

# Karbondioksit gazının uzaklaştırılması için farklı metal içerikli hidrotalsit benzeri malzemeler ve deaktivasyon modeli uygulamaları

## Different metal-containing hydrotalcite-like materials for carbon dioxide removal and applications of deactivation model

Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU<sup>1\*</sup> , Sena YAŞYERLİ<sup>2</sup> , Nail YAŞYERLİ<sup>3</sup> 

<sup>1,2,3</sup>Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye.  
deslek@gazi.edu.tr, syasyerli@gazi.edu.tr, yasyerli@gazi.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 07.03.2019  
Kabul Tarihi/Accepted: 16.12.2019

Düzeltilme Tarihi/Revision: 16.11.2019

doi: 10.5505/pajes.2019.33858  
Araştırma Makalesi/Research Article

### Öz

Bu çalışmada karbondioksit CO<sub>2</sub> gazının uzaklaştırılması için farklı metal içerikli hidrotalsit türü malzemelerin geliştirilmesine ilişkin çalışmalar yürütülmüştür. Bu amaçla, birlikte çöktürme yöntemiyle 3Mg1Al, 3Mg1Fe ve 3Mg1Mn hidrotalsit türü malzemeler (mol oranı M<sup>+2</sup>/M<sup>+3</sup> = 3) ile Mg-O ve Al-O malzemeleri hazırlanmıştır. Hazırlanan sorbentler için X-ışını kırınımı (XRD), termogravimetrik-diferansiyel termal analiz (TGA-DTA), taramalı elektron mikroskobu (SEM), N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon, sıcaklık programlı CO<sub>2</sub> desorpsiyonu (CO<sub>2</sub>-TPD) ve endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) analizleri gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon işlemi öncesinde Mg-O malzemesinin Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O-hidromanyezit, Al-O malzemesinin Al(OH)<sub>3</sub>-bayerite yapısı esas olmakla birlikte γ - AlOOH-boehmite ve Al(OH)<sub>3</sub>-gibbsite yapılarını içerdiği XRD analizi ile belirlenmiştir. 3Mg1Al, 3Mg1Fe ve 3Mg1Mn malzemelerinde hidrotalsit benzeri yapılar elde edilmiştir. Bu sonuçlar, farklı metallerin kullanılmasıyla hidrotalsit benzeri yapıların başarıyla elde edilebildiğini göstermiştir. Mg-O, 3Mg1Al ve Al-O malzemelerinin TGA-DTA analizinde gerçekleşen kütle kayıplarının teorik değerlerle tutarlı olduğu belirlenmiştir. Kalsinasyon işlemi sonrasında hidrotalsit türü malzemelerde esas olarak MgO-periclase yapısının oluştuğu görülmüştür. Hazırlanan hidrotalsit türü malzemeler içerisinde 3Mg1Al en yüksek yüzey alanına (133 m<sup>2</sup>/g) ve en yüksek yüzey bazik özelliğine sahip malzeme olarak belirlenmiştir. Sorbentlerin CO<sub>2</sub> tutma deneyleri, sabit yatak reaktör sisteminde %4 CO<sub>2</sub> + He besleme gaz karışımı kullanılarak, 3600 cm<sup>3</sup>/g.sa. boşluk hızı değerinde ve 300 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. 3Mg1Al sorbentinin hidrotalsit türü malzemeler içinde en yüksek CO<sub>2</sub> tutma kapasitesine (0.17 mmol CO<sub>2</sub>/g sorbent) sahip sorbent olduğu belirlenmiştir. Deneysel verilere deaktivasyon modelinin lineer olmayan regresyon analizi uygulanarak başlangıç reaksiyon hız sabiti (k<sub>0</sub>) ve deaktivasyon hız sabiti (k<sub>d</sub>) değerleri bulunmuştur. Sonuçlar, hidrotalsit türü malzemelerin CO<sub>2</sub> tutma çalışmalarında umut veren sorbentler olduğunu göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** Hidrotalsit, 3Mg1Al, 3Mg1Fe, 3Mg1Mn, Karbondioksit uzaklaştırma, Deaktivasyon modeli.

### Abstract

In this study, studies on the development of different metal-containing hydrotalcite-like materials have been carried out for the removal of CO<sub>2</sub>. 3Mg1Al, 3Mg1Fe and 3Mg1Mn hydrotalcite-like materials (molar ratio of M<sup>+2</sup>/M<sup>+3</sup> = 3), Mg-O and Al-O have been prepared by co-precipitation method. Synthesized materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric-differential thermal (TGA-DTA), scanning electron microscopy (SEM), N<sub>2</sub> adsorption-desorption, temperature-programmed CO<sub>2</sub> desorption (CO<sub>2</sub>-TPD) and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) analysis. Before calcination, XRD results showed that Mg-O material contains Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O-hydromagnesite and Al-O material contains mainly Al(OH)<sub>3</sub>-bayerite, γ - AlOOH-boehmite and Al(OH)<sub>3</sub>-gibbsite structures. Hydrotalcite-like structures were obtained for the 3Mg1Al, 3Mg1Fe, and 3Mg1Mn materials. These results showed that hydrotalcite-like structures could be successfully obtained by using different metals. Mass losses in TGA-DTA analysis of Mg-O, 3Mg1Al, and Al-O materials were consistent with the theoretical values. After calcination, it was seen that mainly MgO-periclase structure was obtained for the hydrotalcite-like materials. Among the prepared hydrotalcite-like materials, 3Mg1Al was determined as having the highest surface area (133 m<sup>2</sup>/g) and the highest surface basicity. CO<sub>2</sub> sorption experiments were performed in a fixed bed reactor system using the feed mixture containing 4% CO<sub>2</sub> in He with a GHSV of 3600 cm<sup>3</sup>/g.sa. at 300 °C. 3Mg1Al sorbent was found as having the highest CO<sub>2</sub> sorption capacity (0.17 mmol CO<sub>2</sub>/g sorbent) among the synthesized hydrotalcite-like materials. The initial reaction rate constant (k<sub>0</sub>) and the deactivation rate constant (k<sub>d</sub>) values were found by applying the non-linear regression of the deactivation model to the experimental data. The results showed that hydrotalcite-like materials were promising sorbents for CO<sub>2</sub> sorption studies.

**Keywords:** Hydrotalcite, 3Mg1Al, 3Mg1Fe, 3Mg1Mn, Carbon dioxide removal, Deactivation model.

## 1 Giriş

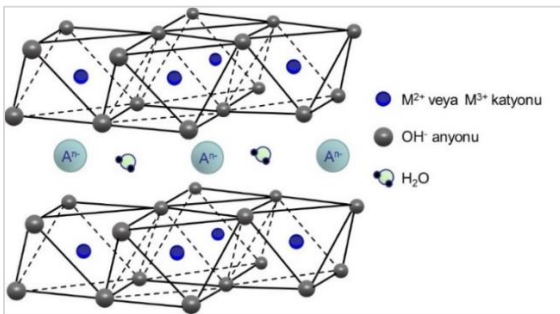
Enerji ihtiyacındaki artış nedeniyle fosil yakıtların kullanımının artması, yeşil alanların yok edilmesi, insan faaliyetleri ve çeşitli doğa olayları atmosferdeki CO<sub>2</sub> miktarının artmasına neden olmuştur [1],[2]. Bunun yanı sıra sanayi tesislerinin kuruluşunda yanlış yer seçimi, çevrenin korunması açısından gerekli tedbirlerin alınmaması (baca filtresi, arıtma tesisi olmaması vb.), enerji üreten yakma ünitelerinde vasıfsız ve

yüksek kükürtlü yakıtların kullanılması ve fotosentez yoluyla CO<sub>2</sub> gazını kullanan bitki örtüsünün bilinçsizce yok edilmesi CO<sub>2</sub> gazının birikimine katkıda bulunmaktadır. CO<sub>2</sub> miktarındaki artış, doğal sera etkisinin bozulmasına ve canlı yaşamı için önemli bir tehdit oluşturan küresel ısınmaya neden olmaktadır. 1958 yılından beri atmosferdeki CO<sub>2</sub> konsantrasyonu çok hızlı bir biçimde artmaktadır. Mauna Loa Gözlemevi (Earth System Research Laboratory, Mauna Loa, Hawaii) verilerine göre; sanayi öncesinde yaklaşık 280 ppm ve

\*Yazışılan yazar/Corresponding author

1958 yılında yaklaşık 315 ppm olan atmosferdeki yıllık ortalama CO<sub>2</sub> birikimi 2018 yılında 408 ppm değerine ulaşmıştır. CO<sub>2</sub> gazı bu olumsuz etkilerinin yanı sıra, karbon kaynağı olarak ekonomik bir değere sahiptir. Pek çok kimyasal maddenin üretiminde hammadde olarak, gıda sektöründe kuru buz olarak, içeceklerin karbonizasyonunda, yangın söndürme cihazlarında, alkali nötralizasyonunda kullanılabilir [3],[4]. CO<sub>2</sub> gazından metanol, etanol, dimetil eter (DME), dimetil karbonat (DMC) üretimi son yıllarda araştırmacıların dikkatini çeken önemli proseslerdir [4]-[7]. Proses gazlarından CO<sub>2</sub> gazının uzaklaştırılmasında; solventlerle uzaklaştırma, sorbentlerle tutma, kriyojenik ayırma ve membran ayırma teknikleri uygulanmaktadır.

