

**KARBON DİOKSİT TUTAN ORGANİK SIVILARDA
(CO₂TOS) FARKLI ALKOLLERİN KULLANIMININ KARBON
DİOKSİT TUTMA PERFORMANSINA ETKİSİ**

**THE EFFECT OF DIFFERENT ALCOHOLS ON CARBON
DIOXIDE CAPTURE PERFORMANCE OF CARBON
DIOXIDE BINDING ORGANIC LIQUIDS (CO₂BOL)**

AYÇA ŞEKER

Prof. Dr. ERDOĞAN ALPER

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2013

AYÇA ŞEKER'in hazırladığı “**Karbon Dioksit Tutan Organik Sıvılarda (CO₂TOS) Farklı Alkollerin Kullanımının Karbon Dioksit Tutma Performansına Etkisi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan

Prof. Dr. Taner TOĞRUL

Danışman

Prof. Dr. Erdoğan ALPER

Üye

Prof. Dr. Ahmet R. ÖZDURAL

Üye

Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Üye

Doç. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

04/07/2013

Ayça Şeker

ÖZET

KARBON DİOKSİT TUTAN ORGANİK SIVILARDA (CO₂TOS) FARKLI ALKOLLERİN KULLANIMININ KARBON DİOKSİT TUTMA PERFORMANSINA ETKİSİ

AYÇA ŞEKER

Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. ERDOĞAN ALPER

Temmuz, 2013, 118 sayfa

Yükselen enerji ihtiyacıyla birlikte fosil yakıtlara olan bağlılığın artmasıyla, yanma sonucu oluşan sera gazlarını minimize etmek için etkili CO₂ yakalama sistemlerinin geliştirilmesi bir ihtiyaç olmuştur. CO₂ yakalamada alkanolamin sistemleri yaygın olarak kullanılsa da bu sistemlerin düşük CO₂ yükleme kapasiteleri, çözeltilerin sıyırma sırasında ihtiyaç duyduğu yüksek enerji ve ekipman korozyonuna yol açmaları alternatif CO₂ yakalama sistemlerine olan ihtiyacı artırmıştır. Son yıllarda geliştirilen CO₂ tutan organik sıvılar (CO₂-TOS'lar) alkanolamin sistemlerinin yerini alabilecek umut verici CO₂ yakalama sistemleridir. Bu tez çalışmasında, CO₂-TOS'ların bir bileşeni olan alkollerin türleri değiştirilerek bu sistemlerde farklı alkol kullanımının CO₂ yükleme kapasitesine, başlangıç absorpsiyon hızına ve çözelti tekrarlanabilirlik performansına etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda, farklı zincir uzunluklarına sahip birincil alkoller, dallanmış alkoller ve dioller kullanılmıştır. Aynı zamanda, bu sistemlerin bir diğer bileşeni olan baz grupları değiştirilmiş ve bir amidin bazı 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en (DBU) ile bir guanidin bazı 1,1,3,3-tetrametilguanidin'in (TMG) CO₂ absorplama performansına etkisi incelenmiştir. CO₂-TOS sistemlerinin CO₂ yükleme sonrası sıyırma işlemi 90 °C'de gerçekleştirilmiş ve böylece amin sistemlerine oranla daha az enerji ihtiyacı olacağı belirlenmiştir. Bu sistemlerde dallanmış alkol kullanımının CO₂ yükleme kapasitesini arttırdığı bulunmuştur. Birincil alkollerde zincir uzunluğu kısaltıldıkça kapasite değişmezken başlangıç absorpsiyon hızı artmıştır. Diollerin absorpsiyon kapasiteleri ve hızları diğer alkol sistemlere oranla az olmuş; fakat yüksek kaynama noktalarına sahip olmaları sıyırma sırasında olabilecek çözelti kayıplarını minimize etmiştir. DBU bazı kullanılan sistemlerde kapasite TMG'ye göre az olsa da başlangıç absorpsiyon hızları fazla olmuştur. DBU bazlı sistemlerin yanma sonrası CO₂ ayırma, TMG bazlı sistemlerin yanma öncesi CO₂ ayırma için daha uygun olabileceği tespit edilmiştir. CO₂-TOS sistemlerinin genel olarak 8-9 absorpsiyon-desorpsiyon döngüsüne kadar özelliklerini koruduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Karbon Dioksit Yakalama ve Depolama, DBU, TMG, CO₂-TOS, Başlangıç Absorpsiyon Hızı, CO₂ Yükleme Kapasitesi, Alkol

ABSTRACT

THE EFFECT OF DIFFERENT ALCOHOLS ON CARBON DIOXIDE CAPTURE PERFORMANCE OF CARBON DIOXIDE BINDING ORGANIC LIQUIDS (CO₂BOL)

AYÇA ŞEKER

Master of Science, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. ERDOĞAN ALPER

July, 2013, 118 pages

With the increase in the energy demand, usage of fossil fuels expected to rise. Hence, efficient CO₂ capture systems need to be developed to minimize the greenhouse gas emissions from fossil fuel combustion. Nowadays, alkanolamine systems are widely used however, low CO₂ loading capacity, high energy requirement during the stripping of solutions and causing high corrosion to instruments escalated the demand of alternative CO₂ capture systems. CO₂ binding organic liquids (CO₂BOLs) which were developed in recent years are promising CO₂ capture systems. In this thesis work, one of the components of CO₂BOLs namely alcohols' species were altered and the effect of different alcohol usage on the CO₂ loading capacity, the initial absorption rate, and the reusability of solutions were investigated. In this scope, primary alcohols with different chain length, branched alcohols and diols were used. Also, another component of CO₂BOLs, an amidine base 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en (DBU) and a guanidine base 1,1,3,3-tetramethylguanidine (TMG) were used to investigate the base effect on absorption performance.

Stripping of CO₂BOLs was performed at 90 °C after CO₂ loading to the solutions. It was determined that these systems would require less energy than amine solution systems. Branched alcohol usage in the systems increased the CO₂ loading capacity. As the chain length shortens in primary alcohols CO₂ loading capacity remained constant whereas initial absorption rate of solutions increased. The absorption capacity and rates of diol systems were lower than the other alcohol systems; however, having high boiling point values of diols minimized the possible solvent loss during the stripping. It is concluded that TMG used systems have high capacity in comparison to DBU systems whereas initial absorption rate of DBU systems were higher than TMG systems. It is reported that DBU based systems are suitable for post-combustion capture where TMG based systems can be used for pre-combustion capture. In general, CO₂BOL systems remained their functionalities up to 8-9 absorption-desorption cycle.

Keywords: Carbon Dioxide Capture and Storage, DBU, TMG, CO₂-BOLs, Initial Absorption Rate, CO₂ Loading Capacity, Alcohol

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının gerçekleşmesinde doğrudan ya da dolaylı katkıları olan,

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim süresince bana yardımcı olan ve beni destekleyen değerli tez danışmanım Prof.Dr. Erdoğan Alper'e;

107M594 No'lu proje kapsamında gerçekleşen bu tez çalışmasına verdikleri destek ve sağladıkları imkanlardan dolayı TÜBİTAK'a;

Çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen araştırma grubu ve laboratuvar arkadaşlarım Cyril, Çağdaş, Banu, Özge, Gamze, İrem ve sevgili İlkay'a;

Her zaman yanımda olan, sevgilerini ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen canım arkadaşlarım Gizem, Serkan ve Baran'a,

Yüksek lisans çalışmalarımda her zaman yanımda olan sevgili Gözde'ye, sundukları destek ve fikirleriyle yardımcı olan tüm bölüm arkadaşlarıma,

Çalışmada sunulan özel analizlerin gerçekleştirilmesi için büyük özveri ve ilgi gösteren Yük. Müh. Duygu Gülay'a ve Belgin Arslan'a;

Sahip olduğu deneyim ve tecrübeyle beni bu noktalara gelmemi sağlayan sevgili babam Memet Emin Şeker'e;

Beni her daim destekleyen, benim için her zaman en iyiyi gerçekleştirmeye çalışan canım annem Sema Şeker'e;

Hep yanımda olan sevgili dayım Hilmi Kaplan'a;

İhtiyaç duyduğum her an yanımda olan, çok değerli ablam Gonca Deniz Yararabaş'a ve sevgili eniştem Kanay Yararabaş'a;

Her günümü neşelendiren Duru'ya ve yakında aramıza katılacak olan Derin'e;

Bu tez çalışması sırasında beni yalnız bırakmayarak bu tez çalışmasının başarıyla tamamlanmasına katkıda buldukları için tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. CO ₂ Kaynakları.....	6
2.2. Karbon Dioksit Yakalama Teknolojileri	7
2.2.1. Yanma Sonrası Karbon Dioksit Yakalanması	8
2.2.2. Yanma Öncesi Karbon Dioksit Yakalanması.....	9
2.2.3. Oxy Yakıt Sistemi.....	10
2.3. Karbon Dioksit Ayırma Teknikleri.....	11
2.3.1. Kimyasal Absorpsiyon İle Ayırma.....	12
2.3.1.1. Amine Absorpsiyon Teknolojisi	13
2.3.2. Fiziksel Absorpsiyon Teknolojisi	14
2.3.3. Fiziksel Adsorpsiyon	14
2.3.4. Kriyojenikler ile CO ₂ Ayrılması	15
2.3.5. Membranlarla Ayırma.....	15
2.4. Karbon Dioksit Tutan Organik Sıvılar (CO ₂ -TOS).....	16
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	18
3.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar	19
3.2. Çalışmada Kullanılan Ekipmanlar.....	20
3.3. CO ₂ -TOS Sistemleri İçin Karbon Dioksit Tutma Kapasitelerinin Ve Başlangıç Absorpsiyon Hızlarının Hesaplanması	26
3.4. Diğer Analizler	29
3.4.1. Fourier Infrared Transform Spektroskopisi (FTIR) Analizleri	29
3.4.2. Termal Gravimetrik Analizler	29
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	31
4.1. Termal Gravimetrik Analiz Sonuçları	31
4.2. FT-IR Analiz Sonuçları	32
4.3. Gaz-Sıvı Temas Sistemi Deney Sonuçları	33

4.3.1. DBU:Alkol Sistemlerinin Performans Analizi	33
4.3.1.1.Kütlece %10 DBU:1-Propanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı .	33
4.3.1.2.Kütlece %10 DBU:2-Propanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı .	35
4.3.1.3.Kütlece %10 DBU:n-Bütanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı ...	38
4.3.1.4.Kütlece %10 DBU:1-Pentanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı .	40
4.3.1.5.Kütlece %10 DBU:1-Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı.	42
4.3.1.6.Kütlece %10 DBU:1-Heptanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı .	44
4.3.1.7.Kütlece %10 DBU:DEG Sisteminin Absorpsiyon Performansı	46
4.3.1.8.Kütlece %10 DBU:TEG Sisteminin Absorpsiyon Performansı	48
4.3.1.9.Kütlece %10 DBU:Bütan-1,4,Diol Sisteminin Absorpsiyon Performansı	
50	
4.3.2. TMG:Alkol Sistemlerinin Performans Analizi	52
4.3.2.1.Kütlece %10 TMG:1-Propanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı .	52
4.3.2.2.Kütlece %10 TMG:2-Propanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı .	55
4.3.2.3.Kütlece %10 TMG:n-Bütanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı ...	57
4.3.2.4.Kütlece %10 TMG:1-Pentanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı	59
4.3.2.5.Kütlece %10 TMG:1-Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı	61
4.3.2.6.Kütlece %10 TMG:1-Heptanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı .	63
4.3.2.7.Kütlece %10 TMG:DEG Sisteminin Absorpsiyon Performansı	65
4.3.2.8. Kütlece %10 TMG:TEG Sisteminin Absorpsiyon Performansı	67
4.3.2.9.Kütlece %10 TMG:Bütan-1,4,Diol Sisteminin Absorpsiyon Performansı	
.....	69
4.3.3. DBU:Alkol Sistemleriyle TMG:Alkol Sistemlerinin Karşılaştırılması	71
5. SONUÇLAR	74
KAYNAKLAR	77
EK AÇIKLAMALAR	82
EKLER	86
ÖZGEÇMİŞ	117

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

CO ₂ -TOS	Karbon Dioksit Tutan Organik Sıvılar
DBU	1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en
DEG	Dietilen Glikol
IPCC	Hükümetler Arası İklim Değişikliği Paneli
KAD	Kütleli Akış Denetleyici (Mass Flow Controller)
KAÖ	Kütleli Akış Ölçer (Mass Flow Meter)
MEA	Monoetanolamin
DEA	Dietanolamin
MDEA	Metildietanolamin
PSA	Pressure Swing Adsorption (Basınç Salımlı Adsorpsiyon)
TEG	Trietilen Glikol
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
KTD	Karbon Dioksit Tutma ve Depolama
TMG	1,1,3,3-tetrametilguanidin
FTIR	Fourier Infrared Transform Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını arttırmak ve mevcut fosil yakıt kullanımının verimini arttırmak için kayda değer çaba sarf edilmesine rağmen iklim değişikliği endişelerini ortadan kaldırmak için karbon dioksit tutma ve depolamanın (KTD) önemli katkı sunacağı bilinmektedir [1, 2]. Endüstrilerin karbonsuzlaştırılma sürecinde sera gazı emisyonlarını azaltmak için yakın zamanda en umut vadeden sistemin KTD olduğu düşünülmektedir. Yüksek hacim, düşük karbon dioksit derişimi ve kısmi basıncı faktörleri dikkate alındığında yanma sonrası baca gazı KTD'si zorlu bir işlem olarak bilinmektedir. KTD'nin endüstriyel süreçlerde yaygın ve konvansiyonel olarak kullanımını engelleyen pek çok sorun olduğu bilinmektedir. Bunlar; enerji kayıpları [3, 4], maliyetli yatırımlar [3-5], tahmin edilemeyen çevresel etkenler [6] ve ekolojik zararlar [7] olarak sıralanabilir. Yukarıda listelenen sorunları çözmek için pek çok çalışma yapılmaktadır, bunların arasında en verimli ve uygulanabilir olanlar ise düşük enerji sarfiyatı ve ekonomik CO₂ yakalama sağlayanlardır. Çünkü, karbon dioksit yakalama toplam KTD işleminde kullanılan enerjinin yaklaşık %60'ını harcamaktadır [8].

Kömür, petrol ve doğal gaz ile çalışan güç santralleri şu anda dünyanın enerji ihtiyacının % 85'ini karşılamaktadır. Fosil yakıt kullanan santraller yaklaşık olarak toplam CO₂ emisyon miktarının %40'ını oluşturmaktadır. Bu santraller arasında kömürle çalışan termik santraller başı çekmektedir [9]. Uluslararası ilginin küresel ısınmaya çekilmiş olması KTD araştırmalarına daha fazla önem verilmesini sağlamıştır [10]. Orta ve uzun vadedeki CO₂ azaltma hedeflerine ulaşmak için fosil yakıt kullanan güç santrallerinden CO₂'nin verimli ve ucuz olarak yakalanması ve depolanması dünyanın yükselen enerji ihtiyacı dikkate alınarak değerlendirilmelidir. Karbon dioksit yakalama maliyeti toplam KTD maliyetinin yaklaşık %75'ini oluşturmaktadır. Geri kalan maliyet pompalama, soğutma ve sıkıştırma işlemlerinden gelmektedir. KTD'nin güç santrallerine uygulanması elektrik maliyetlerinde %50'lik artışa sebep olmaktadır [11]. Bu rakamlar karbon dioksit yakalama tekniklerine göre değişiklik gösterse bile enerji endüstrisinin KTD'yi yaygın olarak kullanması için karbon dioksitin gaz karışımlarından ekonomik olarak ayrılması önemli bir ihtiyaçtır.

Şu anda birçok CO₂ yakalama tekniği mevcut olsa da yanma sonrası ayırma için yaygın olarak kullanılan kimyasal absorpsiyonlu ayırma yöntemleri diğer ayırma

işlemlerine göre öne çıkmaktadır. Doğal gaz endüstrisi amin çözeltileri, özellikle monoetanolamin (MEA), kullanarak kimyasal absorpsiyon/desorpsiyon işlemlerini 60 yıldan fazladır gerçekleştirmektedir. Bu yüzden, MEA sistemi çok yaygın olarak kullanılan olgunlaşmış bir teknolojidir [9]. Bu güne kadar MEA sisteminin geliştirilmesi için araştırmalar birçok farklı açıda yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalar genellikle absorbant çözeltilerin değiştirilmesine, proses tasarımının geliştirilmesine ve proses işletme koşullarının en iyileştirilmesine odaklanmıştır.

MEA prosesini kısaca özetleyecek olursak, ilk aşamada MEA sulu çözeltisi absorpsiyon kolonunda baca gazı ile temas ettirilir ve MEA, CO₂ ile reaksiyona girerek karbamat tuzunu oluşturur. Karbon dioksitçe zengin MEA çözeltisi sıyırma kolonuna beslenir ve ısı işlem yardımıyla yüksek saflıkta CO₂ çözülden salınır. CO₂'nin uzaklaştırıldığı MEA çözeltisi tekrar kullanılmak üzere absorpsiyon kolonuna geri beslenir [12]. Bu işlem, büyük ekipman ebatları ve yüksek enerji girdisi sebebiyle ekonomik değildir. Genellikle çözücü geri kazanımı için gerekli olan ısı miktarı tüm karbon dioksit ayırma tesisi için gerekli olan enerjinin %70'ini oluşturmaktadır [13]. Yaygın olarak kullanılan MEA prosesinin dezavantajları şunları içermektedir: (1) düşük karbon dioksit yükleme kapasitesi; (2) yüksek ekipman korozyon hızı; (3) SO₂, NO₂, HCL, HF ve oksijen tarafından aminlerin bozulması dolayısıyla daha fazla çözücü ekleme ihtiyacı; (4) çözücü rejenerasyonu sırasındaki yüksek enerji sarfiyatı [14-16]. Yeni çözeltilerin geliştirilmesi CO₂'nin kimyasal absorpsiyonu sırasında oluşan bu dezavantajlarının üstesinden gelmek için alternatiflerden biridir. Ulaşılmak istenen hedef uygun çözelti tasarımı ile proses maliyetini endüstrilerin ilgisini çekecek seviyelere indirmektir. En ideal çözüm, mükemmel absorpsiyon performansını ve düşük rejenerasyon maliyetini getiren çözeltilerin tasarlanmasıdır. Bunun yanında, düşük korozyon özellikleri, istenmeyen reaksiyonlar sonucu bozulmaya uğramayan ve yüksek buhar basıncı sayesinde ısı işlemler sonrası kayıplara uğramayan çözeltilerin geliştirilmesi önemli kazanımlar sağlayacaktır.

Alkanolamin sistemlerindeki dezavantajları ortadan kaldırıp endüstriye entegre edilmesi umut verici olan, tüm bileşenleri organik olan ilk CO₂ yakalayıcı çözücü sistemleri 2005 yılında bulunmuştur [17]. Diğer asit gazlarıyla da (SO₂) uyumlu olan bu sistemler, bir amidin veya bir guanidin bazı ile doğrusal alkollerden oluşan ve karbon dioksit tutan organik tutan organik sıvılar (CO₂-TOS) olarak adlandırılan

çözeltilerdir [18]. Bu sistemlerin amin sistemlerine oranla en önemli avantajı düşük ısı kapasitelerine sahip olması ve rejenerasyon sırasında düşük enerjiye ihtiyaç duymalarıdır [19]. Birincil ve ikincil aminlerin CO₂ ile reaksiyonu sonucu karbamat oluşurken, CO₂-TOS'lar karbon dioksit ile tepkimesi sonucunda amidinyum veya guanidinyum alkilkarbonat oluşur [20-23]. CO₂-TOS'lar uygun alkol ve baz çiftleri seçildiğinde CO₂ ile tepkime sonucu karbon dioksit yakalama literatüründe yaygın olarak bilinen iyonik sıvıları oluşturmaktadır [17, 24]. Karbamat iyonuna oranla daha az hidrojen bağı içeren bu iyonik sıvıların rejenerasyonu aminlere oranla daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Düşük sıcaklıklarda, özellikle 100 °C'nin altında, çalışabilmek olası bir endüstriyel uygulamada, sıyırma işleminde buhar kullanımı yerine basit bir ısı değiştirici kullanarak çözeltilerin geri kazanımını mümkün kılacaktır.

CO₂-TOS'ların karbon dioksit ile olan reaksiyon kinetiği ve CO₂ yükleme kapasitesi üzerinde çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar bir amidin bazı olan 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en (DBU) veya bir guanidin bazı olan 1,1,3,3-tetrametilguanidin (TMG), alkol olarak ise 1-hekzanol ile oluşturulan çözücü sistemlerine yoğunlaşmıştır [25]. Bu sistemlerde alkol grupları değiştirilerek CO₂-TOS'ların fiziksel özellikleri ve ağırlıkça CO₂ yükleme kapasitelerinin değiştiği tahmin edilmektedir; fakat sistemli bir analiz yapılmadığından farklı alkol gruplarının CO₂ yakalama performansına etkisi hakkında yeterli bilgi yoktur. Bu tez çalışması kapsamında, farklı doğrusal alkoller, dallanmış alkoller ve diolleri içeren CO₂-TOS'lar hazırlanmış ve bu sistemlerin CO₂ absorplama performansları incelenmiştir. Alkol gruplarının CO₂ yükleme kapasitesine olan etkisini belirlemek için kütleli akış ölçerlere bağlı ve karıştırmalı bir gaz-sıvı temas reaktöründe, sıcaklık ve basınç kontrolü altında döngüsel olarak absorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar kısmında detaylı olarak anlatıldığı üzere çözeltilere yüklenen CO₂ mol miktarı hesaplanmış ve alkol gruplarının bu yükleme kapasitesine etkisi tartışılmıştır. Bilindiği üzere CO₂ yükleme kapasitesi dışında maksimum kapasiteye ne kadar sürede ulaşıldığı çözeltilerin absorpsiyon performansları açısından bir başka önemli parametredir. Bu amaçla CO₂ yükleme grafiklerinden yararlanarak başlangıç absorpsiyon hızları (kmol/m².s) hesaplanmıştır. CO₂-TOS'larda farklı alkol kullanımının başlangıç absorpsiyon hızlarına etkisi tartışılmıştır. Son olarak döngüsel absorpsiyon ve desorpsiyon

işlemleri gerçekleştirilerek çözeltilerin tekrarlanabilirlik dereceleri tespit edilmiştir. Bu kapsamlı araştırmanın, CO₂-TOS'ların olası bir endüstriyel kullanımında optimum performans elde etmek için seçilecek alkolün karar verilmesine olanak sağlayacağı düşünülmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

Fosil yakıtların yanması sonucu ortaya çıkan toksin gazlar ve sera gazları çevresel etkilerinden dolayı küresel bir sorun olarak kabul görmektedir. Fosil yakıtların enerji kaynağı olarak yaygın kullanımı birçok çevresel soruna sebep olmaktadır. Hükümetler Arası İklim Değişikliği Paneline (IPCC) [26] göre, atmosferdeki karbon dioksit artışının yaklaşık %75'i fosil yakıtların yanması sonucu ortaya çıkan CO₂'den kaynaklanmaktadır. Çizelge 2.1'de fosil yakıtların yanması sonucu atmosfere salınan zararlı gazlar ve yakıt türleri listelenmiştir.

Çizelge 2.1. Fosil Yakıt Emisyon Seviyeleri (kg/kJ Birim Enerji Girdisi) [27]

Kirletici	Doğal Gaz	Petrol	Kömür
Karbon dioksit	244292	342427	434298
Karbon monoksit	84	69	434
Nitrojen oksit	192	935	954
Sülfür oksit	2	2343	5410
Partiküller	15	175	5729
Civa	0	0	0
Toplam	244585	345949	446825

Şu anda tahmin edilen fosil yakıt rezervlerinin tamamının yanması sonucu çıkabilecek CO₂'nin salınması atmosferdeki karbon derişimini sanayi devriminden önceki seviyesinin 5 katına kadar çıkarması beklenmektedir [28].

Bugüne kadarki çalışmalar atmosferde artan sera gazı seviyesinin küresel ısınmaya sebep olduğunu göstermektedir. Metan ve kloroflorokarbon gazlarının birim kütle başına düşen gaz miktarı CO₂ ile karşılaştırıldığında bu gazların daha fazla küresel ısınmaya sebep olma potansiyelleri vardır. Fakat, sera gazları arasında CO₂'nin atmosferde bulunan miktarı diğer gazlara oranla yüksek olduğundan toplam küresel ısınmaya etkisinin % 60 civarında olduğu bilinmektedir [3]. Özellikle karbon dioksit olmak üzere, sera gazlarının sebep olduğu küresel ısınma hakkında ciddi endişeler vardır. IPCC'nin tahminlerine göre, 2100 yılında atmosferdeki CO₂ derişimi 570 ppm'ye kadar çıkacak ve bu sebeple yerkürenin ortalama sıcaklığı yaklaşık olarak 1,9 °C, deniz seviyesi de 3,8 metre artacaktır [4].

IPCC karbon dioksit yakalama ve depolama özel raporunda [5], 2000 yılındaki küresel karbon dioksit salınımının %60'nın 23.5 Gton olduğu ve buna yıllık 10.5 Gton'luk katkısıyla karbon dioksit üreten 4942'si elektrik üretim tesisleri olmak üzere 7887 sebep olduğu belirtilmiştir. Geri kalan %40'ın çoğunluğu ise taşımacılık sisteminden kaynaklanmaktadır.

Atmosfere salınan CO₂'nin azaltılması genel olarak 3 temel yöntemle sağlanabilir. Bunlar: (1) enerji yoğunluğunun azaltılması; (2) karbon yoğunluğunun azaltılması ve (3) karbon dioksit depolanmasını kuvvetlendirmektir. İlk seçenek enerjinin efektif kullanımı ile sağlanabilir. İkinci ihtimal fosil olmayan yakıt kullanımını, mesela hidrojen ve yenilenebilir enerji kullanımını arttırmak veya tamamen bu yakıtlara geçişi gerektirmektedir. Üçüncü ihtimalde ise CO₂ yakalama ve depolama teknolojilerindeki gelişmeler sayesinde daha fazla karbon dioksit depolanması gerçekleştirilebilir. Bütün bu yöntemlerin hayata geçirilmesi CO₂ salınımının azaltılmasının küresel önceliğe sahip olması ile gerçekleşebilecektir. Fakat mevcut gelişim süreci, risk seviyesi ve fosil olmayan yakıtlar; nükleer, biyokütle ve güneş enerjisi, maliyetleri dikkate alındığında bu enerji kaynaklarının şu anki fosil yakıtların kullanılmasıyla ortaya çıkan enerji miktarını karşılaması mümkün gözükmemektedir. Ek olarak, fosil olmayan yakıtlara hızlı geçişler mümkün olsa bile mevcut enerji sağlayan altyapılara ve buna bağlı olarak da küresel ekonomiye ciddi zarar verme ihtimali yüksektir. Bu sebeple, orta ve uzun vadedeki dönemde CO₂ azaltma hedeflerini tutturmak için fosil yakıtların yanması sonucu oluşan CO₂'nin verimli ayrılması ve ekonomik depolama teknikleri dikkate alınmalıdır [29]. Tez çalışmasının bu bölümde mevcut karbon dioksit kaynakları ve CO₂'nin kaynağında ayrılma yöntemleri özetlenmiştir.

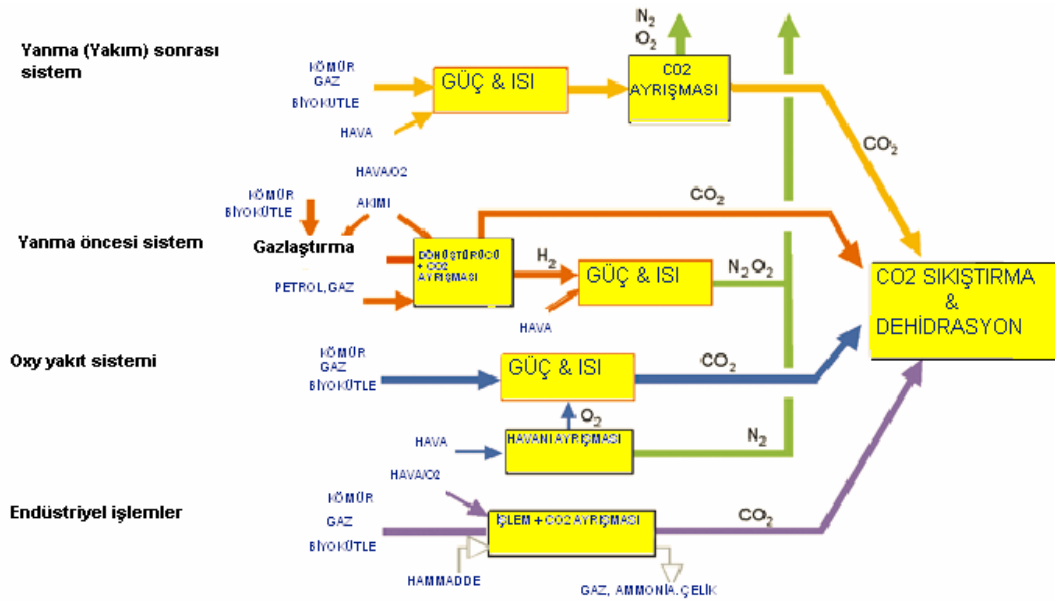
2.1. CO₂ Kaynakları

Birçok endüstriyel proses yan ürünlerle birlikte yüksek derişimde CO₂ salmaktadır. Her ne kadar sınırlı miktarda olsa bile, bu yan ürünler genellikle CO₂ yakalanmasına maruz kalmaktadır. Yakalama teknolojileri genel proses sistemine dahil olduğundan maliyet azalımı sağlamaktadır. Örnek olarak, kuyulardan elde edilen doğal gaz ciddi oranda CO₂ içermektedir ve bu CO₂ yakalanıp depolanmaktadır [30]. Amonyak üretimi, mayalanma prosesleri ve petrol rafinerilerinde hidrojen üretimi karbon dioksit yakalanması işlemlerini içeren diğer endüstriyel aktivitelerdir [6]. CO₂ kaynağı olarak en önemli paya sahip endüstri

fosil yakıtlara bağılı olarak çalışan g santralleridir (izelge 2.1). Güç santralleri mevcut karbon dioksit emisyonunun te birinden fazlasını tek başına salmaktadır [29]. Bu tesisler genellikle büyük merkezi birimlerden oluşmakta ve tipik olarak 500-1000 MW güç üretmektedirler. 1000 MW'lık pulverize kömürle çalışan bir termik santral 6-8 Mton/yıl CO₂, petrole çalışan tek çemberli bir güç santrali yaklaşık olarak kombine doğal gaz çevrim santrallerinin te ikisi kadar karbon dioksit salmaktadır (izelge 2.1).

2.2. Karbon Dioksit Yakalama Teknolojileri

CO₂'nin baca gazı akımlarından uzaklaştırılması ve atmosferden izole edilmesi karbon yönetimi ve çevresel faktörlerden dolayı gerekli bir işlemdir. CO₂ emisyonları g üretim tesislerinden genel olarak üç farklı teknoloji ile azaltılabilir. Bu teknolojiler yanma sonrası, yanma öncesi ve oxy yakıt sistemi olarak Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Karbon Dioksit Yakalama Teknolojileri [7]

Gaz akımındaki CO₂ derişimi, gaz akımının basıncı ve yakıt türü (katı veya gaz) uygun yakalama sisteminin seçilmesinde rol oynayan önemli faktörlerdir. Yakalama sistemlerinin mevcut durumları ve bu teknolojilerin potansiyelleri izelge 2.2 ve 2.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 2.2. CO₂ Yakalama Teknolojilerinin Mevcut Durumu

Yanma Sonrası	Yanma Öncesi	Oxy Yakıt Sistemi
Aminlerle ayırma doğal gaz tesisleri için gelişmiş Çözelti bozunma problemleri Bazı güç santrallerinde kullanılmakta	Entegre kömür gazlaştırma tesisleri ve amonyak üretimi için gelişmiş Fiziksel çözelti ayırımı gelişmiş	Saf Oksijen üretimi gelişmiş Küçük çaplı yanma tesislerinde deneme aşamasında

Çizelge 2.3. Karbon Dioksit Yakalama Teknolojilerinin Potansiyeli

Yanma Sonrası	Yanma Öncesi	Oxy Yakıt Sistemi
Mevcut termik santrallerin çoğuna uygulanabilir Düşük CO ₂ kısmi basıncı Yüksek yakalama seviyeleri için yüksek performans veya dolaşım hacmi gerekli Teknoloji yenileme imkânı Konvansiyonel Monoetanolamin sıyırma sistemi gelişmiş Önemli miktarda maliyet kazanımı muhtemel	Genellikle yanma sonrasına göre daha yüksek CO ₂ derişimi CO ₂ ayrılması için yüksek itici güç Yakıt işlenmesi gerekli Sıkıştırma maliyetinde potansiyel azaltmalar Gazlaştırma işleminin ticarileşme konusundaki engelleri yaygın Destekleyici sistem ihtiyacı yüksek	Baca gazında çok yüksek CO ₂ derişimi Yüksek kriyojenik oksijen üretim ihtiyacı ve maliyeti Sıcaklık kontrolü için yüksek oranda baca gazı geri dönüşümü Düşük enerji maliyeti için membranlarla ileri seviye oksijen ayırma potansiyeli Düşük proses verimi Teknoloji geliştirme potansiyeli

2.2.1. Yanma Sonrası Karbon Dioksit Yakalanması

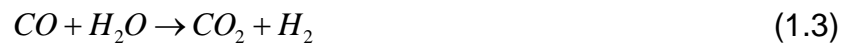
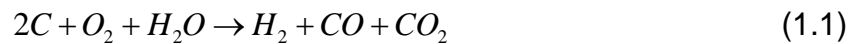
Bu teknolojiye karbon dioksit yanma sonucu oluşan baca gazından ayrılır. Yanma sonrası yakalama, termik santrallerde kullanılan baca gazından SO₂ yakalanması tekniği olan baca gazı desülfürizasyonu ile birçok açıdan benzerlik göstermektedir. Yanma sonrası metodu CO₂'nin diğer baca gazlarından ayrılmasını gerektirmektedir. Çünkü yanma gazlarının tamamının atmosferden uzaklaştırılıp gömülmesi sıkıştırma ve depolama maliyetlerinden dolayı mümkün değildir. Güç santrallerinde baca gazındaki düşük CO₂ yüzdesi (%4-14) yüksek miktarda gazın

muamele edilmesi anlamına gelmektedir. Bu yüksek miktarlar büyük ekipman boyutlarına ve yüksek yatırım maliyetlerine sebep olmaktadır.

Yanma sonrası yakalama diğer sistemlere oranla düşük karbon dioksit kısmi basıncından dolayı özgün tasarım zorlukları içermektedir. Buna ek olarak, yüksek baca gazı sıcaklığı da tasarım zorluklarını arttırmaktadır. Düşük karbon dioksit derişiminin bir başka dezavantajı ise güçlü kimyasal çözücülerin kullanımını gerekli kılmaktadır. Bu kimyasal çözücülerinden CO₂'nin geri kazanımının ciddi enerji maliyetleri getirmesi yanma sonrası sistemlerini limitleyen parametre olarak öne çıkmaktadır. Bu kategoride birçok ayırma tekniği uygulanabilmektedir. Kimyasal ve fiziksel absorpsiyon, membranlarla ayırma, kriyojenik teknikler ve adsorpsiyon bu tez kapsamında özetlemiştir.

2.2.2. Yanma Öncesi Karbon Dioksit Yakalanması

Yanma öncesi yakalamada yakıt oksijen, hava veya bazı durumlarda da buhar ile tepkimeye sokulur ve karbon monoksit ile hidrojen elde edilir. Bu proses gazlaştırma [31], kısmi oksidasyon [32] veya reformlama [33] olarak bilinir. Çoğunlukla CO ve H₂ içeren gaz karışımı katalitik bir reaktör olan su buhar değiştirici reaktöründe buhar ile reaksiyona girer ve CO₂ ile daha fazla H₂ oluşturur [34]. CO₂ gaz karışımından ayrılır ve H₂ gaz türbin kombine çevirim tesislerinde yakıt olarak kullanılır. Bu teknoloji genellikle kömür gazlaştırılması için kullanılır; fakat sıvı ve gaz yakıtları içinde kullanılabilir. Kömür gazlaştırılması için gerçekleşen tipik reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [35].



