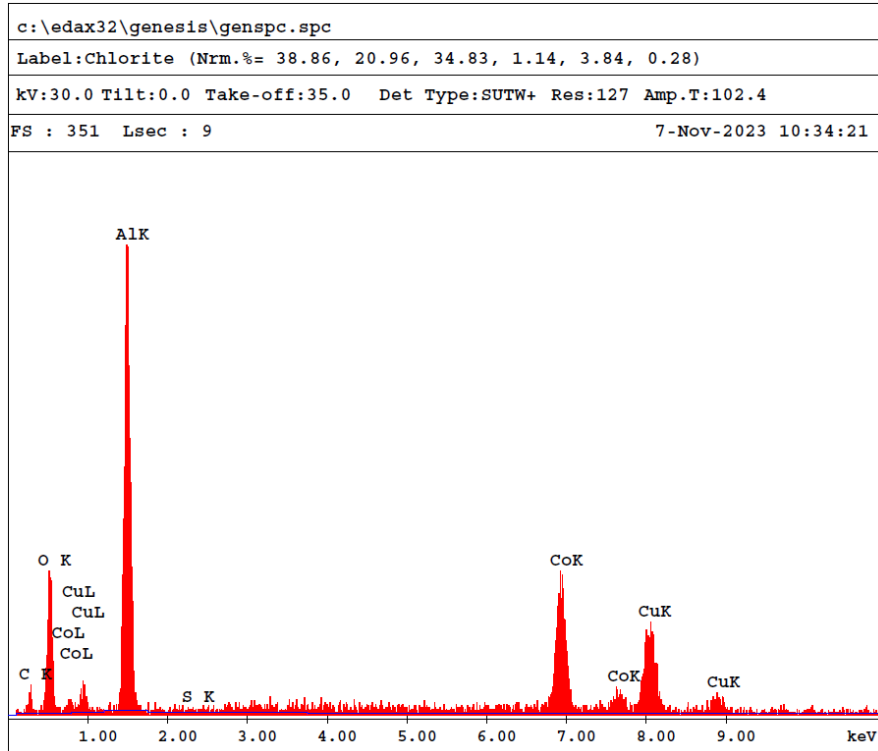


Şekil 2.4. 20Cu@Al₂O₃ sorbentine ait EDX sonucu

EK-2. (devam) Ticari alümina, oksitli, monometalik ve bimetalik sorbentlerin adsorptif desülfürizasyon deneyleri sonrası EDX sonuçları



Şekil 2.5. 20Co@Al₂O₃ sorbentine ait EDX sonucu



Şekil 2.6. 10Cu-10Co@Al₂O₃ sorbentine ait EDX sonucu

EK-3. Scherrer denklemi kullanılarak bulunan metalik nikelin kristal boyutu için örnek hesaplama

Adsorptif desülfürizasyon öncesi indirgenmiş 20Ni@Al₂O₃ sorbenti için örnek hesaplama;

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Scherrer denklemi})$$

Burada;

K:0,9 (Scherrer sabiti)

λ : 1,5406 Å (Kullanılan X-ışınının dalga boyu)

β : 0,35 (XRD desenlerindeki kullanılan pikin yarısının genişliği, “Full width at half maximum”, FWHM)

2 θ : 51,75° (Kırınım açısı)

$$D = \frac{0,9 * \left(\frac{1,5406 \text{ Å}}{10 \text{ nm}} \right)}{0,35^\circ * \left(\frac{\pi}{180^\circ} \right) * \cos \left(25,86^\circ \frac{\pi}{180^\circ} \right)}$$

D = 25,2 nm (Hesap makinesi radyan modunda çalışmalıdır.)

EK-4. Dizelin adsorptif desülfürizasyon deneyinde kullanılmak üzere sentezlenen sorbentlerin kükürt adsorpsiyon kapasiteleri için örnek hesaplama

Dizelin adsorptif desülfürizasyon deneyleri sürekli akış rejiminde sabit yataklı bir kolon sisteminde dört saatlik süre boyunca gerçekleştirilmiştir. Deneyler yapılırken saatte bir numune alınmış ve sonrasında bu numunelerin içerisindeki toplam kükürt miktarı analiz edilmiştir. Ortam sıcaklık ve basınç koşullarında 20Cu@Al₂O₃ sorbenti ile yapılan deneye ait analiz sonuçları Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. 20Cu@Al₂O₃ sorbenti ile yapılan deneyde alınan dizel numunelerinin toplam kükürt analizi sonuçları

Numune adı	Toplam kükürt analiz sonucu (ppmw)
Temizlenmemiş dizel	8,72
60. dakika	2,52
120. dakika	2,58
180. dakika	2,57
240. dakika	2,81