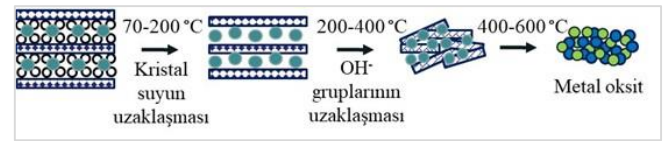
Ticari olarak uygulanan bir yöntem olan CO<sub>2</sub> gazının solventlerle absorpsiyonunda genellikle amin çözeltileri kullanılmakta ve düşük sıcaklıkta CO<sub>2</sub> gazının sıvı faza absorpsiyonu sağlanmaktadır. Ancak, bu yöntemin, baca gazının soğutulması işlemini gerektirmesi, korozif özelliğe sahip olan amin çözeltilerinin proses ekipmanlarına zarar vermesi, amin çözeltilerinin geri kazanımı için kullanılacak distilasyon kolonlarının yüksek maliyet getirmesi gibi dezavantajları mevcuttur [8]-[10]. Bu nedenle bilimsel çalışmalar alternatif teknikler üzerine yoğunlaşmıştır [11]. Son yıllarda yüksek sıcaklıkta rejenere edilebilir katı sorbentler ile CO<sub>2</sub> gazının tutulması ön plana çıkmaktadır. CO<sub>2</sub> gazının rejenere edilebilir sorbentlerle tutulması yöntemi; baca gazının soğutulmasını gerektirmemesi, kullanılan sorbentin rejenerasyonu ile karbonun geri kazanımına olanak sağlaması ve böylece sorbentin katı atık probleminin önüne geçilmesi nedeniyle dikkati çekmektedir. CO<sub>2</sub> gazının sorbentlerle uzaklaştırılmasında; zeolitler [12]-[16], karbon esaslı sorbentler [17]-[20], silika esaslı sorbentler [21]-[25], hidrotalsit türü malzemeler [1],[26]-[31], metal oksitler (MgO, CaO vb.) [32]-[36] ve doğal minerallerle [37]-[41] çalışılmıştır. Çift tabakalı hidroksit yapısında olduğu bilinen ve pozitif yüklü brusit ( $Mg(OH)_2$ ) benzeri tabakalar içeren hidrotalsit türü malzemelerin yapısal formülü  $[M_{1-x}^{+2}M_x^{+3}(OH)_2]^{x+}[A^{-n}]_{x/y} \cdot yH_2O]^{x-}$  şeklinde ifade edilmektedir. Burada,  $M^{+2}(Mg^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Cu^{+2} \text{ vb.})$  ve  $M^{+3}(Al^{+3}, Fe^{+3}, Cr^{+3}, \text{ vb.})$  hidroksit tabakalarındaki oktahedral pozisyonlarındaki iki ve üç değerlikli katyonlardır. Bu malzemelerde, brusit benzeri tabakalarda malzeme yapısında bulunan +3 değerlikli katyonlar kısmen +2 değerlikli katyonlarla yer değiştirerek hidrotalsit yapının tabakalarını oluşturmaktadır. Bu şekilde oluşan yük fazlalığı ise ara tabakalardaki anyon ( $A^{-n}: CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, Cl^- \text{ vb.}$ ) ve su molekülleriyle dengelenmektedir. Hidrotalsit malzemelerde "x" değeri 0.2-0.4 arasında değişmektedir [42]. Şekil 1'de bu malzemelerin yapısı şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1. Hidrotalsit yapısının şematik gösterimi.

Figure 1. Schematic representation of the hydrotalcite structure.

Hidrotalsit türü malzemeler içinde en çok çalışılan Mg-Al hidrotalsit türü malzemelerdir. Yürütülen çalışmalarda bu tür malzemeler asitlik giderici [43],[44], katalizör destek malzemesi [45]-[47], alev geciktirici [48],[49] gibi alanlarda kullanılmıştır. Hidrotalsit türü malzemelerin ısı işlemiyle ara tabakalarındaki su ve anyon uzaklaşmakta, yüksek yüzey alanına ve aktif yüzey bazik bölgelere sahip üç boyutlu metal oksit yapılar elde edilmektedir. Şekil 2'de hidrotalsit türü malzemelerde ısı işlem sonucu oluşan yapısal değişim şematik olarak verilmiştir [50]. Hidrotermal malzemelerin ısı işlemiyle elde edilen oksitler, CO<sub>2</sub> tutma çalışmalarında yüksek sıcaklıkta (>200 °C) CO<sub>2</sub> gazını tutabilme özelliği, karbonasyon-rejenerasyon döngülerinde yüksek kararlılık göstermesi, rejenere edilebilir ve düşük maliyetli olması nedeniyle tercih edilmektedir [51]. Ayrıca literatür çalışmalarında hidrotalsit türü malzemelerin orta sıcaklıkta (200-400 °C) etkin sorbentler olduğu belirtilmiştir [50].



Şekil 2. Hidrotalsit türü malzemelerde ısı işlem sonucu oluşan yapısal değişim.

Figure 2. Structural change in hydrotalcite-like materials after heat treatment.

Literatürde hidrotalsit türü malzemelerin hidrotermal yöntem [52], üre hidroliz yöntemi, sol-jel yöntemi [53] ve birlikte çöktürme yöntemiyle [54] sentezlenebildiği belirtilmiştir. Bu yöntemler içinde birlikte çöktürme yöntemi uygulama kolaylığı sağlaması açısından en çok tercih edilen sentez yöntemidir. Literatür çalışmalarında, Mg-Fe ve Mg-Mn hidrotalsit türü malzemelerle CO<sub>2</sub> tutulmasına ilişkin çalışma mevcut değildir.

Bu çalışmada, farklı geçiş metalleriyle hidrotalsit türü malzemelerin hazırlanması ve CO<sub>2</sub> uzaklaştırılmasında sorbent olarak kullanımının araştırılması çalışmaları yürütülmüştür. Kolay bulunan bir metal olan demirin +3 değerlikli oksit formunun diğer oksit formlarına göre CO<sub>2</sub> tutulmasında aktif ve kararlı davrandığı bilinmektedir. Literatürde yürütülen bir çalışmada, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbentinin gaz fazı sisteminde dört karbonasyon-rejenerasyon döngüsü sonrasında ilk aktivitesini yaklaşık %92 oranında koruduğu görülmüştür [55]. Düşük maliyetli bir geçiş metali olan manganın CO<sub>2</sub> tutulmasında kullanılmasına ilişkin çok az çalışma mevcuttur. Bu çalışmada, Mg-Al, Mg-Fe ve Mg-Mn hidrotalsit türü malzemeler birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanarak karakterizasyon çalışmaları yürütülmüş ve farklı metalin hidrotalsit türü yapısına etkisi incelenmiştir. Ayrıca sonuçların yorumlanması için aynı yöntemle sadece Mg içeren Mg-O ve sadece Al içeren Al-O malzemeleri de hazırlanmıştır. Hazırlanan sorbentler için CO<sub>2</sub> tutma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sorbentlerin CO<sub>2</sub> tutma kapasiteleri "breakthrough" eğrileri ile belirlenmiş, deneysel verilere Denklem 1 ile verilen deaktivasyon modeli [56] uygulanarak reaksiyon hız parametreleri değerlendirilmiştir. Deaktivasyon modeli;

$$C_A = C_{A0} \exp \left[ \frac{\left[ 1 - \exp \left( \frac{k_0 W}{Q} (1 - \exp(-k_d t)) \right) \right]}{1 - \exp(-k_d t)} \exp(-k_d t) \right] \quad (1)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada;  $C_A$ , reaktan gaz çıkış konsantrasyonu ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ),  $C_{A0}$ , reaktan gaz giriş konsantrasyonu ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ),  $Q$ ,  $\text{CO}_2$  gazının hacimsel akış hızı ( $\text{cm}^3/\text{dk.}$ ),  $W$ , sorbent ağırlığı (g),  $k_0$ , başlangıçtaki reaksiyon hız sabiti ( $\text{cm}^3/\text{g.dk.}$ ) ve  $k_d$  deaktivasyon hız sabitidir ( $\text{dk.}^{-1}$ ).

## 2 Deneysel yöntem

Bu bölümde farklı metallere hidrotalsit türü sorbentlerin hazırlanması ve karakterizasyon çalışmalarının yürütülmesine ilişkin detaylar verilmiştir.

### 2.1 Sorbentlerin hazırlanması

Yürütülen çalışmada Mg-Al, Mg-Fe ve Mg-Mn hidrotalsit türü malzemeler (mol oranı  $M^{+2}/M^{+3}=3$ ) birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. Mg-O ve Al-O malzemeleri de yine aynı yöntemle hazırlanarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bu yöntemde ilk olarak 2 M metal nitrat ve 1 M çöktürücü ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) çözeltileri hazırlanır. 60-65 °C sıcaklıkta metal nitrat çözeltisi çöktürücü çözeltisi üzerine damla damla ilave edilir. 1M NaOH çözeltisi kullanılarak karışımın pH değeri 10 olarak ayarlanır ve 20 saat yaşlandırma işlemi gerçekleştirilir. Çalışmada Mg, Al, Fe ve Mn metal kaynağı olarak  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck, %100),  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Merck, %95),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Merck, %95) ve  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Merck, %99) tuzları kullanılmıştır. Yaşlandırma işleminin ardından elde edilen süspansiyona filtrasyon işlemi uygulanır. Katı kısım deiyonize su ile yıkanarak 80 °C sıcaklıkta 16 saat kurutulur ve 600 °C sıcaklıkta 50 ml/dk. He akımında kalsinasyon işlemi uygulanır. Sorbent sentezinde, 3Mg1Al malzemesi üç defa aynı şartlarda hazırlanarak karakterizasyon çalışmaları (XRD ve  $\text{N}_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon) yürütülmüştür. Karakterizasyon çalışması sonuçları sentez yönteminin tekrarlanabilirliğini göstermiştir.

### 2.2 Karakterizasyon çalışmaları

Sorbentlerin katı fazının ve kristal boyutunun belirlenebilmesi amacıyla yapılan XRD analizleri Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı (Cu  $K\alpha$   $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ , 40 kV, 30 mA) ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 0.02° adım aralığı ve 2°/dk. tarama hızında gerçekleştirilmiştir. XRD analizinden elde edilen veriler "Bragg" yasasıyla [57] değerlendirilmiş ve literatür verileriyle karşılaştırılarak katı faz tanımlaması yapılmıştır. Ayrıca XRD verileri kullanılarak malzemedeki metal oksit fazlarının kristal boyutunu belirlemek için Scherrer yasası kullanılmıştır [58]. Termal davranışın değerlendirilmesi için uygulanan TGA-DTA analizleri Setaram Labsys Termogravimetri Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi ile yapılmıştır. Analizler  $\text{N}_2$  ortamında, 45 ml/dk. gaz akışında, 25-900 °C sıcaklık aralığında ve 10 °C/dk. ısıtma hızında yürütülmüştür. Morfolojik yapının belirlenmesi amacıyla yapılan SEM analizleri QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı ile pirinç veya alüminyum numune tutucu üzerine karbon bantla tutturulan numune ile 20 kV voltajda gerçekleştirilmiştir. Sorbentlerin  $\text{N}_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon davranışları ve gözenek özellikleri Quantachrome Autosorb-1C model cihaz ile belirlenmiştir. Analiz öncesinde sorbentlere 120 °C sıcaklıkta 3 saat süreyle vakum altında degaz işlemi uygulanmıştır. BET yüzey alanları  $P/P^0=0.05-0.30$  basınç aralığında desorpsiyon noktaları kullanılarak hesaplanmıştır. Yüzey bazikliğinin belirlendiği  $\text{CO}_2$ -TPD analizleri QuantoChrome-ChemBet 3000 model cihaz ile yapılmıştır.  $\text{CO}_2$ -TPD analizlerinde %20  $\text{CO}_2$ +%80 He gaz karışımı (20  $\text{cm}^3/\text{dk.}$ ), 50 °C sıcaklıkta, 1 sa. süreyle numuneye gönderilerek  $\text{CO}_2$  gazının tutunması sağlanmış, devamında He gazı (30  $\text{cm}^3/\text{dk.}$ )

gönderilerek 10 °C/dk. ısıtma hızında tutunan  $\text{CO}_2$  gazının desorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. 3Mg1Al sorbentinde metal konsantrasyonunu belirleyebilmek için yapılan ICP-OES analizi Perkin Elmer Optima 4300 DV cihaz ile yapılmıştır. Analiz öncesinde katı numune %20  $\text{HNO}_3$  çözeltisinde çözülmüştür.  $\text{Mg}^{+2}$  ve  $\text{Al}^{+3}$  için dalga boyu değerleri 285.213 nm ve 396.153 nm dir.