Biyokütle ve doğal gaz da yanma öncesi karbon dioksit yakalama için kullanılabilir. Biyokütle gazlaştırılması, kömür gazlaştırmasına benzerken doğal gazdan H₂ üretimi buharlı değiştirme, kısmi oksidasyon, veya ototermal reformlama gibi farklı teknikler içermektedir. Buharlı reformlamada CH₄ ve su buharı, CO ile H₂'ye dönüştürülür (Eşitlik 1.4). Bu reaksiyon endotermiktir, yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyar ve genellikle 700-800 °C arasında gerçekleşir. Kısmi oksidasyon oksijenin

metanla olan ekzotermik reaksiyonu sonucu elde edilir (Eşitlik 1.5). Ototermal reformlama da bu iki metodun birleşiminden oluşur [36].



Dönüştürme reaksiyonlarından sonra gaz karışımı soğutulur ve seleksol çözücüsü ile çalışan asit gaz ayırma birimi CO₂ ve buhar fazındaki sülfür bileşiklerini ayırır [37].

Yanma öncesi yakalama katı karbon yakıtlarından karbonsuz yakıtlara dönüşüm işlemine dayanmaktadır. Gazlaştırma işlemi karbonun kimyasal enerjisini alır ve hidrojendeki kimyasal enerjiye transfer eder. Hidrojen yanma işlemi sülfür dioksit yaymaz. Hidrojen, kazan ve türbinlerinde, yakıt hücrelerinde ve diğer teknolojilerde kullanılabilen uygun bir yakıttır. CO₂ derişimi ve basıncı, yanma sonrası yakalama sistemine göre yanma öncesi sisteminde daha yüksektir. Bu sebeple karbon dioksit ayırma ekipmanları daha küçüktür ve farklı çözücüler kullanılmaktadır. Bu da rejenerasyon için düşük enerji maliyeti getirmektedir [38].

Yanma öncesi yakalama, gazlaştırma veya buharlı reformlama kullanıldığında %10'luk orta seviye bir enerji kaybına sebep olmaktadır. Yüksek CO₂ kısmi basıncı daha verimli karbon dioksit yakalama tekniklerine olanak sağlamaktadır. Yanma öncesi yakalama gelecek için potansiyeli daha fazla olan bir teknolojidir [29]. Yanma öncesi yakalamanın önemli dezavantajı ise tesisin kurulumu için gerekli anapara miktarının çok yüksek olmasıdır.

2.2.3. Oxy Yakıt Sistemi

Oxy yakıt yanması, yanma sonrası yakalama metodunun modifiye edilmiş halidir. Yakıt hava yerine neredeyse saf oksijenle yakılır ve baca gazında yüksek derişimde CO₂ üretilir. Yakıtın saf oksijenle yanması yüksek derecede baca gazı sıcaklığına sebep olur. Çevresel ve ekonomik koşullar dikkate alınarak bu baca gazı ısı geri kazanılır ve sıcaklık diğer hava kullanılan yanma sistemlerinin baca gazı sıcaklığına yakın değerlere indirilir [39]. Yakıtın yüksek saflıktaki oksijenle yakılmasının bir avantajı baca gazının %80'in üzerinde CO₂ içermesidir. Bu yüksek CO₂ derişimi karbon dioksitin ayrılmasını kolaylaştırmaktadır [40]. Bir başka avantaj ise NO_x oluşumunun azaltılmış olmasıdır. Ayrıca, gaz hacminin

azalmasından dolayı desülfürizasyon işleminin uygulandığı baca gazı miktarının ciddi derecede azaltılmış olması bir diğer avantajdır. Buna ek olarak, gaz desülfürizasyonu dışında, O₂ üretimi ve CO₂ yakalanması için fiziksel yöntemler kullanılmaktadır. Dolayısıyla kimyasal çözücülerin kullanılmaması hem operasyon maliyetlerini hem de çevresel sıvı ve katı atıkların minimizasyonunu sağlamaktadır. Oxy yakıt sisteminin en önemli dezavantajı yüksek miktarlarda saf oksijene ihtiyaç duyması, dolayısıyla yüksek sabit yatırım maliyeti gerektirmesi ve fazla enerji harcamasıdır. Oksijen üretimindeki yeni teknolojiler, örnek olarak yüksek sıcaklıklarda çalışabilen yeni ve gelişmiş membranlar, tesislerin genel verimini ve ekonomisini geliştirebilir [41]. Oxy yakıt sistemleri küçük çaplı tesislerde test aşamasındadır [42].

2.3. Karbon Dioksit Ayırma Teknikleri

Karbon dioksit tutulması toplam karbon dioksit yakalama ve depolama maliyetinin %75'ini oluşturmaktadır. Ayrıca karbon dioksit yakalama ve depolama elektrik üretim maliyetini %50'ye kadar arttırmaktadır [43]. Her ne kadar bu rakamlar yakalama ve depolama sistemlerine göre değişiklik gösterse de karbon dioksit yakalama ve depolamanın enerji endüstrisi tarafından kabul görmesi için yakalama maliyetinin azaltılması önemli bir faktördür. CO₂ ayrılması için birçok seçenek mevcuttur. Bunlar; adsorpsiyon, absorpsiyon, membranlar ve kriyojeniklerdir. En uygun ayırma tekniğine enerji üretim mekanizmasını ve maliyetini analiz ederek karar verilmelidir. Yakalanan CO₂ çeşitli endüstriyel ve ticari prosesler için kullanılmaktadır. Üre üretimi, gübre üretimi, köpük üfleme, içeceklerin karbonizasyonu, kuru buz üretimi buna örnektir. Bazıları güç santralleri için tasarlanmamış olsa bile çeşitli karbon dioksit ayırma teknolojileri şu anda mevcuttur [43]. Bu ayırma teknolojileri genellikle farklı fiziksel ve kimyasal sistemlerden oluşmaktadır [44]. Uygun teknolojinin seçimi güç santralinin teknolojisine bağlı olan baca gazı akımının karakteristiğine bağlıdır. Yanma öncesi CO₂ ayırma koşulları yanma sonrası yakalamadan büyük ölçüde farklıdır. Örnek olarak, CO₂ yakalamak için modifiye edilen kömür gazlaştırma tesislerinde CO₂ derişimi yaklaşık %35-40, basıncı ise 20 bar veya üzerindedir. Bu koşullarda fiziksel çözücüler, mesela Seleksol, yanma öncesi CO₂ yakalanması için kullanılabilir. CO₂ basit bir basınç düşürme işlemiyle çözeltiden geri alınabilir ve amin-sıyırma prosesindeki yüksek ısı maliyetini engellemiş olur. Buna rağmen basınç azaltma

halen enerji yoğun bir işlemdir. Çeşitli CO₂ ayırma teknikleri aşağıda tartışılmış ve proseslerin mevcut durumu Çizelge 2.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 2.4. Karbon Dioksit Ayırma Tekniklerinin Mevcut Durumu

Ayırma tekniği	Tür	Durumu
Kimyasal absorpsiyon	Monoetanolamin (MEA)	Konvansiyonel
Fiziksel adsorpsiyon	Basınç salınımlı adsorpsiyon	Araştırma aşaması
Membranlar	Polimerik İnorganik Zeolit Silika	Konvansiyonel
Amin ve membranlar	Amin çözücü+membran	Araştırma aşaması
Kriyonjenikler	Kriyojenik	Konvansiyonel

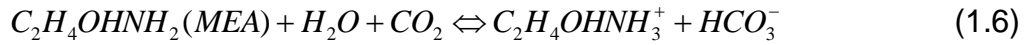
2.3.1. Kimyasal Absorpsiyon İle Ayırma

Kimyasal absorpsiyon düşük ve orta kısmi basınçlı CO₂'yi ayırmak için tanımlanmıştır. CO₂ asidik bir gaz olduğundan karbon dioksitin baca gazından kimyasal absorpsiyonu bazik çözücüler kullanarak gerçekleşen asit-baz nötralizasyon reaksiyonuna bağlıdır. CO₂ kimyasal çözücülerle tepkimeye girerek ısı işlemlerle tekrar eski formuna dönüşebilecek zayıf bağlı ara ürünler oluşturur. CO₂ ile reaksiyona giren çözücü ısı işlem yardımıyla rejenere edilir ve saf CO₂ elde edilir. Bu işlemler için özgün çözeltiler doğal gazdan CO₂'yi ayırmak için yaklaşık 60 yıl önce geliştirilmiş ve halen bu çözücüler kullanılmaktadır [29]. Buna ek olarak, güç santralleri ve diğer endüstriyel tesisler aynı teknolojiyi veya benzer çözeltileri baca gazından CO₂'yi uzaklaştırmak için kullanmaktadır. Son olarak rafinerilerde hidrojen üretimi, amonyak üretimi veya diğer kimyasalların üretimi için baca gazından CO₂'yi ayırmak için alternatif metotlar da kullanılmaktadır [45].

Yakalama uygulaması için gerekli olan teknoloji seçimi birçok faktöre bağlıdır. Bunlar; CO₂'nin gaz akımındaki kısmi basıncı, ayrılması gereken CO₂ miktarı, çözelti rejenerasyonu, safsızlıklara olan hassasiyet (asit gazlar, partiküller, istenen CO₂ saflığı), sabit yatırım ve işletme maliyetleri, korozyon ve çevresel etkiler olarak sıralanabilir [46].

2.3.1.1. Amine Absorpsiyon Teknolojisi

Amin çözeltileriyle, örnek olarak monoetanolamin (MEA), absorpsiyon/desorpsiyon teknolojisinin doğal gaz sektöründeki endüstriyel uygulamaları yaklaşık 60 yıl önce başlamış ve olgunlaşmış bir teknolojidir. Doğal gaz endüstrisi MEA'yı CO₂'yi doğal gazdan ayırmak için kullanmaktadır. CO₂'nin baca gazından uzaklaştırılması için konvansiyonel olarak MEA kullanımı da mevcuttur. Bu proseslerde MEA sulu çözeltisinin absorpsiyon kolonunda baca gazı ile teması sağlanır ve CO₂ çözelti tarafından absorplanır. Güç santrallerinde çözelti dolgulu absorpsiyon kolonunda baca gazı ile kabarcıklandırılır ve CO₂ seçici olarak baca gazından uzaklaştırılır. Daha sonra, CO₂'ce zengin çözelti rejenerasyon biriminde 100-200 °C'de buhar yardımıyla CO₂'den sıyrılır. Su buharı yoğunlaştırılır ve %99'luk CO₂ içeren çıkış akımı son kullanım veya depolama için sıkıştırılır. Rejenere edilen amin çözeltisi 40-65 °C'ye soğutulur ve absorpsiyon kolonuna geri beslenir [47]. Bu proses genellikle ekonomik değildir çünkü büyük ebatta ekipmana ve yüksek enerji girdisine ihtiyaç duymaktadır. CO₂ geri kazanımı yaklaşık %98'dir [48]. Bu proses için temel reaksiyon aşağıda verilmiştir.



Absorpsiyon prosesi sırasında reaksiyon soldan sağ tarafa doğru ilerlerken, rejenerasyon sırasında, reaksiyon sağdan sola ilerler. MEA prosesi çeşitli dezavantajlara sahiptir. Bunlar (1) düşük karbon dioksit yükleme kapasitesi (g CO₂ absorplanan/ g absorbant); (2) yüksek ekipman korozyon hızı; (3) baca gazındaki SO₂, NO₂, HCL ve HF'nin aminleri bozulmaya uğratması; (4) absorbant rejenerasyonu için gerekli yüksek sıcaklıktan dolayı yüksek enerji ihtiyacıdır [14-16]. CO₂'nin kömür veya petrolden kaynaklanan baca gazından yakalanması sırasında, MEA prosesi SO₂'nin baca gazından ayrılmasını gerektirir. Çünkü MEA, SO₂ ve oksijen tarafından bozulmaya uğrar ve kararlı istenmeyen ürünler oluşturur [49].

MEA'nın dışında dietanolamin (DEA) ve metildietanolamin (MDEA) absorbant olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Önerilen MEA-CO₂ reaksiyon mekanizmasına göre sıvı amin sistemlerinde tutulan CO₂'nin büyük çoğunluğu bikarbonat oluşturur. Sıvı fazda, kararlı bikarbonat oluşumu için 2 mol MEA başına 1 mol CO₂ gerekmektedir. Amin karışımları istenilen kalitede amin elde etmek için yaygın

olarak kullanılmaktadır. Tek amin kullanımı yerine amin karışımlarının kullanımı önemli derecede enerji tasarrufu sağlamıştır [13].

2.3.2. Fiziksel Absorpsiyon Teknolojisi

Fiziksel absorpsiyonda CO₂ Henry yasasında göre çözücüye absorplanır, yani bu olay sıcaklık ve basınca bağlıdır. Fiziksel absorpsiyon teknolojisi organik çözücüler sayesinde asidik gazların kimyasal reaksiyon olmadan fiziksel olarak çözeltiye absorplanmasıdır. CO₂'nin uzaklaştırılması karbon dioksitin çözücülerdeki çözünürlüğüne, bu çözünürlük de sıcaklık ve kısmi basınca bağlıdır. Yüksek kısmi basınç ve düşük sıcaklık CO₂'nin çözünürlüğünü artırır. Bu çözeltiler daha sonra ısıtılarak veya basınç düşürülerek geri kazanılır. CO₂ ve absorbant arasında kimyasal sistemlere oranla zayıf bir bağ vardır ve geri kazanım sırasındaki enerji maliyetini azalmasını sağlamaktadır. Fiziksel absorpsiyon asit gazlarının (CO₂ ve H₂S) hidrojen, amonyak ve metanol üretimi sırasında oluşan sentez gazından uzaklaştırılması için endüstriyel olarak kullanılmaktadır. Seleksol ve Rektisol yani glikol bazlı çözücüler, uzun yıllardır CO₂'nin doğal gazdan ayrılması için kullanılmaktadır [50]. Seleksol yüksek CO₂ derişimlerinde etkili bir çözücüdür. Rektisol prosesinde yüksek CO₂ seçiciliği olmasına rağmen düşük kapasite söz konusudur [51]. Propilen karbonat ve Purisol diğer fiziksel çözücülere örnek verilebilir.

Bazı yakalama sistemlerinde fiziksel ve kimyasal çözücülerin aynı anda kullanımı mevcuttur. En yaygın olarak kullanılanlar fiziksel bir çözücü olan sülfolan ile diisopropil amin (DIPA) karışımı; sülfolan ile MDEA karışımı olan Sulfinol; ve metanol ile ikincil amin karışımı olan Amisoldur. Bu hibrit çözücü sistemleri özel proses koşulları için ayırma kalitesini arttırmayı amaçlamaktadır [52].

2.3.3. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorpsiyon bir gazın fiziksel olarak katı bir yüzeye tutunmasını içerir. Adsorbant genellikle ısı ile işlemle (sıcaklık salınımlı adsorpsiyon) veya basınç düşürme yoluyla (basınç salınımlı adsorpsiyon) (PSA) geri kazanılır. CO₂ yakalanmasında yaygın olarak kullanılan adsorbantlar aktif karbon, alümina, metal oksitler ve zeolitlerdir [53]. Mevcut adsorpsiyon sistemleri büyük çaptaki baca gazı ayırmaları için çok uygun olmayabilir. Büyük çaplı tesislerde adsorbantların düşük kapasiteleri ciddi zorluklara yol açabilmektedir. Ek olarak, baca gazı akımlarının yüksek CO₂

derişimine ihtiyaçı vardır. Çünkü, genelde mevcut adsorbantların seçiciliği düşüktür. Mesela, zeolitlerin suyu adsorplama ilgisi CO₂'yi adsorplama ilgisinden yüksektir [53].

2.3.4. Kriyojenikler ile CO₂ Ayrılması

Kriyojenik metotla saflaştırma gaz karışımlarının kısmi yoğunlaştırılmasıyla ve düşük sıcaklıkta distilasyonu ile gerçekleştirilir. Düşük sıcaklık distilasyonu ticari olarak uygulanan sıvılaştırma için yaygın olarak kullanılan yüksek saflıkta CO₂ içeren (%90) kaynakları saflaştırma yöntemidir. Bu işlem düşük sıcaklıklar gerektirmektedir (-73 °C). Bu sayede, CO₂ dondurulur ve sonra sıvılaştırılarak ayırma gerçekleştirilir. Bu proses yüksek saflıkta sıvı fazda CO₂ geri kazanımı sağladığı için avantajlıdır. Çünkü, geri kazanılan CO₂'nin düşük hacme sahip olması kolay taşınmaya olanak sağlar ve CO₂ petrol geri kazanımı için enjeksiyon sahalarına pompalanabilir [54].

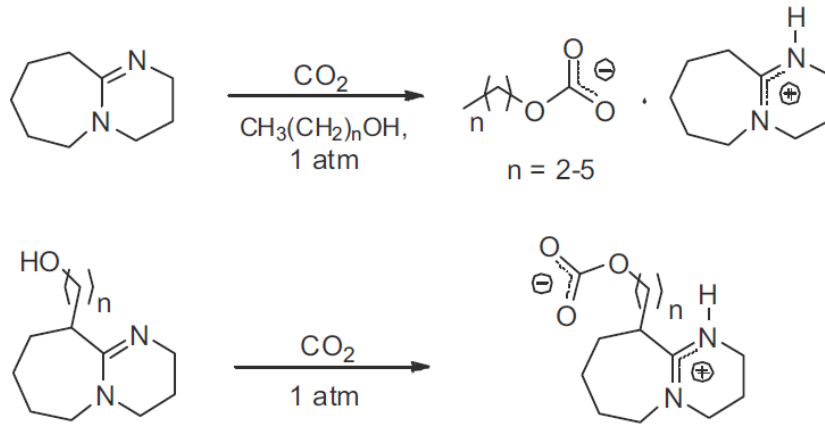
2.3.5. Membranlarla Ayırma

Membranlar belirli koşullarda seçici ve özgül geçirgenliğe sahip film tabakaları olarak adlandırılır. Yanma öncesi yakalama sistemlerinde, membranlar baca gazında düşük derişime sahip CO₂'yi az enerji maliyeti ile yakalamaya yardımcıdır. CO₂ yakalama tekniklerinde kullanılan membranlar genellikle 2 grup altında değerlendirilir. Bunlar; gaz ayırma membranları ve gaz absorpsiyon membranlarıdır. Gaz ayırma membranları, bir gaz bileşenin membranla olan kimyasal ve fiziksel etkileşim farklarına dayanarak, bu gazın membrandan diğer gaz bileşenine oranla daha hızlı geçmesini temeline dayanır [55]. Porlu inorganik membranlar, polimerik membranlar, paladyum membranlar ve zeolitler mevcut olarak kullanılan membranlara örnektir. Gaz ayırma membranları yüksek derecede ayırma için kullanılamazlar, dolayısıyla kademeli membranlar veya gaz akımının tekrar geçirilmesi işlemi yaygın olarak kullanılır [56]. Bu durum enerji tüketiminin ve maliyetinin artmasına yol açmaktadır. Gaz absorpsiyon membranları da baca gazından CO₂'yi ayırmak için kullanılmaktadır. Kimyasal absorpsiyon ve membran ayırma teknikleri birleştirilerek etkili CO₂ ayrılması amaçlanmıştır. Gaz absorpsiyon membranları, gaz ve sıvı akışlarını temas ettiren mikroporlu katı membranlardır [57]. Bu membranlarda CO₂ membrandan difüzlenir ve adsorbant sıvı tarafından gaz akımındaki diğer gaz bileşenlerinden seçici olarak ayrılır. Mikroporlu

membranların temel avantajı ekipmanların fiziksel ebatlarını ve gaz-sıvı temas sisteminin yükünü azaltmasıdır. Fakat çeşitli problemler gaz absorpsiyon membranlarının çalışmasını zorlaştırmaktadır. Bunlara örnek olarak kenetlenme, taşma ve köpüklenme verilebilir [58]. Etkili ve seçici olarak CO₂ geçirgenliğine sahip membranların geliştirilmesi halen zorlu olan bir ihtiyaçtır.

2.4. Karbon Dioksit Tutan Organik Sıvılar (CO₂-TOS)

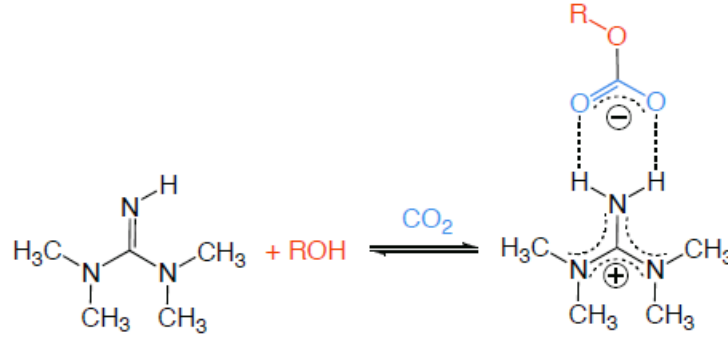
CO₂ tutan organik sıvılar son yıllarda yanma sonrası karbon dioksit yakalama sistemleri için umut verici CO₂ yakalayıcı çözeltiler olarak öne çıkmaktadırlar. CO₂-TOS'lar asit gazlarla (CO₂, SO₂) kimyasal reaksiyonu sonucu iyonik sıvılara dönüşen organik sıvılardır [19, 59-62]. Bu organik çözeltiler, CO₂'yi fiziksel olarak çözen veya aminle modifiye edilip kimyasal reaksiyon veren iyonik sıvılarla karıştırılmamalıdır [63-65]. CO₂-TOS'lar amidin veya guanidin bazı ile bir alkol karışımından (ikili sistem) ya da alkolle fonksiyonlandırılmış kuvvetli bir amidin veya guanidin bazından (tekli sistem) oluşmaktadır (Şekil 2.2). Amidin ve guanidin birincil bazları kuvvetli baz olma özelliklerinden dolayı CO₂ yakalama için kullanılmaktadır [66-68].



Şekil 2.2. Baz olarak 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) içeren tekli ve ikili sistem CO₂-TOS'lar [69]

Birincil ve ikincil aminlerin CO₂ ile reaksiyonu sonucu karbamat oluşturken, CO₂-TOS'lar karbon dioksit ile tepkime sonucunda amidinyum veya guanidinyum alkilkarbonat oluşturmaktadır [21-23, 61]. CO₂-TOS'lar uygun alkol ve baz çiftleri seçildiğinde CO₂ ile tepkime sonucu karbon dioksit yakalama literatüründe yaygın olarak bilinen iyonik sıvıları oluşturmaktadırlar [17, 24]. 1,1,3,3-tetrametilguanidin (TMG) içeren CO₂-TOS'ların oluşturduğu iyonik yapılar Şekil 2.3'te verilmiştir. Bu organik sıvıların bir başka faydalı özelliği ise CO₂'yi tersinir olarak bağlama

yeteneğine sahip olmasıdır. Birçok durumda basit bir ısıtma veya azot gazı ile kabarcıklandırma ile çözeltilerden CO₂ uzaklaştırılmaktadır.



Şekil 2.3. TMG İçeren CO₂-TOS ve CO₂'nin Olası Tepkime Mekanizması [18]

CO₂-TOS'lar karbon dioksit bağlama açısından yüksek gravimetrik ve hacimsel kapasiteye sahiptir. Bunun en önemli sebebi, reaksiyon öncesi ve sonrası sıvı fazda olmalarından dolayı kapasiteyi düşürecek ekstra bir gaz taşıyıcı kullanımı gerektirmemesidir [70]. İlk CO₂-TOS (DBU:1-Hekzanol) 2005 yılında tasarlanmış olup yaklaşık olarak 1 mol DBU başına 1,3 mol CO₂ yakalayabilmiştir. Bu da yaklaşık olarak %19'luk ağırlıkça kapasite ve 147 g CO₂/L sıvı anlamına gelmektedir [17]. CO₂-TOS'ların kapasiteleri etanolamin sistemleri için hesaplanan kapasitenin 2-3 katıdır. Kimyasal dengeden sonra CO₂-TOS'ların karbon dioksiti fiziksel absorplamaya devam ederek %25'lik bir kapasite artışı sağladığına inanılmaktadır [69]. Bu fiziksel absorpsiyon yüksek basınç altında artırılabilir [19].

Kimyasal olarak CO₂'yi bağlayan CO₂-TOS'ların oluşturduğu alkil karbonat tuzları aminlerin oluşturduğu karbamat ve bikarbonat tuzlarının oluşturduğu hidrojen bağı kadar hidrojen bağı içermez. Dolayısıyla CO₂'nin bağlanma entalpisi azalır ve amin sistemlerinin ihtiyaç olduğu yüksek sıyırma sıcaklıklarına ihtiyaç duymazlar [71].

CO₂-TOS'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri baz grupları ve alkol grupları değiştirilerek ayarlanması muhtemeldir. Fakat bugüne kadar alkol grupları üzerinde sistematik bir çalışma yapılmadığından değişik alkol gruplarının (dallanmış alkoller, dioller ve doğrusal alkoller) absorpsiyon kapasitesine etkisi net olarak bilinmemektedir. Bu tez çalışması kapsamında, CO₂-TOS'ların içerdiği alkol grupları değiştirilerek absorpsiyon kapasiteleri, çözeltilerin tekrarlanabilirlikleri ve başlangıç absorpsiyon hızlarındaki değişimler sistematik olarak analiz edilmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan bu tez çalışması kapsamında, DBU ve TMG bazlı olarak oluşturulan CO₂-TOS sistemlerinin karbon dioksit tutma performansları analiz edilmiştir. Yapılan deneylerde, CO₂-TOS sisteminin çözücüsü olarak farklı doğrusal alkoller (1-propanol, n-bütanol, 1-pentanol, 1-hekzanol, 1-heptanol), dallanmış alkoller (2-propanol), dioller (DEG, TEG, Bütan-1,4-diol) kullanılmıştır. CO₂-TOS sistemlerinde kullanılan bu alkollerin karbon dioksit tutma performansı üzerine etkisi tartışılmıştır.

CO₂-TOS sisteminin CO₂ tutma performans analizi, gaz-sıvı temas sistemiyle gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan CO₂-TOS sistemleri döngüsel olarak absorpsiyon-desorpsiyon işlemlerine maruz bırakılmış, her seferinde reaktöre giren ve çıkan gazın 10 saniye aralıklarla standart hacimsel akış hızları ölçülmüştür. Sistem tarafından kaydedilen, bu anlık standart hacimsel akış hızları kullanılarak denge anına ulaşana kadarki yakalanan CO₂'nin mol miktarı, gerekli birim değişikliklerinin de yapılmasıyla sayısal integrasyon metoduyla hesaplanmış ve sonuçlar tartışılmıştır. Çözeltiler tarafından tutulan molce CO₂'nin zamana karşı grafikleri çizilmiş ve bu grafiklere uydurulan doğrular yardımıyla başlangıç absorpsiyon hızları hesaplanmıştır.

CO₂-TOS sistemlerinin tekrar tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla, döngüsel olarak 10 kere absorpsiyon-desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiş ve bu sayede çözeltilerin tekrarlanabilirlik performansları tartışılmıştır.

Yapılan bu çalışmalara ek olarak, bulgulardan emin olmak adına iki ayrı analiz daha yapılmıştır. Bu amaçla, ilk olarak, CO₂-TOS sistemlerinin tekrarlanabilir olarak kullanıldığını kanıtlamak için FT-IR analizleri yapılmış ve olası performans kayıpları tartışılmıştır.

Son olarak ise, oluşturulan CO₂-TOS sistemlerinde, CO₂ yükleme işleminden sonra gerçekleştirilen desorpsiyon işlemindeki optimum desorpsiyon sıcaklığının tespit edilebilmesi için termal gravimetrik analizler (TGA) yapılmıştır.

3.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin adları ve teknik detayları Çizelge 3.1'de verilmiştir. Yapılan çalışmalarda bu kimyasallara ek bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır.

Çizelge 3.1. Tez Çalışması Kapsamında Kullanılan Kimyasal Maddeler

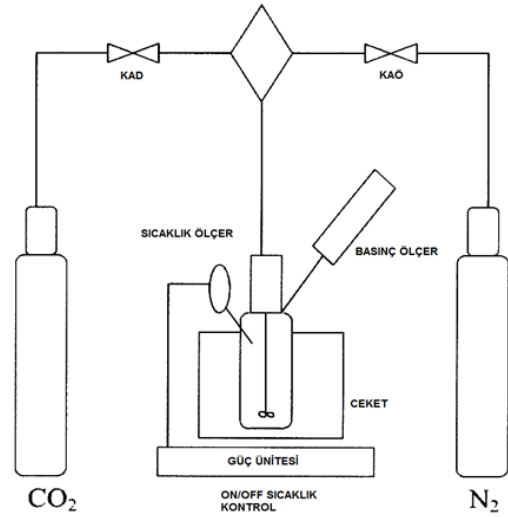
Madde	Üretici Firma	Safılık	CAS No.
1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en	Fluka	≥%99	6674-22-2
1,1,3,3-Tetrametilguanidin	Aldrich	%99	80-70-6
1-Propanol	J.T. Baker	≥%99	71-23-8
2-Propanol	J.T. Baker	≥%99.5	67-63-0
n-Bütanol	J.T. Baker	≥%99.4	71-36-3
1-Pentanol	ACROS Organics	%99	71-41-0
1-Hekzanol	Aldrich	%98	111-27-3
1-Heptanol	ACROS Organics	%98	111-70-6
Dietilen Glikol	Birleşik Kimya Mekanik	≥%99	111-46-6
Trietilen Glikol	Sigma Aldrich	%99	112-27-6
Bütan-1,4-diol	BDH Laboratory Reagents	%99	110-63-4
Karbon Dioksit (CO ₂)	Linde	%99.9	124-38-9
Azot (N ₂)	Linde	%99.99	7727-37-9

3.2. Çalışmada Kullanılan Ekipmanlar

Bu tez çalışması kapsamında, oluşturulan CO₂-TOS sistemlerinin performanslarının incelenmesinde kullanılan gaz-sıvı temas sistemi, hacimsel akış ölçümü yaparak gaz absorpsiyon analizi yapabilen özgün bir sistemdir. Gaz-sıvı temas reaktör sistemi temel olarak paslanmaz çelik bir reaktör, sıcaklık kontrolünü sağlayan ısıtmalı bir ceket, ısıtma ve karıştırmanın kontrolü için güç ünitesi, iki adet akış ölçer ve verilerin kaydedilmesini sağlayan bir bilgisayardan oluşmaktadır. Ayrıca, güç ünitesi sahip olduğu denetleyici sayesinde akış hızlarını PID kontrol ile; reaktör sıcaklığını on/off kontrol ile denetler. Bu sistem toplu olarak Şekil 3.1’de görülebilir.



a) Sistemin toplu görünümü



b) Sistemin şematik görünümü

Şekil 0.1 Gaz-Sıvı temas sisteminin toplu görünümü

Gaz-sıvı temas sistemine ait teknik bilgiler Çizelge 3.2’de belirtilmiştir. Bu sistemde yer alan basınç sensörü ve termoçift sayesinde deney sırasındaki sıcaklık ve basınç bilgileri eş zamanlı olarak bilgisayara aktarılmaktadır. Bu sayede kontrol ünitesi, deney süresi boyunca bu parametrelerin kontrol edilebilmesini sağlar.

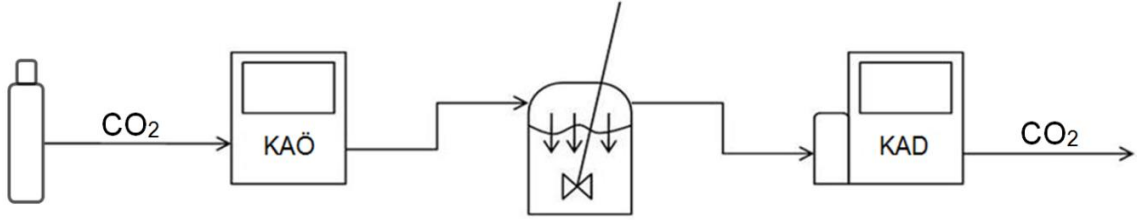
Çizelge 3.2. Gaz-Sıvı Reaktörüne Dair Teknik Bilgiler

Model	RD-CSTR 200
Reaktör Tank Hacmi	200 ml
Reaktör Kilit Sistemi	Bolted Split Rings
Karıştırma Sistemi	Manyetik sürücü, Direct Coupled Servo, Motor (optik geribeslemeli)
Karıştırıcının Hız Kontrolü	50 - 500 rpm
Kütlesel Akış Ölçerler	1 - 128 cm ³ /dak
Akış Kontrolü	1% to 100% (Tam kontrol)
Reaktör Desteği	Tezgâh üstü
Basınç	0 - 10 bar
Basınç Ölçümü	Dijital ölçüm (basınç sensörü ile)
Sıcaklık Kontrolü	On-Off, 20 - 90 °C
Reaktör Malzemesi	AISI 316 L

Gaz-sıvı temas sisteminde performans analizinin gerçekleştirilmesini sağlayan en önemli bileşenler akış ölçerlerdir. Bu akış ölçerler, kendi veri tabanından yararlanarak anlık olarak akış ölçerden geçen gazın cinsine göre akış hızını ölçerek standart hacimsel akış hızına çevirebilmektedir. Bu sistemde, standart hacimsel hızın, sıcaklık ve basınç gibi deneysel koşullara bağlı olmadığını belirtmek amacıyla akış ölçerler, kütleli akış ölçer (KAÖ) ve kütleli akış denetleyici (KAD) olarak adlandırılacaktır. PID kontrol yapma özelliğine sahip kütleli akış denetleyicisi (KAD) sayesinde reaktöre beslenen veya reaktörden çıkan gaz akımının miktarı kontrol edilebilmekte ve bu sayede diğer akımdaki değişiklikler KAÖ vasıtasıyla ölçülebilmektedir. Kütleli akış ölçerlerin çalışma prensibine dair detaylı bilgiler ve hesaplamalar Ek Açıklamalar kısmında sunulmuştur.

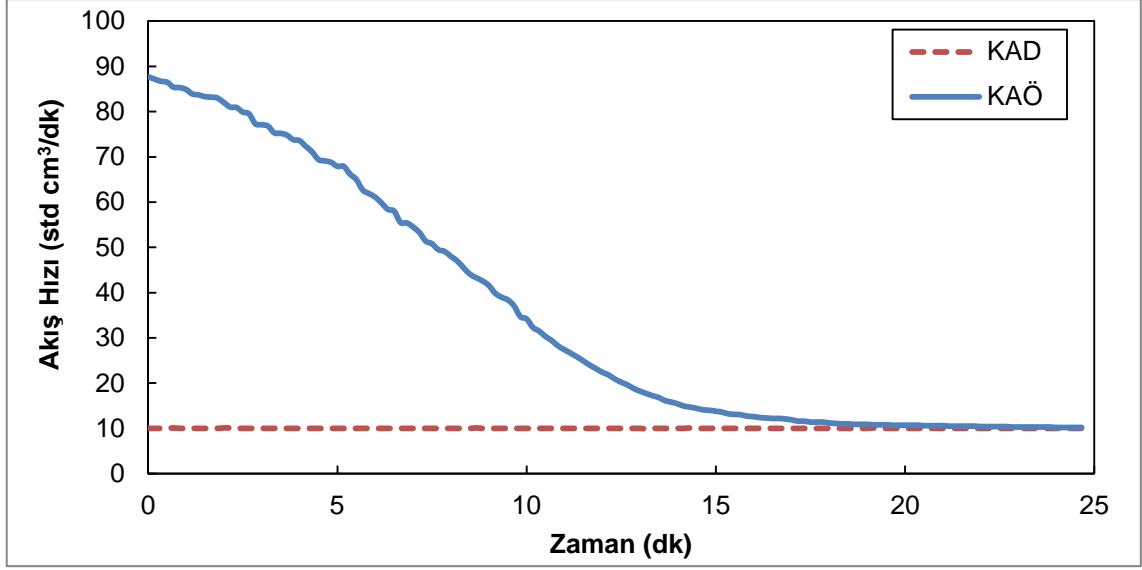
CO₂-TOS sistemlerinin, gaz-sıvı temas sisteminde performansları incelenirken, karbon dioksit absorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri için farklı ekipman dizilimleri kullanılmıştır. Karbon dioksit absorpsiyon işlemi için tasarlanan ekipman dizilimi Şekil 3.2'te görülmektedir. Buna göre, karbon dioksit silindirinden yüksek saflıkta regülatör basıncında çıkan gaz ilk olarak kütleli akış ölçere (KAÖ) gelir. Burada sisteme giren karbon dioksitin akış hızı ölçüldükten sonra gaz reaktöre girer.