Sorbentin kükürt adsorpsiyon kapasitesi aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q = \left(\frac{\dot{v}}{m_{sorbent}} \right) (\rho_{fuel} C_i) \int_0^t \left[1 - \frac{C_t}{C_i} \right] dt$$

q: sorbent gramı başına kükürt adsorpsiyon miktarı, mg S/g sorbent

$\dot{v}$: dizel akış hızı, mL/dakika

m: sorbent toplam ağırlığı, gram

ρ : dizel yoğunluğu, g/cm³

C_i: girişteki toplam kükürt konsantrasyonu, ppmw

C_(t): çıkıştaki toplam kükürt konsantrasyonu, ppmw

ppmw: ağırlık bazında milyonda bir parça

Yukarıda verilen formüle nümerik entegrasyon uygulanarak kükürt adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır.

1.saatin sonunda kapasite;

$$q = \left(\frac{0,84 \frac{mL}{dk}}{38,03 g} \right) \left(0,83 \frac{g}{cm^3} \right) ((8,72 - 2,52) ppmw - S) (60 dk) / \left(1000 \frac{g \text{ dizel}}{kg \text{ dizel}} \right)$$

EK-4. (devam) Dizelin adsorptif desülfürizasyon deneyinde kullanılmak üzere sentezlenen sorbentlerin kükürt adsorpsiyon kapasiteleri için örnek hesaplama

$$q = 6,82 \cdot 10^{-3} \text{ mg-S/g-sorbent}$$

1. ve 2. saatler arası kapasite;

$$q = \left(\frac{0,84 \frac{mL}{dk}}{38,03 \text{ g}} \right) \left(0,83 \frac{g}{cm^3} \right) ((8,72 - 2,58) ppmw - S) (60 \text{ dk}) / \left(1000 \frac{g \text{ dizel}}{kg \text{ dizel}} \right)$$

$$q = 6,75 \cdot 10^{-3} \text{ mg-S/g-sorbent}$$

2. ve 3. saatler arası kapasite;

$$q = \left(\frac{0,84 \frac{mL}{dk}}{38,03 \text{ g}} \right) \left(0,83 \frac{g}{cm^3} \right) ((8,72 - 2,57) ppmw - S) (60 \text{ dk}) / \left(1000 \frac{g \text{ dizel}}{kg \text{ dizel}} \right)$$

$$q = 6,76 \cdot 10^{-3} \text{ mg-S/g-sorbent}$$

3. ve 4. saatler arası kapasite;

$$q = \left(\frac{0,84 \frac{mL}{dk}}{38,03 \text{ g}} \right) \left(0,83 \frac{g}{cm^3} \right) ((8,72 - 2,81) ppmw - S) (60 \text{ dk}) / \left(1000 \frac{g \text{ dizel}}{kg \text{ dizel}} \right)$$

$$q = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mg-S/g-sorbent}$$

4 saatlik deney sonunda toplam kapasite;

$$q_{\text{toplam}} = 0.02684 \text{ mg-S/g-sorbent}$$

EK-5. Islak emdirme yöntemiyle sentezlenen sorbentlerin metal yüklemelerine dair örnek hesaplama

Mezogözenekli yapıya sahip ticari alüminaların üzerine metal yüklemeleri ıslak emdirme yöntemiyle yapılmıştır. Tekli metal içeren yani monometalik sorbentlerin her birinde içerdiği metal oranının kütlece %20 olması hedeflenmiştir. İkili metal içeren yani bimetalik sorbentlerde de her bir metal oranının kütlece oranı %10 olması ve toplam metal oranının %20 olması hedeflenmiştir. Kütlece %20 kobalt içeren $20\text{Co@Al}_2\text{O}_3$ sorbenti için yapılan örnek hesaplama aşağıda verilmiştir. Sentezde 50 gram sorbent elde edilmeye çalışılmıştır.

Ticari $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ destek malzemesinden alınan miktar: 40 gram

Sorbentteki kobaltın kütlece miktarı: $\frac{40 \cdot 20}{(100 - 20)} = 10$ gram

Kobaltın molekül ağırlığı: 58,93 gram/mol

Sorbentteki kobaltın molce miktarı: $\frac{10}{58,93} = 0,1697$ mol

Kobalt metal kaynağı tuzunun molekül ağırlığı (kobalt (II) nitrat hekzahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): 291,04 gram/mol

Kobalt (II) nitrat hekzahidrat tuzundan alınan miktar: $0,1697 \cdot 291,04 = 49,38$ gram



Gazili olmak ayrıcalıktır