### 2.3 $\text{CO}_2$ tutma testleri

Sorbentlerin  $\text{CO}_2$  tutma deneyleri sürekli akış sabit yatak reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Sistem gaz karışımı hazırlama bölümü,  $\text{CO}_2$  tutulmasının gerçekleştiği bölüm, çıkış gazının analiz edildiği gaz analiz bölümü olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. Gaz karışımı hazırlama bölümü;  $\text{CO}_2$  ve He gaz tüplerini ve gaz akış ölçerleri içermektedir.  $\text{CO}_2$  tutulmasının gerçekleştiği bölüm; istenen sıcaklığın ayarlandığı tüp fırını ve sorbentlerin yerleştirildiği reaktörü içermektedir.  $\text{CO}_2$  tutma deneylerinde, 0.6 cm iç çaplı kuartz cam reaktör yaklaşık 0.85 mm partikül boyutuna sahip sorbentle doldurularak sıcaklık kontrollü tüp fırına yerleştirilmektedir. Her deney öncesinde numune belli bir sıcaklığa ısıtılarak He gazı geçirilip numunedeki nem ve  $\text{CO}_2$  uzaklaştırılmıştır. Deneyler, %4  $\text{CO}_2$  + He gaz karışımı ile 30  $\text{cm}^3/\text{dk}$  (25 °C ve 1 atm) toplam akış hızında, 3600  $\text{cm}^3/\text{g.sa.}$  boşluk hızı değerinde ve 300 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Deney sisteminin son kısmı olan gaz analizi bölümünde çıkış gazı analizleri TCD dedektör içeren gaz kromatograf (GC) cihazı ile yapılmıştır. Taşıyıcı ve referans gaz olarak He gazının (60  $\text{cm}^3/\text{dk.}$ ) kullanıldığı GC cihazında, 130 °C dedektör ve fırın sıcaklıklarında ölçümler yapılmıştır. Sorbentlerin  $\text{CO}_2$  tutma kapasiteleri, çıkış konsantrasyonunun zamana karşı değişimlerini içeren "breakthrough" eğrileri ile değerlendirilmiştir.  $\text{CO}_2$  tutma deneyleri aynı şartlarda tekrarlanarak deneysel verilerin  $\pm$  %4 hata oranıyla alındığı belirlenmiştir.

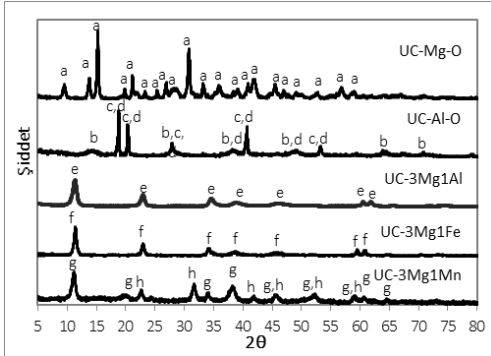
## 3 Bulgular ve tartışma

Yürütülen çalışmada Mg-Al, Mg-Fe ve Mg-Mn hidrotalsit türü malzemeleri ile sonuçların değerlendirilebilmesi için sadece Mg içeren Mg-O ve sadece Al içeren Al-O malzemeleri hazırlanarak farklı metalin hidrotalsit türü yapıya etkisi belirlenmiştir. Hazırlanan sorbentler  $\text{CO}_2$  gazı tutulması için test edilmiştir.

### 3.1 Sorbentlerin karakterizasyon çalışmaları

Hazırlanan malzemelerin kalsinasyon işlemi öncesi XRD desenleri Şekil 3'te verilmiştir. Malzeme adı önünde verilen "UC" terimi kalsinasyon öncesi numuneyi ifade etmektedir. Mg-O malzemesi sadece  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -hidromanyezit [59] yapısını içerirken Al-O malzemesinin  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -bayerite (20-11) yapısı esas olmakla birlikte  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ -boehmite (21-1307) ve  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -gibbsite (12-460) yapılarını içerdiği belirlenmiştir. Literatürde  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -bayerite yapısının düşük sıcaklıklara ısıtıldığında kristal suyunu bırakarak  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ -boehmite yapısına dönüştüğü belirtilmiştir [60]. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan Al-O sorbentinin hazırlanması sırasında kurutma işlemi 80 °C sıcaklıkta yapıldığından kalsine edilmemiş malzemedeki bir miktar  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ -boehmite yapısının oluşması beklenen bir durumdur. Mg-Al, Mg-Fe ve Mg-Mn hidrotalsit türü malzemelerin XRD desenlerinde esas olarak  $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[(\text{A}^{n-})_{x/y} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$  formülüyle verilen hidrotalsit benzeri yapıların oluştuğu dikkati çekmektedir. 3Mg1Al malzemesi  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -hidrotalsit (22-700), 3Mg1Fe malzemesi  $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -pyroaurite ve 3Mg1Mn malzemesi  $\text{Mg}_6\text{Mn}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -desautelsite

hidrotalsit türü yapılarına ait karakteristik kırınım desenlerini içermektedir. Literatür çalışmalarında bu tür malzemelerde yaklaşık  $2\theta = 11.3^\circ$ ,  $22.9^\circ$  ve  $34.6^\circ$  değerlerinde görülen belirgin piklerin, düzenli tabakalı yapının göstergesi olduğu belirtilmiştir [59],[61]. Bu sonuçlar, en bilinen hidrotalsit türü malzeme olan 3Mg1Al malzemesinin farklı metal içerikli (Fe ve Mn) olarak da başarıyla hazırlanabildiğini göstermektedir. 3Mg1Mn hidrotalsit türü malzemenin XRD desenlerinde hidrotalsit benzeri yapının yanı sıra  $MnCO_3$  yapısına ait düşük şiddetli karakteristik piklerin varlığı dikkati çekmektedir.

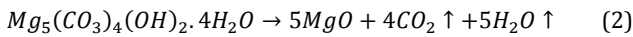


Şekil 3. Sorbentlerin kalsinasyon öncesi XRD desenleri.

Figure 3. XRD patterns of sorbents before calcination.

- a :  $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$  -hidromanyezit,
- b :  $\gamma$  -AlOOH -boehmite
- c :  $Al(OH)_3$  -bayerite,
- d :  $Al(OH)_3$ -gibbsite,
- e :  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  -hidrotalsit,
- f :  $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  -Pyroaurite,
- g :  $Mg_6Mn_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  -Desautelsite,
- h :  $MnCO_3$ .

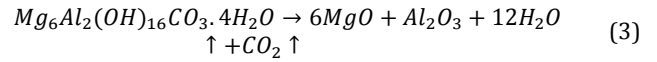
Hidrotalsit türü malzemelerin termal davranışının belirlenmesi için en bilinen hidrotalsit malzeme türü olan 3Mg1Al hidrotalsit türü malzeme ile Mg-O ve Al-O malzemeleri için TGA-DTA analizleri yapılmıştır. Bu malzemelerin kalsinasyon öncesi yapılan TGA-DTA analizi grafikleri Şekil 4'te verilmiştir. Mg-O sorbentinin kalsinasyon öncesi XRD desenlerinde hidromanyezit [62] yapısına sahip olduğu belirtilmiştir. Kimyasal formülü  $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$  ( $4MgCO_3 \cdot Mg[OH]_2 \cdot 4H_2O$ ) şeklinde ifade edilen hidromanyezit yapısındaki malzemeler, magnezyum karbonat hidrat minerali olarak da bilinmektedir. Hidromanyezit yapısı 220-550 °C sıcaklık aralığında termal bozunmaya uğrayarak MgO-periclae yapısına dönüşmektedir. Hidromanyezitin termal bozunma reaksiyonu,



şeklinde. Bu reaksiyon (Denklem 2) dikkate alınarak hidromanyezitin teorik kütle kaybı %57.1 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4a'da Mg-O sorbentinin TGA analizinde üç aşamada ve toplam %57.5 kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu değer teorik değerle uyumlu olduğu görülmektedir. Sorbentin DTA verilerinde 279 °C, 470 °C ve 519 °C sıcaklıklarda endotermik değişimlere ait pikler dikkati çekmektedir. Hollingbery ve Hull (2012), tarafından yapılan çalışmada hidromanyezit yapısının termal parçalanmasında 275 °C, 465 °C ve 520 °C sıcaklıklarda sırasıyla kristal suyunun ve hidroksit iyonunun yapıdan ayrıldığı, devamında karbonat iyonunun parçalanmasıyla  $CO_2$  çıkışının gerçekleştiği belirtilmiştir. Çalışmada hidromanyezit malzemesi 700 °C

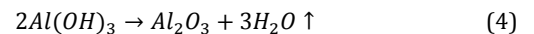
sıcaklığa kadar toplam %56 kütle kaybına uğramıştır [63]. Diğer bir çalışmada da hidromanyezit yapısının 150-350 °C aralığında gerçekleşen %15.4'lük kütle kaybının yapıdan suyun uzaklaşması ve 350-600 °C aralığında gerçekleşen %41.5 lik kütle kaybının yapıdan hidroksit ve karbonat iyonlarının uzaklaşmasını ifade ettiği belirtilmiştir [62]. Literatürle karşılaştırıldığında, Mg-O sorbentinin 350 °C sıcaklığa kadar gerçekleşen yaklaşık %20 kütle kaybının yapıdan suyun uzaklaşmasını, 350-600 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen %37.5 kütle kaybının ise hidroksit ve karbonat iyonlarının uzaklaşmasını ifade ettiği düşünülmektedir. DTA analizinden alınan veriler Hollingbery ve Hull tarafından yapılan çalışma sonuçlarıyla tutarlıdır [63].