Reaktörde, beslenen bu gazın bir kısmının CO₂-TOS tarafından fiziksel ve kimyasal olarak absorpsiyonu gerçekleştikten sonra, karbon dioksit gazı reaktörü terk ederek kütleli akış denetleyiciye (KAD) gelir. Burada ise daha önceden belirlenen akış hızı değerinde çıkan karbon dioksit gazının akış hızı ölçülür. Anlık olarak KAÖ'den elden edilen akış hızı değeri ile KAD'deki değer arasındaki fark çözelti tarafından tutulan karbon dioksit miktarını vermiş olur. Tüm bu süreç boyunca basınç ve sıcaklık sabit tutulmuştur.



Şekil 0.2. Gaz-sıvı Temas Sisteminde Karbon Dioksit Absorpsiyonu İçin Tasarlanan Ekipman Dizilimi

Bu özgün gaz-sıvı temas sisteminde performans denemeleri sırasında, DBU ve TMG bazları ve her bir bazın farklı alkollerle oluşturulan kütlece %10'luk CO₂-TOS çözelti sistemleri karbon dioksit absorpsiyonu için kullanılmıştır. Bu denemelerde tank basıncı 2 bar mutlak karbon dioksit basıncında, sıcaklık 30 °C'de tutulmuş; çıkıştaki KAD ise 10 cm³/dk akış hızına izin verecek şekilde ayarlanmıştır. Böylece karbon dioksit çözelti tarafından tutulduğu sürece, reaktördeki sabit basınç nedeniyle içeriye karbon dioksit akışı olacaktır. Çözeltinin karbon dioksit tutma kapasitesi azalmaya başladığında bu akış da azalmaya başlayacak; kapasite tamamen dolduğunda ise girişteki akış hızı, daha önceden 10 cm³/dk olarak ayarlanan KAD akış hızına eşit olacaktır. Sonuç olarak, zamanla akış hızlarındaki değişimi gösteren Şekil 3.3'teki gibi bir deney çıktısı elde edilir.



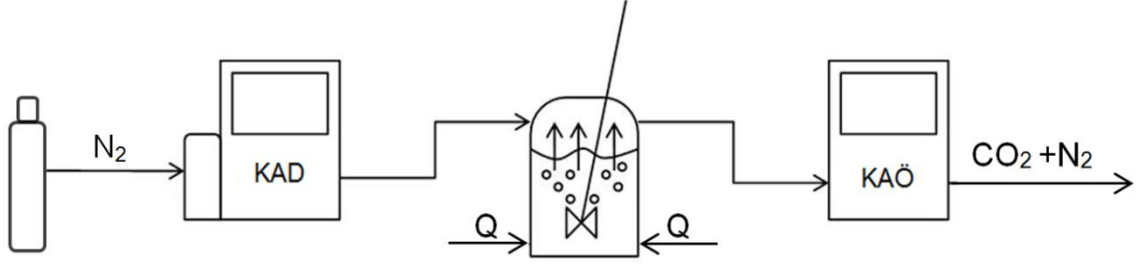
Şekil 3.3. Kütlece %10 DBU:1-Heptanol Sistemi İçin Absorpsiyon Deney Çıktısı

Verilen örnek deney çıktısından görüleceği üzere, kütlece %10 DBU: 1-Heptanol çözelti sistemi deney başlangıcında taze olduğundan gözlemlenen akış hızı değeri oldukça yüksektir; zamanla çözelti karbon dioksit doydukça beklenildiği üzere bu akış hızı azalmıştır. Deney sonuna doğru KAÖ'de gözlemlenen akış hızı değeri, daha önceden belirlenen KAD değerine yaklaşmıştır. Böylece çözelti daha fazla karbon dioksit tutma işlemi gerçekleştiremeyecek hale gelmiş, bir başka deyişle dengeye ulaşmıştır. Genel olarak yapılan tüm deneylerde, çözeltiler dengeye ulaştıktan kısa süre sonra deneyler sonlandırılmıştır. Sonuç olarak, elde edilen bu veriler kapsamında, KAÖ ile KAD eğrileri arasında kalan alan deney süresi boyunca CO₂-TOS sistemi tarafından tutulan CO₂ miktarını vermektedir.

Gerçekleştirilen absorpsiyon işlemine ek olarak, gaz-sıvı temas sisteminde çözeltilerin tekrar tekrar kullanılabilirliğinin test edilebilmesi ve performans değerlendirmesi için desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon işleminde, deneyin bir önceki absorpsiyon deneyinden hemen sonra yapılmasına özen gösterilmiştir. Bunun nedeni, CO₂-TOS sistemlerinde desorpsiyon işleminin oda sıcaklığında bile başlamasıdır [18]. Dolayısıyla, absorpsiyon işleminin hemen ardından desorpsiyon işlemi başlatılmıştır.

Daha önce de belirtildiği gibi, desorpsiyon işleminin performansının izlenmesi için absorpsiyon sisteminde kullanılan ekipman diziliminden farklı bir dizilim kullanılması gerekmektedir. Absorpsiyon işleminde uygulananın aksine, yapılan bu deneylerde reaktöre giren saf azot gazının kütleli akış hızı KAD ile sabit

tutulmuş, çıkıştaki KAÖ ile de kütleli akış hızındaki değişimler gözlenmiştir. Bu amaçla tasarlanan ekipman dizilimi Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4. Gaz-sıvı Temas Sisteminde Karbon Dioksit Desorpsiyonu İçin Tasarlanan Ekipman Dizilimi

Tasarlanan bu desorpsiyon diziliminde, ilk olarak sisteme gaz silindirinden verilen saf ve tepkime vermeyen azot gazının akış hızı KAD vasıtasıyla ayarlanır ve böylece deney süresince bu ayarlanan akış hızında kontrollü olarak reaktöre gaz girişi sağlanır. Sisteme azot gazı beslenmesinin sebebi, ısıl işlemin etkisiyle çözültiden ayrılan karbon dioksitin birikmeden ve çözülti tarafından tekrar absorplanmadan reaktörden uzaklaştırılmasıdır. Desorpsiyon işleminde deney, reaktördeki çözülti sıcaklığı 30 °C'yi geçtikten sonra başlatılmış ve oluşturulan CO₂-TOS çözülti sisteminin uygun desorpsiyon sıcaklığına ulaşması ve bu sıcaklıkta işlemin sürmesi ile devam etmiştir.

Desorpsiyon deneylerinin gerçekleştirilmesinde, sisteme beslenen azot gazının akış hızı önemli bir parametredir. Azot gazı akış hızının yüksek olması desorpsiyon işleminin performansını arttıracaktır; fakat mevcut akış ölçerlerin çalışma aralıkları 0-128 standart cm³/dk olduğundan, yüksek akış hızlarında çıkış akımını analiz etmek mümkün olmayacaktır. Bu nedenle, desorpsiyon işlemi için en uygun KAD akış hızı 50 standart cm³/dk olarak belirlenmiştir.

Akış ölçerler, içinden geçen gazın cinsine göre, veri tabanlarındaki o gazın viskozitesinden yararlanarak, Poiseuille eşitliğini kullanarak hacimsel akış hızını hesaplamaktadır. Desorpsiyon işleminin deney koşullarında, akış ölçerler azot gazının viskozitesini kullanarak akış hızı ölçmek üzere ayarlanmıştır. Bu işlem sırasında, çıkış akımındaki gaz kompozisyonu sürekli değişse de yüksek miktarda azot çıkışı olacağından ölçümlerde çok fazla bir hata gerçekleşmeyeceği düşünülmektedir.

Bu varsayımın geçerli olup olmadığını kanıtlamak amacıyla örnek bir hesaplama yapılmıştır. Buna göre:

$$\text{Azot gazının reaktöre giriş sıcaklığı (akış ölçerlerde gözlenen)} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad (3.1)$$

$$\text{Çözültiden ayrılan karbon dioksitin sıcaklığı} = \sim 90 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad (3.2)$$

Bu gazların reaktördeki çözelti üzerinde eşit hacimde karıştıkları varsayılırsa;

$$\text{Reaktörü terk eden ortalama gaz sıcaklığı: } (90 \text{ }^{\circ}\text{C} + 20 \text{ }^{\circ}\text{C}) / 2 = 55 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad (3.3)$$

Her ne kadar çözelti üzerindeki gaz karışımının sıcaklığı bu şekilde hesaplanırsa da reaktörden çıkan gaz karışımı akış ölçere (KAÖ) ulaşana kadar aradaki bağlantıda ısı kaybeder. Dolayısıyla, KAÖ gaz akış hızını 30 °C sıcaklıktaki viskozite değerlerinden yararlanarak hesaplamıştır. 30 °C'deki saf azotun ve karbon dioksitin sırasıyla viskoziteleri 1,79 p ve 1,53 p'dir. Eşit hacimde karıştığı varsayılan saf azot ve saf karbon dioksit karışımının 30 °C'deki viskozite değeri:

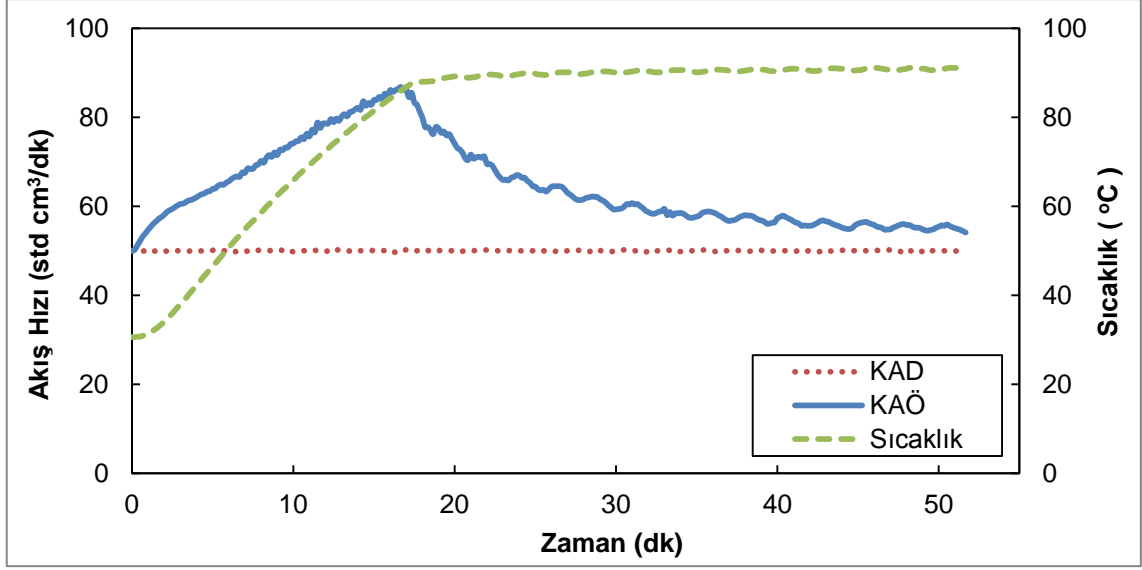
$$\frac{1.79 \text{ p} + 1.53 \text{ p}}{2} = 1,66 \text{ p} \quad (3.4)$$

olur. Akış ölçerler saf azot gazının viskozitesini ölçmeye ayarlı olduğu için 30 °C'deki azot gazı viskozitesine göre tüm gaz karışımını ölçmektedir; yani yaklaşık 1.79 p' a göre ölçüm yaparak hesaplama işlemini gerçekleştirmektedir. Dolayısıyla, deneyin bu anı için, akış hızında oluşacak hata:

$$\frac{1.79 \text{ p} - 1.66 \text{ p}}{1.79 \text{ p}} \times \%100 = \%7.8 \quad (3.5)$$

olacaktır. Ancak burada, önemli olan bir diğer durum çözeltiden uzaklaşan karbon dioksit miktarının deneyin başlangıcındaki kadar yoğun olmamasıdır. Deney süresi boyunca, zamanla çözeltide bulunan karbon dioksit miktarı azalış gösterecek; bu sayede azot gazıyla birlikte reaktörü terk eden miktar da giderek azalacaktır. Dolayısıyla, yapılan hesaplama ile elde edilen hatanın etkisi, tüm deney süresine yayıldığında çok daha az olacaktır. Ayrıca, desorpsiyon işleminde herhangi bir sayısal analiz yapılmadan yalnızca çözültülerin tekrar kullanılabilirliği test edildiğinden bir sorun teşkil etmeyecektir.

Desorpsiyon işlemine göre tasarlanan ekipman dizilimine göre elde edilen örnek deney çıktısı Şekil 3.5'teki gibidir.



Şekil 3.5. Kütlece %10 DBU:1-Heptanol Sistemi İçin Desorpsiyon Deney Çıktısı

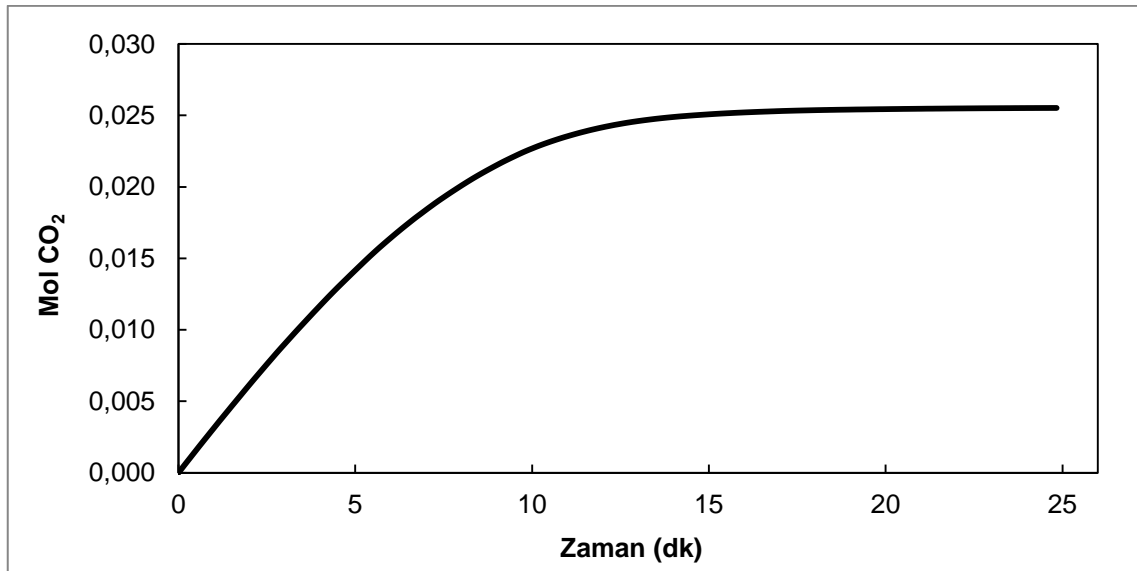
Şekil 3.5'te görüldüğü gibi, desorpsiyon işleminin başında reaktöre saf azot gazı beslenmektedir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte karbon dioksit gazı çözeltilerden ayrılır ve azot gazıyla karışarak reaktörü terk eder. Sıcaklığın ulaştığı en yüksek noktada ise karbon dioksit çıkışı da en yüksek değerde olacağından toplam gaz akışı da maksimuma ulaşmıştır. Zamanla çözeltilerde bulunan karbon dioksit miktarı azalır ve son olarak çıkış akımında sadece azot gazı ve ihmal edilebilecek miktarda çözeltiler buharı kalır.

3.3. CO₂-TOS Sistemleri İçin Karbon Dioksit Tutma Kapasitelerinin Ve Başlangıç Absorpsiyon Hızlarının Hesaplanması

Bu tez çalışması kapsamında, DBU ve TMG bazları ve farklı alkollerin kullanımıyla oluşturulan CO₂-TOS sistemlerinin karbon dioksit yakalama performanslarının incelenmesi için, çözeltiler kapasitelerinin belirlenmesi, bu kapasitelerin karşılaştırılması ve başlangıç absorpsiyon hızlarının hesaplanması amaçlanmıştır. Bunun için, önceki bölümlerde belirtilen ve akış ölçerler yardımıyla tespit edilen gaz-sıvı temas sistemine giren ve çıkan akımdaki hacimsel akış farkının tüm deney süresi boyunca takip edilmesi sonucunda denge anına kadarki yakalanan karbon dioksit miktarı hesaplanmıştır. CO₂-TOS sistemlerinin karbon dioksit tutma kapasitesinin belirlenmesi için deney sonucu elde edilen absorpsiyon grafiklerinde KAÖ ve KAD eğrilerinin arasında kalan alanın hesaplanması gerekmektedir. Gaz-sıvı temas sisteminde mevcut olan akış ölçerler 10 s zaman aralığında verileri kaydetmektedir. Her 10 s boyunca KAÖ ve KAD arasındaki fark tüm deney süresi

boyunca tutulan karbon dioksit miktarını verecektir. Başka bir deyişle, 10 s zaman aralıklarında oluşturulan küçük dikdörtgenlerin alanlarının toplanmasıyla çözeltinin tüm süreç boyunca absorpladığı toplam CO₂ miktarı hesaplanmış olacaktır. Bu toplama yöntemi Reiman toplamı olarak bilinir ve eğri altında kalan alanın hesaplanmasına olanak sağlar. Buna ek olarak, bu yöntem sayesinde deney başlangıcından itibaren istenilen herhangi bir zaman aralığındaki ya da istenilen bir zamana kadarki tutulan CO₂ miktarını söylemek de mümkün olacaktır. Toplam deney süresine bakıldığında, oluşturulan bu küçük dikdörtgenlerin alanlarının toplamının eğrinin altında kalan alana çok yakın olduğunu söylemek mümkündür.

Akış ölçerlerin standart hacimsel akış hızı (cm³/dk) ölçümü yapmasından dolayı, mevcut değerlerden tutulan molce CO₂'ye geçiş yapmak için CO₂'nin standart koşullardaki fiziksel özelliklerinden yararlanılmıştır. Böylece, gerekli birim değişiklikleri yapılarak her 10s zaman aralığındaki çözelti tarafından absorplanan molce CO₂ miktarı hesaplanmıştır. Molce yüklenen bu karbon dioksitin zamana karşı değişimi grafiğe geçirilmiştir. Bu yükleme grafiği, hem çözelti kapasitesinin belirlenmesi hem de başlangıç absorpsiyon hızının bulunmasına imkân vermektedir. Şekil 3.6'da örnek bir CO₂ yükleme grafiği verilmiştir.

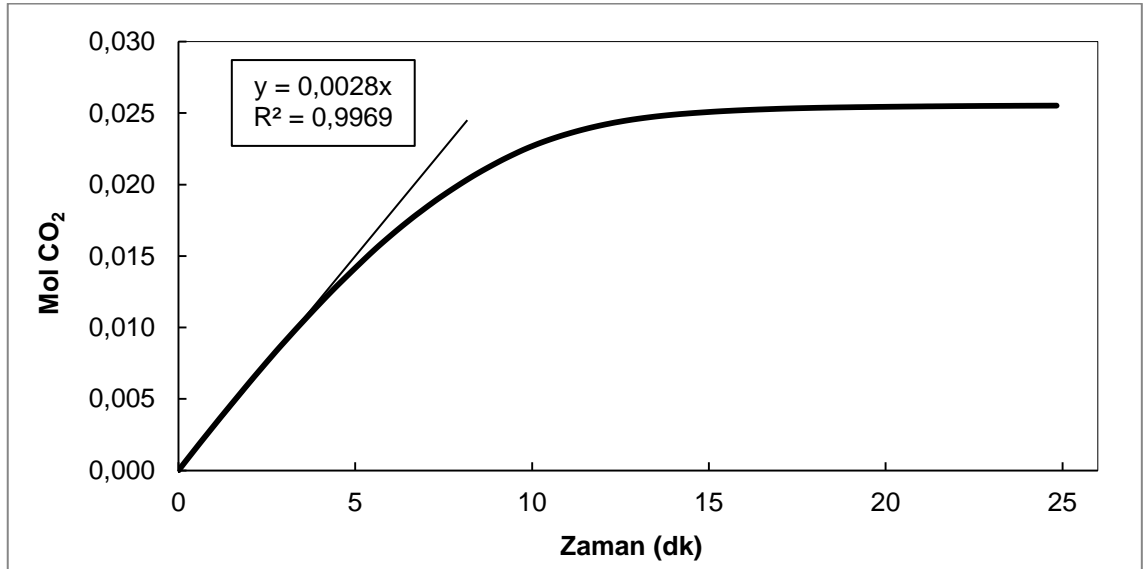


Şekil 3.6. Kütlice %10 DBU:1-Heptanol Sistemi İçin CO₂ Yükleme Grafiği

Şekil 3.6'da görüldüğü üzere deney başlangıcında çözeltiye hızlı bir CO₂ yüklenmesi söz konusudur. Beklendiği üzere çözeltideki reaktantın (DBU veya TMG) derişimi azalacağından reaksiyon hızı yavaşlayacak ve yüklenen CO₂ miktarı denge değerine ulaşacaktır. Bu denge değeri çözeltinin molce yükleme

kapasitesine eşit olmuş olacaktır. Çözelti kapasitelerinin hesaplanması CO₂-TOS'larda kullanılan alkollerin karbon dioksit yükleme kabiliyetini karşılaştırmamıza olanak sağlamıştır.

Ayrıca, absorpsiyon işleminin başlangıcından itibaren belli bir süreye kadar CO₂ yükleme hızının aynı kaldığı grafiğin başlangıcının doğrusal olmasından anlaşılmaktadır. Grafiğin başlangıcında görülen bu doğrusal bölgenin eğimi başlangıç CO₂ yükleme hızını verecektir. Elde edilen bu eğimin, yani yükleme hızının (mol/s), bilinen reaktör kesit alanına bölünmesi ve gerekli birim değişikliklerinin yapılmasıyla başlangıç absorpsiyon hız (kmol/m².s) ifadesine ulaşılmıştır. Başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması için CO₂ yükleme grafiğine doğru uydurma yöntemi Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Kütlice %10 DBU:1-Heptanol Sistemi İçin Yükleme Grafiğinde Eğim Hesaplanması

Oluşturulan CO₂-TOS sistemlerinin karbon dioksitle etkileşimi farklı olduğundan her bir sistem için çözeltilerin dengeye gelme süreleri farklı olmuştur. Dolayısıyla, başlangıç absorpsiyon hızlarını birbirleri arasında karşılaştırabilmek için eğim hesapları yapılırken doğru uydurulan aralık, denge anına ulaşma süresinin %20'si olan zaman aralığı olarak belirlenmiştir. Ayrıca, başlangıç absorpsiyon hızlarının hesaplanması sırasında doğru uydurma işlemi R² değeri 0,98'in altına düşmeyecek şekilde yapılmıştır.

DBU ve TMG bazlı olarak oluşturulan farklı CO₂-TOS sistemlerinin başlangıç absorpsiyon hız analizi Şekil 3.7'de belirtilen yöntem ile hesaplanmış ve bulgular ve tartışma bölümünde detaylı olarak incelenmiştir.

3.4. Diğer Analizler

3.4.1. Fourier Infrared Transform Spektroskopisi (FT-IR) Analizleri

Karbon dioksit tutan organik sıvı sistemlerinde gerçekleşen reaksiyonların tersinirliğini ve böylece tekrar tekrar kullanılabilirliğini kanıtlamak amacıyla FT-IR analizleri yapılmıştır. Bu amaçla, CO₂ yüklenmemiş saf CO₂-TOS sistemleri ile CO₂ yüklenmiş CO₂-TOS sistemlerinin FT-IR analizleri Thermo Scientific marka ve NICOLET 6700 model FT-IR cihazıyla yapılmıştır.

Çalışmada kullanılan iki farklı baz ve farklı alkollerle oluşturulan CO₂-TOS sistemlerinin analizi Kimya Mühendisliği Merkezi Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır. Çözeltiler hazırlandıktan sonra FT-IR analizi yapılmış, ardından gaz-sıvı temas sisteminde CO₂ yüklemesi gerçekleştirilmiş ve tekrar analiz edilmiştir. Daha sonra, CO₂'ce zengin çözelti sistemleri azot ortamında ısıtılarak maruz bırakılarak desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiş ve tekrar FT-IR analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda, çözeltilerin CO₂ yüklemesi sonucu karakteristik C=O bağının parmak izi pikleri 1500-1600 dalga boyunda gözlemlenmiştir. Desorpsiyon sonrası analiz edilen sistemlerde ise parmak izi bölgesinde oluşan C=O bağının piklerinin kaybolduğu gözlemlenmiştir. Tüm bu işlemler 2 absorpsiyon ve desorpsiyon döngüsü için tekrarlanmış ve sistemlerin CO₂ ile tersinir reaksiyon gerçekleştiği kanıtlanmıştır. Yapılan bu analizlere dair FT-IR sonuçları Ekler kısmında sunulmuştur.

3.4.2. Termal Gravimetrik Analizler

Bu tez çalışması kapsamında, karbon dioksit tutan organik sıvı sistemlerinin olası desorpsiyon sıcaklıklarının tespit edilebilmesi için termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla, TGA cihazına karbon dioksit içermeyen ve karbondioksit içeren çözeltiler verilmiş, azot gazı ortamında 10 °C/dk ısıtma hızında analizleri gerçekleştirilmiştir.

SETERAM TG/DTA6300 marka ve model TGA cihazı kullanılarak yapılan analizlerde karbon dioksit içeren çözeltiler ile karbon dioksit içermeyen çözeltilerin

kütle kayıpları kıyaslanmış ve uygun desorpsiyon sıcaklıkları tespit edilmeye çalışılmıştır. CO₂-TOS sistemlerinde, kütle kaybının oda sıcaklığından itibaren başladığı tespit edilmiş ve bu da CO₂'ce zengin çözeltilerde desorpsiyon işleminin kısa sürede başladığı göstermiştir. Farklı CO₂-TOS sistemleri için, çözelti kayıplarını minimuma indirecek, çalışılabilir en uygun desorpsiyon sıcaklıkları Deneysel Bulgular ve Tartışma bölümünde verilmiştir. Bu verilerin elde edilmesinde kullanılan termal gravimetrik analiz sonuçları Ekler kısmında sunulmuştur.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

DeneySEL çalışmalar bölümünde bahsedildiği üzere, CO₂-TOS sistemlerinin performans analizi birkaç adımda gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, DBU ve TMG bazlı olarak farklı alkollerin kullanımıyla farklı CO₂-TOS sistemleri hazırlanmış ve bu çözeltilerin CO₂ ile etkileşimi sonucu gaz-sıvı temas sisteminde akış hızının zamanla değişimi incelenmiştir. Daha sonra, bir önceki bölümde anlatılan şekilde elde edilen akış hızlarını kullanarak ve gerekli birim değişiklikleri yapılarak tutulan CO₂'nin miktarı mol cinsinden hesaplanmış ve zamana karşı değişimi grafiğe geçirilmiştir. Son olarak ise, elde edilen bu CO₂ yükleme grafiğine doğru uydurularak başlangıç absorpsiyon hızları hesaplanmıştır. Farklı alkollerin kullanımının kapasiteye ve başlangıç absorpsiyon hızına etkisi tartışılmıştır. Absorpsiyon işleminden hemen sonra, TGA yöntemiyle belirlenen uygun sıcaklıklarda desorpsiyon işlemi yapılmıştır. Döngüsel olarak absorpsiyon-desorpsiyon işlemleri gerçekleştirilerek oluşturulan CO₂-TOS sistemlerinde performans analizi yapılmış, herhangi bir performans kaybı olup olmadığı tartışılmıştır.

4.1. Termal Gravimetrik Analiz Sonuçları

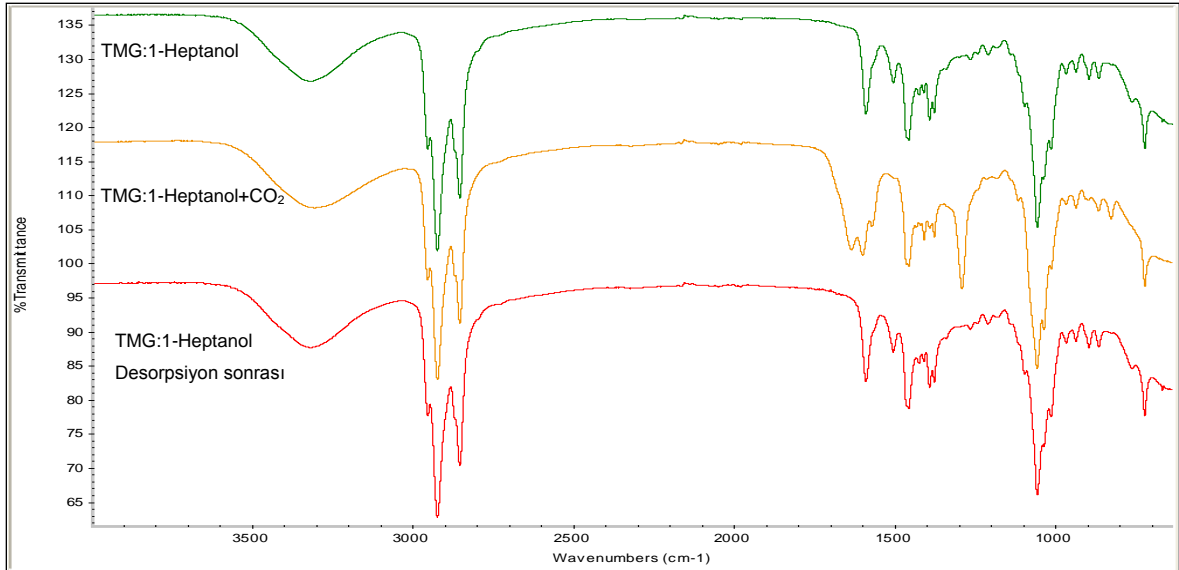
CO₂-TOS sistemlerinde çözeltileri kayıplarını minimuma indirecek desorpsiyon sıcaklıklarının belirlenmesi için yapılan TGA analizine göre belirlenen değerler Çizelge 4.1'de verilmiştir. Tezin amacında da belirtildiği üzere, uygun desorpsiyon sıcaklıklarının 100 °C'nin altında olması bu sistemlerin olası bir endüstriyel kullanımında sıyırma kolonunda buharlı kazan kullanmak yerine basit bir ısı değiştirici kullanımına olanak sağlayacaktır. Bu durumda suyu buhara dönüştürmek için gerekli olan yüksek gizli ısı miktarlarına ihtiyaç duyulmayacaktır. Proses ekonomisi için önemli olan bu davranış bu tez çalışmasında kullanılan CO₂-TOS sistemlerinde gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı CO₂-TOS Sistemleri İçin Desorpsiyon Sıcaklıkları

Çözelti Sistemi	Sıcaklık (°C)	Çözelti Sistemi	Sıcaklık (°C)
DBU:1-Propanol	80	TMG:1-Propanol	80
DBU:2-Propanol	70	TMG:2-Propanol	70
DBU:n-Bütanol	90	TMG:n-Bütanol	90
DBU:1-Pentanol	90	TMG:1-Pentanol	90
DBU:1-Hekzanol	90	TMG:1-Hekzanol	90
DBU:1-Heptanol	90	TMG:1-Heptanol	90
DBU:DEG	90	TMG:DEG	90
DBU:TEG	90	TMG:TEG	90
DBU:Bütan-1,4-Diol	90	TMG:Bütan-1,4-Diol	90

4.2. FT-IR Analiz Sonuçları

Bu tez kapsamında oluşturulan CO₂-TOS sistemlerinin tersinirliğini kanıtlamak için FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Çözeltiler hazırlandıktan sonra FT-IR analizi yapılmış, ardından gaz-sıvı temas sisteminde CO₂ yüklemesi gerçekleştirilmiş ve tekrar analiz edilmiştir. Daha sonra, karbon dioksitçe zengin çözelti azot ortamında ısı işleme maruz bırakılarak desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiş ve tekrar FT-IR analizleri yapılmıştır. Yapılan bu analizlere ait örnek deney çıktısı Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. TMG:1-Heptanol sistemine ait FT-IR çıktısı

Yapılan FT-IR analizleri sonucunda, çözeltilerin CO₂ yüklemesi sonucu karakteristik C=O bağının parmak izi pikleri 1500-1600 dalga boyunda gözlemlenmiştir. Desorpsiyon sonrası analiz edilen sistemlerde ise parmak izi bölgesinde oluşan C=O bağının piklerinin kaybolduğu, karbon dioksit maruz bırakılmadan önceki haline geri döndüğü gözlemlenmiştir. Gerçekleştirilen bu analizler yardımıyla, bu çalışma kapsamında oluşturulan sistemlerin CO₂ ile tersinir reaksiyon gerçekleştiği kanıtlanmıştır. Diğer CO₂-TOS sistemlerinin FT-IR çıktıları Ekler bölümünde sunulmuştur.

4.3. Gaz-Sıvı Temas Sistemi Deney Sonuçları

Gaz-sıvı temas sisteminde gerçekleştirilen tüm deneylerde çözeltiler taze olarak hazırlanmıştır. Absorpsiyon işlemi sabit olarak, 30 °C sıcaklık ve 2 bar karbon dioksit basıncında yapılmış ve bu koşullar altında elde edilen akış hızı değerleri bilgisayara kaydedilmiştir. Bu işlemin ardından, çözeltilerden CO₂'yi uzaklaştırmak amacıyla desorpsiyon işlemine geçilmiştir. Bu işlem, 1,1 bar azot basıncı altında ve belirlenen uygun desorpsiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Zamanla akış hızında ve sıcaklıktaki meydana gelen değişimler kaydedilmiştir. Yapılan tüm deneysel işlemlerde, kütle transfer hızını arttırmak için yüksek hızda karıştırma yapılmıştır. Bu amaçla, gaz-sıvı temas sisteminin maksimum karıştırma hızı olan 500 rpm'de çalışılmış ve böylece çözeltilerin çok iyi karıştığı varsayımı yapılmıştır.

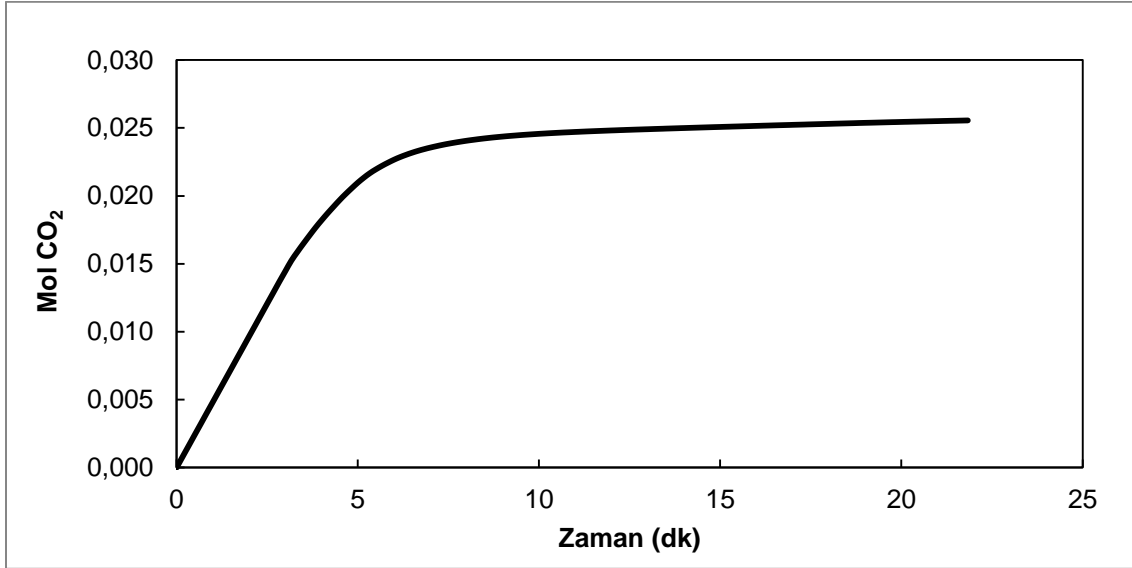
4.3.1. DBU:Alkol Sistemlerinin Performans Analizi

CO₂-TOS sistemlerinde, farklı alkollerin kullanımının CO₂ yakalama performansına etkisini gözlemleyebilmek amacıyla ilk olarak DBU bazlı sistemler incelenmiştir. Bu amaçla, kütlece %10 DBU:1-Propanol, %10 DBU:2-Propanol, %10 DBU:n-Bütanol, %10 DBU:1-Pentanol, %10 DBU:1-Hekzanol, %10 DBU:1-Heptanol, %10 DBU:DEG, %10 DBU:TEG, %10 DBU:Bütan-1,4-Diol olmak üzere 50 ml hacme sahip farklı 9 çeşit alkolden oluşan çözelti sistemleri oluşturulmuş ve gerekli analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.3.1.1. Kütlece %10 DBU:1-Propanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

DBU:1-Propanol sisteminin absorpsiyon performansını incelemek amacıyla, 50 ml hacme sahip 0,027 mol DBU, 0,612 mol 1-Propanol içeren kütlece %10 DBU:1-Propanol çözeltisinin 30 °C sıcaklık ve 2 bar basınçta altında gaz absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar bölümünde detaylı anlatıldığı

üzere, her 10s aralığında akış ölçerlerden elde edilen verilerden yararlanılarak çözelti tarafından tutulan karbon dioksit miktarı mol cinsinden hesaplanmış ve zamana karşı elde edilen mol değerleri grafiğe geçirilip Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Kütlece %10 DBU:1-Propanol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ Yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Şekil 4.2'de verilen kütlece %10 DBU:1-Propanol sistemine ait karbon dioksit yükleme grafiğinden 1. absorpsiyon için çözelti kapasitesi 0,026 mol CO₂ olarak hesaplanmıştır. Deney başlangıcından kısa bir süre sonra yüklenen CO₂ miktarı maksimum kapasite değerine yaklaşmıştır; ancak daha sonra çözelti karbon dioksit'e doydukça itici güç azaldığından absorpsiyon işlemi daha yavaş bir şekilde gerçekleşmiştir.

Kütlece %10 DBU:1-Propanol sisteminin tekrarlanabilirliğini test etmek için CO₂'ce zengin olan çözelti 80 °C sıcaklık ve 1,1 bar basınçlı azot ortamında desorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu döngüsel işlemler birçok kere tekrarlanmış ve toplamda 10 absorpsiyon-desorpsiyon deneyi yapılmıştır. Birinci absorpsiyon işlemi için gerçekleştirilen hesaplama yöntemlerinin tümü 10 absorpsiyon deneyine de uygulanmıştır. 10 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi, başlangıç absorpsiyon hızı ve çözeltinin denge anına ulaşma süreleri Çizelge 4.2'de belirtilmiştir.

Çizelge 4.2. Kütlece %10 DBU:1-Propanol Sisteminin 30 °C 2 bar'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri, Başlangıç Absorpsiyon Hızları ve Denge Süreleri

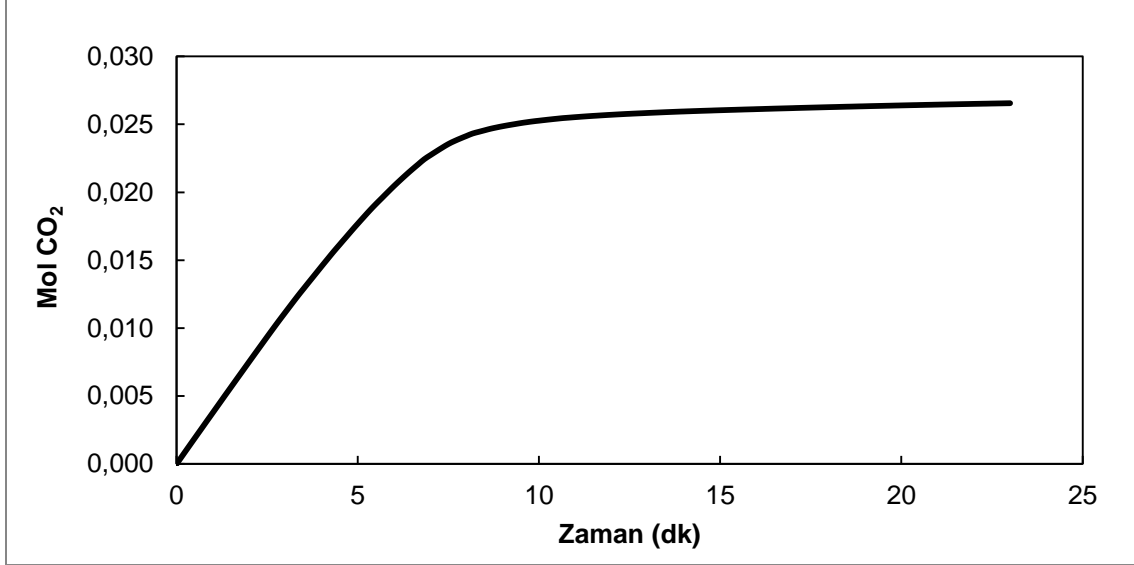
%10 DBU:1-Propanol	Tutulan Mol CO ₂	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m ² .s)x(10 ⁵)	Denge Zamanı (dk)
1.Absorpsiyon	0,026	3,49	22
2.Absorpsiyon	0,017	3,06	24
3.Absorpsiyon	0,017	3,02	24
4.Absorpsiyon	0,019	3,06	24
5.Absorpsiyon	0,018	2,98	24
6.Absorpsiyon	0,016	2,91	24
7.Absorpsiyon	0,017	2,69	22
8.Absorpsiyon	0,012	2,69	23
9.Absorpsiyon	0,012	2,91	22
10.Absorpsiyon	0,012	2,98	24

Elde edilen veriler kapsamında, DBU:1-Propanol sisteminin her ne kadar 1. absorpsiyon kapasitesi yüksek olsa da; 1. absorpsiyon sonrasında çözelti kapasitesinde gözle görülür bir azalma gözlemlenmiştir. Devam eden absorpsiyon sürecinde, son 3 absorpsiyona kadar, kapasiteler kararlı bir davranış göstermiştir. Son 3 absorpsiyonda ise kapasitelerde düşüş olmasına rağmen başlangıç absorpsiyon hızlarında herhangi belirgin bir değişim gözlemlenmemiştir. Kapasitedeki bu düşüşün muhtemel sebebi ise 1 absorpsiyon sırasında karbon dioksitin çözeltiliye kararlı bir şekilde bağlanması ve dolayısıyla desorpsiyon işlemi sırasında tam olarak uzaklaştırılamamış olmasıdır. DBU-1-Propanol sisteminde kapasite azalmasına rağmen hızın korunması kimyasal reaksiyonun çözeltinin kapasitesinden bağımsız olduğunu gösterebilir.

4.3.1.2. Kütlece %10 DBU:2-Propanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

Dallanmış alkollerin absorpsiyon performansını incelemek ve bu performansı diğer alkollerle karşılaştırmak amacıyla, 50 ml hacme sahip 0,026 mol DBU, 0,598 mol

2-Propanol içeren kütlece %10 DBU:2-Propanol çözeltisinin 30 °C sıcaklık ve 2 bar basınçta altında gaz absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bir önceki bölümde uygulanan hesaplamaların aynısı bu sistem için de gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.3' teki CO₂ yükleme grafiği elde edilmiştir.



Şekil 4.3. Kütlece %10 DBU:2-Propanol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Kütlece %10 DBU:2-Propanol sistemi ait CO₂ yükleme grafiğinden 1. absorpsiyon için çözelti kapasitesi 0,027 mol olarak tespit edilmiştir. Bu sistemde, çözeltinin ilk dengeye gelme süresi, DBU:1-Propanol sistemine göre daha uzun sürmüştür. Bu da DBU:2-Propanol sisteminin DBU:1-Propanol sistemine göre kapasitesinin daha fazla olmasına, hızının ise daha düşük olmasına sebep olmuştur.

Kütlece %10 DBU:2-Propanol sisteminin döngüsel kullanımını değerlendirebilmek için CO₂'ce zengin olan çözeltinin 70 °C sıcaklık ve 1,1 bar basınç altında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Önceki hesaplamalarda kullanılan yöntemlerle 10 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi, başlangıç absorpsiyon hızı ve çözeltinin denge anına ulaşma süreleri Çizelge 4.3'de belirtilmiştir.

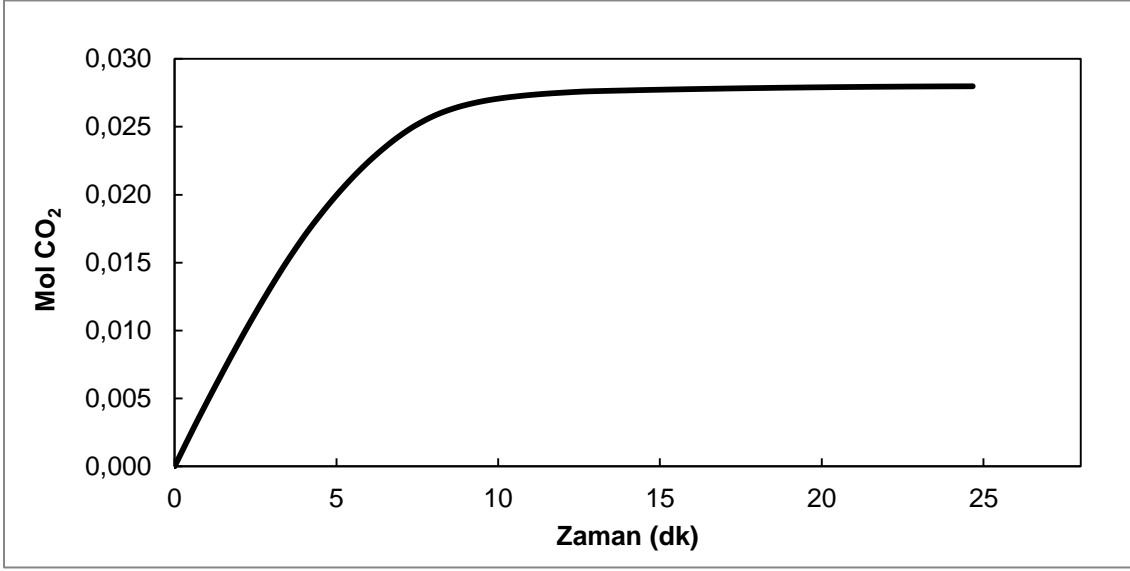
Çizelge 4.3. Kütlece %10 DBU:2-Propanol Sisteminin 30 °C 2 bar'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri, Başlangıç Absorpsiyon Hızları ve Denge Süreleri

%10 DBU:2-Propanol	Tutulan Mol CO ₂	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m ² .s)x(10 ⁵)	Denge Zamanı (dk)
1.Absorpsiyon	0,027	2,69	23
2.Absorpsiyon	0,024	2,26	25
3.Absorpsiyon	0,022	2,04	25
4.Absorpsiyon	0,020	2,11	25
5.Absorpsiyon	0,020	2,11	25
6.Absorpsiyon	0,019	2,18	25
7.Absorpsiyon	0,020	2,11	25
8.Absorpsiyon	0,017	2,04	25
9.Absorpsiyon	0,017	2,11	21
10.Absorpsiyon	0,019	2,18	24

Yapılan 10 absorpsiyon döngüsü boyunca, çözelti kapasitelerinin, başlangıç absorpsiyon hızlarının kararlı bir azalış gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu verilerden yola çıkarak, DBU bazlı sistemlerde dallanmış alkollerin kullanımının karbon dioksit tutma kapasitesini arttırdığı ve kapasitedeki değişimleri çok daha kararlı hale getirdiği sonucu elde edilmiştir. Ancak bunun yanında, dallanmış alkol kullanımıyla doğrusal alkollere göre daha düşük başlangıç absorpsiyon hızları elde edilmiştir. Bu noktada, bu çözeltilerin daha büyük ölçekte kullanımı söz konusu olduğunda proses koşullarına göre hızın veya kapasitenin ön planda olduğu bir seçim yapmak gereklidir. DBU:2-Propanol sisteminin başlangıç absorpsiyon hızı DBU:1-Propanole göre daha az çıkmasına rağmen CO₂ yükleme kapasitelerinin daha fazla olmasının en önemli sebebi başlangıçtaki absorpsiyon hızının DBU:2-Propanol sisteminde daha uzun süreler korunmuş olmasıdır. Hem döngüsel performansının hem de başlangıç hızının kararlı olması dallanmış alkollerin düz alkollere oranla daha stabil bir çizgiye sahip olduğunun göstergesidir.

4.3.1.3. Kütlece %10 DBU:n-Bütanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

Birincil alkollerin zincir uzunluğunun karbon dioksit yakalama performansına etkisini inceleyebilmek için, 50 ml hacme sahip 0,027 mol DBU, 0,502 mol n-Bütanol içeren kütlece %10 DBU:n-Bütanol çözeltisinin 30 °C sıcaklık ve 2 bar basınçta altında gaz absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu absorpsiyon işleminden elde edilen CO₂ yükleme grafiği Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. Kütlece %10 DBU:n-Bütanol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

%10 DBU:n-Bütanol sisteminin 1. absorpsiyonu için CO₂ yükleme kapasitesi 0,028 mol CO₂ olarak hesaplanmıştır. İlk 8 dakika sonunda %10 DBU:n-Bütanol çözelti kapasitesinin % 90'ı kadar karbon dioksit yakalama işlemi gerçekleşmiştir. Sistemin yükleme kapasitesine ulaşması için geçen sürenin 1-Propanol ve 2-Propanol sistemlerine göre daha uzun sürdüğü gözlemlenmiştir.

Absorpsiyon işleminden sonra, kütlece %10 DBU:n-Bütanol sisteminin yeniden kullanılabilirliğini test etmek için CO₂'ce zengin olan çözelti 90 °C sıcaklık ve 1,1 bar basınçlı azot ortamında desorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Döngüsel olarak yapılan 10 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi, başlangıç absorpsiyon hızı ve çözeltinin denge anına ulaşma süreleri Çizelge 4.4'te belirtilmiştir.

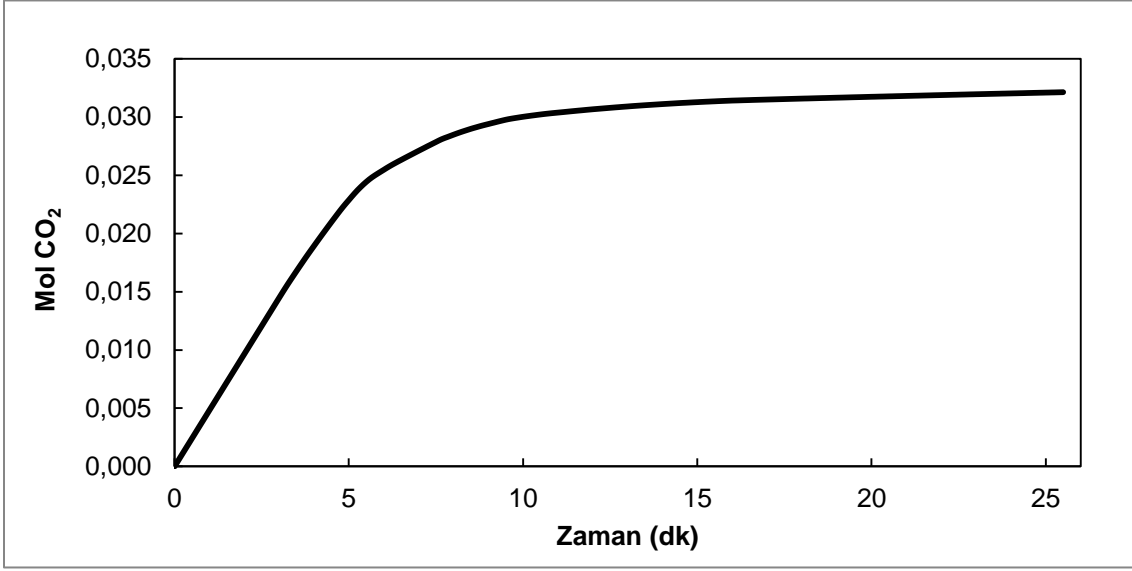
Çizelge 4.4. Kütlece %10 DBU:n-Bütanol Sisteminin 30 °C 2 bar'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri, Başlangıç Absorpsiyon Hızları ve Denge Süreleri

%10 DBU: n-Bütanol	Tutulan Mol CO ₂	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m ² .s)x(10 ⁵)	Denge Zamanı (dk)
1.Absorpsiyon	0,028	3,35	25
2.Absorpsiyon	0,023	3,13	25
3.Absorpsiyon	0,021	3,13	25
4.Absorpsiyon	0,023	2,91	25
5.Absorpsiyon	0,020	2,91	25
6.Absorpsiyon	0,023	3,06	25
7.Absorpsiyon	0,020	2,98	25
8.Absorpsiyon	0,019	2,84	25
9.Absorpsiyon	0,017	2,62	25
10.Absorpsiyon	0,016	2,47	27

Kütlece %10 DBU:n-Bütanol sisteminde 10 absorpsiyon boyunca çözelti kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızları kararlı bir azalış göstermiştir. Bu sistem, dallanmış alkol kullanılan DBU:2-Propanol sistemiyle karşılaştırıldığında iki sistemin kapasiteleri arasında farkın çok fazla olmadığı ancak; başlangıç absorpsiyon hızları açısından DBU:n-Bütanol sisteminin daha üstün olduğu belirlenmiştir. Aynı şekilde, daha kısa düz zincirli alkolün kullanıldığı DBU:1-Propanol sistemiyle karşılaştırma yapıldığında ise iki sistemin başlangıç absorpsiyon hızlarının benzerlik gösterdiği; kapasite açısından değerlendirildiğinde ise DBU:n-Bütanol sisteminin daha üstün olduğu gözlemlenmiştir. Bu bulgular düz zincirli alkollerin dallanmış alkollere oranda daha yüksek başlangıç absorpsiyon hızına sahip olduğu sonucunu kuvvetlendirmiştir. Aynı zamanda bu absorpsiyon hızının dallanmış alkollerde korunma süresinin n-Bütanol sisteminden daha uzun olması dallanmış alkollerin daha kararlı bir yapıya sahip olduğunu bir kez daha göstermiştir.

4.3.1.4. Kütlece %10 DBU:1-Pentanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

CO₂-TOS sistemlerinde, düz zincirli alkollerin karbon dioksit yakalama performansını inceleyebilmek için 50 ml hacme sahip 0,027 mol DBU, 0,423 mol 1-Pentanol içeren kütlece %10 DBU:1-Pentanol çözeltisinin 30 °C sıcaklık ve 2 bar basınçta altında gaz absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Absorpsiyon işlemi sonunda çözelti kapasitesini belirten CO₂ yükleme grafiği Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5. Kütlece %10 DBU:1-Pentanol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Şekil 4.5'teki CO₂ yükleme grafiğinden 1. Absorpsiyon kapasitesi 0,032 mol CO₂ olarak hesaplanmıştır. Çözeltinin ilk 7 dakikada kapasitesinin %90'ını dolduracak şekilde karbon dioksit tuttuğu görülmüştür.

Absorpsiyon işlemini takiben, kütlece %10 DBU:1-Pentanol sisteminin tekrarlanabilirliğini test etmek için CO₂'ce zengin olan çözeltinin 90 °C sıcaklıkta ve 1,1 bar basınçta azot ortamında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Döngüsel olarak yapılan 10 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi, başlangıç absorpsiyon hızı ve çözeltinin denge anına ulaşma süreleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Kütlece %10 DBU:1-Pentanol Sisteminin 30 °C 2 bar'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri, Başlangıç Absorpsiyon Hızları ve Denge Süreleri

%10 DBU:1-Pentanol	Tutulan Mol CO ₂	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m ² .s)x(10 ⁵)	Denge Zamanı (dk)
1.Absorpsiyon	0,032	3,42	25
2.Absorpsiyon	0,024	2,62	25
3.Absorpsiyon	0,022	2,04	25
4.Absorpsiyon	0,022	1,97	25
5.Absorpsiyon	0,019	1,89	24
6.Absorpsiyon	0,019	2,04	30
7.Absorpsiyon	0,019	1,89	25
8.Absorpsiyon	0,017	1,75	32
9.Absorpsiyon	0,018	2,04	30
10.Absorpsiyon	0,019	1,89	32

DBU:1-Pentanol sisteminde, 1.absorpsiyon sonrasında çözelti kapasitesinde ve başlangıç absorpsiyon hızında azalma olmuştur. Devam eden absorpsiyon sürecinde, kapasite ve başlangıç absorpsiyon hızı kararlı bir azalış göstermiştir.

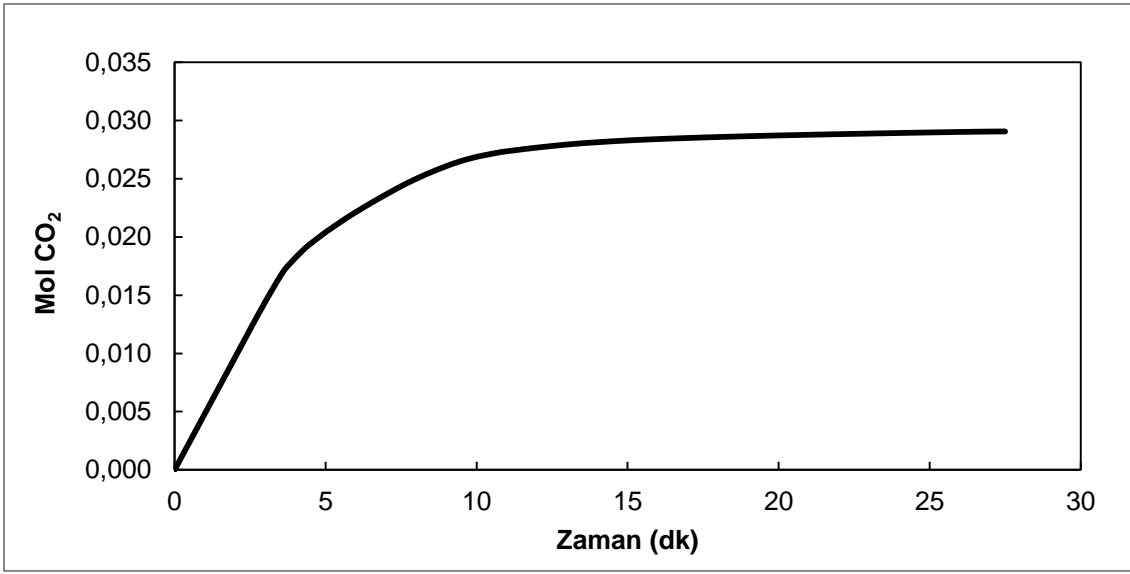
Sistemin 10 absorpsiyon boyunca gözlemlenen karbon dioksit yakalama kapasitesi DBU:n-Bütanol sistemiyle hemen hemen aynıdır. Ancak, başlangıç absorpsiyon hızları incelendiğinde, DBU:1-Pentanol sisteminin daha düşük bir hız profili çizdiği görülmüştür. Bu da DBU:1-Pentanol sisteminin dengeye gelme süresinin diğer sistemlere göre daha uzun olmasına neden olmuştur.

Genel olarak, endüstriyel kullanım için, DBU:1-Pentanol sistemi daha yavaş bir karbon dioksit yakalama performansına sahip olduğundan, bir başka deyişle denge süresi daha uzun olduğundan, bir absorpsiyon kolonunda veya gaz-sıvı temas reaktöründe daha uzun süreler kalması gerekmektedir. Bu etkiyi azaltma için daha büyük reaktörler veya daha uzun kolon tasarımı gerekecektir ve prostedeki maliyet önemli ölçüde artacaktır. Kısa zincirli doğrusal alkollerin ve

dallanmış alkollerin nispeten daha hızlı dengeye gelmesi endüstriyel uygulamalar için daha umut verici görünmektedir.

4.3.1.5. Kütlece %10 DBU:1-Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

Birincil alkollerin zincir uzunluğunun karbon dioksit absorpsiyon performansına etkisini inceleyebilmek adına, 50 ml hacme sahip 0,027 mol DBU, 0,366 mol 1-Hekzanol içeren kütlece %10 DBU:1-Hekzanol çözeltisinin 30 °C sıcaklık ve 2 bar basınçta altında gaz absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Absorpsiyon işlemi sonucu karbon dioksit yüklemesinin zamanla değişimi Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. Kütlece %10 DBU:1-Hekzanol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Şekil 4.6'da verilen %10 DBU:1-Hekzanol sistemine ait CO₂ yüklenmesi incelendiğinde, 1. Absorpsiyon için kapasite 0,029 mol CO₂ olarak tespit edilmiştir. Çözelti bu kapasitenin büyük bölümüne absorpsiyon işleminin ilk 10 dakikasında ulaşmıştır. İlerleyen dakikalarda daha yavaş bir yüklenme hızıyla nihai kapasiteye erişilmiştir. 5 dakika ile 10 dakika arasındaki geçiş sürecinde absorpsiyon hızında bir değişiklik gözlemlenmiştir. Bu zamana kadar yorumlanan sistemlerde bu davranış gözlemlenmemiştir. Bu davranışın sebebi 5 dakikadan sonra kimyasal absorpsiyon hızının yavaşlaması ve fiziksel absorpsiyonun etkili bir şekilde devam etmesi olabilir. Buradan DBU:1-Hekzanol sisteminde, diğer sistemlere oranla fiziksel absorpsiyonun daha aktif rol oynadığını sonucu çıkarılabilir. Heldebrant [70] DBU:1-Hekzanol sisteminde kimyasal absorpsiyon sonrası CO₂ temasının devam ettirilmesi durumunda CO₂ yükleme kapasitesinde fiziksel absorpsiyondan

kaynaklanan yaklaşık %25'lik bir artış olduğunu öne sürmüştür. DBU:1-Hekzanol sistemi için elde edilen CO₂ yükleme grafiği bu hipotezi doğrular niteliktedir.

Absorpsiyon işleminden hemen sonra, kütlece %10 DBU:1-Hekzanol sisteminin döngüsel olarak kullanımını inceleyebilmek için CO₂'ce zengin çözeltinin 90 °C sıcaklıkta ve 1,1 bar basınçta azot ortamında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Döngüsel olarak yapılan 10 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi, başlangıç absorpsiyon hızı ve çözeltinin denge anına ulaşma süreleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Kütlece %10 DBU:1-Hekzanol Sisteminin 30 °C 2 bar'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri, Başlangıç Absorpsiyon Hızları ve Denge Süreleri

%10 DBU: 1-Hekzanol	Tutulan Mol CO ₂	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m ² .s)x(10 ⁵)	Denge Zamanı (dk)
1.Absorpsiyon	0,029	3,42	27
2.Absorpsiyon	0,028	3,25	27
3.Absorpsiyon	0,022	1,89	30
4.Absorpsiyon	0,021	1,82	28
5.Absorpsiyon	0,020	1,75	30
6.Absorpsiyon	0,019	1,67	30
7.Absorpsiyon	0,017	1,60	30
8.Absorpsiyon	0,019	1,82	30
9.Absorpsiyon	0,018	1,67	25
10.Absorpsiyon	0,017	1,75	25

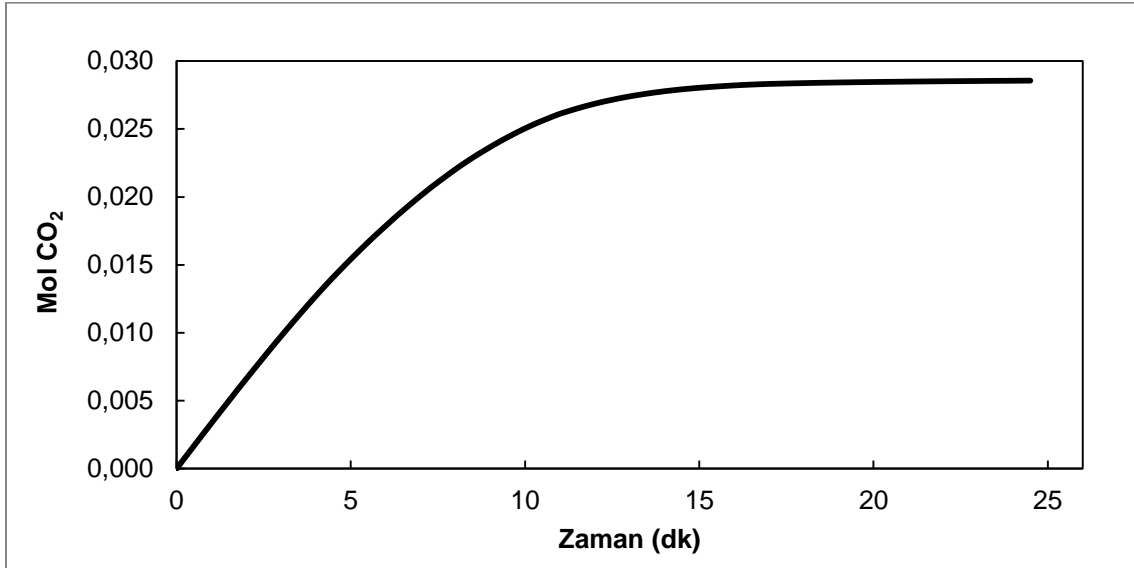
DBU:1-Hekzanol sistemine ait veriler incelendiğinde, 1. ve 2. absorpsiyonda sistemin hem kapasitesinin hem de başlangıç absorpsiyon hızının birbirine çok yakın çıktığı görülmüştür. Ancak 2. absorpsiyondan sonra çözeltide hem kapasite hem de başlangıç absorpsiyon hızı açısından ciddi derecede bir azalış olduğu gözlemlenmiştir. Bu azalışın sebebi 2. absorpsiyon sonrası karbon dioksitin çözeltiye kararlı bir şekilde bağlanması ve desorpsiyon işlemi sonucunda

çözeltiden tam olarak uzaklaştırılamaması olabilir. Bir diğer ihtimal ise DBU reaktantının içinde bulunan az miktarda suyun karbon dioksitle reaksiyonu sonucu karbamat tuzu oluşturması olabilir. Bu tuzun bozunması normal koşullarda 120 °C'de gerçekleşmektedir. Ancak, DBU:1-Hekzanol sisteminde desorpsiyon için belirlenen uygun sıcaklık 90 °C olduğundan bu tuzun bozunmaması sonucu sistemde performans kaybı gözlemlenmesi muhtemeldir.

Tüm döngüsel hareketler daha önce incelenen sistemlerle karşılaştırıldığında, kapasitelerinin hemen hemen aynı olduğu ancak; bu sistemin başlangıç absorpsiyon hızları arasındaki geçişlerde kendi içinde çok fazla düşüş olduğu ve dolayısıyla sistemin dengeye gelme süresinin daha uzun olduğu gözlemlenmiştir.

4.3.1.6. Kütlece %10 DBU:1-Heptanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

Birincil alkol kullanılarak oluşturulan bir diğer sistem ise DBU:1-Heptanol sistemidir. 50 ml hacme sahip 0,027 mol DBU, 0,324 mol 1-Heptanol içeren kütlece %10 DBU:1-Heptanol çözeltisinin 30 °C sıcaklık ve 2 bar basınçta altında gaz absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Absorpsiyon işlemi sonucunda elde edilen karbon dioksit yükleme grafiği Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Kütlece %10 DBU:1-Heptanol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Şekil 4.7'de elde edilen grafiğe göre DBU:1-Heptanol sisteminin CO₂ yüklenme performansı 0,029 mol CO₂ olarak belirlenmiştir. Çözelti bu kapasiteye deney başlangıcından itibaren yaklaşık 10 dakika sonra ulaşmıştır. Bu süreç diğer düz

zincirli alkollere oranla daha fazla olmuştur. Bu davranış düşük başlangıç absorpsiyon hızlarında bile yüksek miktarda CO₂ yüklenmesine olanak sağlamıştır.

Kütlece %10 DBU:1-Heptanol sisteminde tekrarlanabilirlik için 90 °C sıcaklıkta ve 1,1 bar basınçta azot ortamında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Döngüsel olarak yapılan 10 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi, başlangıç absorpsiyon hızı ve çözeltinin denge anına ulaşma süreleri Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Kütlece %10 DBU:1-Heptanol Sisteminin 30 °C 2 bar'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri, Başlangıç Absorpsiyon Hızları ve Denge Süreleri

%10 DBU:1-Heptanol	Tutulan Mol CO ₂	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m ² .s)x(10 ⁵)	Denge Zamanı (dk)
1.Absorpsiyon	0,029	2,33	24
2.Absorpsiyon	0,026	2,11	25
3.Absorpsiyon	0,022	2,04	23
4.Absorpsiyon	0,022	1,97	22
5.Absorpsiyon	0,021	1,89	24
6.Absorpsiyon	0,020	1,89	23
7.Absorpsiyon	0,019	1,89	23
8.Absorpsiyon	0,019	1,82	25
9.Absorpsiyon	0,019	1,82	22
10.Absorpsiyon	0,015	1,71	23

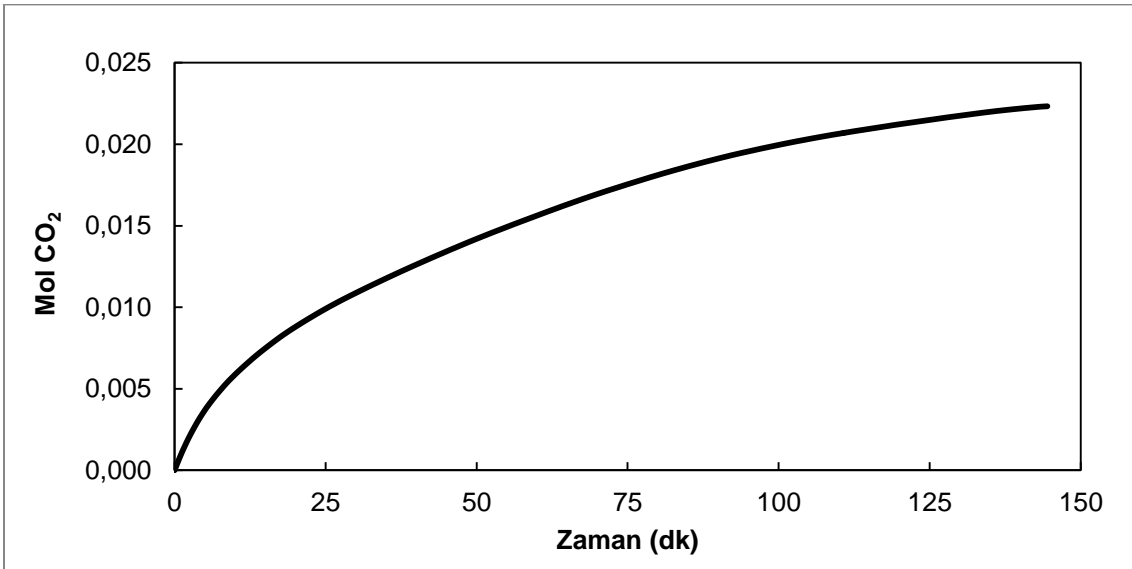
DBU:1-Heptanol sistemi 1. ve 2. absorpsiyonda çözelti kapasitesini ve başlangıç absorpsiyon hızını korumuştur. 3. ve 4. absorpsiyonla birlikte bu değerler azalmaya başlamış ve daha sonrasında 10. absorpsiyona kadar yine kararlı bir davranış gözlemlenmiştir. İlk iki absorpsiyon sonrası gözlenen bu kapasite kaybı DBU:1-Hekzanol sisteminde de gözlenmiş olup kararlı karbamat oluşumundan dolayı çözeltilerin tam olarak rejenere edilemediği hipotezini güçlendirmiştir.

10. Absorpsiyonda ise kapasitede ve başlangıç absorpsiyon hızında %20'lik bir performans kaybı olduğu gözlemlenmiştir. 10. absorpsiyonda meydana gelen bu dramatik azalışın sebebi çözeltinin kimyasal bozunmaya uğramış olmasından kaynaklanabilir. Kütlece %10 DBU:1-Heptanol sisteminin tekrarlanabilirliğinin 9 absorpsiyon-desorpsiyon döngüsü ile sınırlı olabileceği sonucuna varılmıştır.

İncelenen diğer sistemlerin döngüsel hareketleriyle kapasite açısından hemen hemen aynı performansı göstermiş; ancak başlangıç absorpsiyon hızı hem kendi içinde hem de diğer sistemlere göre azalış göstermiştir.

4.3.1.7. Kütlece %10 DBU:DEG Sisteminin Absorpsiyon Performansı

Bu tez çalışması kapsamında, birden fazla -OH grubu içeren diollerin karbon dioksit yakalama performansı da incelenmiş ve diğer alkollerin kullanıldığı sistemlerle karşılaştırması yapılmıştır. Bu amaçla, 50 ml hacme sahip 0,036 mol DBU, 0,470 mol DEG içeren kütlece %10 DBU:DEG çözeltisinin 30 °C sıcaklık ve 2 bar basınçta altında gaz absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu sisteme ait CO₂ yükleme grafiği Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. Kütlece %10 DBU:DEG Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Şekil 4.8'de görüldüğü üzere kütlece %10 DBU:DEG sisteminin 1. absorpsiyon kapasitesi 0,022 mol CO₂ olmuştur. Bu sistemin denge süresi, daha önce incelenen birincil ve ikincil alkollere göre ciddi derecede uzun olmuştur. Ayrıca diğer sistemlerde CO₂ yakalama işleminin büyük bir bölümü deney başlangıcında

kısa sürede gerçekleşirken burada CO₂ sisteme çok daha yavaş bir şekilde yüklenebilmiş ve ancak deney sonlarına doğru maksimum kapasitesine ulaşmıştır.