Kalsinasyon işlemi öncesinde  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ -hidrotalsit kristal yapısına sahip olduğu belirlenen 3Mg1Al sorbentinin TGA analizinde ilk basamakta %17 ikinci basamakta %27 olmak üzere toplam %44 kütle kaybı gerçekleşmiştir (Şekil 4b). Hidrotalsit yapısının termal bozunma reaksiyonu (Denklem 3) aşağıda verilmiştir.

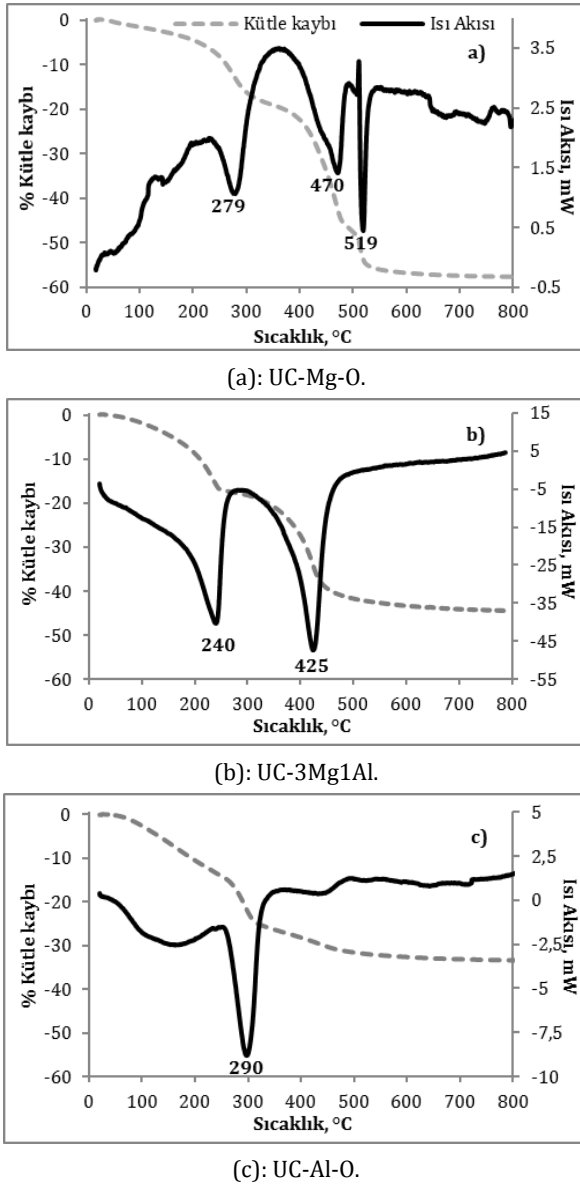


3Mg1Al hidrotalsit türü malzemenin TGA analizinden elde edilen kütle kaybını değerlendirmek için Denklem 3'te verilen reaksiyon dikkate alınarak teorik kütle kaybı %43 olarak hesaplanmıştır. Bu değer TGA sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmektedir. 3Mg1Al sorbentinin DTA verileri yaklaşık 240 °C ve 425 °C sıcaklıklarda endotermik değişimlere ait pikler içermektedir. Literatür çalışmalarında, Mg-Al hidrotalsit türü malzemenin TGA analizinde gerçekleşen kütle kayıpları; 70-190 °C sıcaklık aralığında ara tabakadaki suyun uzaklaşması, 190-280 °C sıcaklık aralığında Al<sup>+</sup> a bağlanan OH<sup>-</sup> gruplarının yapıdan uzaklaşması, 280-405 °C sıcaklık aralığında Mg'a bağlanan OH<sup>-</sup> gruplarının yapıdan uzaklaşması, 405-580 °C sıcaklık aralığında ise yapıdan  $CO_3^{2-}$  uzaklaşması (dekarbonasyondan) şeklinde açıklanmaktadır [59],[64]. Mg-Al hidrotalsit türü malzeme ile yürütülen bir başka çalışmada da hidrotalsit türü malzemede ara tabakadaki suyun uzaklaşmasından kaynaklanan kütle kaybının 200 °C sıcaklığa kadar çok az olduğu ve en önemli değişimin yaklaşık 250 °C sıcaklıkta gerçekleştiği belirtilmiştir [65]. Literatür çalışmaları değerlendirilerek malzemenin DTA analizinde 240 °C ve 425 °C sıcaklıklarda görülen piklerin sırasıyla yapıdan OH<sup>-</sup> ve  $CO_3^{2-}$  gruplarının uzaklaşmasını ifade ettiği belirlenmiştir.

Kalsinasyon öncesi XRD analizi ile esas olarak  $Al(OH)_3$ -bayerite yapısını içerdiği belirlenen Al-O malzemesinin TGA-DTA grafiği Şekil 4c'de verilmiştir. Al-O sorbentinin TGA verilerinde 1150 °C sıcaklığa kadar yaklaşık %34 kütle kaybı gerçekleştiği görülmektedir.  $Al(OH)_3$ -bayerite yapısının termal bozunma reaksiyonu,



şeklinde. Bu reaksiyona (Denklem 4) göre teorik kütle kaybı %34.6 olarak hesaplanmıştır. Gerçekleştirilen TGA analizi sonucu teorik değerle tutarlıdır. Sorbentin DTA verilerinde yaklaşık 150 °C ve 290 °C sıcaklıklarda endotermik pikler elde edilmiştir. Bu değişimlerin  $Al(OH)_3$ -bayerite yapısının dehidrasyonunu ifade ettiği belirlenmiştir.  $Al(OH)_3$ -bayerite yapısı ısıtıldığında, yapısındaki suyunu bırakarak  $\alpha - Al(OH)_3 \rightarrow \gamma - AlOOH \rightarrow \gamma - Al_2O_3 \rightarrow \theta - Al_2O_3 \rightarrow \alpha - Al_2O_3$  şeklinde dönüşüme uğramaktadır [60].

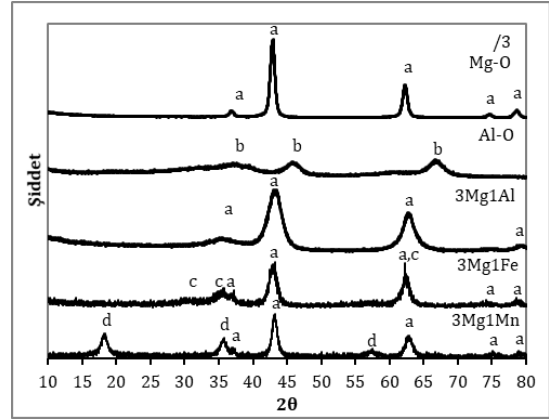


Şekil 4. Sorbentlerin kalsinasyon öncesi TGA-DTA grafikleri.

Figure 4. TGA-DTA curves of sorbents before calcination.

TGA-DTA sonuçları değerlendirilerek hidrotalsit türü malzemeler için kalsinasyon şartları inert ortamda ve 600 °C olarak belirlenmiştir. Şekil 5'te 600 °C sıcaklıkta kalsine edilen malzemelerin XRD desenleri verilmiştir. Mg-O sorbentinin MgO "periclase" (4-0829) yapısına ait karakteristik pikleri içerdiği görülmektedir. Bu malzemede pik şiddetlerinin Mg içeriği diğer malzemelere göre daha yüksek olması kristalinitenin daha yüksek olduğunu ifade etmektedir. Al-O malzemesi  $\gamma$ - $Al_2O_3$  [66] yapısına ait pikler içermektedir. Kalsine edilmiş 3Mg1Al, 3Mg1Fe ve 3Mg1Mn hidrotalsit türü malzemelerde esas yapı MgO-periclase türü yapıdır. Literatür çalışmalarında hidrotalsit türü malzeme 500 °C üzeri sıcaklıkta kalsine edildiğinde MgO-periclase türü yapıya ait pikler gözlenmiştir [67]. Bu durum bu sıcaklıkta +3 değerlikli metalin yapıdan ayrılarak spinel karışık oksit yapı çözümlerini ( $MgAl_2O_4$ ,  $MgFe_2O_4$  gibi) oluşturmaya başlaması ve düşük kristalinite veya küçük kristal boyutu nedeniyle XRD analiziyle bu yapının dedekte edilememesi ve sadece MgO yapısının gözlenebilmesi şeklinde açıklanmıştır [65]. 3Mg1Fe ve 3Mg1Mn sorbentlerinin

XRD desenlerinde, MgO-periclase piklerinin yanı sıra sırasıyla spinel  $MgFe_2O_4$  (17-465) ve  $Mn(OH)_2$  yapılarına ait düşük şiddetli pikler de gözlenmektedir.



Şekil 5. Sorbentlerin 600 °C de kalsinasyon sonrası XRD desenleri. (a): MgO-periclase. (b):  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . (c):  $MgFe_2O_4$ . (d):  $Mn(OH)_2$ -pyrochroite.

Figure 5. XRD patterns of sorbents after calcination at 600 °C. (a): MgO-periclase. (b):  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . (c):  $MgFe_2O_4$ . (d):  $Mn(OH)_2$ -pyrochroite.