Absorpsiyon işleminin hemen ardından kütlece %10 DBU:DEG sisteminde tekrarlanabilirlik için 90 °C sıcaklıkta ve 1,1 bar basınçta azot ortamında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Döngüsel olarak yapılan 10 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi, başlangıç absorpsiyon hızı ve çözeltinin denge anına ulaşma süreleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Kütlece %10 DBU:DEG Sisteminin 30 °C 2 bar'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri, Başlangıç Absorpsiyon Hızları ve Denge Süreleri

%10 DBU:DEG	Tutulan Mol CO₂	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m².s)x(10⁵)	Denge Zamanı (dk)
1.Absorpsiyon	0,022	0,582	144
2.Absorpsiyon	0,022	0,291	57
3.Absorpsiyon	0,010	0,364	60
4.Absorpsiyon	0,009	0,291	56
5.Absorpsiyon	0,010	0,291	57
6.Absorpsiyon	0,011	0,364	59
7.Absorpsiyon	0,008	0,291	100
8.Absorpsiyon	0,011	0,218	65
9.Absorpsiyon	0,013	0,364	65
10.Absorpsiyon	0,010	0,291	62

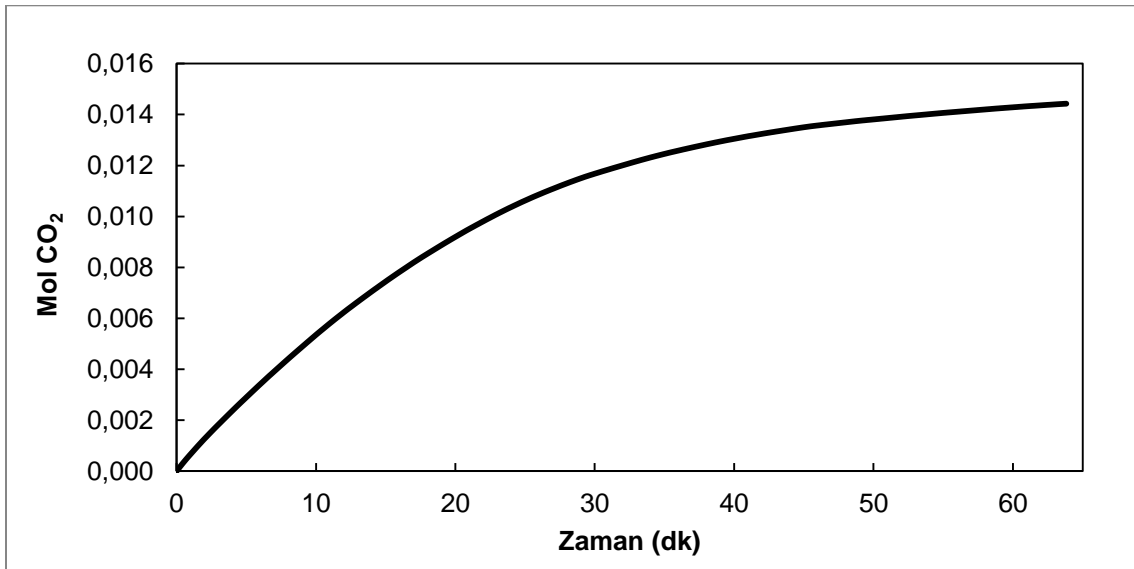
Kütlece %10 DBU:DEG sisteminin 1. ve 2. absorpsiyonda kapasitesini koruduğu gözlemlenmiştir. Gerçekleştirilen 2. absorpsiyon işleminden sonra çözelti kapasitesi neredeyse yarı yarıya azalmış, ancak bu absorpsiyon işleminden sonra kapasitenin aynı değerlerde kaldığı görülmüştür. 1.absorpsiyon işleminden sonra başlangıç absorpsiyon hızı korunamamış ve daha sonraki absorpsiyon işlemleri daha düşük bir hızda gerçekleşmiştir.

Birincil ve ikincil alkollere ait CO₂ yüklenme grafiklerindeki başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması için değerlendirilen doğrusal kısım, diol sistemlerinde çok daha kısa süre korunduğundan, bu sistemlerin başlangıç absorpsiyon hızları daha düşük olmuştur. Doğrusal kısmın çok kısa olması kimyasal reaksiyonla CO₂ yakalanmasının kısa sürdüğünü belirtmektedir. Bunun ardından devam eden karbon dioksit absorpsiyonun fiziksel absorpsiyon olduğu tahmin edilmektedir.

DBU:DEG diol sisteminin kapasitesinin ve başlangıç absorpsiyon hızlarının, birincil ve ikincil alkollerden oluşan diğer sistemlere göre daha düşük olduğu görülmüştür. Bu da denge sürelerinin, özellikle 1. absorpsiyonun denge süresinin, diğer sistemlere göre çok daha uzun olmasına sebep olmuştur. DBU:DEG sistemin kaynama noktası yüksek olduğundan tüm döngüsel işlemler sonunda neredeyse hiç çözelti kaybı olmamıştır. Bu da çözelti kayıplarının önemli bir sorun teşkil ettiği durumlarda bu sistemlerin kullanılabileceği düşüncesini ortaya çıkarmıştır.

4.3.1.8. Kütlece %10 DBU:TEG Sisteminin Absorpsiyon Performansı

Diollerin karbon dioksit yakalama performansını incelemek amacıyla, 50 ml hacme sahip 0,037 mol DBU, 0,333 mol TEG içeren kütlece %10 DBU:TEG çözeltisinin 30 °C sıcaklık ve 2 bar basınçta altında gaz absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu absorpsiyon işlemi sonucunda elde edile CO₂ yüklenme grafiği Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. Kütlece %10 DBU:TEG Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Elde edilen CO₂ yükleme grafiğinden 1. absorpsiyon kapasitesi 0,014 mol CO₂ olarak tespit edilmiştir. DBU:DEG sisteminde olduğu gibi CO₂ absorpsiyon işlemi düşük bir hızda gerçekleşmiş ve çözelti nihai kapasiteye deney süresi sonunda ulaşmıştır. Doğrusal alkoller ve dallanmış alkollerde genellikle maksimum absorpsiyon kapasitesine deney süresinde başlarında yaklaşmıştır, fakat bu davranış DBU bazlı diol sistemlerinde gözlemlenememiştir. Bu sonuç, DBU bazlı diol sistemlerinde kimyasal absorpsiyonun fiziksel absorpsiyona belirgin bir üstünlük sağlayamamasından kaynaklanabilir.

Kütlece %10 DBU:TEG sisteminin tekrarlanabilirliğinin araştırılması amacıyla absorpsiyon işleminden sonra 90 °C sıcaklıkta ve 1,1 bar basınçta azot ortamında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Döngüsel olarak yapılan 10 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi, başlangıç absorpsiyon hızı ve çözeltinin denge anına ulaşma süreleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Kütlece %10 DBU:TEG Sisteminin 30 °C 2 bar'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri, Başlangıç Absorpsiyon Hızları ve Denge Süreleri

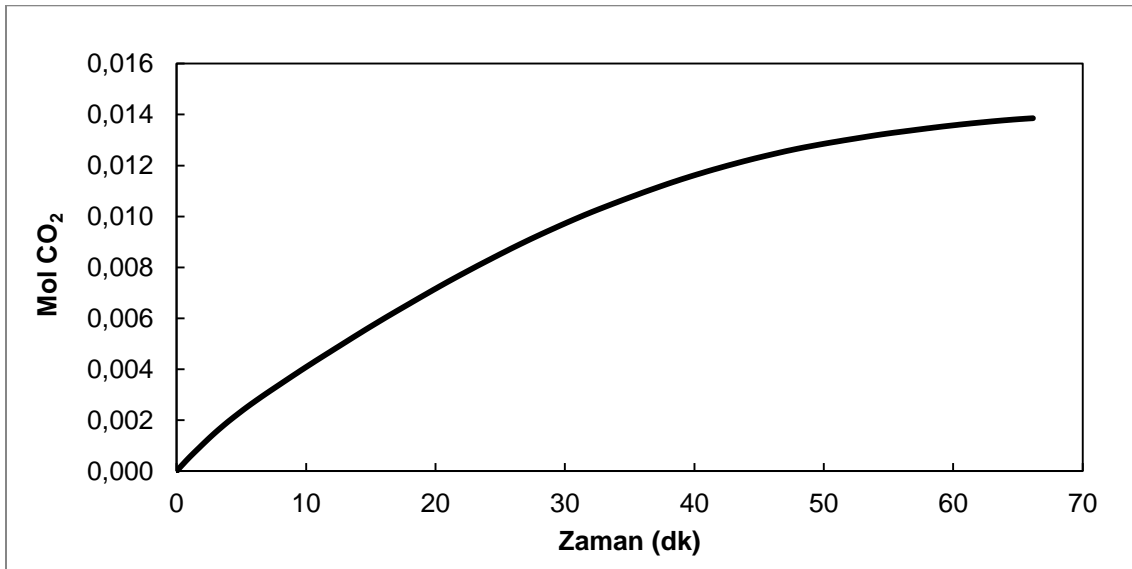
%10 DBU:TEG	Tutulan Mol CO₂	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m².s)x(10⁵)	Denge Zamanı (dk)
1.Absorpsiyon	0,014	0,437	64
2.Absorpsiyon	0,014	0,364	66
3.Absorpsiyon	0,013	0,364	64
4.Absorpsiyon	0,014	0,364	70
5.Absorpsiyon	0,014	0,364	64
6.Absorpsiyon	0,014	0,364	65
7.Absorpsiyon	0,014	0,364	65
8.Absorpsiyon	0,014	0,364	67
9.Absorpsiyon	0,015	0,364	70
10.Absorpsiyon	0,014	0,364	61

Kütlece %10 DBU:TEG sistemi denge zamanı, tutulan mol CO₂ ve başlangıç absorpsiyon hızı açısından incelendiğinde çok kararlı bir davranış gösterdiği gözlemlenmiştir. Sistemin CO₂ yakalama kapasitesi 10 absorpsiyon döngüsü boyunca aynı kalmıştır.

DBU:TEG sistemi bu zamana kadar incelenen sistemler arasında en kararlı davranışı gösteren sistem olmuştur. Ancak, bu kadar kararlı bir davranış göstermesine rağmen birincil ve ikincil alkollere göre kapasitesinin ve başlangıç absorpsiyon hızının daha düşük olduğu görülmüştür. Bu davranış kimyasal absorpsiyonun yeteri kadar baskın olmaması olarak yorumlanmıştır. DBU:TEG sistemi, büyük ölçekli sistemler için düşünüldüğünde, çözelti kayıplarının istenmediği durumlarda proses koşullarına göre kullanımı söz konusu olabilir.

4.3.1.9. Kütlece %10 DBU:Bütan-1,4,Diol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

DBU bazlı sistemlerde alkolün CO₂ tutma performansını incelemek amacıyla son olarak 50 ml hacme sahip 0,033 mol DBU, 0,507 mol Bütan-1,4,Diol içeren kütlece %10 DBU: Bütan-1,4,Diol çözeltisinin 30 °C sıcaklık ve 2 bar basınçta altında gaz absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen absorpsiyon işlemi sonucunda gerekli hesaplamalar yapılarak Şekil 4.10'da verilen CO₂ yükleme grafiği elde edilmiştir.



Şekil 4.10. Kütlece %10 DBU:Bütan-1,4,Diol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

DBU:Bütan-1,4,Diol sistemine CO₂ yüklenmesi 1. absorpsiyon için 0,014 mol CO₂ olarak hesaplanmıştır. Diol sistemleri kendi aralarında kıyaslandığında, 1. absorpsiyonlar için bu sistemin DBU:TEG sistemiyle kapasite ve dengeye gelme süreleri açısından benzerlik gösterdiği; DBU:DEG sisteminin ise daha uzun dengeye gelme süresiye kapasitesinin daha fazla olduğu görülmüştür.

Absorpsiyon işleminden hemen sonra, kütlece %10 DBU:Bütan-1,4,Diol sisteminin dögüsel performansını araştırılması amacıyla absorpsiyon işleminden sonra 90 °C sıcaklıkta ve 1,1 bar basınçta azot ortamında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Dögüsel olarak yapılan 10 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi, başlangıç absorpsiyon hızı ve çözeltinin denge anına ulaşma süreleri Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Kütlece %10 DBU:Bütan-1,4,Diol Sisteminin 30 °C 2 bar'da Dögüsel Absorpsiyon Kapasiteleri, Başlangıç Absorpsiyon Hızları ve Denge Süreleri

%10 DBU: Bütan-1,4,Diol	Tutulan Mol CO ₂	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m ² .s)x(10 ⁵)	Denge Zamanı (dk)
1.Absorpsiyon	0,014	0,364	66
2.Absorpsiyon	0,011	0,218	65
3.Absorpsiyon	0,010	0,218	65
4.Absorpsiyon	0,009	0,146	65
5.Absorpsiyon	0,008	0,146	63
6.Absorpsiyon	0,007	0,146	60
7.Absorpsiyon	0,007	0,146	59
8.Absorpsiyon	0,009	0,218	59
9.Absorpsiyon	0,008	0,218	50
10.Absorpsiyon	0,009	0,218	67

DBU:Bütan-1,4,Diol sistemi dögüsel absorpsiyon performansı açısından değerlendirildiğinde, kapasitesinin ve başlangıç absorpsiyon hızının kararlı bir

azalışa sahip olduğu görülmüştür. Bu sistemde ve genel olarak diollerde yavaş bir absorpsiyon hızı gözlemlenmiş ve bu da diol sistemlerinin birincil ve ikincil alkollere göre daha uzun denge sürelerine sahip olmalarına sebep olmuştur.

Birincil ve ikincil alkollerle oluşturulan sistemlerde önemli miktarda CO₂ absorpsiyonu reaksiyonun başlangıcında hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Ancak, diollerle oluşturulan sistemlerde yavaş bir CO₂ yükleme hızı olduğundan çözelti kapasiteleri de daha düşük olmuştur.

Genel olarak bakıldığında, DBU:Alkol sistemlerinde dallanmış alkol kullanımının kapasiteyi arttırdığı, 1-Propanol sistemi dışında kalan düz zincirli alkollerde ise kapasiteyi çok fazla değiştirmedeği gözlemlenmiştir. CO₂-TOS sistemlerinde diol kullanımının ise birincil ve ikincil alkollere göre daha düşük kapasite elde edilmesine sebep olduğu görülmüştür. Fakat diollerin yüksek kaynama noktalarına sahip olması olası çözelti kayıplarını minimize edecektir.

Başlangıç absorpsiyon hızları karşılaştırıldığında ise genel olarak zincir uzunluğu arttıkça hızlarda azalma olduğu belirlenmiştir. Alkollerin kullanımına karar verilebilmesi için kaynama noktalarının dikkate alınması gerekmektedir. Kaynama noktası yorumu bu tez çalışmasının ilerleyen bölümlerinde sunulmuştur.

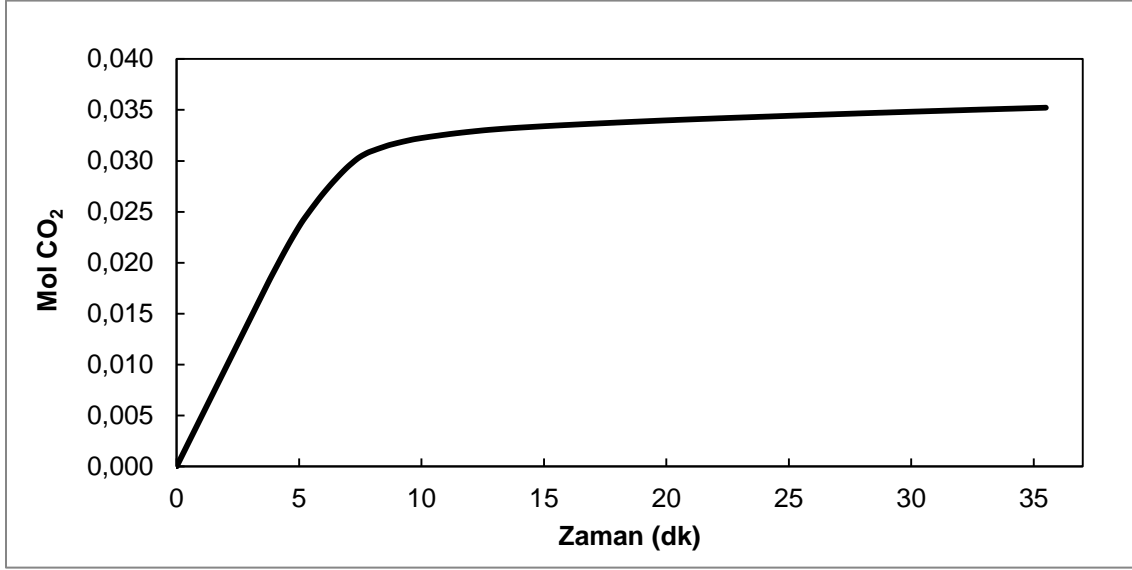
4.3.2. TMG:Alkol Sistemlerinin Performans Analizi

CO₂-TOS sistemlerinde, farklı alkollerin kullanımının CO₂ yakalama performansına etkisini gözlemleyebilmek ve aynı alkolün kullanıldığı sistemlerde bazın etkisini de tespit etmek amacıyla DBU bazlı sistemlere ek olarak TMG bazlı sistemler de incelenmiştir. Bu amaçla, kütlece %10 TMG:1-Propanol, %10 TMG:2-Propanol, %10 TMG:n-Bütanol, %10 TMG:1-Pentanol, %10 TMG:1-Hekzanol, %10 TMG:1-Heptanol, %10 TMG:DEG, %10 TMG:TEG, %10 TMG:Bütan-1,4-Diol olmak üzere 50 ml hacme sahip farklı 9 çeşit alkolden oluşan çözelti sistemleri oluşturulmuş ve gerekli analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.3.2.1. Kütlece %10 TMG:1-Propanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

TMG:1-Propanol sisteminin absorpsiyon performansını incelemek amacıyla, 50 ml hacme sahip 0,035 mol TMG, 0,606 mol 1-Propanol içeren kütlece %10 TMG:1-Propanol çözeltisinin 30 °C sıcaklık ve 2 bar basınçta altında gaz absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar bölümünde detaylı anlatıldığı üzere, her 10s aralığında akış ölçerlerden elde edilen verilerden yararlanılarak

çözelti tarafından tutulan karbondioksit miktarı mol cinsinden hesaplanmış ve zamana karşı elde edilen mol değerleri grafiğe geçirilip Şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Kütlice %10 TMG:1-Propanol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Şekil 4.11'deki kütlice %10 TMG:1-Propanol sistemine ait karbon dioksit yükleme grafiğinden 1. absorpsiyon için çözelti kapasitesi 0,035 mol CO₂ olarak hesaplanmıştır. Deney başlangıcında, düz zincirli alkol sistemlerinde tipik olarak görülen maksimum kapasiteye kısa sürede ulaşılması bu sistemde de görülmüştür; ancak daha sonra çözelti karbon dioksit doydukça itici güç azaldığından absorpsiyon işlemi daha yavaş bir şekilde gerçekleşmiştir.

Kütlice %10 TMG:1-Propanol sisteminin tekrarlanabilirliğini test etmek için CO₂'ce zengin olan çözelti 80 °C sıcaklık ve 1,1 bar basınçlı azot ortamında desorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu döngüsel işlemler birçok kere tekrarlanmış ve toplamda 10 absorpsiyon-desorpsiyon deneyi yapılmıştır. 1. absorpsiyon işlemi için gerçekleştirilen hesaplama yöntemlerinin tümü 10 absorpsiyon deneyine de uygulanmıştır. 10 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi, başlangıç absorpsiyon hızı ve çözeltinin denge anına ulaşma süreleri Çizelge 4.11'de belirtilmiştir.

Çizelge 4.11. Kütlece %10 TMG:1-Propanol Sisteminin 30 °C 2 bar'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri, Başlangıç Absorpsiyon Hızları ve Denge Süreleri

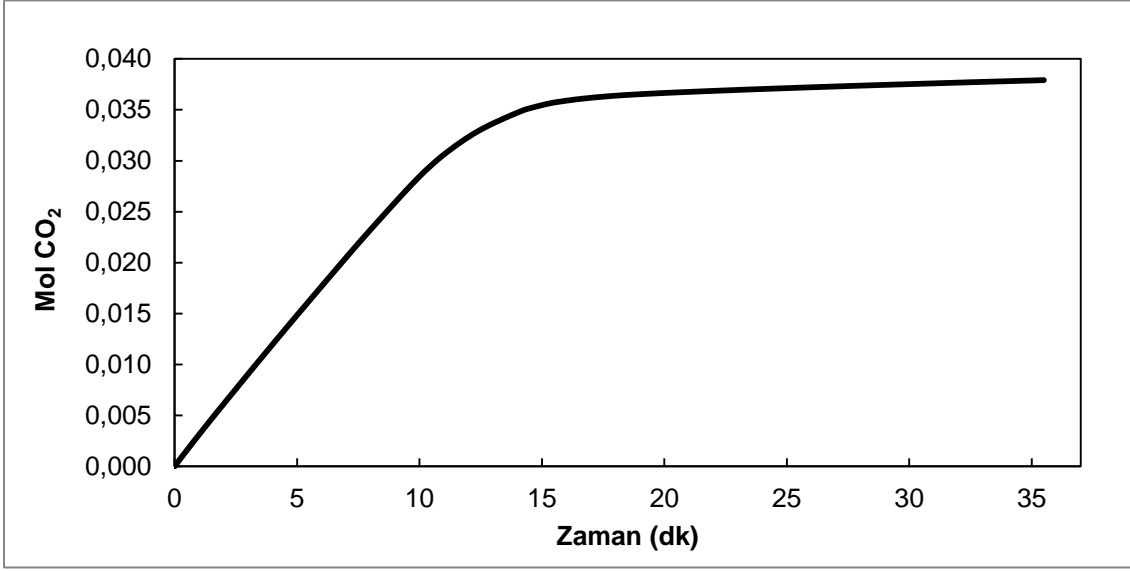
%10 TMG:1-Propanol	Tutulan Mol CO ₂	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m ² .s)x(10 ⁵)	Denge Zamanı (dk)
1.Absorpsiyon	0,035	3,42	35
2.Absorpsiyon	0,033	2,98	36
3.Absorpsiyon	0,034	2,84	37
4.Absorpsiyon	0,033	2,84	37
5.Absorpsiyon	0,032	2,69	36
6.Absorpsiyon	0,029	2,55	37
7.Absorpsiyon	0,028	2,55	40
8.Absorpsiyon	0,029	2,69	40
9.Absorpsiyon	0,025	2,47	35
10.Absorpsiyon	0,024	2,47	37

Elde edilen bu veriler kapsamında, TMG:1-Propanol sisteminde 1. absorpsiyon sonrasında başlangıç absorpsiyon hızında bir azalma gözlemlenmiş; ancak bu azalışa rağmen elde edilen kapasite değerlerinde aynı oranda bir azalma olmamıştır. Denge süreleri dikkate alındığında, 1. absorpsiyondan sonra denge süreleri başlangıç absorpsiyon hızının azalmasına paralel olarak artmış, bu sayede kapasitenin korunumu sağlanmıştır.

DBU:1-Propanol sistemine göre bu sistemin başlangıç absorpsiyon hızlarının daha düşük olması bu sistemin dengeye gelme sürelerinin daha uzun olmasına sebep olmuştur. Sistemin daha uzun süre bu hızları korumasıyla kapasitede önemli bir artış söz konusu olmuştur. Ayrıca TMG bazlı sistemin başlangıçtaki absorpsiyon hızının DBU bazlı sisteme oranla daha uzun süreler korumuş olması daha yüksek kapasitelere ulaşılmasının bir başka sebebidir.

4.3.2.2. Kütlece %10 TMG:2-Propanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

Dallanmış alkollerin absorpsiyon performansını incelemek ve bu performansını diğer alkollerle karşılaştırmak amacıyla, 50 ml hacme sahip 0,034 mol TMG, 0,592 mol 2-Propanol içeren kütlece %10 TMG:2-Propanol çözeltisinin 30 °C sıcaklık ve 2 bar basınçta altında gaz absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu absorpsiyon işlemi sonucu elde edilen CO₂ yükleme grafiği Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Kütlece %10 TMG:2-Propanol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Şekil 4.12'de elde edilen bu grafikten 1. absorpsiyon için CO₂ yükleme kapasitesi 0,038 mol CO₂ olarak tespit edilmiştir. Çözelti, elde edilen bu kapasitenin %90'ına sabit bir yükleme hızıyla yaklaşık 12 dakikada ulaşmıştır. Gözlemlenen bu davranış, çözelti kapasitesinin yüksek olacağına bir işareti olmuştur. DBU bazlı sistemde de gözlenen başlangıç absorpsiyon hızının uzun süreler korunması davranışı bu TMG-dallanmış alkol sisteminde de gözlemlenmiştir. Bu sonuç bir kez daha dallanmış alkollerin CO₂-TOS sistemlerine absorpsiyon hızı açısından kararlılık getirdiğinin kanıtı olmuştur.

Kütlece %10 TMG:2-Propanol sisteminin döngüsel kullanımını değerlendirebilmek için CO₂'ce zengin olan çözeltinin 70 °C sıcaklık ve 1,1 bar basınç altında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Önceki hesaplamalarda kullanılan yöntemlerle 10 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi, başlangıç absorpsiyon hızı ve çözeltinin denge anına ulaşma süreleri Çizelge 4.12'de belirtilmiştir.

Çizelge 4.12. Kütlece %10 TMG:2-Propanol Sisteminin 30 °C 2 bar'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri, Başlangıç Absorpsiyon Hızları ve Denge Süreleri

%10 TMG:2-Propanol	Tutulan Mol CO ₂	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m ² .s)x(10 ⁵)	Denge Zamanı (dk)
1.Absorpsiyon	0,038	2,18	35
2.Absorpsiyon	0,037	2,18	30
3.Absorpsiyon	0,034	2,18	30
4.Absorpsiyon	0,034	2,11	31
5.Absorpsiyon	0,032	2,11	30
6.Absorpsiyon	0,032	2,18	30
7.Absorpsiyon	0,033	2,26	30
8.Absorpsiyon	0,031	2,18	30
9.Absorpsiyon	0,030	2,26	30
10.Absorpsiyon	0,029	2,26	27

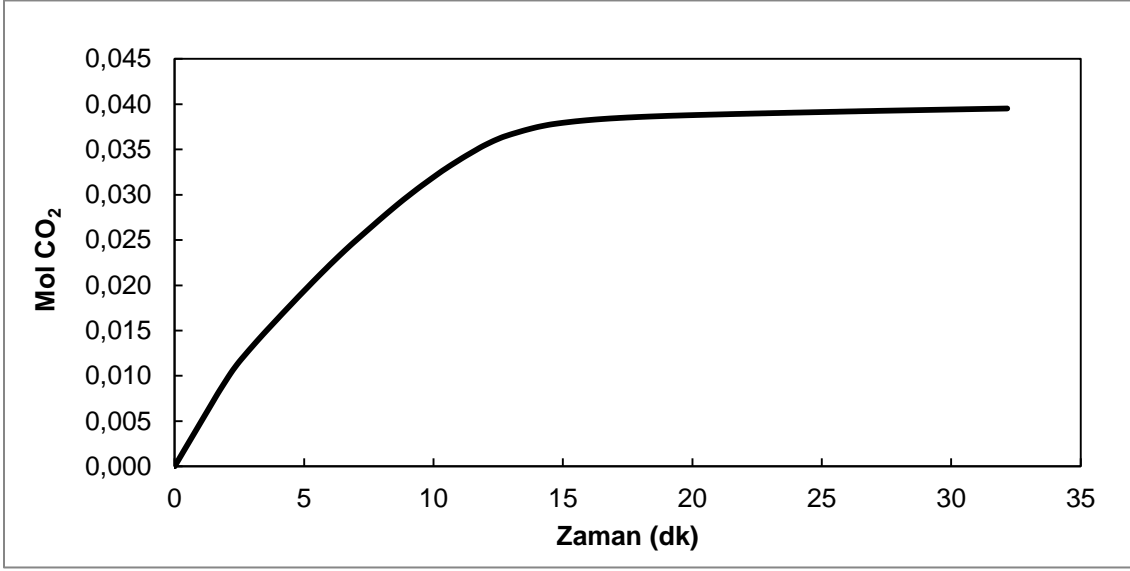
Kütlece %10 TMG:2-Propanol sisteminin döngüsel absorpsiyon performansı incelendiğinde, çözelti kapasitesinin kararlı bir azalış gösterdiği, başlangıç absorpsiyon hızlarının ise tüm döngü boyunca hemen hemen sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra, denge zamanlarının da tüm döngü boyunca tutarlı olması bu kararlı davranışın bir göstergesi olmuştur.

Dallanmış alkolün etkisini görmek amacıyla bu sistem TMG bazlı 1-Propanol sistemiyle karşılaştırılmış ve kapasitede önemli bir oranda artış olduğu gözlemlenmiştir. Hız parametreleri karşılaştırıldığında ise DBU sistemlerinde olduğu gibi dallanmış alkollerin düz zincirli alkollere göre daha düşük bir hız davranışına sahip olduğu tespit edilmiştir. Ancak düz zincirli alkollerde 10 absorpsiyon döngüsü boyunca hızlar arasında değişimler olurken dallanmış alkollerde daha kararlı bir davranış olduğu saptanmıştır.

Benzer şekilde hazırlanan DBU:2-Propanol sistemine göre hız değerlerinde değişiklik olmamış; ancak kapasitede ciddi bir artış söz konusu olmuştur.

4.3.2.3. Kütlece %10 TMG:n-Bütanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

Düz alkollerin zincir uzunluğunun karbon dioksit yakalama performansına etkisini inceleyebilmek için, 50 ml hacme sahip 0,036 mol TMG, 0,497 mol n-Bütanol içeren kütlece %10 TMG:1-Propanol çözeltisinin 30 °C sıcaklık ve 2 bar basınçta altında gaz absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu absorpsiyon işleminden elde edilen CO₂ yükleme grafiği Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.13. Kütlece %10 TMG:n-Bütanol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Kütlece %10 TMG:n-Bütanol sistemine 1. absorpsiyon için 0,040 mol CO₂ yüklendiği görülmüştür. Bu kapasiteye deney başlangıcından yaklaşık olarak 12 dakika sonra ulaşılmış, sonrasında daha düşük bir hızda CO₂ yüklenmesi devam etmiştir.

Absorpsiyon işleminden sonra, kütlece %10 TMG:n-Bütanol sisteminin yeniden kullanılabilirliğini test etmek için çözelti 90 °C sıcaklık ve 1,1 bar basınçlı azot ortamında desorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Döngüsel olarak yapılan 10 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi, başlangıç absorpsiyon hızı ve çözeltinin denge anına ulaşma süreleri Çizelge 4.13'te belirtilmiştir.

Çizelge 4.13. Kütlece %10 TMG:n-Bütanol Sisteminin 30 °C 2 bar'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri, Başlangıç Absorpsiyon Hızları ve Denge Süreleri

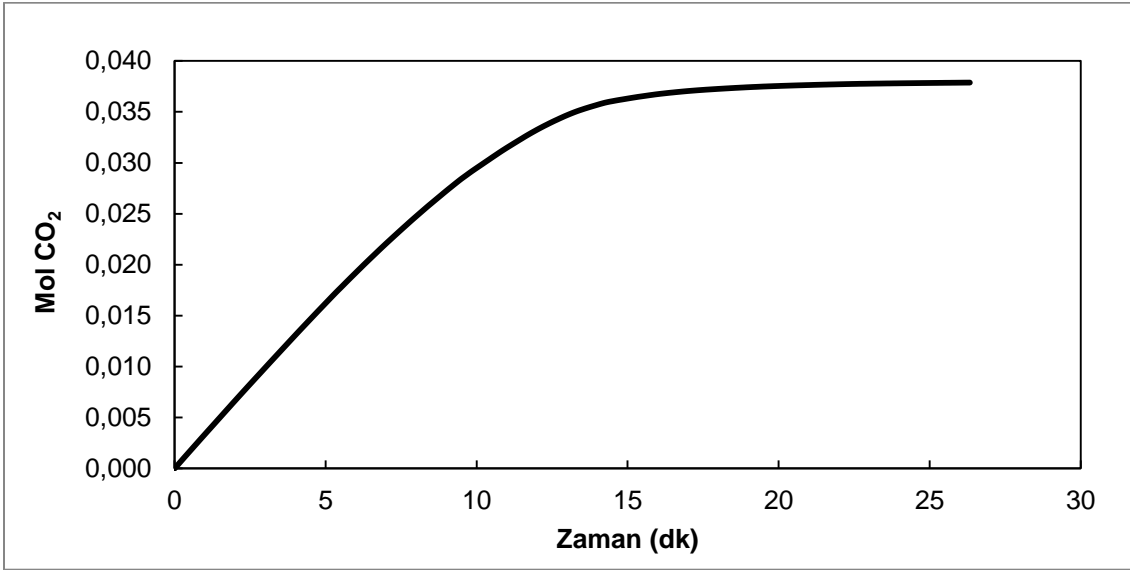
%10 TMG: n-Bütanol	Tutulan Mol CO ₂	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m ² .s)x(10 ⁵)	Denge Zamanı (dk)
1.Absorpsiyon	0,040	3,35	32
2.Absorpsiyon	0,035	2,47	35
3.Absorpsiyon	0,033	2,55	35
4.Absorpsiyon	0,033	2,40	58
5.Absorpsiyon	0,032	2,55	35
6.Absorpsiyon	0,032	2,60	49
7.Absorpsiyon	0,031	2,77	45
8.Absorpsiyon	0,029	2,47	50
9.Absorpsiyon	0,028	2,40	55
10.Absorpsiyon	0,026	1,89	34

1. absorpsiyon sonrasında çözeltinin hem kapasitesinde hem de başlangıç absorpsiyon hızında azalma gözlemlenmiştir. Bu azalmanın sebebi daha önce DBU sistemlerinde de olduğu gibi ilk absorpsiyonda çözeltilerde bulunan az miktarda su ve TMG'nin CO₂ ile reaksiyonu sonucu oluşan karbamatin desorpsiyon işlemiyle uzaklaştırılamaması olabilir. Devam eden absorpsiyon işlemlerinde 8. absorpsiyon işlemine kadar hız ve kapasitede kararlı bir azalma olduğu görülmüştür.

Bu sistemin, TMG:1-Propanol sistemiyle karşılaştırıldığında döngüsel olarak hemen hemen aynı karbon dioksit yakalama kapasitesine sahip olduğu; ancak hız olarak TMG:1-Propanol sisteminin daha üstün olduğu görülmüştür. Ayrıca DBU bazlı sistem ile TMG bazlı sistem karşılaştırıldığında, TMG bazlı sistemde kapasitede azalış gözlemlenmesine rağmen, absorpsiyon hızında azalış gözlemlenmiştir.

4.3.2.4. Kütlece %10 TMG:1-Pentanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

CO₂-TOS sistemlerinde, düz zincirli alkollerin karbon dioksit yakalama performansını inceleyebilmek için 50 ml hacme sahip 0,036 mol TMG, 0,419 mol 1-Pentanol içeren kütlece %10 TMG:1-Pentanol çözeltisinin 30 °C sıcaklık ve 2 bar basınçta altında gaz absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Absorpsiyon işlemi sonunda çözelti kapasitesini belirten CO₂ yükleme grafiği Şekil 4.14'te verilmiştir.



Şekil 4.14. Kütlece %10 TMG:1-Pentanol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Şekil 4.14'teki CO₂-TOS sistemine 0,038 mol CO₂ yüklendiği görülmüştür. Bu zamana kadar incelenen TMG sistemleri arasında en çabuk dengeye gelen TMG:1-Pentanol sistemi olmuştur. DBU bazlı 1-Pentanol sistemine oranla ciddi bir kapasite artışı gözlemlenmiştir. Bunda başlangıç absorpsiyon hızını uzun süreler korunması etkili olmuştur. DBU bazlı sistemde başlangıç hızındaki doğrusal davranış yaklaşık 5 dakika sürerken bu sistemde 10 dakikaya yaklaşmıştır.