Tablo 1'de sorbentlerin kalsinasyon işlemi öncesi ve sonrası XRD analizi sonuçları verilmiştir. Malzemelerin "Scherrer" denklemiyle hesaplanan kristal boyutu değerlerine bakıldığında en yüksek MgO kristal boyutunun Mg-O malzemesinde elde edildiği görülmektedir. Kalsine edilmiş hidrotalsit türü malzemelerde MgO kristal boyutu 3.6-9.7 nm arasında değişmektedir. Basile, Fornasari, Gazzano ve Vaccari (2000), Mg-Al hidrotalsit türü malzemenin kalsinasyon öncesi ve 650 °C sıcaklıkta kalsinasyon sonrası kristal boyutu değerlerini sırasıyla 7.5 nm ve 3.6 olarak belirtmişlerdir [68]. Sorbentlerin kristal boyutunun literatürle benzer olduğu görülmektedir. Malzemelerin kalsinasyon öncesi ve sonrası XRD analizi sonuçlarına bakıldığında "Bragg" yasası ile değerlendirilen "d", tabakalar arası boşluk değerlerinin kalsinasyon işlemi sonrasında azaldığı görülmektedir. Bu azalmanın hidrotalsit yapısı gösteren 3Mg1Al, 3Mg1Fe ve 3Mg1Mn sorbentlerinde daha fazla olduğu dikkati çekmektedir. Önceki bölümde belirtildiği gibi hidrotalsit türü malzemeler tabakalı yapıya sahiptir. Tabakaları arasında su ve anyon ( $CO_3^{2-}$ ) içerirler. Isıl işlemle 3Mg1Al, 3Mg1Fe ve 3Mg1Mn sorbentlerinin tabakalar arası boşluklarındaki su ve  $CO_3^{2-}$  anyonlarının uzaklaşması ile tabakalar arası boşluk değerinin önemli ölçüde düşmesi beklenen bir durumdur. Literatür çalışmalarında birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan, kalsine edilmemiş Mg-Al hidrotalsit türü malzemenin (Mg/Al:3) tabakalar arası boşluk değeri 0.77 nm olarak bulunmuştur [69],[70]. Bununla birlikte ısı işlem sıcaklığı arttıkça su ve anyonun yapıdan uzaklaşması nedeniyle hidrotalsit benzeri malzemenin tabakalar arası boşluk değeri gitgide azalmaktadır [65],[71]. 400 °C sıcaklıktan itibaren yapının MgO-periclase yapısına dönüşmeye başladığı ve bu nedenle tabakalar arası mesafenin 0.21 nm değerine ulaştığı belirtilmiştir [71].

Kalsine edilmiş sorbentlerin  $N_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 6'da verilmiştir. Al-O ve Mg-O sorbentlerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine bakıldığında hidrotalsit türü malzemelere göre adsorpladıkları  $N_2$  gazı hacim değerlerinin az olduğu görülmektedir.

Tablo 1. Sorbentlerin kalsinasyon öncesi ve sonrası XRD analizi sonuçları.

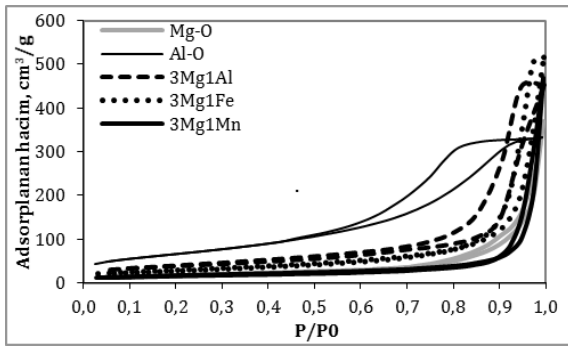
Table 1. XRD analysis results of sorbents before and after calcination.

Sorbent*	Katı faz	$d_{(100)}$ **, nm	Kristal Boyutu***, nm
UC-Mg-O	$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ - Hidromanyezit	0.58	28.6
UC-Al-O	$Al(OH)_3$ -Bayerit / $\gamma$ -AlOOH -Boehmite	0.47	36.2 / 3.5
UC-3Mg1Al	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ - Hidrotalsit	0.78	9.8
UC-3Mg1Fe	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ -Pyroaurite	0.78	15.8
UC-3Mg1Mn	$Mg_6Mn_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ -Desautelsite / $MnCO_3$	0.79	11.4 / 11.8
Mg-O	MgO-Periclase	0.21	11.0
Al-O	$\gamma$ - $Al_2O_3$	0.14	3.9
3Mg1Al	MgO-Periclase	0.21	3.6
3Mg1Fe	MgO-Periclase / $MgFe_2O_4$	0.21	6.1/2.9
3Mg1Mn	MgO-Periclase / $Mn(OH)_2$ -Pyrocroite	0.21	9.7 / 5.9

\*: "UC" terimi kalsinasyon öncesi numuneyi ifade etmektedir.

\*\* : Malzemenin XRD verilerinden "Bragg" yasası ile elde edilen düzlemler arası boşluk değeri

\*\*\*: Malzemenin XRD verilerinden "Scherrer" denklemiyle hesaplanan kristal boyutu.



Şekil 6. Kalsine edilmiş sorbentlerin N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri.

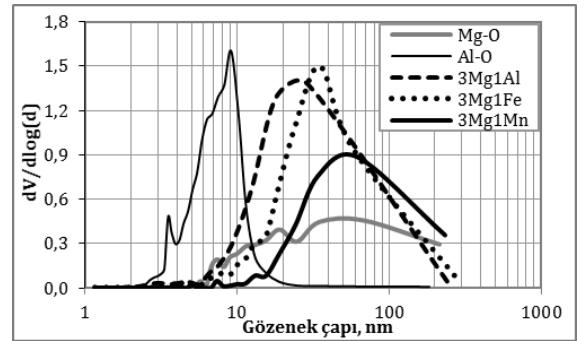
Figure 6. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of calcined sorbents.

Bununla birlikte Al-O, 3Mg1Al ve 3Mg1Fe sorbentleri IUPAC sınıflandırmasına göre Tip-IV türü izoterm davranışı göstermiştir. 3Mg1Al ve 3Mg1Fe sorbentleri H1 türü histerisis göstermiştir. Bu tür malzemeler, iyi tanımlanmış silindirik benzeri gözenek boşluklarına veya düzenli sayılabilecek küresel taneciklerin topaklanması özelliğine sahiptir. Al-O sorbenti ise H2 türü histerisis göstermiştir. Bu tür malzemelerde gözenek boyut dağılımı ve şekli tam olarak açıklanamamakla birlikte karmaşık ve birbirine bağlı gözenek yapıları olduğu bilinmektedir [72]. Mg-O ve 3Mg1Mn sorbentleri Tip-III türü izoterm davranışı ve H3 tipi histerisis göstermiştir. Bu tür izoterm davranışı gösteren malzemelerde adsorbat ile adsorbent arasında zayıf etkileşim olduğu söylenebilir. H3 tipi histerisis, yüksek  $P/P^0$  değerlerinde malzemede herhangi bir adsorpsiyon sınırlaması olmadığını ve malzemenin plaka şeklinde partiküller ve yarık şeklinde gözenekler içerdiğinin göstergesidir [72]. Ayrıca bu tip histerisis gösteren malzemelerde açık makro gözenekler mevcuttur [73].

Şekil 7'de verilen sorbentlerin BJH desorpsiyon verilerinden oluşturulan gözenek çap dağılımı eğrileri bu değerlendirmeyi doğrular niteliktedir. Al-O sorbentinin sadece mezogözenek yapısına sahip olduğu hidrotalsit türü malzemelerden elde edilen sorbentlerde ise Mg-O sorbentine benzer olarak makrogözeneklerin de bulunduğu dikkati çekmektedir. Mg-O sorbentinin yüzey alanı değerinin diğer sorbentlere göre düşük olmasının nedeni makro gözenekler içermesi ile açıklanabilir.

Tablo 2'de kalsine edilmiş malzemelerin BET analizi sonuçları verilmiştir. Hazırlanan malzemeler içerisinde Al-O en yüksek

yüzey alanına sahip malzeme iken ( $245 \text{ m}^2/\text{g}$ ), hidrotalsit türü malzemelerin yüzey alanları  $3\text{Mg1Al} > 3\text{Mg1Fe} > 3\text{Mg1Mn}$  şeklinde sıralanmaktadır. 3Mg1Fe sorbenti en yüksek gözenek hacmine sahip malzemedir. Hidrotalsit türü malzemelerde kalsinasyon işlemi sonrasında ara tabakada bulunan su ve anyonlar yapıdan uzaklaşmakta, tabakalar birbirine yaklaşmakta ve bu nedenle oluşan oksit yapının yüzey alanı yükselmektedir [74]. 3Mg1Al sorbentinin kalsinasyon işlemi öncesinde yüzey alanı değeri  $98 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak belirlenmiştir. Bu değer Tablo 2'de verilen kalsinasyon sonrası değerle karşılaştırıldığında yüzey alanı değerinde artış olduğu görülmektedir. Basile ve diğerleri (2000) Mg-Al hidrotalsit türü malzemenin kalsinasyon öncesi ve  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta kalsinasyon sonrası yüzey alanı değerlerini sırasıyla  $94 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $174 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak belirtmişlerdir [68]. Bir diğer çalışmada da Mg-Al hidrotalsit türü malzemenin yüzey alanının kalsinasyon işlemiyle yaklaşık %60 oranında arttığı görülmüştür [67]. Literatür değerleriyle tutarlı sonuçlar elde edildiği görülmektedir. 3Mg1Al malzemesinde molar Mg/Al oranının belirlenebilmesi için yapılan ICP-OES analizinde sentez çözeltilisinde 3 olan Mg/Al oranı 2.98 olarak bulunmuştur.



Şekil 7. Kalsine edilmiş sorbentlerin gözenek çap dağılımı eğrileri.

Figure 7. Pore size distributions of calcined sorbents.

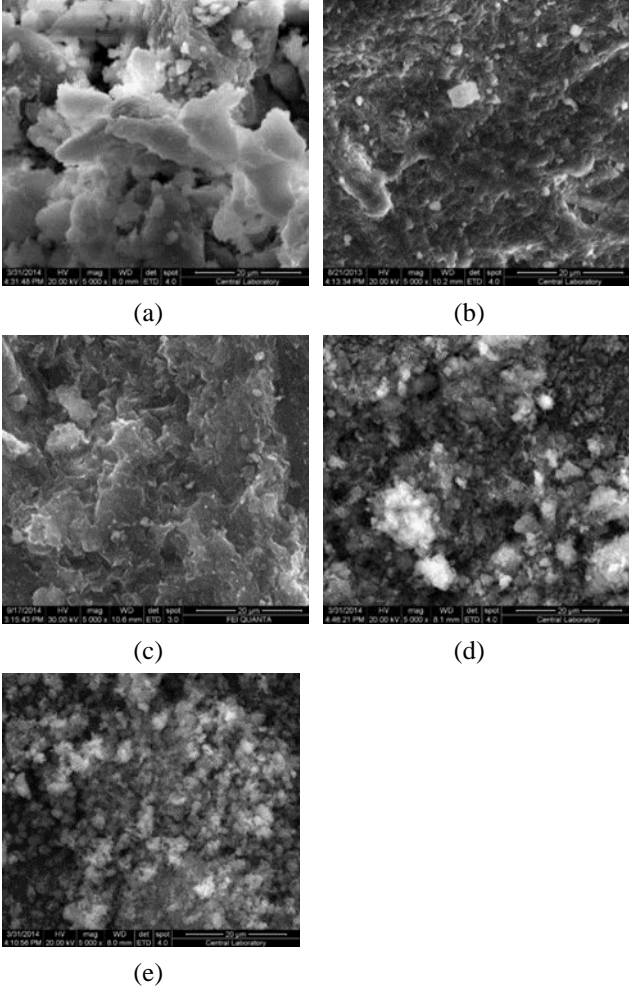
Tablo 2. Kalsine edilmiş sorbentlerin BET analizi sonuçları.