Absorpsiyon işlemi takiben, kütlece %10 TMG:1-Pentanol sisteminin tekrarlanabilirliğini test etmek için CO₂'ce zengin olan çözeltinin 90 °C sıcaklıkta ve 1,1 bar basınçta azot ortamında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Döngüsel olarak yapılan 10 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi, başlangıç absorpsiyon hızı ve çözeltinin denge anına ulaşma süreleri Çizelge 4.14'te verilmiştir.

Çizelge 4.14. Kütlece %10 TMG:1-Pentanol Sisteminin 30 °C 2 bar'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri, Başlangıç Absorpsiyon Hızları ve Denge Süreleri

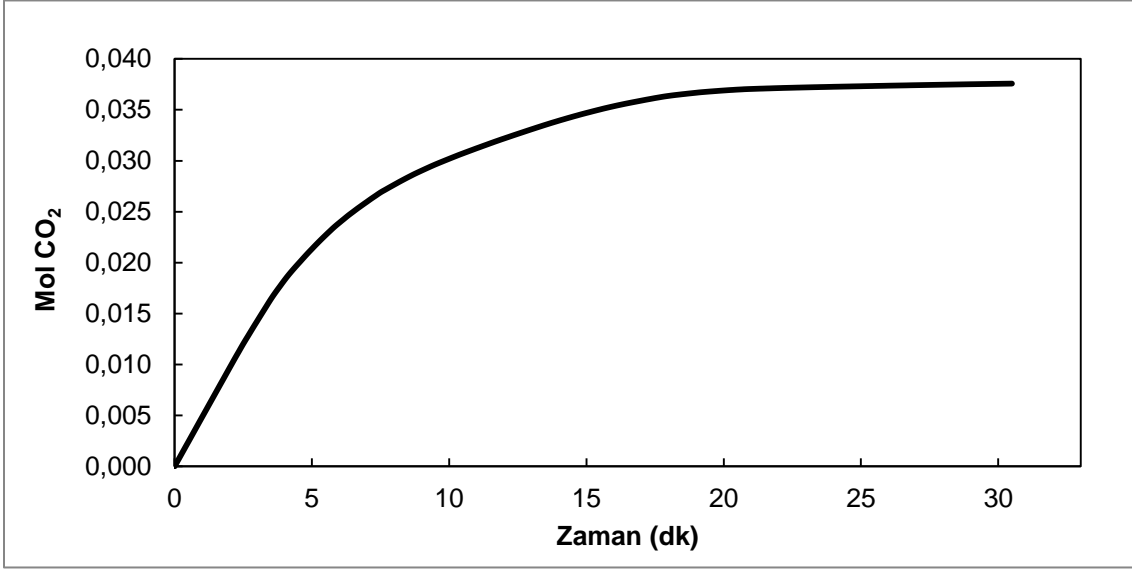
%10 TMG:1-Pentanol	Tutulan Mol CO ₂	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m ² .s)x(10 ⁵)	Denge Zamanı (dk)
1.Absorpsiyon	0,038	2,40	26
2.Absorpsiyon	0,033	2,11	27
3.Absorpsiyon	0,033	2,18	30
4.Absorpsiyon	0,032	2,18	28
5.Absorpsiyon	0,030	2,11	32
6.Absorpsiyon	0,028	2,04	28
7.Absorpsiyon	0,026	1,89	34
8.Absorpsiyon	0,027	2,33	34
9.Absorpsiyon	0,026	1,97	34
10.Absorpsiyon	0,024	1,89	33

TMG:1-Pentanol sistemi döngüsel olarak karbon dioksit yakalama kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızları açısından kararlı bir azalış göstermiştir.

TMG:1-Pentanol sistemi, kapasite olarak TMG:1-Propanol ve TMG:n-Bütanol sistemleriyle benzerlik göstermesine rağmen bu sistemde daha düşük başlangıç absorpsiyon hızları elde edilmiştir. İncelenen bu sistemler dikkate alındığında, zincir uzunluğunun artışıyla başlangıç absorpsiyon hızında azalış olduğu belirlenmiştir. Absorpsiyon işlemi, karbon dioksitin alkolün sahip olduğu –OH grubunu koparmasıyla gerçekleştiğinden, daha uzun zincirli bir alkolün kullanımı CO₂'nin o alkole daha zor yaklaşmasına ve dolayısıyla daha yavaş bir absorpsiyon işlemi gerçeklemesine sebep olduğu muhtemeldir.

4.3.2.5. Kütlece %10 TMG:1-Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

Birincil alkollerin zincir uzunluğunun karbon dioksit absorpsiyon performansına etkisini inceleyebilmek adına, 50 ml hacme sahip 0,036 mol TMG, 0,362 mol 1-Hekzanol içeren kütlece %10 TMG:1-Hekzanol çözeltisinin 30 °C sıcaklık ve 2 bar basınçta altında gaz absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Absorpsiyon işlemi sonucu karbon dioksit yüklemesinin zamanla değişimi Şekil 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.15. Kütlece %10 TMG:1-Hekzanol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Elde edilen Şekil 4.15'teki grafikten TMG:1-Hekzanol sistemi için CO₂ yüklenmesi 0,038 mol CO₂ olarak hesaplanmıştır. Diğer TMG:Alkol sistemlerinde çözeltiler nihai kapasitelerine absorpsiyon işleminin yaklaşık olarak ilk 15 dakikası içinde ulaşırken; TMG:1-Hekzanol sisteminde bu işlem tüm deney sürecine yayılmıştır. Ayrıca DBU:1-Hekzanol sisteminde olduğu gibi CO₂ yükleme grafiğinde iki farklı profil gözlemlenmiştir. İlk 5 dakika içinde doğrusal olan bu davranış, daha sonra denge değerine yaklaşıncaya kadar azalarak artış göstermiştir. Daha öncede yorumladığı gibi, ilk süreçte kimyasal absorpsiyon baskın iken çözeltide reaktant miktarı azalmasıyla fiziksel absorpsiyon baskın hale gelmiştir. 1-Hekzanol sistemlerinde gözlenen bu karakteristik davranış Heldebrant'ın [19] öne sürdüğü kimyasal sonrası fiziksel absorpsiyon hipotezini bir kez daha doğrulamıştır.

Absorpsiyon işleminden hemen sonra, kütlece %10 TMG:1-Hekzanol sisteminin döngüsel olarak kullanımını inceleyebilmek için CO₂'ce zengin çözeltinin 90 °C sıcaklıkta ve 1,1 bar basınçta azot ortamında desorpsiyon işlemi

gerçekleştirilmiştir. Döngüsel olarak yapılan 10 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi, başlangıç absorpsiyon hızı ve çözeltinin denge anına ulaşma süreleri Çizelge 4.15'te verilmiştir.

Çizelge 4.15. Kütlece %10 TMG:1-Hekzanol Sisteminin 30 °C 2 bar'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri, Başlangıç Absorpsiyon Hızları ve Denge Süreleri

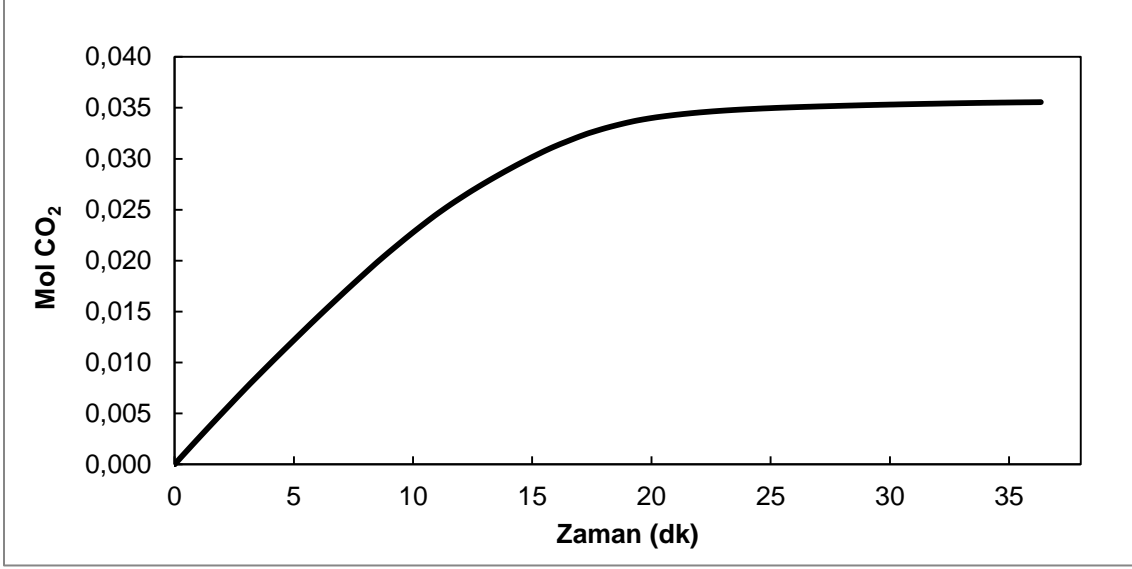
%10 TMG:1-Hekzanol	Tutulan Mol CO ₂	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m ² .s)x(10 ⁵)	Denge Zamanı (dk)
1.Absorpsiyon	0,038	3,35	30
2.Absorpsiyon	0,030	1,60	35
3.Absorpsiyon	0,031	1,60	35
4.Absorpsiyon	0,029	1,60	45
5.Absorpsiyon	0,026	1,46	40
6.Absorpsiyon	0,025	1,46	40
7.Absorpsiyon	0,026	1,38	34
8.Absorpsiyon	0,023	1,31	50
9.Absorpsiyon	0,026	1,60	53
10.Absorpsiyon	0,025	1,46	54

Çizelge 4.15'teki verilere göre, TMG:1-Hekzanol sisteminde 1. absorpsiyondan sonra hem kapasite hem de başlangıç absorpsiyon hızı açısından ciddi derecede bir azalış olduğu gözlemlenmiştir. Bu azalışın sebebi 1. absorpsiyon işlemi sonrası çözeltiliye bağlanan karbon dioksitin desorpsiyon işlemi sonucunda tam olarak uzaklaştırılmaması veya daha önce belirtildiği üzere karbamat tuzu oluşumu olabilir.

Tüm döngüsel hareketler daha önce incelenen sistemlerle karşılaştırıldığında, kapasitelerinin hemen hemen aynı olduğu ancak; bu sistemin başlangıç absorpsiyon hızları arasındaki geçişlerde kendi içinde çok fazla azalış olduğu ve dolayısıyla sistemin dengeye gelme süresinin daha uzun olduğu gözlemlenmiştir.

4.3.2.6. Kütlece %10 TMG:1-Heptanol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

Birincil alkol kullanılarak oluşturulan bir diğer sistem ise TMG:1-Heptanol sistemidir. 50 ml hacme sahip 0,036 mol TMG, 0,321 mol 1-Heptanol içeren kütlece %10 TMG:1-Heptanol çözeltisinin 30 °C sıcaklık ve 2 bar basınçta altında gaz absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Absorpsiyon işlemi sonucunda elde edilen karbon dioksit yükleme grafiği Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. Kütlece %10 TMG:1-Heptanol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Zamana karşı elde edilen yükleme grafiğinden kütlece %10 TMG:1-Heptanol sisteminin 1. absorpsiyon için kapasitesinin 0,036 mol CO₂ olduğu görülmüştür. Deney başlangıcından yaklaşık olarak 20 dakika sonra çözelti CO₂'ye doymaya başlamış; bu noktadan sonra daha yavaş bir hızla CO₂ yüklenmesi devam etmiştir. Birincil alkollerde zincir uzunluğu arttıkça bu sürenin arttığı, yani çözeltinin başlangıçtaki hızını daha uzun süre koruduğu tespit edilmiştir.

Kütlece %10 TMG:1-Heptanol sisteminde tekrarlanabilirlik için 90 °C sıcaklıkta ve 1,1 bar basınçta azot ortamında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Döngüsel olarak yapılan 10 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi, başlangıç absorpsiyon hızı ve çözeltinin denge anına ulaşma süreleri Çizelge 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4.16. Kütlece %10 TMG:1-Heptanol Sisteminin 30 °C 2 bar'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri, Başlangıç Absorpsiyon Hızları ve Denge Süreleri

%10 TMG:1-Heptanol	Tutulan Mol CO ₂	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m ² .s)x(10 ⁵)	Denge Zamanı (dk)
1.Absorpsiyon	0,036	1,75	36
2.Absorpsiyon	0,036	1,89	36
3.Absorpsiyon	0,034	1,60	38
4.Absorpsiyon	0,032	1,60	38
5.Absorpsiyon	0,031	1,60	39
6.Absorpsiyon	0,030	1,67	40
7.Absorpsiyon	0,028	1,46	42
8.Absorpsiyon	0,027	1,60	32
9.Absorpsiyon	0,026	1,53	34
10.Absorpsiyon	0,026	1,53	34

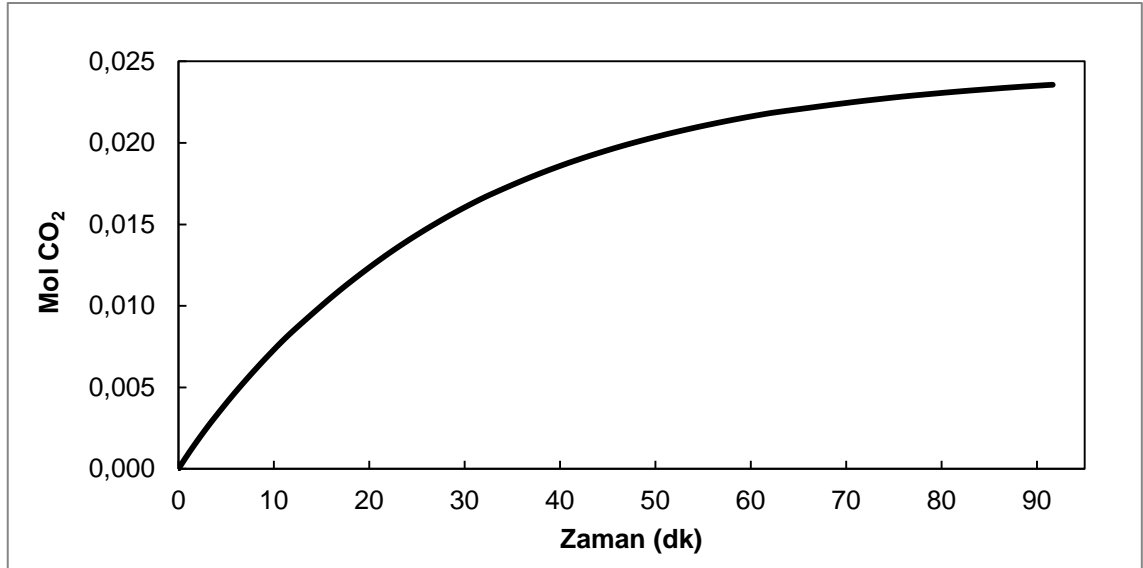
Çizelge 4.16'daki veriler doğrultusunda, TMG:1-Heptanol sisteminin 6 absorpsiyon boyunca kapasitesini ve başlangıç absorpsiyon hızını kararlı bir şekilde koruduğu gözlemlenmiştir. 6. absorpsiyondan sonra bu parametrelerde yine kararlı bir azalış olduğu belirlenmiştir. Bir önceki TMG:1-Hekzanol sistemine oranla kapasitede artış olmuş; ancak aynı artış başlangıç absorpsiyon hızlarında söz konusu olmamıştır.

Bu noktaya kadar incelenen TMG sistemleri arasında tekrar tekrar kullanılabilirlik açısından en umut verici olan CO₂-TOS sisteminin TMG:1-Heptanol sistemi olduğu tespit edilmiştir. Yüksek CO₂ yükleme kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızını uzun süreler koruması bu çözelti sistemini cazip kılmaktadır. Fakat tek dezavantaj diğer sistemlere nispeten düşük başlangıç absorpsiyon değerine sahip olmasıdır. 1-Heptanol bazlı bu sistem, CO₂ derişiminin yüksek olduğu sistemlerde ve hacimce büyük miktarda CO₂'yi gaz karışımlarından ayırmak için daha uygun olabilir. Absorpsiyon hızındaki dezavantaj yüksek CO₂ derişimi ile giderilebilir ve

bu sayede yüksek kapasiteleri sayesinde önemli miktarda CO₂ gaz karışımlarından izole edilebilir.

4.3.2.7. Kütlece %10 TMG:DEG Sisteminin Absorpsiyon Performansı

Bu tez çalışması kapsamında, birden fazla -OH grubu içeren DBU-Diol sistemlerine ek olarak TMG sistemlerinin diollerle oluşturduğu sistemlerin karbon dioksit yakalama performansı da incelenmiş ve birincil ve ikincil alkollerin kullanıldığı sistemlerle karşılaştırması yapılmıştır. 50 ml hacme sahip 0,047 mol TMG, 0,463 mol DEG içeren kütlece %10 TMG:DEG çözeltisinin 30 °C sıcaklık ve 2 bar basınçta altında gaz absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu sisteme ait CO₂ yükleme grafiği Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.17. Kütlece %10 TMG:DEG Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Şekil 4.17'de, kütlece %10 TMG:DEG sistemine 1. absorpsiyon için 0,024 mol CO₂ yüklendiği görülmüştür. TMG bazlı olarak birincil ve ikincil alkollerle oluşturulan sistemlere göre bu sistemin denge süresi ciddi derecede uzundur. Aynı davranış, DBU bazlı sistemlerde de gözlemlenmiştir. Böylece diollerin, kullanılan diğer alkollere göre daha geç dengeye geldiği sonucu elde edilmiştir. Ayrıca diğer sistemlerde CO₂ yakalama işleminin büyük bir bölümü deney başlangıcında kısa sürede gerçekleşirken burada CO₂ sisteme çok daha yavaş bir şekilde yüklenebilmiş ve ancak deney sonlarına doğru maksimum kapasitesine ulaşmıştır.

Absorpsiyon işleminin hemen ardından kütlece %10 TMG:DEG sisteminde tekrarlanabilirlik için 90 °C sıcaklıkta ve 1,1 bar basınçta azot ortamında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Döngüsel olarak yapılan 10 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi, başlangıç absorpsiyon hızı ve çözeltinin denge anına ulaşma süreleri Çizelge 4.17’de verilmiştir.

Çizelge 4.17. Kütlece %10 TMG:DEG Sisteminin 30 °C 2 bar’da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri, Başlangıç Absorpsiyon Hızları ve Denge Süreleri

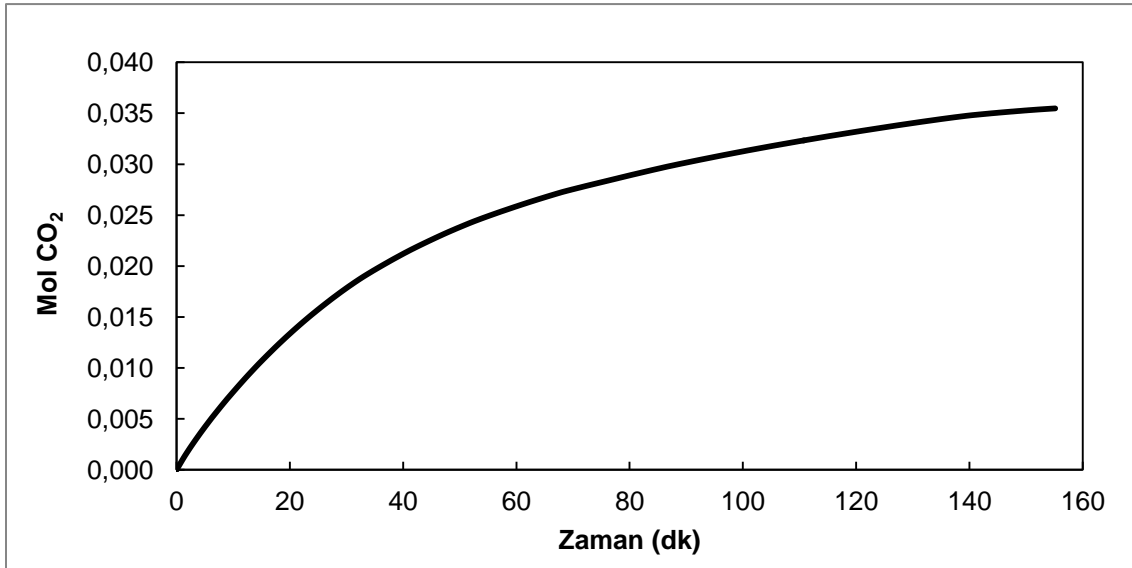
%10 TMG:DEG	Tutulan Mol CO₂	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m².s)x(10⁵)	Denge Zamanı (dk)
1.Absorpsiyon	0,024	0,582	92
2.Absorpsiyon	0,022	0,509	88
3.Absorpsiyon	0,021	0,582	81
4.Absorpsiyon	0,021	0,509	84
5.Absorpsiyon	0,019	0,437	83
6.Absorpsiyon	0,019	0,509	74
7.Absorpsiyon	0,017	0,437	76
8.Absorpsiyon	0,016	0,437	70
9.Absorpsiyon	0,012	0,364	65
10.Absorpsiyon	0,006	0,437	65

Bu sistem 7. absorpsiyona kadar kapasitesini korumuş, 7. absorpsiyondan sonra kapasite azalışları başlamıştır. En son gerçekleştirilen 10. absorpsiyon işleminde kapasitede %70’lik bir azalma olduğu gözlemlenmiştir. Meydana gelen bu dramatik azalış çözeltide kimyasal bozunmanın gerçekleştiği ihtimalini kuvvetlendirmiştir. Kapasitede gözlemlenen bu davranışa rağmen 10 absorpsiyon döngüsü boyunca başlangıç absorpsiyon hızlarında önemli bir değişiklik olmamıştır. Elde edilen bu veriler doğrultusunda, kütlece %10 TMG:DEG sisteminin tekrarlanabilirliğinin 9 absorpsiyon-desorpsiyon döngüsü ile sınırlı olabileceği sonucunu göstermiştir.

TMG:DEG sisteminin düz ve dallanmış alkollerle oluşturulan diğer TMG sistemlere göre daha düşük kapasite ve başlangıç absorpsiyon hızlarına sahip olduğu belirlenmiştir. Her ne kadar bu sistemler kapasite ve absorpsiyon hızı açısından dezavantajlı olarak görülse de birincil ve ikincil alkollere oranla kaynama noktalarının yüksek olması diollerle hazırlanan sistemlerde çözelti kaybının olmamasını sağlamıştır. Öte yandan, bu sistemin, kapasite ve başlangıç absorpsiyon hızı açısından değerlendirildiğinde DBU bazlı sistemlere göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Böylece, TMG bazının diollerle olan etkileşiminin DBU bazının diollerle etkileşiminden daha iyi olduğu kanısına varılmıştır.

4.3.2.8. Kütlece %10 TMG:TEG Sisteminin Absorpsiyon Performansı

Diollerin karbon dioksit yakalama performansının incelemek amacıyla, 50 ml hacme sahip 0,048 mol TMG, 0,329 mol TEG içeren kütlece %10 TMG:TEG çözeltisinin 30 °C sıcaklık ve 2 bar basınçta altında gaz absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu absorpsiyon işlemi sonucunda elde edilen CO₂ yüklenme grafiği Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18. Kütlece %10 TMG:TEG Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Şekil 4.18'de verilen TMG:TEG sistemine ait 1. absorpsiyon için CO₂ yüklenmesi 0,035 mol CO₂ olarak tespit edilmiştir. Absorpsiyon işlemi gerçekleştirilen TMG sistemleri arasında en geç dengeye gelen sistem TMG:TEG sistemi olmuştur. Bu uzun denge süresi TMG:TEG sisteminin fiziksel absorpsiyon kapasitesinin yüksek

olabileceğini göstermiştir. Çünkü başlangıçtaki hızlı CO₂ yüklenmesi ilerleyen dakikalarda yavaşlamasına rağmen benzer hız profilinde uzun süre devam etmiştir. Bu yavaş CO₂ yüklenmesinin fiziksel absorpsiyondan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kütlece %10 TMG:TEG sisteminin tekrarlanabilirliğinin araştırılması amacıyla absorpsiyon işleminden sonra 90 °C sıcaklıkta ve 1,1 bar basınçta azot ortamında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Döngüsel olarak yapılan 10 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi, başlangıç absorpsiyon hızı ve çözeltinin denge anına ulaşma süreleri Çizelge 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Kütlece %10 TMG:TEG Sisteminin 30 °C 2 bar'da Döngüsel Absorpsiyon Kapasiteleri, Başlangıç Absorpsiyon Hızları ve Denge Süreleri

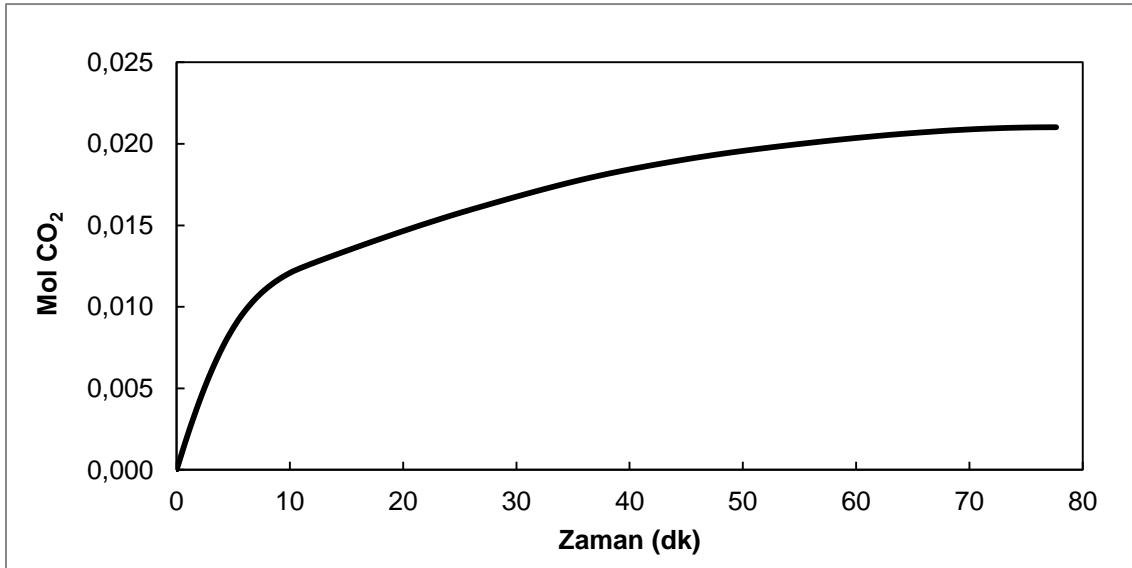
%10 TMG:TEG	Tutulan Mol CO₂	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m².s)x(10⁵)	Denge Zamanı (dk)
1.Absorpsiyon	0,035	0,728	155
2.Absorpsiyon	0,026	0,582	92
3.Absorpsiyon	0,026	0,655	97
4.Absorpsiyon	0,026	0,582	108
5.Absorpsiyon	0,026	0,582	103
6.Absorpsiyon	0,026	0,582	91
7.Absorpsiyon	0,024	0,509	89
8.Absorpsiyon	0,023	0,509	91
9.Absorpsiyon	0,018	0,437	93
10.Absorpsiyon	0,012	0,291	86

TMG:TEG sistemi 1. absorpsiyon işleminden sonra büyük ölçüde performans kaybına uğramıştır. Bu kayıp, tutulan CO₂ miktarında ve başlangıç absorpsiyon hızındaki azalıştan net bir şekilde görülmektedir. Bu azalıştan sonra, çözelti 7. absorpsiyon işlemine kadar olan CO₂ yükleme döngüsü boyunca bu kapasitesini ve hızını koruyabilmiştir. 10. absorpsiyon işleminde ise çözelti başlangıç

kapasitesinin yaklaşık olarak %70'ini kaybetmiştir. Bu noktada bu sistemin 9 absorpsiyon-desorpsiyon döngüsü boyunca kullanılmaya elverişli olduğu görülmüştür. Daha önce incelenen DBU:TEG sistemi, bu sisteme göre daha kararlı bir davranış göstermiştir. Ancak buna rağmen, 10 döngüsel absorpsiyon için bakıldığında TMG:TEG sisteminin kapasitesinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Kapasiteler düşmüş olmasına rağmen başlangıç absorpsiyon hızı kendi içinde kararlılık göstermiştir.

4.3.2.9. Kütlece %10 TMG:Bütan-1,4,Diol Sisteminin Absorpsiyon Performansı

TMG bazlı sistemlerde alkolün CO₂ tutma performansına etkisini incelemek amacıyla son olarak 50 ml hacme sahip 0,044 mol TMG, 0,501 mol Bütan-1,4,Diol içeren kütlece %10 TMG:Bütan-1,4,Diol çözeltisinin 30 °C sıcaklık ve 2 bar basınçta altında gaz absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen absorpsiyon işlemi sonucunda gerekli hesaplamalar yapılarak Şekil 4.19'da verilen CO₂ yükleme grafiği elde edilmiştir.



Şekil 4.19. Kütlece %10 TMG:Bütan-1,4,Diol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Şekil 4.19'da verilen CO₂ yükleme grafiğinden kütlece %10 TMG:Bütan-1,4,Diol sisteminin 1. absorpsiyon için kapasitesi 0,021 mol CO₂ olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu grafikte dikkat çeken yükleme işleminin iki kademe gerçekleşmesidir. Çözelti kapasitesine yakın miktar CO₂ yakalanması ilk

kademede gerçekleşmiştir. İlk kademede 10 dakikaya ulaşmadan neredeyse tüm kapasitenin yarısına ulaşılmıştır fakat ikinci kademede aynı miktarda CO₂ yakalamak için yaklaşık 70 dakikaya ihtiyaç duyulmuştur. Böyle bir durumda ilk kademede kimyasal absorpsiyonun; ikinci kademede ise fiziksel absorpsiyonun gerçekleşiyor olması muhtemeldir.

Absorpsiyon işleminden hemen sonra, kütlece %10 TMG:Bütan-1,4,Diol sisteminin dögüsel performansının araştırılması amacıyla 90 °C sıcaklıkta ve 1,1 bar basınçta azot ortamında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Dögüsel olarak yapılan 10 absorpsiyon deneyi için çözeltili kapasitesi, başlangıç absorpsiyon hızı ve çözeltilinin denge anına ulaşma süreleri Çizelge 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.19. Kütlece %10 TMG:Bütan-1,4,Diol Sisteminin 30 °C 2 bar'da Dögüsel Absorpsiyon Kapasiteleri, Başlangıç Absorpsiyon Hızları ve Denge Süreleri

%10 TMG:Bütan-1,4,Diol	Tutulan Mol CO ₂	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m ² .s)x(10 ⁵)	Denge Zamanı (dk)
1.Absorpsiyon	0,021	0,846	78
2.Absorpsiyon	0,016	0,655	75
3.Absorpsiyon	0,020	0,728	93
4.Absorpsiyon	0,021	0,655	95
5.Absorpsiyon	0,020	0,437	98
6.Absorpsiyon	0,020	0,655	95
7.Absorpsiyon	0,019	0,586	91
8.Absorpsiyon	0,019	0,565	89
9.Absorpsiyon	0,017	0,509	92
10.Absorpsiyon	0,013	0,419	91

TMG:Bütan-1,4,Diol sistemi dögüsel absorpsiyon performansı açısından incelendiğinde, kapasitesinin ve başlangıç absorpsiyon hızının kararlı bir azalışa sahip olduğu gözlemlenmiştir. Oluşturulan bu sistemde ve genel olarak TMG:Diol

sistemlerinde yavaş bir absorpsiyon hızı gözlemlenmiş ve bu da diol sistemlerinin birincil ve ikincil alkollere göre daha uzun denge sürelerine sahip olmalarına sebep olmuştur. Genel olarak, farklı baz ve diollerle oluşturulan sistemlerde, TMG bazının kullanılan tüm diollerle; DBU bazının ise sadece TEG ile kararlı bir davranış gösterdiği tespit edilmiştir.

4.3.3. DBU:Alkol Sistemleriyle TMG:Alkol Sistemlerinin Karşılaştırılması

Bu tez çalışması kapsamında yapılan deneylerde, DBU ve TMG bazlı olarak hazırlanan CO₂-TOS sistemlerinde birincil, ikincil alkol ve diollerin kullanımının karbon dioksit yakalama performansına etkisi incelenmiştir. DBU ve TMG bazlı sistemlerin kendi içlerinde ve birbirleriyle karşılaştırılması için hem kapasite hem de başlangıç absorpsiyon hızı açısından kıyaslama yapmanın gerekli olduğu görülmüştür. Bu amaçla, kullanılan bazın molü başına 10 absorpsiyon döngüsü boyunca tutulan karbon dioksitin mol cinsinden değerlerinin ve başlangıç absorpsiyon hızlarının aritmetik ortalaması hesaplanmıştır. Elde edilen bu veriler Çizelge 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.20. DBU ve TMG bazlı Alkol Sistemlerinin Karşılaştırılması

	Alkollerin Kaynama Noktası (°C)	DBU		TMG	
		Mol CO ₂ /Mol Baz	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m ² .s)x(10 ⁵)	Mol CO ₂ /Mol Baz	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m ² .s)x(10 ⁵)
1-Propanol	97,2	0,69	2,98	0,85	2,75
2-Propanol	82,5	0,78	2,18	0,96	2,19
n-Bütanol	118	0,77	2,94	0,89	2,55
1-Pentanol	137	0,77	2,15	0,83	2,11
1-Hekzanol	157	0,77	2,06	0,78	1,68
1-Heptanol	176	0,77	1,95	0,84	1,62
DEG	245	0,35	0,335	0,37	0,480
TEG	285	0,38	0,371	0,51	0,546
Bütan-1,4-Diol	230	0,27	0,204	0,43	0,605

Çizelge 4.20'de verilerden DBU:Alkol sistemlerinde ikincil alkol kullanımının DBU sistemlerinin karbon dioksit yakalama kapasitesini arttırıcı yönde etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Ancak bu kapasite arttırıcı etki başlangıç absorpsiyon hızlarında gözlemlenememiş ve ikincil alkollerin kullanımıyla absorpsiyon işleminin daha düşük hızda gerçekleştiği tespit edilmiştir. DBU sistemlerinde, düz alkoller arasında 1-Pentanol'e kadar kapasitede artış olmuş; bunlar dışında kullanılan birincil alkollerle elde edilen kapasite değerleri aynı kalmıştır. Birincil alkoller başlangıç absorpsiyon hızları açısından incelendiğinde ise zincir uzunluğu arttıkça karbon dioksit yakalama kapasiteleri aynı kalmasına rağmen daha düşük hızların elde edildiği görülmüştür. Diollerle oluşturulan CO₂-TOS sistemlerinde ise genel olarak daha düşük kapasite ve hız değerleri elde edildiği söylenebilir. Absorpsiyon işlemi, karbon dioksitin alkolün sahip olduğu -OH grubunu koparmasıyla gerçekleştiğinden, daha uzun zincirli bir alkolün ya da diollerin kullanımı sterik engel yaratıp karbon dioksitin o alkole daha zor yaklaşmasına ve dolayısıyla daha yavaş bir absorpsiyon işlemi gerçekleşmesine sebep olduğu düşünülmektedir.

TMG:Alkol sistemlerinde gözlemlenen kapasite ve hız değişimleri, DBU:Alkol sistemleriyle benzerlik göstermektedir. TMG bazıyla ikincil alkollerin kullanımı kapasitede önemli miktarda artış; başlangıç absorpsiyon hızlarında ise azalış göstermiştir. TMG ve birincil alkollerle oluşturulan sistemler incelendiğinde 1-Pentanol'e kadar kapasitede artış olmuş; devam eden zincir uzunluklarında kapasite hemen hemen aynı kalmıştır. TMG:Diol sistemlerinde ise kapasite ve hız değerlerinin birincil ve ikincil alkollere göre büyük oranda düşük olduğu belirlenmiştir. Daha önce DBU sistemlerinde belirtilen sterik engelin reaksiyonun daha geç gerçekleşmesine sebep olma ihtimalinin TMG sistemleri için de geçerli olduğu görülmüştür.

Genel olarak, CO₂-TOS'larda alkolün türü sabit tutularak baz değiştirildiğinde, TMG içeren sistemlerin başlangıç absorpsiyon hızı DBU bazlı sistemlere üstünlük sağlarken, CO₂ yükleme kapasitesi açısından DBU bazlı sistemlerin TMG bazlı sistemleri geride bıraktığı görülmüştür.

CO₂-TOS sistemlerinde alkol seçimi yapabilmek için kapasite ve başlangıç absorpsiyon hızlarının yanında dikkat edilmesi gereken bir diğer husus, alkollerin kaynama noktalarıdır. Çizelge 4.20'den de görüldüğü gibi, alkol zincir uzunluğu arttıkça kaynama noktası artmaktadır. DBU ve TMG bazlı sistemlerde kullanılan

alkolün zincir uzunluğu arttıkça kapasite hemen hemen aynı değerlerde kalacak; ancak kaynama noktası daha yüksek sistemler elde edilecektir. Bu da desorpsiyon işleminde oluşabilecek çözelti kayıplarını minimuma indirecektir.

5. SONUÇLAR

1- TGA ve gaz sıvı temas sistemi desorpsiyon deney çıktısı analizleri sonucunda, bu tez çalışması kapsamında birçok alkol çeşidi kullanarak hazırlanan CO₂-TOS sistemlerinin uygun desorpsiyon sıcaklığının 100 °C'nin altında olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.1). 100 °C'nin altında desorpsiyon işleminin mümkün olması sıyırma kolonunu ısıtmak için buhar kullanımının önüne geçecektir. Basit bir ısı değiştirici sayesinde çözeltilerden CO₂ uzaklaştırmak mümkün olacaktır. Hazırlanan CO₂-TOS sistemlerinin endüstriyel olarak amin çözeltilerinin yerine geçmesi durumda önemli enerji kazanımı sağlayacağı tahmin edilmektedir.

2- FT-IR analizleri yapılarak CO₂-TOS sistemlerinin tersinirlikleri test edilmiştir. Çözeltilere CO₂ yüklenmesi sonucu CO₂ parmak izi piki 1500-1600 dalga boyunda gözlemlenmiştir. Desorpsiyon sonrası sistemlerin FTIR analizleri tekrarlanmış ve CO₂ piki yok olmuş ve FT-IR spektrumunu CO₂ yüklenmeden önceki haline geri dönmüştür. Bu sonuçlar sayesinde CO₂-TOS sistemlerinin karbon dioksit ile tersinir reaksiyon verdiği kanıtlanmıştır.

3- Heldebrant'ın [18] DBU:1-Hekzanol sistemi için öne sürdüğü kimyasal absorpsiyon sonrası %25'e yakın fiziksel absorpsiyon kapasitesi CO₂ yükleme grafiklerinde gözlemlenen 2 kademeli absorpsiyon profili ile doğrulanmıştır. İlk kademede yüksek bir absorpsiyon hızı gerçekleşmiş ve ikinci kademede bu hız azalmıştır (Şekil 4.6). İkinci kademede başlangıçta tutulan CO₂ miktarının %25'i tutulmuştur. Benzer davranış TMG:1-Hekzanol sisteminde de gözlemlenmiştir (Şekil 4.15).

4- DBU bazı ile hazırlanmış sistemlerde genel olarak başlangıç absorpsiyon hızı TMG bazı ile hazırlanmış CO₂-TOS sistemlerine oranla daha yüksek çıkmıştır. Bunun yanında DBU sistemlerinde, tutulan mol CO₂/mol baz (DBU/TMG) oranı TMG bazlı sistemlere göre daha az olmuştur. Bu durum DBU ve TMG bazlı sistemlerin aynı kapasitede ve benzer yakalama hızlarının olması için farklı işletme koşullarında kullanımını gerektirecektir. DBU bazlı sistemlerde yükleme kapasitesini TMG'ye yaklaştırmak için sisteme daha fazla DBU beslenmesi gerekecektir, dolayısıyla bu durum ekstra çözelti maliyetine sebep olacaktır. Bunun yanında, TMG bazlı sistemlerin DBU bazlı sistemlerin sahip olduğu absorpsiyon hızına sahip olması için gaz-sıvı temas sisteminin yüzey alanı

arttırmak gerekecektir. Dolayısıyla daha büyük ebatlara sahip ekipmanlarının kullanılmasını bir ihtiyaçtır. Bu durum prosesin kurulması için gerekli olan sabit yatırım maliyetini arttıracaktır. DBU veya TMG bazlı CO₂-TOS sistemlerinden hangisinin endüstriyel seviyede kullanılacağına karar verilmesi için bu iki durumun detaylı ekonomik analizinin yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

5- Dallanmış alkollerin etkisini anlayabilmek için 2-Propanol ile 1-Propanol içeren DBU ve TMG'li CO₂-TOS sistemleri karşılaştırılmıştır. Dallanmış alkoller kullanımının CO₂ absorpsiyon kapasitesini arttırdığı; fakat başlangıç absorpsiyon hızını az da olsa düşürdüğü tespit edilmiştir. Yüksek CO₂ derişimine (yanma öncesi veya oxy yakıt) sahip gaz karışımlarından CO₂'yi ayırmak için dallanmış alkollerin kullanılması absorpsiyon hızından kaynaklı olan dezavantajı ortadan kaldıracak ve daha fazla miktarda CO₂'nin gaz karışımlarından izole edilmesini sağlayacaktır. Düşük CO₂ derişimine (yanma sonrası) sahip gaz karışımlarından CO₂ ayrılması için düz zincirli alkollerin kullanımının daha uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

6- Doğrusal alkollerde, alkol zincir uzunluğunun CO₂ absorpsiyon performansına etkisi incelenmiştir. 1-Propanol içeren CO₂-TOS sistemleri haricinde, alkol zincir uzunluğunun artması başlangıç absorpsiyon hızını düşürmüştü; fakat yüklenen mol CO₂/mol baz oranı değiştirmemiştir (Çizelge 4.20). Bunun yanında alkollerin zincir uzunluğu arttıkça kaynama noktaları artmaktadır. Operasyon koşullarına göre en uygun kullanılacak sistemin seçilmesi gerekecektir. Büyük boyutlarda ekipman kullanarak (yüksek yüzey alanı) absorpsiyon hızı arttırabilir. Bu sayede uzun zincirli alkollerin yüksek kaynama noktaları sayesinde çözelti kayıpları minimize edilir.

7- İki –OH grubu içeren doğrusal alkollerin (diol) başlangıç absorpsiyon hızları ve CO₂ yükleme kapasiteleri hem birincil hem de ikincil alkollere oranla önemli derecede az olmuştur. Diollerin CO₂ yükleme grafikleri incelendiğinde kimyasal absorpsiyon ve fiziksel absorpsiyon bölgesini ayırmak mümkün olmamıştır. Diol içeren sistemlerin kimyasal absorpsiyon hızının fiziksel absorpsiyona üstünlük kuramadığı sonucuna varılmıştır. Diollerin içerdiği ikinci –OH grubunun CO₂ bağlanmasına sterik engel oluşturup kimyasal reaksiyonu zorlaştırdığı tahmin edilmektedir. Bu dezavantajların yanında bu tez kapsamında kullanılan diollerin kaynama noktaları diğer doğrusal alkollerden çok fazladır. Yüksek kaynama

noktalarına sahip olmaları sayesinde deneyler sırasında neredeyse hiç çözelti kaybı gözlemlenmemiştir. Bu durum olası endüstriyel kullanımlarda çözelti maliyetlerini minimuma indirebilir.

8- Çözeltilerin tekrarlanabilirliklerini test etmek için döngüsel absorpsiyon-desorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Genellikle diol sistemleri dışında, bu tez çalışmasında kullanılan CO₂-TOS'ların 8-9 absorpsiyon döngüsüne kadar absorpsiyon performanslarını koruduğunu söylemek mümkündür. Bazı CO₂-TOS sistemlerinde 1. absorpsiyon sonrası CO₂ yükleme kapasitesinde düşüş gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin tez çalışmasında kullanılan kimyasalların az miktarda da olsa su içermesidir. Su ve DBU'nun, CO₂ ile reaksiyonu kararlı karbamat iyonu oluşturur ve geri dönüşümü için 120 °C sıcaklık gereklidir. Desorpsiyon işlemleri 90 °C'de gerçekleştirildiği için karbamatın CO₂'yi bırakmadığı ve çözelti kapasitesini az da olsa düşürdüğü tahmin edilmektedir. Daha yüksek sıcaklıklara çıkılarak veya yüksek saflıkla kimyasal kullanılarak bu sorunun giderilebileceği düşünülmektedir. Sonuç olarak, CO₂-TOS sistemlerinin çözelti kayıpları olmadan tekrar tekrar kullanılabilmesi olası endüstriyel kullanımlarda ekonomik kazanç sağlayacaktır.

9- Bu tez çalışmasında kullanılan CO₂-TOS sistemleri ile endüstriyel olarak kullanılan MEA sulu çözeltileri karşılaştırıldığında hem CO₂ yükleme kapasitesi hem de desorpsiyon sıcaklıkları arasında önemli farklar vardır. Konvansiyonel olarak kullanılan MEA sisteminde mol CO₂/ mol MEA oranı 0,5 iken, diol içerenler hariç, CO₂-TOS sistemlerinde bu oran 0,69 ile 0,96 arasında değişmektedir. Yüksek CO₂ yükleme kapasitesi az miktarda kimyasal kullanarak daha fazla CO₂ yakalanmasına olanak sağlamaktadır. Bu durumun olası endüstriyel kullanımlarda hem ekonomik hem de çevresel anlamda MEA sistemlerine göre avantaj sağlayacağı tahmin edilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Herzog, H.J., Scaling up carbon dioxide capture and storage: From megatons to gigatons. *Energy Economics*. 33(4): p. 597-604.**2011**
- [2] Orr, J.F.M., CO₂ capture and storage: are we ready? *Energy & Environmental Science*. 2(5): p. 449-458.**2009**
- [3] Davison, J., Performance and costs of power plants with capture and storage of CO₂. *Energy*. 32(7): p. 1163-1176.**2007**
- [4] House, K., The energy penalty of post-combustion CO₂ capture & storage and its implications for retrofitting the U.S. installed base. *Energy & Environmental Science*. 2(2): p. 193-205.**2009**
- [5] Schach, M.O., et al., Techno-Economic Analysis of Postcombustion Processes for the Capture of Carbon Dioxide from Power Plant Flue Gas. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 49(5): p. 2363-2370.**2010**
- [6] Koornneef, J., et al., Life cycle assessment of a pulverized coal power plant with post-combustion capture, transport and storage of CO₂. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2(4): p. 448-467.**2008**
- [7] Bert Metz, III, *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*. United States: Cambridge University Press, New York, NY (United States).**2005**
- [8] Zhang, X, et.al, Carbon capture with ionic liquids: Overview and progress. *Energy Environ. Sci. Energy and Environmental Science*. 5(5): p. 6668-6681.**2012**
- [9] Yang, H., et al., Progress in carbon dioxide separation and capture: a review. *J Environ Sci (China)*. 20(1): p. 14-27.**2008**
- [10] Choi, W., et al., Removal characteristics of CO₂ using aqueous MEA/AMP solutions in the absorption and regeneration process. *Journal of environmental sciences (China)*. 21(7): p. 907-913.**2009**
- [11] Feron, P.H., CO₂ Capture Process Principles and Costs. *Oil and Gas Science and Technology*. 60(3): p. 451-460.**2005**
- [12] Stewart, C., A study of methods of carbon dioxide capture and sequestrationthe sustainability of a photosynthetic bioreactor approach. *Energy Conversion & Management*. 46(3).**2005**
- [13] Idem, R., et.al. Pilot Plant Studies of the CO₂ Capture Performance of Aqueous MEA and Mixed MEA/MDEA Solvents at the University of Regina CO₂ Capture Technology Development Plant and the Boundary Dam CO₂ Capture Demonstration Plant. *Industrial and engineering chemistry research*. 45(8): p. 2414-2420.**2006**
- [14] Fauth, D., et.al., Eutectic salt promoted lithium zirconate: Novel high temperature sorbent for CO₂ capture. *Fuel Processing Technology*. 86(14/15).**2005**
- [15] Resnik, K., et.al., Aqua ammonia process for simultaneous removal of CO₂, SO₂ and NO_x. *International Journal of Environmental Technology & Management*. 4(1/2).**2004**

- [16] Yeh, J., Semi-batch absorption and regeneration studies for CO₂ capture by aqueous ammonia. *Fuel Processing Technology Fuel Processing Technology*. 86(14-15): p. 1533-1546.**2005**
- [17] Jessop, P., et.al., Green chemistry: reversible nonpolar-to-polar solvent. *Nature*. 436(7054).**2005**
- [18] Heldebrant, D., et.al. *CO₂-binding organic liquids (CO₂BOLs) for post-combustion CO₂ capture*. United States: Elsevier, Oxford, United Kingdom.**2009**
- [19] Heldebrant, D.J., et al., Organic liquid CO₂ capture agents with high gravimetric CO₂ capacity. *Energy & Environmental Science*. 1(4): p. 487-493.**2008**
- [20] Heldebrant, D.J., et al., Reversible zwitterionic liquids, the reaction of alkanol guanidines, alkanol amidines, and diamines with CO₂. *Green Chemistry*. 12(4): p. 713-721.**2010**
- [21] Blasucci, V.D., One-component, switchable ionic liquids derived from siloxylated amines. *Chemical Communications*. 2009(1): p. 116-118.**2009**
- [22] Taisuke Yamada, P.J., et al., Reversible, Room-Temperature, Chiral Ionic Liquids. Amidinium Carbamates Derived from Amidines and Amino-Acid Esters with Carbon Dioxide. *Chemistry of Materials*. 19(19).**2007**
- [23] Hart, R., Benign coupling of reactions and separations with reversible ionic liquids. *Tetrahedron*. 66(5): p. 1082-1090.**2010**
- [24] Phan, L., Switchable solvents consisting of amidine/alcohol or guanidine/alcohol mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res. Industrial and Engineering Chemistry Research*. 47(3): p. 539-545.**2008**
- [25] Ozturk M.C., et al. Reaction Mechanism and Kinetics of 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene and Carbon Dioxide in Alkanol Solutions. *Chem. Eng. Technol. Chemical Engineering and Technology*. 35(12): p. 2093-2098.**2012**
- [26] Houghton, J., *Climate change 2001 : the scientific basis : contribution of Working Group I to the third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge; New York: Cambridge University Press.**2001**
- [27] United States, E.I.A., Natural gas issues and trends. *Natural gas. issues and trends*.**1992**
- [28] O'Neill, B.C. and M. Oppenheimer, Dangerous Climate Impacts and the Kyoto Protocol. *Science*. 296(5575): p. 1971-1972.**2002**
- [29] Olajire, A.A., CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. *Energy*. 35(6): p. 2610-2628.**2010**
- [30] Krooss, B., High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals. *International Journal of Coal Geology International Journal of Coal Geology*. 51(2): p. 69-92.**2002**
- [31] Wood, B.J. and Sancier, K.M., The Mechanism of the Catalytic Gasification of Coal Char: A Critical Review. *Catalysis Reviews*. 26(2): p. 233-279.**1984**

- [32] Hu, Y.H. and Ruckenstein, E., *Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO₂ Reforming*, in *Advances in Catalysis*. Academic Press. p. 297-345.**2004**
- [33] Lange, J.P., Methanol synthesis: a short review of technology improvements. *Catalysis Today*. 64(1–2): p. 3-8.**2001**
- [34] Newsome, D.S., The Water-Gas Shift Reaction. *Catalysis Reviews*. 21(2): p. 275-318.**1980**
- [35] Adams, D.M., D. Programme, *Capturing CO₂*, IEA Greenhouse Gas R&D Programme
- [36] Heinzl, A., B. Vogel, and P. Hübner, Reforming of natural gas—hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems. *Journal of Power Sources*. 105(2): p. 202-207.**2002**
- [37] Rubin, E., Comparative assessments of fossil fuel power plants with CO₂ capture and storage.**2005**
- [38] Kanniche, M., et al., Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture. *Applied Thermal Engineering*. 30(1): p. 53-62.**2010**
- [39] Glarborg, P. and L.L.B. Bentzen, Chemical Effects of a High CO₂ Concentration in Oxy-Fuel Combustion of Methane. *Energy & Fuels*. 22(1): p. 291-296.**2007**
- [40] Buhre, B.J.P., et al., Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. *Progress in Energy and Combustion Science*. 31(4): p. 283-307.**2005**
- [41] Hashim, S.M., A.R. Mohamed, and S. Bhatia, Current status of ceramic-based membranes for oxygen separation from air. *Advances in Colloid and Interface Science*. 160(1–2): p. 88-100.**2010**
- [42] Croiset, E.T., Coal Combustion in O₂/CO₂ Mixtures Compared with Air. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 78: p. 402-407.**2000**
- [43] Desideri, U. and R. Corbelli, CO₂ capture in small size cogeneration plants: technical and economical considerations. *Energy Conversion and Management*. 39(9): p. 857-867.**1998**
- [44] *Leading options for the capture of CO₂ emissions at power stations*. [Cheltenham, England]: IEA Greenhouse Gas R&D Programme.**2000**
- [45] Anderson, S.N.R., Prospects for carbon capture and storage technologies. *Annual Review of Environment and Resources*, (29): p. 109-142.**2004**
- [46] White, C.M, et al., Waste Management, Separation and capture of CO₂ from large stationary sources and sequestration in geological formations--coalbeds and deep saline aquifers. *Journal of the Air & Waste Management Association* (1995). 53(6): p. 645-715.**2003**
- [47] MacDowell, N.F., An overview of CO₂ capture technologies. *Energy & Environmental Science*. 3(11): p. 1645-1669.**2010**

- [48] Yamasaki, A., An Overview of CO₂ Mitigation Options for Global Warming-Emphasizing CO₂ Sequestration Options. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 36(4): p. 361-375.**2003**
- [49] Strazisar, B.R, Degradation Pathways for Monoethanolamine in a CO₂ Capture Facility. *Energy And Fuels*. 17: p. 1034-1039.**2003**
- [50] Pennline, H.W., et al., Progress in carbon dioxide capture and separation research for gasification-based power generation point sources. *Fuel Processing Technology*. 89(9): p. 897-907.**2008**
- [51] Kovvali, A.S., et al., Carbon Dioxide Separation with Novel Solvents as Liquid Membranes. *Industrial & engineering chemistry research*. 41(9): p. 2287.**2002**
- [52] Bandyopadhyay, A., Amine versus ammonia absorption of CO₂ as a measure of reducing GHG emission: A critical analysis. *Clean Technol. Environ. Policy Clean Technologies and Environmental Policy*. 13(2): p. 269-294.**2011**
- [53] Zhao, Z., et al., Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 1(3): p. 355-359.**2007**
- [54] Hart, A.G.N., Cryogenic CO₂ capture in natural gas. *Energy Procedia*. 1(1): p. 697-706.**2009**
- [55] Powell, C.E. and G.G. Qiao, Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases. *Journal of Membrane Science*. 279(1–2): p. 1-49.**2006**
- [56] Zimmerman, C.M. and W.J. Koros, Entropic Selectivity Analysis of a Series of Polypyrrolones for Gas Separation Membranes. *Macromolecules*. 32(10): p. 3341-3346.**1999**
- [57] Feron, P.H.M. and A.E. Jansen, Capture of carbon dioxide using membrane gas absorption and reuse in the horticultural industry. *Energy Conversion and Management*. 36(6–9): p. 411-414.**1995**
- [58] Feron, P.H.M. and A.E. Jansen, The production of carbon dioxide from flue gas by membrane gas absorption. *Energy Conversion and Management*. 38, Supplement(0): p. S93-S98.**1997**
- [59] Heldebrant Dj, Y.C.R.J.P.G.P.L., Reversible uptake of COS, CS₂, and SO₂: ionic liquids with O-alkylxanthate, O-alkylthiocarbonyl, and O-alkylsulfite anions. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*. 15(31): p. 7619-7627.**2009**
- [60] Heldebrant, D.J., A reversible zwitterionic SO₂ binding organic liquid. *Energy & Environmental Science*. 3(1): p. 111-113.**2010**
- [61] Heldebrant, D.J., Reversible zwitterionic liquids, the reaction of alkanol guanidines, alkanol amidines, and diamines with CO₂. *Green Chemistry*. 12(4): p. 713-721.**2010**
- [62] Kim M, P.J.W., Reversible, solid state capture of carbon dioxide by hydroxylated amidines. *Chemical communications (Cambridge, England)*. 46(14): p. 2507-2509.**2010**

- [63] Zhang, J., et al., Supported absorption of CO₂ by tetrabutylphosphonium amino acid ionic liquids. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*. 12(15): p. 4021-4026.**2006**
- [64] Wang, C.M., Reversible and robust CO₂ capture by equimolar task-specific ionic liquidsuperbase mixtures. *Green Chemistry*. 12(5): p. 870-874.**2010**
- [65] Bates, E., et al., CO₂ capture by a task-specific ionic liquid. *Journal of the American Chemical Society*. 124(6): p. 926-927.**2002**
- [66] Kraft, A.P., Noncovalent interactions between acidic heterocycles and amidine bases. *Materials Science and Engineering -Amsterdam Then Lausanne- C*. 18(1-2): p. 9-13.**2001**
- [67] Galezowski, W.J., Homoconjugated hydrogen bonds with amidine and guanidine bases Osmometric, potentiometric and FTIR studies. *Faraday Transactions*. 93(15): p. 2515.**1997**
- [68] Heldebrant, D.J., The Reaction of 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) with Carbon Dioxide. *J. Org. Chem. The Journal of Organic Chemistry*. 70(13): p. 5335-5338.**2005**
- [69] Heldebrant D.J, Performance of single-component CO₂-binding organic liquids (CO₂/BOLs) for post combustion CO₂ capture. *Chem. Eng. J. Chemical Engineering Journal*. 171(3): p. 794-800.**2011**
- [70] Heldebrant, D.J., CO₂-binding organic liquids, an integrated acid gas capture system. *Energy Procedia Energy Procedia*. 4(7054): p. 216-223.**2011**
- [71] Liu, Y.J., Switchable Surfactants. *Science*. 313(5789): p. 958-960.**2006**

EK AÇIKLAMALAR

Kütlesel Akış Ölçerlerin Çalışma Prensibi

Çalışmada kullanılan kütlesel akış ölçer ve denetleyiciler, hacimsel akışın hassas olarak ölçülmesi prensibi ile çalışırlar. Hacimsel akış, akış ölçerinin içindeki özel bir direnç ünitesi yardımıyla akışta bir basınç düşmesi oluşturulması ile ölçülür. Bu direnç, gaz moleküllerinin akış ölçer içerisinde yalnızca paralel düzende akmasını sağlayacak şekilde ayarlanmıştır. Böylece cihazın ölçüm yaptığı bütün aralıklarda ölçümler laminer akış üzerinden yapılmış olur. Diğer akış ölçerlerin aksine, laminer akış ölçerlerde akış ile basınç düşmesi arasındaki ilişki doğrusaldır. Bu ilişki, Eşitlik E.1'de verilen Poiseuille eşitliği ile gösterilebilir.

$$Q = \frac{(P_1 - P_2) \pi r^4}{8 \eta L} \quad (E.1)$$

Burada Q hacimsel akış hızını, P_1 akış ölçerinin girişindeki P_2 ise çıkışındaki statik basıncı, r direncin çapını, η akışkanın mutlak viskozitesini ve L de direncin uzunluğunu ifade etmektedir.

Eşitlik E.1'de π , r ve L sabit olduğundan, tekrar düzenlenerek Eşitlik E.2'deki gibi yazılabilir.

$$Q = K \left(\frac{\Delta P}{\eta} \right) \quad (E.2)$$

Burada K, akış ölçer içerisindeki direncin geometrisine bağlı olarak değişen bir sabittir. Eşitlik E.2'den de görüldüğü üzere hacimsel akış ile basınç düşmesi arasındaki ilişki doğrusaldır.

Akış ölçerler kullanılarak doğru bir ölçüm alınması için, akış ölçer üzerindeki yazılımdan kullanılacak gazın seçilmesi gerekmektedir. Bunun sebebi ise akış ölçerinin hattaki akış hızını gazın sıcaklık değerindeki viskoziteyi kullanarak hesaplamasıdır. Eğer seçilen gaz kullanılan gazdan farklı olacak olursa, akış ölçer, büyüklüğü iki gazın arasındaki viskozite farkıyla doğru orantılı olarak yanlış bir değer gösterecektir. Bu nedendir ki, gazın viskozitesi ve dolayısıyla da bileşimi akış ölçerinin ölçümlerine direkt etki etmektedir. Kullanılan gazın viskozitesine etki eden, su buharı, safsızlık gibi diğer gazlar buldukları miktara göre ölçümlere direkt olarak etki edebilirler. Örneğin, akış ölçerlerin üreticisi Alicat Scientific'e göre

akış ölçer üzerinden metan gazı seçilip, akış hattından doğal gaz geçirilecek olursa, okunan değer tam doğru olmamakla beraber okuma hatası da %0,6'yı geçmeyecektir. Oluşan hatanın nedeni ise, büyük kısmı metandan ibaret olan doğal gazın çok az miktarda içerdiği bütan ve propan gibi diğer gazlardır.

Bu bilgiye dayanarak, sıyırma deneyleri sırasında sisteme giren saf azot ve yine sistemden çıkan azota ek olarak gelen seyreltik miktardaki karbon dioksitin ölçümlerde önemli bir hataya neden olmayacağı söylenebilir.

Mutlak viskozite, akış ölçerlerinin çalışma şartları altında basınçtan çok az etkilendiğinden, hatasız bir hacimsel akış ölçümü için düzeltme faktörüne gerek duyulmamaktadır. Diğer yandan, gaz sıcaklığındaki değişimler viskoziteye direkt etki ettiğinden akış ölçerin bünyesinde matematiksel olarak gerekli düzeltme yapılır.

Oda sıcaklığında ve düşük basınçlarda kütle ve hacimsel akış değerleri neredeyse aynıdır. Fakat bu akış hızı değerleri sıcaklık ve basınçtaki değişikliklere bağlı olarak önemli boyutta değişebilir. Örneğin, hacimsel akış değeri kullanılarak bir dizi balona 250 mL helyum doldurulacağını, fakat balonlara giden helyum hattının ara ara çalışan bir fırının yanından geçtiğini ve dolayısıyla helyumun zaman zaman ısındığını varsayalım. Hacimsel akış ölçer, sadece geçen gazın hacmini ölçtüğünden ilk önce bütün balonlar eşit hacimde olacaktır. Dolayısıyla, tüm bu balonlar bir odaya konur ve denge sıcaklığına gelmeleri sağlanır ise her birinin farklı hacimlerde olduğu görülecektir.

Oysa balonları şişirmek için 250 standart mililitrelik kütle akış değeri kullanıldığında balonların hepsi ilk durumda farklı hacimlerde olacaktır. Balonların bir odada denge sıcaklığına gelmesi sağlandığında ise hepsinin eşit hacimde olduğu gözlenir.

Sıcaklık ve basıncın etkisi göz önüne alınarak düzeltilen ve dolayısıyla gazın kütlesiyle doğrudan ilişkilendirilebilen bu yeni akış hızına düzeltilmiş kütle akış denir. Gazın sıcaklık ve basıncı, dolayısıyla da yoğunluğu bilinmeden kütle hesaplanması mümkün değildir. Standart şartlardaki kütle akış hızı ve yine bu şartlardaki yoğunluk belirlendiğinde, kesin kütle akış hızı aşağıdaki örnekte gösterildiği gibi hesaplanabilir.

Helyum gazının geçtiği bir hatta kütleli akış ölçerin gösterdiği değer, 250 standart cm^3/dk olsun. 25 °C ve 101,32 kPa basınçta helyumun yoğunluğu 0,16353 g/L olacaktır. Asıl kütleli akış Eşitlik E.3 yardımıyla hesaplanabilir.

$$\text{Asıl Kütleli Akış} = (\text{Akış ölçerde okunan değer}) \times (\text{Gaz yoğunluğu}) \quad (\text{E.3})$$

Dolayısıyla bu örnek için geçerli asıl kütleli akış;

$$\text{Asıl Kütleli Akış} = (250 \text{ cm}^3/\text{dk}) \times (1\text{L}/1000 \text{ cm}^3) \times (0,16353 \text{ g/L}) \quad (\text{E.4})$$

$$\text{Asıl Kütleli Akış} = 0,0409 \text{ g/dk Helyum} \quad (\text{E.5})$$

olarak hesaplanır.

Hacimsel akışı kütleli akışa çevirebilmek için gaz yoğunluğu bilgisine ihtiyaç duyulur. Hacim ve kütle arasındaki ilişki ise Eşitlik E.6'daki gibidir.

$$\text{Kütle} = \text{Hacim} \times \text{Yoğunluk} \quad (\text{E.6})$$

Gazların yoğunluğu sıcaklık ve basınca bağlı olarak değişir ve dolayısıyla hacimsel akış hızının kütleli akış hızına çevrilmesi için yoğunluktaki değişimin bilinmesi gerekir. İdeal gaz yasalarına göre, sıcaklığın yoğunluk üzerine etkisi Eşitlik E.7 ile gösterilebilir.

$$\rho_a / \rho_s = T_s / T_a \quad (\text{E.7})$$

Burada ρ_a ve T_a sırasıyla gazın akış koşullarındaki yoğunluk ve mutlak sıcaklık değerlerini, ρ_s ve T_s ise sırasıyla gazın standart koşullardaki yoğunluk ve mutlak sıcaklık değerlerini ifade etmektedir.

Basıncın yoğunluk üzerine etkisi ise, yine ideal gaz yasaları kullanılarak Eşitlik E.8 ile ifade edilebilir.

$$\rho_a / \rho_s = P_a / P_s \quad (\text{E.8})$$

Burada ρ_a ve P_a sırasıyla gazın akış koşullarındaki yoğunluk ve mutlak basınç değerlerini, ρ_s ve P_s ise sırasıyla gazın standart koşullardaki yoğunluk ve mutlak basınç değerlerini ifade etmektedir.

Dolayısıyla, kütleli akış hızının hesaplanması için hacimsel akış hızı bir sıcaklığın ve bir diğeri basıncın etkisi için olmak üzere iki ayrı düzeltme faktörü kullanılarak hesaplanmalıdır.

Her ne kadar çoğu gaz kütleli akış ölçerlerin olağan çalışma koşullarında ideal gaz yasalarına uyum gösterse de bazı durumlarda bu geçerli olmayabilir. Böyle bir durumda ideal olmayan gaz yasasının kullanılması gerekir. Bu yasa eşitlik E.9'da verilmiştir.

$$P V = Z n R T \quad (E.9)$$

Burada P mutlak basıncı, V hacmi ya da hacimsel akış hızını, n mol sayısını ya da molar akış hızını, R ideal gaz sabitini, T mutlak sıcaklığı ve Z de sıkıştırılabilirliği ifade etmektedir.

Sıkıştırılabilirlik faktörü ideal gaz yasasını gerçek gazlar için geçerli kılmak amacıyla kullanılır ve gazların sıvılaşmaya yaklaştığı koşullara gidildikçe artar. Bu faktör azaldıkça gazın kapladığı hacim ideal gazın kaplayacağı hacimden daha az duruma gelir. İdeal durumda ise sıkıştırılabilirlik faktörü 1'dir.

Dolayısıyla akış sırasında sabit olacağı varsayılan mol sayısı (ya da molar akış hızı) ile ideal gaz sabiti Eşitlik E.9'da göz ardı edilirse Eşitlik E.10'daki ilişki elde edilmiş olur.

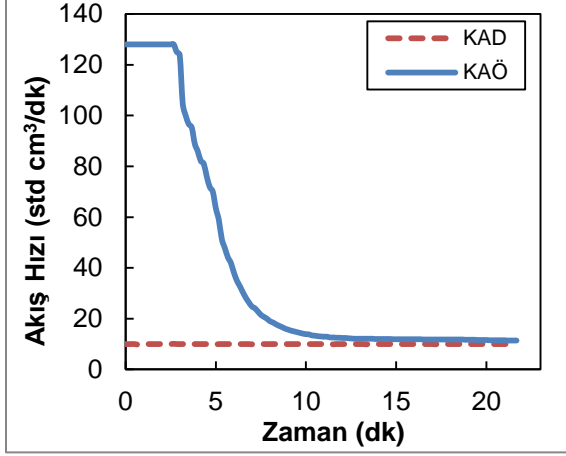
$$\frac{P_a V_a}{Z_a T_a} = \frac{P_s V_s}{Z_s T_s} \quad (E.10)$$

Burada "a" alt indisi akış koşullarındaki özellikleri, "s" alt indisi ise standart, yani referans olarak seçilen koşullardaki özellikleri ifade etmektedir.

Son olarak, her ne kadar kütleli akış için genel olarak birimler gram ya da kilogram biçiminde ifade edilse de, standart cm^3/dk ya da standart L/s gibi hacimsel birimler de artık yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun anlamı ise kütleli akışın, hacimsel akış kullanılarak standart sıcaklık ve basınca göre düzeltilip elde edilmiş olmasıdır. Standart sıcaklık ve basınç değerlerindeki yoğunluk değeri kullanılarak ise kütleli akış g/dk ya da kg/sa gibi kütleli birimlerle hesaplanabilir.