Table 2. BET analysis results of calcined sorbents.

Sorbent	BET yüzey alanı* $\text{m}^2/\text{g}$	Gözenek hacmi* $\text{cm}^3/\text{g}$
Mg-O	63	0.58
Al-O	245	0.54
3Mg1Al	133	0.71
3Mg1Fe	98	0.81
3Mg1Mn	59	0.73

\*: BJH desorpsiyon verilerinden bulunan değerler.

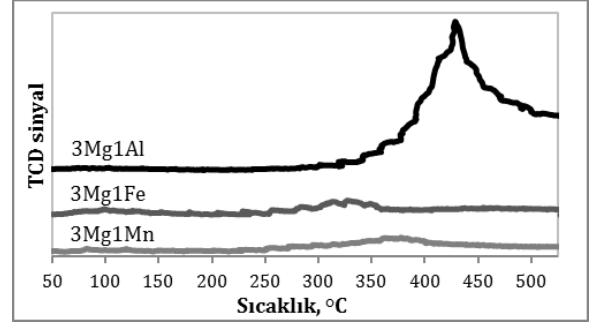
Şekil 8'de hidrotalsit türü malzemelerden elde edilen sorbentler ile Mg-O malzemesinin SEM fotoğrafları verilmiştir. 3Mg1Al sorbentinde kalsinasyon işlemi öncesinde yapının daha büyük partiküllerden oluştuğu görülmektedir. Kalsine edilmiş malzemelerin düzenli bir partikül boyutuna sahip olmadığı, bununla birlikte Mg-O malzemesinin daha pamuğumsu görünümüne sahip olduğu dikkati çekmektedir.



Şekil 8. Sorbentlerin SEM fotoğrafları. (a): UC-3Mg1Al. (b): 3Mg1Al. (c): 3Mg1Fe. (d): 3Mg1Mn. (e): Mg-O (x5000).  
Figure 8. SEM images of sorbents. (a): UC-3Mg1Al. (b): 3Mg1Al. (c): 3Mg1Fe. (d): 3Mg1Mn. (e): Mg-O (x5000).

Sorbentlerin yüzey bazik özelliklerinin değerlendirildiği  $CO_2$ -TPD analizi grafikleri Şekil 9'da verilmiştir.  $CO_2$ -TPD analizi belli sıcaklıkta adsorplanan gazın inert gaz akışında sıcaklık artışıyla birlikte desorpsiyonu esasına dayanmaktadır. Bu analizde  $CO_2$ -TPD analizlerinde düşük sıcaklıklarda elde edilen desorpsiyon pikleri  $CO_2$  moleküllerinin yapıya zayıf bağlarla bağlandığını ifade etmektedir.  $CO_2$  desorpsiyon pik sıcaklığı arttıkça bağ kuvveti artmaktadır. Asidik bir gaz olan  $CO_2$  gazının tutma çalışmalarında, bazik sorbentlerin kullanılmasının avantaj sağlayacağı düşünülmektedir. Şekil 9'da görüldüğü gibi 3Mg1Fe ve 3Mg1Mn sorbentleri ile sırasıyla 325 °C ve 375 °C sıcaklıklarda düşük şiddetli, yayvan  $CO_2$  desorpsiyon pikleri elde edilirken, 3Mg1Al sorbenti yaklaşık 425 °C sıcaklıkta şiddetli ve keskin desorpsiyon piki göstermiştir. Bu durumda 3Mg1Al sorbentinin diğer iki sorbentten daha bazik olduğu söylenebilir. Ayrıca 3Mg1Al

sorbentinde desorpsiyon pikinin daha yüksek sıcaklıkta elde edilmesi bu yapıda  $CO_2$  gazının daha kuvvetli bağlarla tutulduğunu göstermektedir.

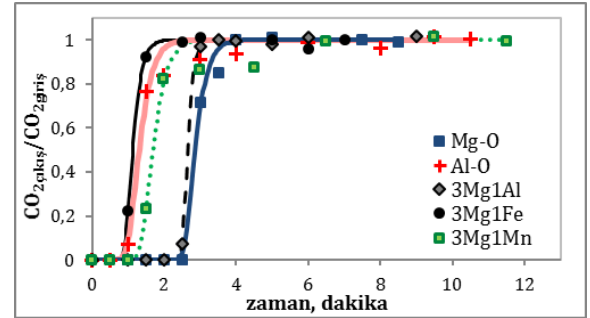


Şekil 9. 3Mg1Al, 3Mg1Fe ve 3Mg1Mn sorbentlerinin  $CO_2$ -TPD analizi sonuçları.

Figure 9.  $CO_2$ -TPD analysis results of 3Mg1Al, 3Mg1Fe, and 3Mg1Mn sorbents.

### 3.2 Sorbentlerin $CO_2$ tutma çalışmaları ve deaktivasyon modelinin uygulanması

Çalışmada metal oksit sorbentlerle  $CO_2$  tutma çalışmaları yürütülmüş ve bu sorbentlerle  $CO_2$  gazı arasında meydana gelen reaksiyonun hız parametrelerinin belirlenmesi amacıyla deneysel verilere deaktivasyon modeli uygulanmıştır [56]. Şekil 10'da sorbentlerin 300 °C sıcaklıkta zamana karşı  $CO_{2\text{çıkış}}$  oranlarını içeren "breakthrough" eğrileri ve deaktivasyon modeli uygulamaları verilmiştir.



Şekil 10. Sorbentlerin "breakthrough" eğrileri ve deaktivasyon modeli uygulamaları.

Figure 10. Breakthrough curves of sorbents and applications of deactivation model

Simge olarak verilen değerler deneysel verileri çizgi şeklinde verilen değerler model uygulamalarını ifade etmektedir. "Breakthrough" eğrisinin sağa kayması sorbentin  $CO_2$  gazını daha uzun süre tuttuğunu ifade etmektedir. Al-O, 3Mg1Fe ve 3Mg1Mn sorbentlerinde "breakthrough" zamanı yaklaşık 1 dakika iken, Mg-O ve 3Mg1Al sorbentlerinde 2.5 dakikadır. En yüksek  $CO_2$  tutma kapasitesini MgO-periclae yapısına sahip olduğu belirlenen Mg-O malzemesi göstermiştir. Sonuçlar,  $CO_2$  gazının tutulmasında MgO fazının aktif faz olduğunu ve  $Al_2O_3$  fazının  $CO_2$  gazını çok az tuttuğunu göstermektedir. Hidrotalsit türü malzemelerden hazırlanan sorbentler içinde 3Mg1Al sorbenti tutma kapasitesi Mg-O'ya en yakın olan sorbenttir. 3Mg1Fe sorbenti ise bu sorbentler içinde en düşük tutma kapasitesi göstermiştir. XRD analizlerinde, 3Mg1Al ve 3Mg1Mn sorbentlerinde magnezyumun MgO, 3Mg1Fe sorbentinde ise MgO ve beraberinde  $Mg_2Fe_2O_4$  spinel fazı olarak bulunduğu belirlenmiştir. Reaksiyon sonrası XRD analizinde,  $Mg_2Fe_2O_4$  spinel fazına ait piklerin değişmemesi, oluşan spinel yapının

$CO_2$  tutulmasında inert faz gibi davrandığı ve bu nedenle 3Mg1Fe sorbentinde diğer sorbentlere göre daha düşük  $CO_2$  tutma kapasitesi gözlenmesine neden olduğu düşünülmektedir. 3Mg1Al sorbentinde yüzey bazik özelliğın yüksek olmasının da  $CO_2$  tutulmasında avantaj sağladığı düşünülmektedir.

Tablo 3'te sorbentlerin "breakthrough" analizi ile belirlenen  $CO_2$  tutma kapasitesi değerleri ve deaktivasyon modelinin lineer olmayan regrasyon analizi ile belirlenen başlangıç reaksiyon hız sabiti ( $k_0$ ) ve deaktivasyon hız sabiti ( $k_d$ ) değerleri verilmiştir.  $R^2$  değerleri, Mg-O, 3Mg1Al ve 3Mg1Fe sorbentlerinin deneysel sonuçlarının deaktivasyon modeliyle daha uyumlu olduğunu göstermektedir. 3Mg1Al sorbenti başlangıç reaksiyon hız sabiti en yüksek olan sorbenttir. Düşük sıcaklıkta ( $\leq 300$  °C)  $CO_2$  tutulmasında ticari olarak en çok kullanılan sorbent MgO malzemesidir. Gao ve arkadaşları yürüttükleri çalışmada 300 °C sıcaklıkta ticari MgO sorbenti ile 0.05 mmol  $CO_2/g$  sorbent tutma kapasitesi elde etmişlerdir [75]. Bu çalışmada hazırlanan Mg-O, Al-O, 3Mg1Al ve 3Mg1Mn sorbentleri literatüre göre yüksek  $CO_2$  tutma kapasitesine sahiptirler.  $CO_2$  tutma çalışmalarında hidrotalsit türü malzemelerin kullanılmasının en önemli avantajı, bu malzemelerin kalsinasyonu ile edilen oksit yapıların; yüksek yüzey alanı, iyi bazik özellik ve termal kararlılık göstermesidir [76]. Ayrıca bu tür malzemelerin  $CO_2$  uzaklaştırılmasında yüksek tutma kapasitesi, kararlı aktivite ve kolay rejenerasyon davranışı sergilediği de belirtilmiştir [42].

#### 4 Sonuçlar

Çalışmada farklı metal içerikli hidrotalsit türü malzemelerin (3Mg1Al, 3Mg1Fe ve 3Mg1Mn) başarıyla sentezlendiği belirlenmiştir. Bu malzemelerin kalsinasyonu ile edilen sorbentlerde esas yapının MgO-periclase yapısı olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, 3Mg1Fe ve 3Mg1Mn sorbentlerinde MgO-periclase yapısının yanı sıra  $Mg_2Fe_2O_4$  ve  $Mn(OH)_2$  yapıları da bulunmaktadır. Sorbentlerde bu yapıların oluşumunun  $CO_2$  tutma çalışmalarında olumsuz etki yarattığı düşünülmektedir. MgO yapısının  $Al_2O_3$  yapısına göre  $CO_2$  tutulmasında daha aktif faz olduğu görülmüştür. En yüksek  $CO_2$  tutma kapasitesini Mg-O sorbenti göstermiş, 3Mg1Al sorbenti hidrotalsit türü malzemelerden hazırlanan sorbentler içinde en yüksek  $CO_2$  tutma kapasitesine sahip olan sorbent olarak belirlenmiştir. Bu sorbentte yüzey bazik özelliğın yüksek olmasının  $CO_2$  gazı tutulmasında avantaj sağladığı düşünülmüştür. Sorbentlerden elde edilen deneysel verilerin deaktivasyon modeliyle uyumlu olduğu belirlenmiştir.

#### 5 Conclusions

In the study, it was determined that different metal containing hydrotalcite type materials (3Mg1Al, 3Mg1Fe and 3Mg1Mn) were successfully synthesized. It has been observed that the main structure in sorbents obtained by calcination of these

materials is the MgO-periclase structure. However, 3Mg1Fe and 3Mg1Mn sorbents have MgO-periclase structure as well as  $Mg_2Fe_2O_4$  and  $Mn(OH)_2$  structures. It is thought that the formation of these structures in sorbents has a negative effect on  $CO_2$  removal studies. It has been determined that the MgO structure is a more active phase in  $CO_2$  sorption than the  $Al_2O_3$  structure. Mg-O sorbent showed the highest  $CO_2$  sorption capacity and 3Mg1Al sorbent was determined as the sorbent with the highest  $CO_2$  capture capacity among the sorbents prepared from hydrotalcite-like materials. It is thought that the high surface basicity of this sorbent provides an advantage in  $CO_2$  sorption experiments. It was determined that the experimental data obtained from the sorbents are compatible with the deactivation model.

#### 6 Simgeler

- d : Düzlemler arası boşluk değeri, nm  
 $k_0$  : Başlangıç reaksiyon hız sabiti,  $cm^3/g.dk.$   
 $k_d$  : Deaktivasyon hız sabiti,  $dk^{-1}$   
 $\lambda$  : X-ışını dalga boyu,  $\text{Å}$

#### 7 Teşekkür

Bu çalışma Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP: 06/2011-23, 06/2011-50, 06/2012-32) tarafından desteklenmiştir. ODTÜ Merkezi Laboratuvar' a desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

#### 8 Kaynaklar

- [1] Peng J, Iruretagoyena D, Chadwick D. "Hydrotalcite/SBA15 composites for pre-combustion  $CO_2$  capture:  $CO_2$  adsorption characteristics". *Journal of  $CO_2$  Utilization*, 24, 73-80, 2018.
- [2] Yilmazoğlu MZ. "Gazlaştırıcı Kombine Çevrim Santrallerinde Yanma Öncesi Karbondioksit Tutma". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(2), 173-179, 2010.
- [3] Song C. "Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of  $CO_2$  for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing". *Catalysis today*. 115(1-4), 2-32, 2006.
- [4] Doğu T, Varişli D. "Alcohols as alternatives to petroleum for environmentally clean fuels and petrochemicals". *Turkish Journal of Chemistry*, 31(5), 551-567, 2007.
- [5] An X, Zuo Y-Z, Zhang Q, Wang D-z, Wang J-F. "Dimethyl ether synthesis from  $CO_2$  hydrogenation on a CuO-ZnO- $Al_2O_3$ -ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5 bifunctional catalyst". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(17), 6547-6554, 2008.

Tablo 3. Sorbentlerin  $CO_2$  tutma kapasitesi değerleri ve deaktivasyon modeli sonuçları.

Figure 3.  $CO_2$  sorption capacity values and deactivation model results of sorbents.

Sorbent	$CO_2$ tutma kapasitesi, (mmol $CO_2/g$ sorbent)	Başlangıç reaksiyon hız sabiti $k_0$ ( $cm^3/g.dk.$ )	Deaktivasyon hız sabiti $k_d$ ( $dk^{-1}$ )	$R^2$
Al-O	0.07	$0.30 \times 10^3$	4.116	0.9774
Mg-O	0.19	$0.72 \times 10^3$	4.314	0.9934
3Mg1Al	0.17	$1.36 \times 10^3$	8.674	0.9997
3Mg1Fe	0.03	$0.38 \times 10^3$	5.917	0.9983
3Mg1Mn	0.09	$0.37 \times 10^3$	3.882	0.9778



- [6] Liu R-w, Qin Z-z, Ji H-b, Su T-m. "Synthesis of dimethyl ether from  $CO_2$  and  $H_2$  using a Cu-Fe-Zr/HZSM-5 catalyst system". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(47), 16648-16655, 2013.
- [7] Sakakura T, Choi J-C, Yasuda H. "Transformation of carbon dioxide". *Chemical Reviews*, 107(6), 2365-2387, 2007.
- [8] Bos MJ, Kroeze V, Sutanto S, Brilman DW. "Evaluating regeneration options of solid amine sorbent for  $CO_2$  removal". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(32), 11141-11153, 2018.
- [9] Ridha FN, Manovic V, Macchi A, Anthony EJ. " $CO_2$  capture at ambient temperature in a fixed bed with CaO-based sorbents". *Applied Energy*, 140, 297-303, 2015.
- [10] Mei L, Liu X, Wu J. " $CO_2$  adsorption performance of polyethyleneimine-modified ion-exchange resin". *Separation Science and Technology*, 1-10, 2018.
- [11] Pirngruber GD, Cassiano-Gaspar S, Louret S, Chaumonot A, Delfort B. "Amines immobilized on a solid support for postcombustion  $CO_2$  capture-A preliminary analysis of the performance in a VSA or TSA process based on the adsorption isotherms and kinetic data". *Energy Procedia*, 1(1), 1335-1342, 2009.
- [12] Zhang Z, Xiao Y, Wang B, Sun Q, Liu H. "Waste is a misplayed resource: Synthesis of zeolites from fly ash for  $CO_2$  capture". *Energy Procedia*, 114, 2537-2544, 2017.
- [13] Krishna R, van Baten JM. "A comparison of the  $CO_2$  capture characteristics of zeolites and metal-organic frameworks". *Separation and Purification Technology*, 87, 120-126, 2012.
- [14] Lu C, Bai H, Wu B, Su F, Hwang JF. "Comparative study of  $CO_2$  capture by carbon nanotubes, activated carbons, and zeolites". *Energy & Fuels*, 22(5), 3050-3056, 2008.
- [15] Siriwardane RV, Shen M-S, Fisher EP. "Adsorption of  $CO_2$ ,  $N_2$ , and  $O_2$  on natural zeolites". *Energy & Fuels*, 17(3), 571-576, 2003.
- [16] Singh R, Reddy MR, Wilson S, Joshi K, da Costa JCD, Webley P. "High temperature materials for  $CO_2$  capture". *Energy Procedia*, 1(1), 623-630, 2009.
- [17] Zhang Z, Xu M, Wang H, Li Z. "Enhancement of  $CO_2$  adsorption on high surface area activated carbon modified by  $N_2$ ,  $H_2$  and ammonia". *Chemical Engineering Journal*, 160(2), 571-577, 2010.
- [18] Presser V, McDonough J, Yeon S-H, Gogotsi Y. "Effect of pore size on carbon dioxide sorption by carbide derived carbon". *Energy & Environmental Science*, 4(8), 3059-3066, 2011.
- [19] Wickramaratne NP, Jaroniec M. "Activated carbon spheres for  $CO_2$  adsorption". *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(5), 1849-1855, 2013.
- [20] Sircar S, Golden T, Rao M. "Activated carbon for gas separation and storage". *Carbon*, 34(1), 1-12, 1996.
- [21] Seggiani M, Puccini M, Vitolo S. "High-temperature and low concentration  $CO_2$  sorption on  $Li_4SiO_4$  based sorbents: Study of the used silica and doping method effects". *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(4), 741-748, 2011.
- [22] Mello MR, Phanon D, Silveira GQ, Llewellyn PL, Ronconi CM. "Amine-modified MCM-41 mesoporous silica for carbon dioxide capture". *Microporous and Mesoporous Materials*, 43(1), 174-179, 2011.
- [23] Hiyoshi N, Yogo K, Yashima T. "Adsorption characteristics of carbon dioxide on organically functionalized SBA-15". *Microporous and Mesoporous Materials*, 84(1-3), 357-365, 2011.
- [24] Yue MB, Chun Y, Cao Y, Dong X, Zhu JH. " $CO_2$  capture by as-prepared SBA-15 with an occluded organic template". *Advanced Functional Materials*, 16(13), 1717-1722, 2006.
- [25] Wei J, Liao L, Xiao Y, Zhang P, Shi Y. "Capture of carbon dioxide by amine-impregnated as-synthesized MCM-41". *Journal of Environmental Sciences(China)*, 22(10), 1558-1563, 2010.
- [26] Kim S, Lee KB. "Impregnation of hydrotalcite with  $NaNO_3$  for enhanced high-temperature  $CO_2$  sorption uptake". *Chemical Engineering Journal*, 356, 964-972, 2019.
- [27] Silva JM, Trujillano R, Rives V, Soria M, Madeira LM. "High temperature  $CO_2$  sorption over modified hydrotalcites". *Chemical Engineering Journal*, 325, 25-34, 2017.
- [28] Coenen K, Gallucci F, Cobden P, van Dijk E, Hensen E, van Sint Annaland M. "Chemisorption of  $H_2O$  and  $CO_2$  on hydrotalcites for sorption-enhanced water-gas-shift processes". *Energy Procedia*, 114, 2228-2242, 2017.
- [29] Oliveira EL, Grande CA, Rodrigues AE. " $CO_2$  sorption on hydrotalcite and alkali-modified (K and Cs) hydrotalcites at high temperatures". *Separation and Purification Technology*, 62(1), 137-147, 2008.
- [30] Othman M, Fernando W. "Elevated temperature carbon dioxide capture via reinforced metal hydrotalcite". *Microporous and Mesoporous Materials*, 138(1-3), 110-117, 2011.
- [31] Garcés-Polo S, Villarroel-Rocha J, Sapag K, Korili S, Gil A. "Adsorption of  $CO_2$  on mixed oxides derived from hydrotalcites at several temperatures and high pressures". *Chemical Engineering Journal*, 332, 24-32, 2018.
- [32] Dou B, Song Y, Liu Y, Feng C. "High temperature  $CO_2$  capture using calcium oxide sorbent in a fixed-bed reactor". *Journal of hazardous materials*, 183(1-3), 759-765, 2010.
- [33] Fagerlund J, Highfield J, Zevenhoven R. "Kinetics studies on wet and dry gas-solid carbonation of  $MgO$  and  $Mg(OH)_2$  for  $CO_2$  sequestration". *RSC Advances*, 2(27), 10380-10393, 2012.
- [34] Lee CH, Choi SW, Yoon HJ, Kwon HJ, Lee HC, Jeon SG. " $Na_2CO_3$ -Doped CaO-Based High-Temperature  $CO_2$  Sorbent and Its Sorption Kinetics". *Chemical Engineering Journal*, 352, 103-109, 2018.
- [35] Hiremath V, Trivino MLT, Seo JG. "Eutectic mixture promoted  $CO_2$  sorption on  $MgO-TiO_2$  composite at elevated temperature". *Journal of Environmental Sciences*, 2018.
- [36] Yancheshmeh MS, Radfarnia HR, Iliuta MC. "High temperature  $CO_2$  sorbents and their application for hydrogen production by sorption enhanced steam reforming process". *Chemical Engineering Journal*, 283, 420-444, 2016.
- [37] Heller R, Zoback M. "Adsorption of methane and carbon dioxide on gas shale and pure mineral samples". *Journal of Unconventional Oil and Gas Resources*, 8, 14-24, 2014.
- [38] Maroto-Valer MM, Tang Z, Zhang Y. " $CO_2$  capture by activated and impregnated anthracites". *Fuel Processing Technology*, 86(14-15), 1487-1502, 2015.

- [39] Prigiobbe V, Hänchen M, Werner M, Baciocchi R, Mazzotti M. "Mineral carbonation process for CO<sub>2</sub> sequestration". *Energy Procedia*, 1(1), 4885-4890, 2009.
- [40] Jeon PR, Choi J, Yun TS, Lee C-H. "Sorption equilibrium and kinetics of CO<sub>2</sub> on clay minerals from subcritical to supercritical conditions: CO<sub>2</sub> sequestration at nanoscale interfaces". *Chemical Engineering Journal*, 255, 705-715, 2014.
- [41] Park J, Yi KB. "Effects of preparation method on cyclic stability and CO<sub>2</sub> absorption capacity of synthetic CaO-MgO adsorbent for sorption-enhanced hydrogen production". *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(1), 95-102, 2012.
- [42] Miguel C, Trujillano R, Rives V, Vicente M, Ferreira A, Rodrigues A. "High temperature CO<sub>2</sub> sorption with gallium-substituted and promoted hydrotalcites". *Separation and Purification Technology*, 127, 202-211, 2014.
- [43] Watters K, Murphy G, Tomkin G, Ashford J. "An evaluation of the bile acid binding and antacid properties of hydrotalcite in hiatus hernia and peptic ulceration. Current medical research and opinion", 6(2), 85-87, 1979.
- [44] Bejoy N. "Hydrotalcite". *Resonance*, 6(2), 57-61, 2001.
- [45] Mitsudome T, Mikami Y, Funai H, Mizugaki T, Jitsukawa K, Kaneda K. "Oxidant-free alcohol dehydrogenation using a reusable hydrotalcite-supported silver nanoparticle catalyst". *Angewandte Chemie International Edition*, 47(1), 138-141, 2008.
- [46] Chen Y, Hwang C, Liaw C. "One-step synthesis of methyl isobutyl ketone from acetone with calcined Mg/Al hydrotalcite-supported palladium or nickel catalysts". *Applied Catalysis A: General*, 169(2), 207-214, 1998.
- [47] Gao L, Teng G, Xiao G, Wei R. "Biodiesel from palm oil via loading KF/Ca-Al hydrotalcite catalyst". *Biomass and Bioenergy*, 34(9), 1283-1288, 2010.
- [48] Wang S, Huang J, Chen F. "Study on Mg-Al hydrotalcites in flame retardant paper preparation". *BioResources*, 7(1), 997-1007, 2012.
- [49] Pereira C, Herrero M, Labajos F, Marques A, Rives V. "Preparation and properties of new flame retardant unsaturated polyester nanocomposites based on layered double hydroxides". *Polymer Degradation and Stability*, 94(6), 939-946, 2009.
- [50] Wang Q, Luo J, Zhong Z, Borgna A. "CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends". *Energy & Environmental Science*, 4(1), 42-55, 2011.
- [51] Miguel CV, Soria MA, Mendes A, Madeira LM. "Direct CO<sub>2</sub> hydrogenation to methane or methanol from post-combustion exhaust streams-a thermodynamic study". *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 22, 1-8, 2015.
- [52] Bankauskaite A, Baltakys K. "The hydrothermal synthesis of hydrotalcite by using different partially soluble and insoluble in water magnesium and aluminium components". *Science of Sintering*, 43(3), 261-275, 2011.
- [53] Labuschagne FJW, Wiid A, Venter H, Gevers B, Leuteritz A. "Green synthesis of hydrotalcite from untreated magnesium oxide and aluminum hydroxide". *Green Chemistry Letters and Reviews*, 11(1), 18-28, 2018.
- [54] Salomao R, Milena L, Wakamatsu M, Pandolfelli VC. "Hydrotalcite synthesis via co-precipitation reactions using MgO and Al(OH)<sub>3</sub> precursors". *Ceramics International*, 37(8), 3063-3070, 2011.
- [55] Hakim A, Marliza TS, Abu Tahari NM, Wan Isahak RWN, Yusop RM, Hisham WMM, Yarmo AM. "Studies on CO<sub>2</sub> adsorption and desorption properties from various types of iron oxides (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, 7888-7897, 2016.
- [56] Yasyerli S, Dogu G, Ar I, Dogu T. "Activities of copper oxide and Cu-V and Cu-Mo mixed oxides for H<sub>2</sub>S removal in the presence and absence of hydrogen and predictions of a deactivation model". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(23), 5206-5214, 2001.
- [57] Azaroff LV, *Elements of X-Ray Crystallography*. New York, USA, McGraw-Hill, 1968.
- [58] Monshi A, Foroughi MR, Monshi MR. "Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD". *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2(3), 154-160, 2012.
- [59] Ram Reddy M, Xu Z, Lu G, Diniz da Costa J. "Layered double hydroxides for CO<sub>2</sub> capture: structure evolution and regeneration". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(22), 7504-7509, 2006.
- [60] Du X, Su X, Wang Y, Li J. "Thermal decomposition of grinding activated bayerite". *Materials Research Bulletin*, 44(3), 660-665, 2009.
- [61] Tsyganok AI, Inaba M, Tsunoda T, Uchida K, Suzuki K. "Rational design of Mg-Al mixed oxide-supported bimetallic catalysts for dry reforming of methane". *Applied Catalysis A: General*, 292, 328-343, 2005.
- [62] Beall GW, Duraia E-SM, El-Tantawy F, Al-Hazmi F, Al-Ghamdi AA. "Rapid fabrication of nanostructured magnesium hydroxide and hydromagnesite via microwave-assisted technique". *Powder Technology*, 234, 26-31, 2013.
- [63] Hollingbery L, Hull TR. "The thermal decomposition of natural mixtures of huntite and hydromagnesite". *Thermochimica Acta*, 528, 45-52, 2012.
- [64] Yang J-I, Kim J-N. "Hydrotalcites for adsorption of CO<sub>2</sub> at high temperature". *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23(1), 77-80, 2006.
- [65] Roelofs JC, van Bokhoven JA, Van Dillen AJ, Geus JW, de Jong KP. "The thermal decomposition of Mg-Al hydrotalcites: effects of interlayer anions and characteristics of the final structure". *Chemistry-A European Journal*, 8(24), 5571-5579, 2002.
- [66] Park PW, Boyer CL. "Effect of SO<sub>2</sub> on the activity of Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for NO<sub>x</sub> reduction in lean conditions". *Applied Catalysis B: Environmental*, 59(1-2), 27-34, 2005.
- [67] Comelli NA, Ruiz ML, Merino NA, Lick ID, Rodriguez-Castellon E, Jimenez-Lopez A. "Preparation and characterisation of calcined Mg/Al hydrotalcites impregnated with alkaline nitrate and their activities in the combustion of particulate matter". *Applied Clay Science*, 80, 426-432, 2013.
- [68] Basile F, Fornasari G, Gazzano M, Vaccari A. "Synthesis and thermal evolution of hydrotalcite-type compounds containing noble metals". *Applied Clay Science*, 16(3-4), 185-200, 2000.
- [69] Ulibarri M, Pavlovic I, Barriga C, Hermosin M, Cornejo J. "Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity". *Applied Clay Science*, 18(1-2), 17-27, 2001.
- [70] Petrova N, Mizota T, Stanimirova T, Kirov G. "Sorption of water vapor on a low-temperature hydrotalcite metaphase: calorimetric study". *Microporous and Mesoporous Materials*, 63(1-3), 139-145, 2003.

- [71] Hudson MJ, Carlino S, Apperley DC. "Thermal conversion of a layered (Mg/Al) double hydroxide to the oxide". *Journal of Materials Chemistry*, 5(2), 323-329, 1995.
- [72] Sing KS. "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)". *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619, 1985.
- [73] Meloni D, Monaci R, Solinas V, Auroux A, Dumitriu E. "Characterisation of the active sites in mixed oxides derived from LDH precursors by physico-chemical and catalytic techniques". *Applied Catalysis A: General*, 350(1), 86-95, 2008.
- [74] Nguyen TH, Nguyen XT, Nguyen CQ, Tran PH. "Porous metal oxides derived from Cu-Al layered double hydroxide as an efficient heterogeneous catalyst for the Friedel-Crafts alkylation of indoles with benzaldehydes under microwave irradiation". *Heliyon*, 4(11), 1-15, 2018.
- [75] Gao W, Zhou T, Louis B, Wang Q. "Hydrothermal fabrication of high specific surface area mesoporous MgO with Excellent CO<sub>2</sub> adsorption potential at intermediate temperatures". *Catalysts*, 7(4), 116-130, 2017.
- [76] Constantino LV, Quirino JN, Abrão T, Parreira PS, Urbano A, Santos MJ. "Sorption-desorption of antimony species onto calcined hydrotalcite: Surface structure and control of competitive anions". *Journal of Hazardous Materials*, 344, 649-656, 2018.