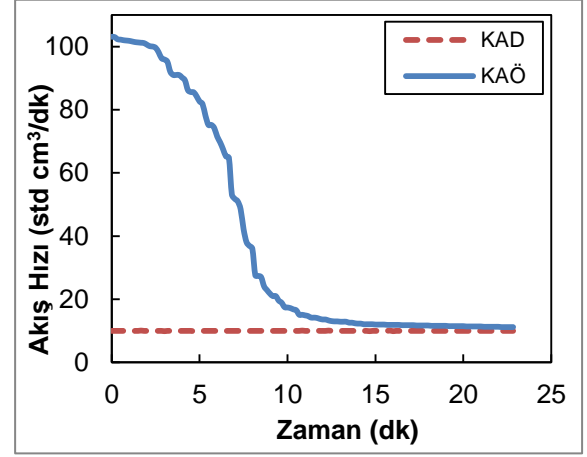
EKLER

EK 1. Kütlece %10 DBU:1-Propanol Sisteminin Absorpsiyon-Desorpsiyon Çıktıları

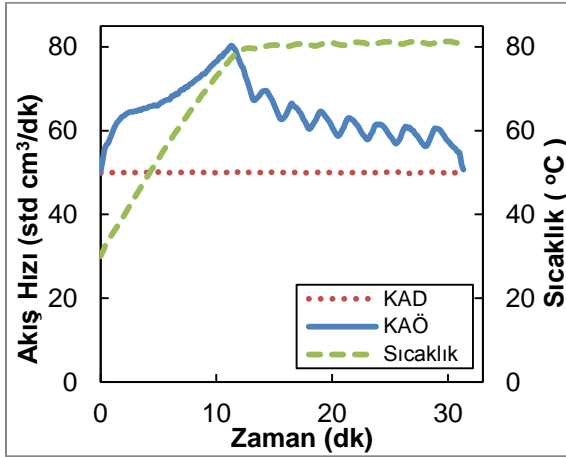


Şekil E1. Kütlece %10 DBU:1-Propanol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

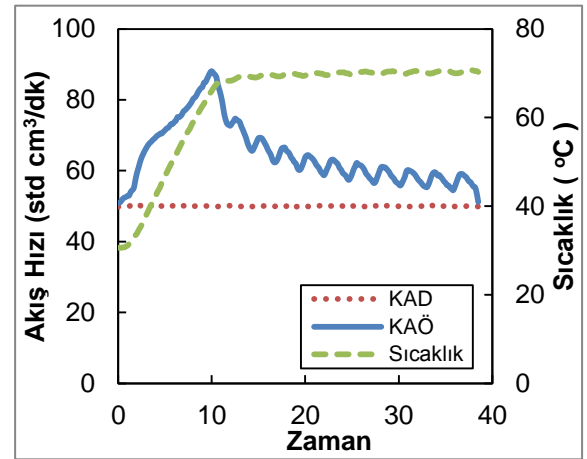
EK 2. Kütlece %10 DBU:2-Propanol Sisteminin Absorpsiyon-Desorpsiyon Çıktıları



Şekil E3. Kütlece %10 DBU:2-Propanol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

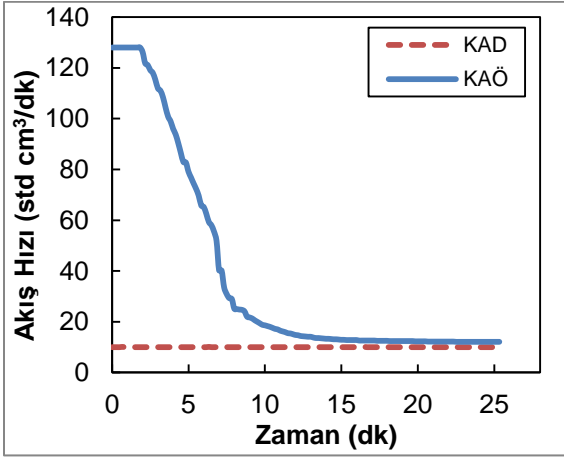


Şekil E2. Kütlece %10 DBU:1-Propanol Sistemine 80 °C 1,1 bar'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)

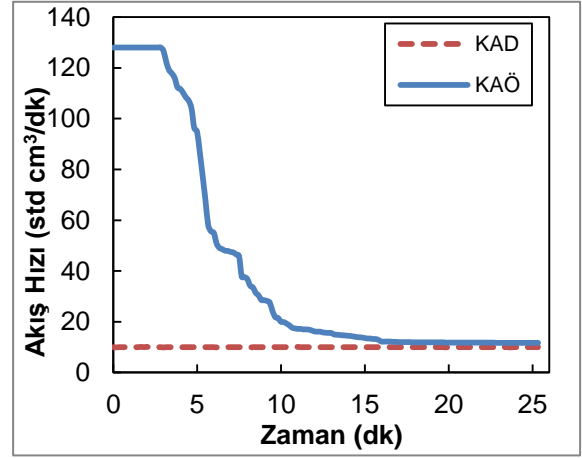


Şekil E4. Kütlece %10 DBU:2-Propanol Sistemine 70 °C 1,1 bar'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)

EK 3. Kütlece %10 DBU:n-Bütanol Sisteminin Absorpsiyon-Desorpsiyon Çıktıları

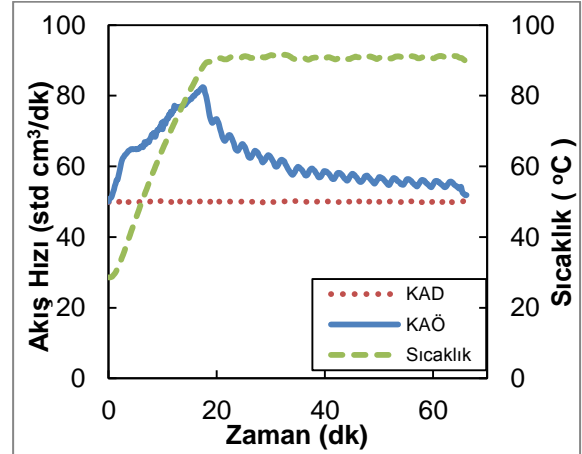
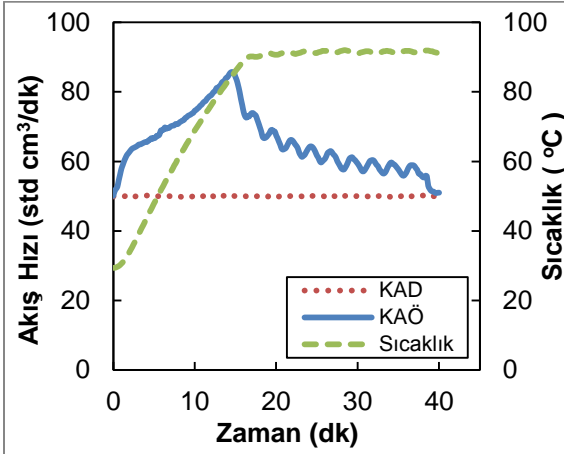


EK 4. Kütlece %10 DBU:1-Pentanol Sisteminin Absorpsiyon-Desorpsiyon Çıktıları



Şekil E5. Kütlece %10 DBU:n-Bütanol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

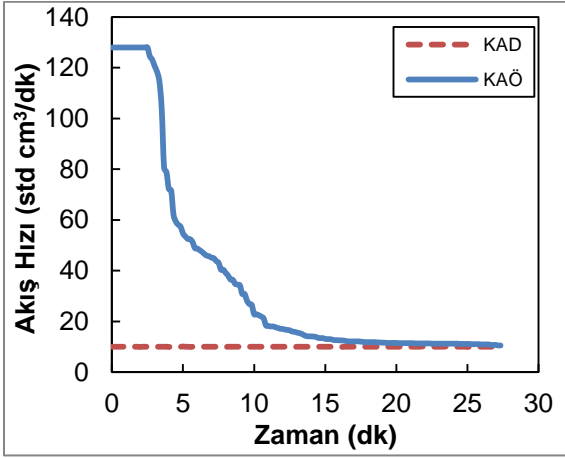
Şekil E7. Kütlece %10 DBU:1-Pentanol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)



Şekil E6. Kütlece %10 DBU:n-Bütanol Sistemine 90 °C 1,1 bar'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)

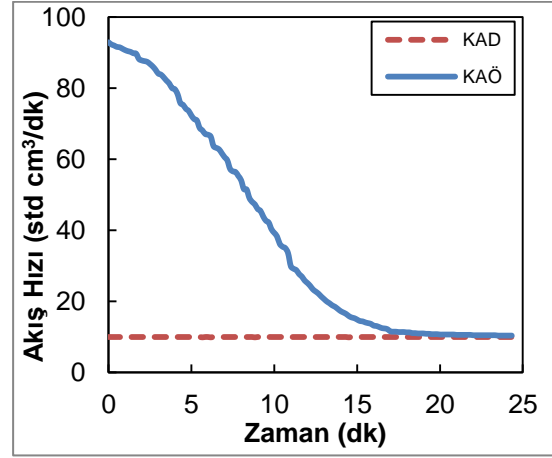
Şekil E8. Kütlece %10 DBU: 1-Pentanol Sistemine 90 °C 1,1 bar'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)

EK 5. Kütlece %10 DBU:1-Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon-Desorpsiyon Çıktıları

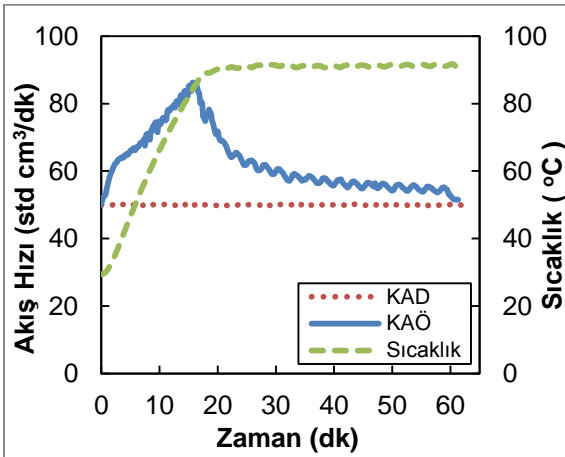


Şekil E9. Kütlece %10 DBU:1-Hekzanol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

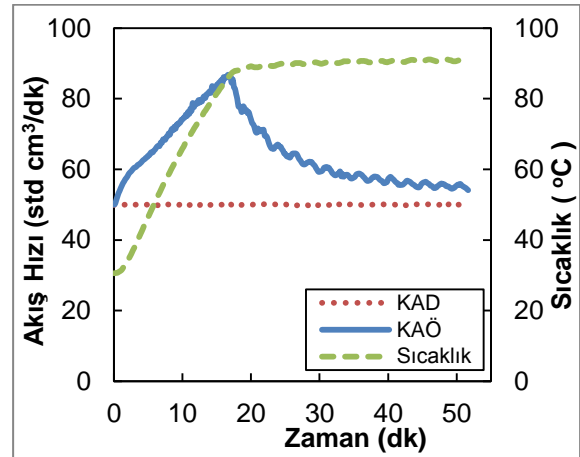
EK 6. Kütlece %10 DBU:1-Heptanol Sisteminin Absorpsiyon-Desorpsiyon Çıktıları



Şekil E11. Kütlece %10 DBU:1-Heptanol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

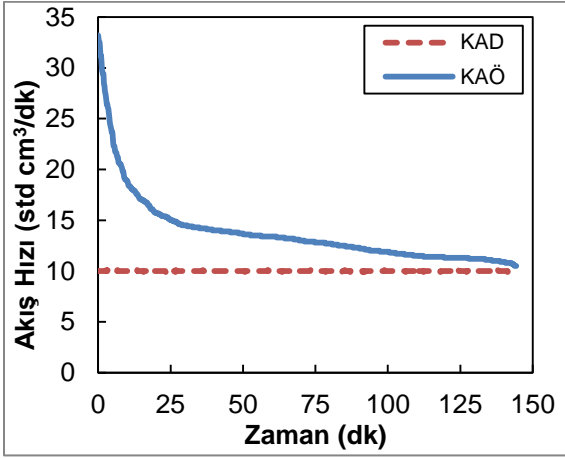


Şekil E10. Kütlece %10 DBU:1-Hekzanol Sistemine 90 °C 1,1 bar'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)



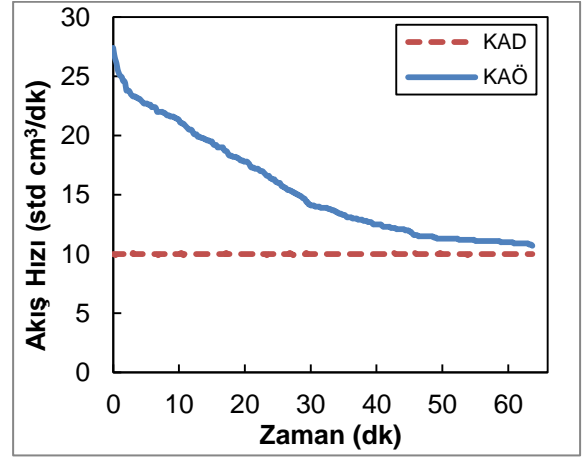
Şekil E12. Kütlece %10 DBU:1-Heptanol Sistemine 90 °C 1,1 bar'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)

EK 7. Kütlece %10 DBU:DEG
Sisteminin Absorpsiyon-Desorpsiyon
Çıktıları

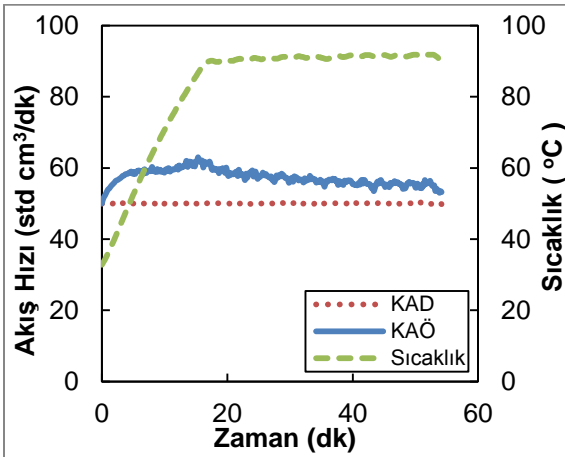


Şekil E13. Kütlece %10 DBU:DEG
Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂
yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

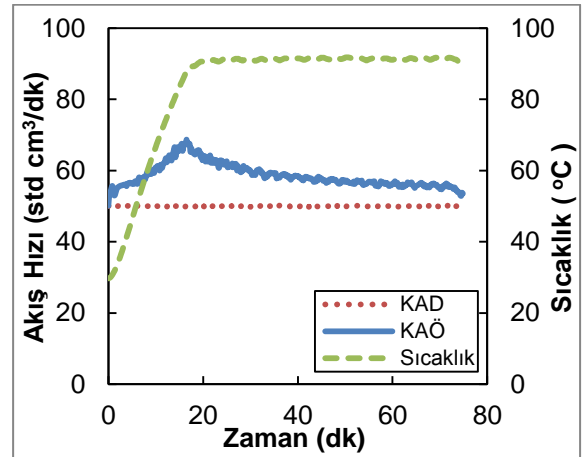
EK 8. Kütlece %10 DBU:TEG
Sisteminin Absorpsiyon-Desorpsiyon
Çıktıları



Şekil E15. Kütlece %10 DBU:TEG
Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂
yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

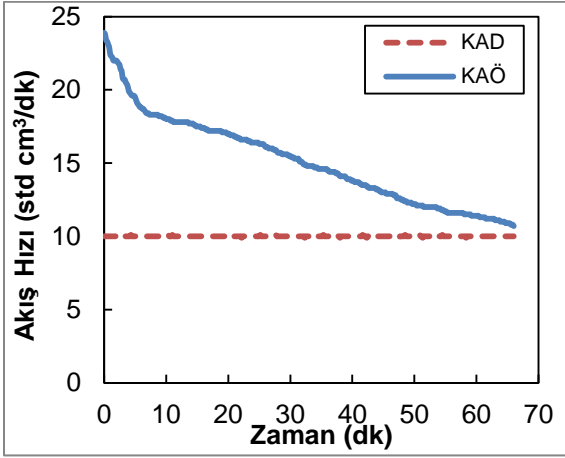


Şekil E14. Kütlece %10 DBU:DEG
Sistemine 90 °C 1,1 bar'da
desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)



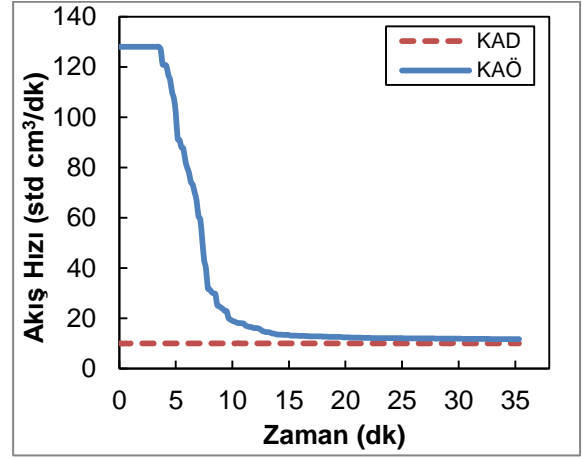
Şekil E16. Kütlece %10 DBU:TEG
Sistemine 90 °C 1,1 bar'da
desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)

EK 9. Kütlece %10 DBU:Bütan-1,4,Diol Sisteminin Absorpsiyon-Desorpsiyon Çıktıları

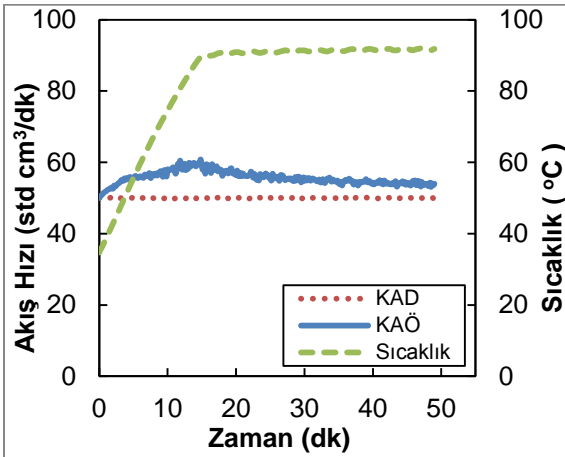


Şekil E17. Kütlece %10 DBU:Bütan-1,4,Diol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

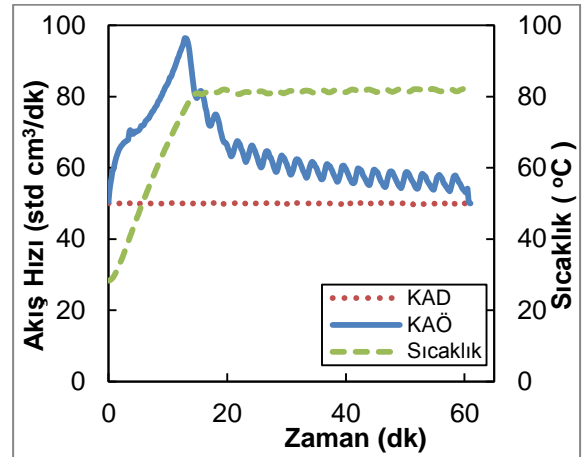
EK 10. Kütlece %10 TMG:1-Propanol Sisteminin Absorpsiyon-Desorpsiyon Çıktıları



Şekil E19. Kütlece %10 TMG:1-Propanol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

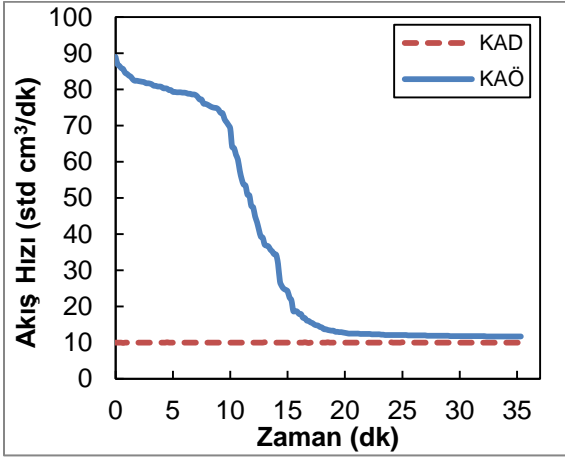


Şekil E18. Kütlece %10 DBU:Bütan-1,4,Diol Sistemine 90 °C 1,1 bar'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)



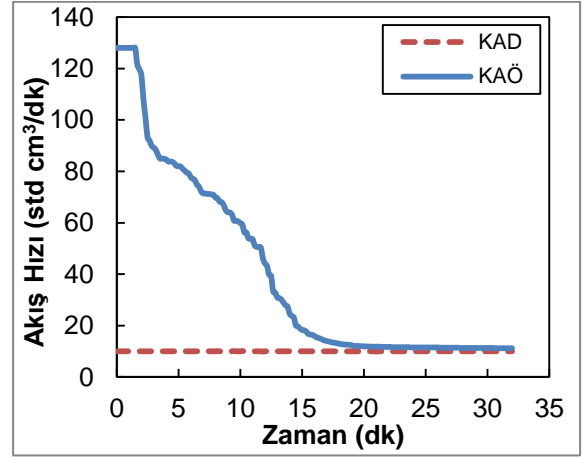
Şekil E20. Kütlece %10 TMG:1-Propanol Sistemine 80 °C 1,1 bar'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)

EK 11. Kütlece %10 TMG:2-Propanol Sisteminin Absorpsiyon-Desorpsiyon Çıktıları

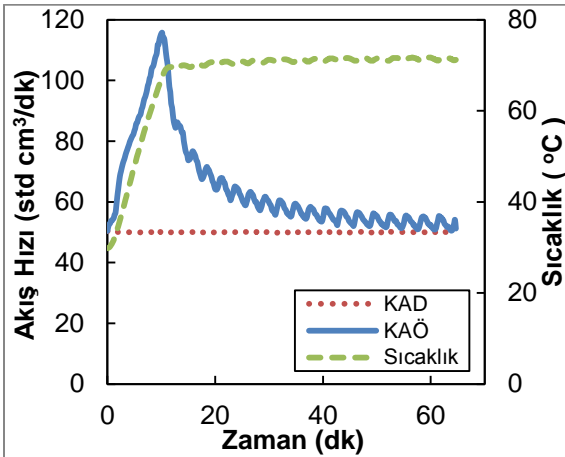


Şekil E21. Kütlece %10 TMG:2-Propanol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

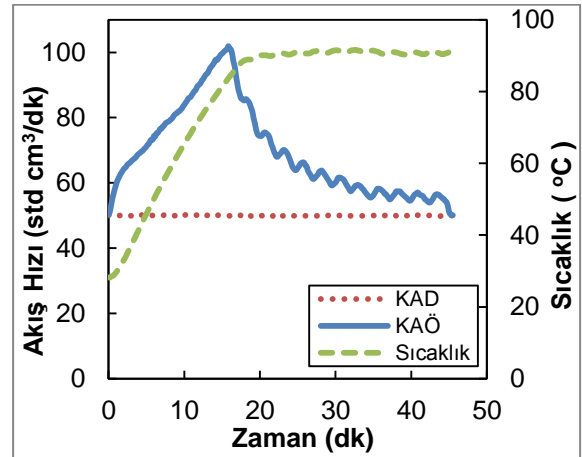
EK 12. Kütlece %10 TMG:n-Bütanol Sisteminin Absorpsiyon-Desorpsiyon Çıktıları



Şekil E23. Kütlece %10 TMG:n-Bütanol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

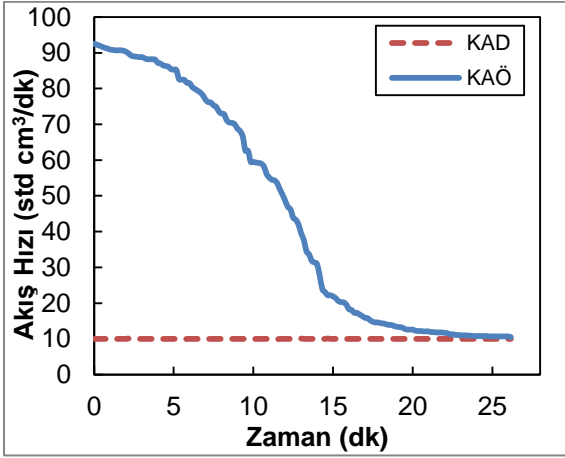


Şekil E22. Kütlece %10 TMG:2-Propanol Sistemine 70 °C 1,1 bar'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)



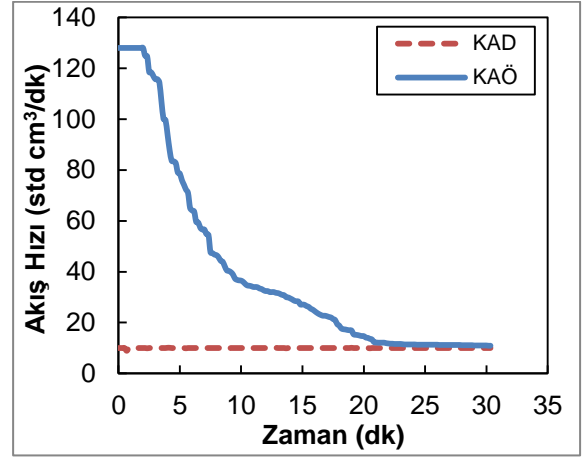
Şekil E24. Kütlece %10 TMG:n-Bütanol Sistemine 90 °C 1,1 bar'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)

EK 13. Kütlece %10 TMG:1-Pentanol Sisteminin Absorpsiyon-Desorpsiyon Çıktıları

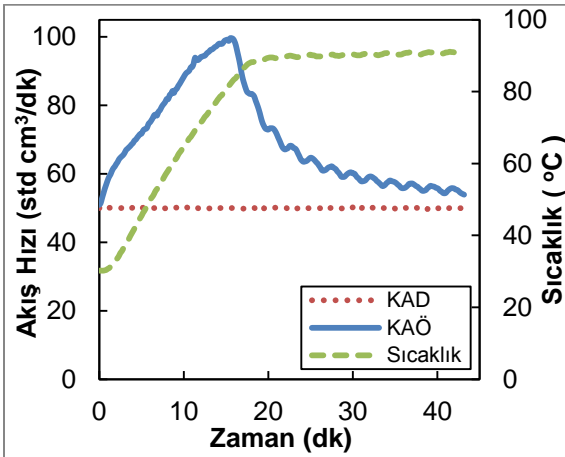


Şekil E25. Kütlece %10 TMG:1-Pentanol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

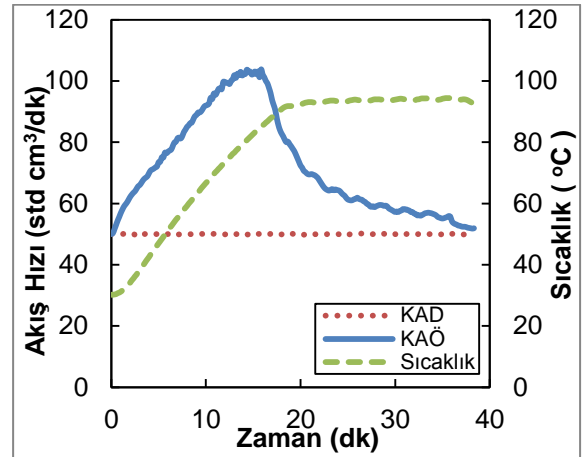
EK 14. Kütlece %10 TMG:1-Hekzanol Sisteminin Absorpsiyon-Desorpsiyon Çıktıları



Şekil E27. Kütlece %10 TMG:1-Hekzanol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

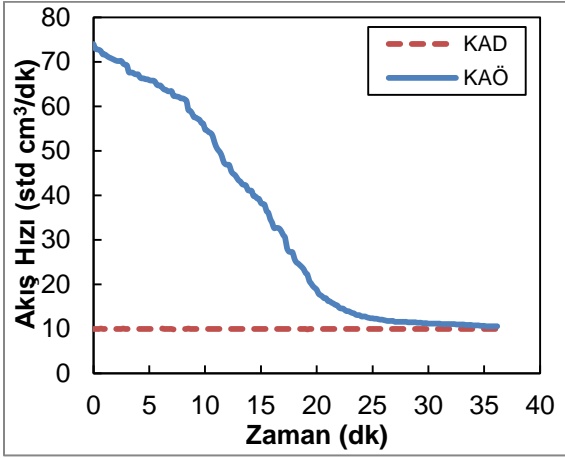


Şekil E26. %10 TMG:1-Pentanol Sistemine 90 °C 1,1 bar'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)



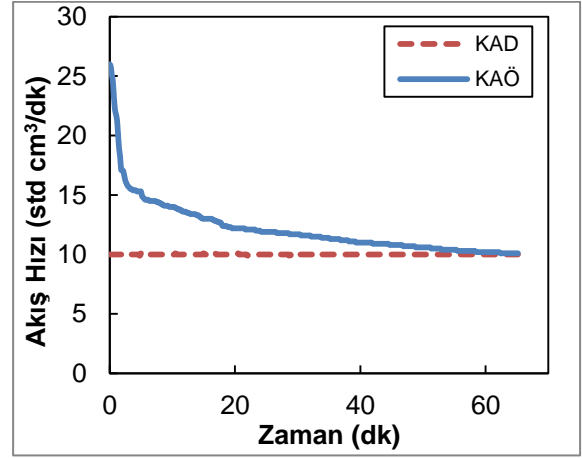
Şekil E28. %10 TMG:1-Hekzanol Sistemine 90 °C 1,1 bar'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)

EK 15. Kütlece %10 TMG:1-Heptanol Sisteminin Absorpsiyon-Desorpsiyon Çıktıları

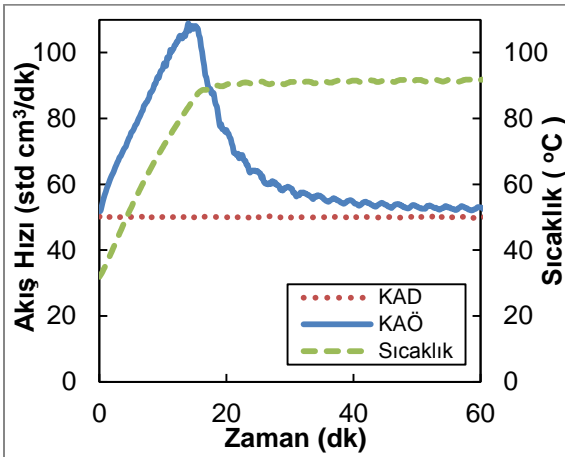


Şekil E29. Kütlece %10 TMG:1-Heptanol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

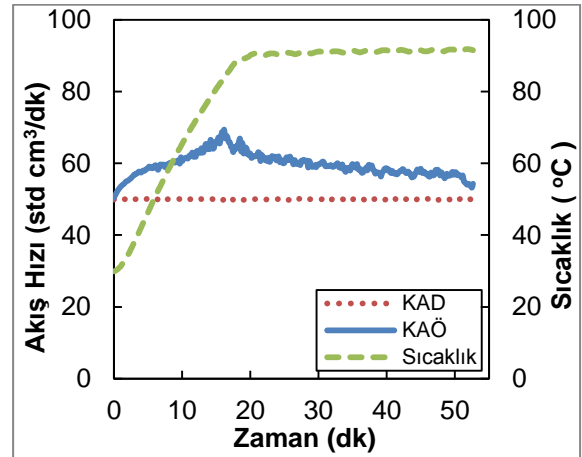
EK 16. Kütlece %10 TMG:DEG Sisteminin Absorpsiyon-Desorpsiyon Çıktıları



Şekil E31. Kütlece %10 TMG:DEG Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

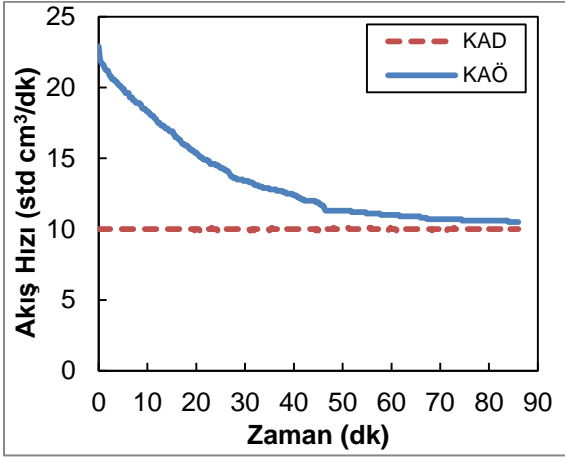


Şekil E30. %10 TMG:1-Heptanol Sistemine 90 °C 1,1 bar'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)



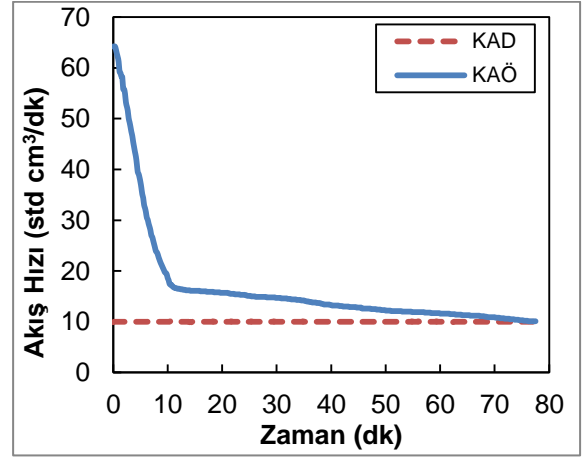
Şekil E32. %10 TMG:DEG Sistemine 90 °C 1,1 bar'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)

EK 17. Kütlece %10 TMG:TEG Sisteminin Absorpsiyon-Desorpsiyon Çıktıları

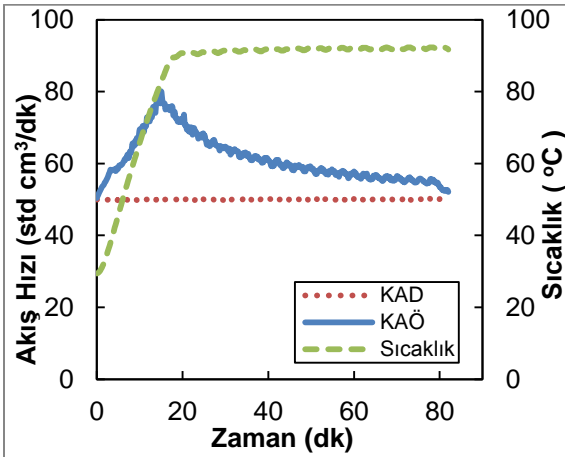


Şekil E33. Kütlece %10 TMG:TEG Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

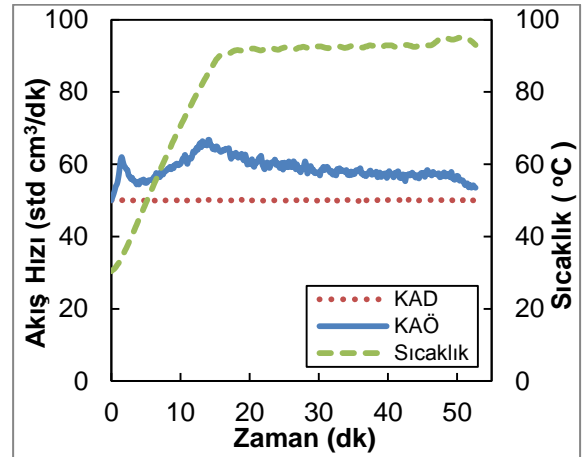
EK 18. Kütlece %10 TMG:Bütan-1,4,Diol Sisteminin Absorpsiyon-Desorpsiyon Çıktıları



Şekil E35. Kütlece %10 TMG:Bütan-1,4,Diol Sistemine 30 °C 2 bar'da CO₂ yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

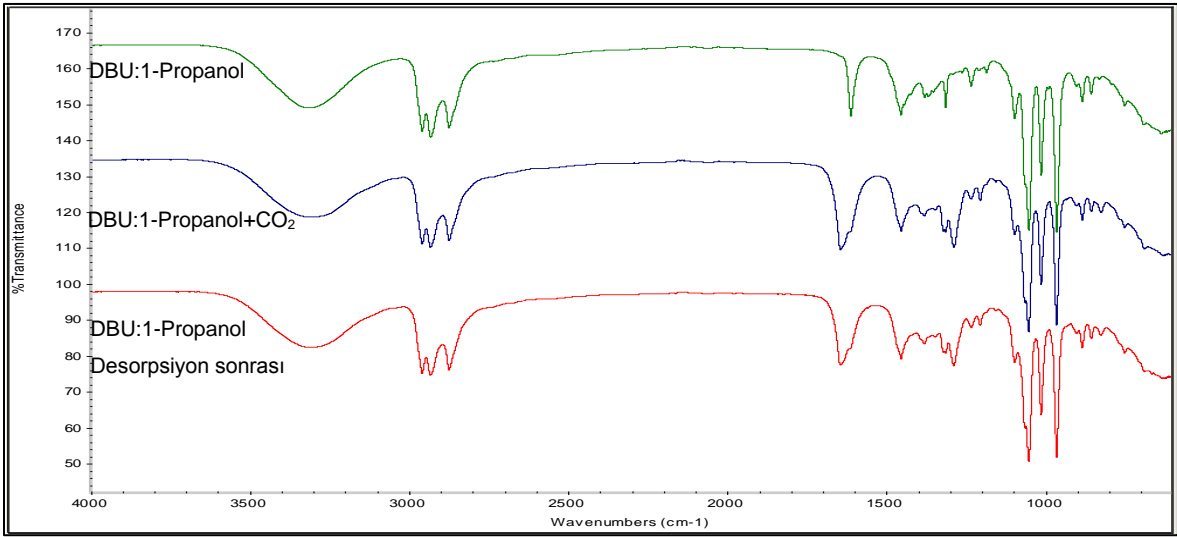


Şekil E34. %10 TMG:TEG Sistemine 90 °C 1,1 bar'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)

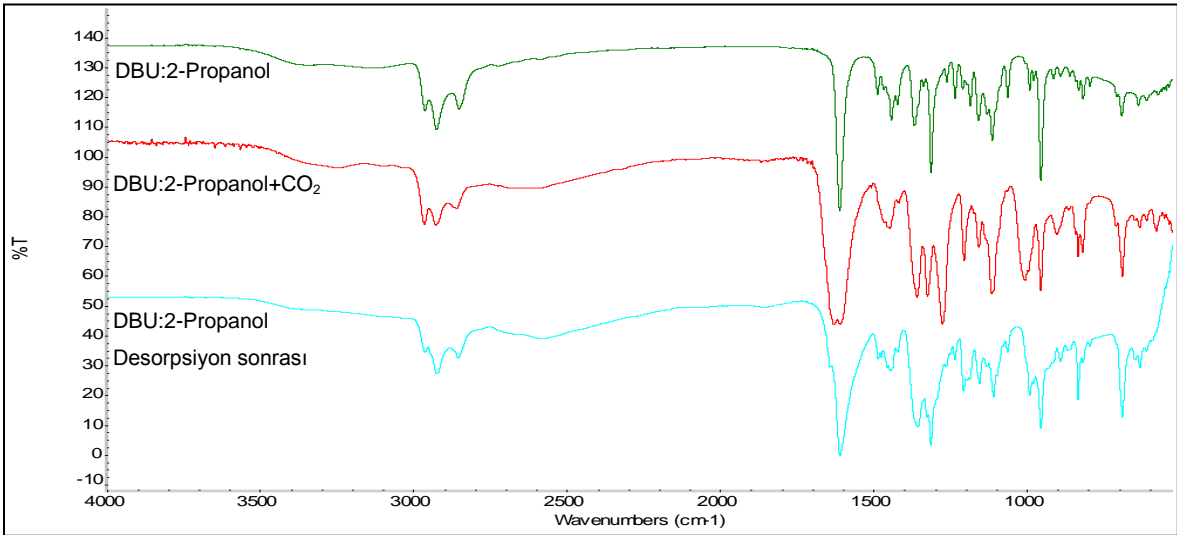


Şekil E36. %10 TMG:Bütan-1,4,Diol Sistemine 90 °C 1,1 bar'da desorpsiyonu (1. Desorpsiyon)

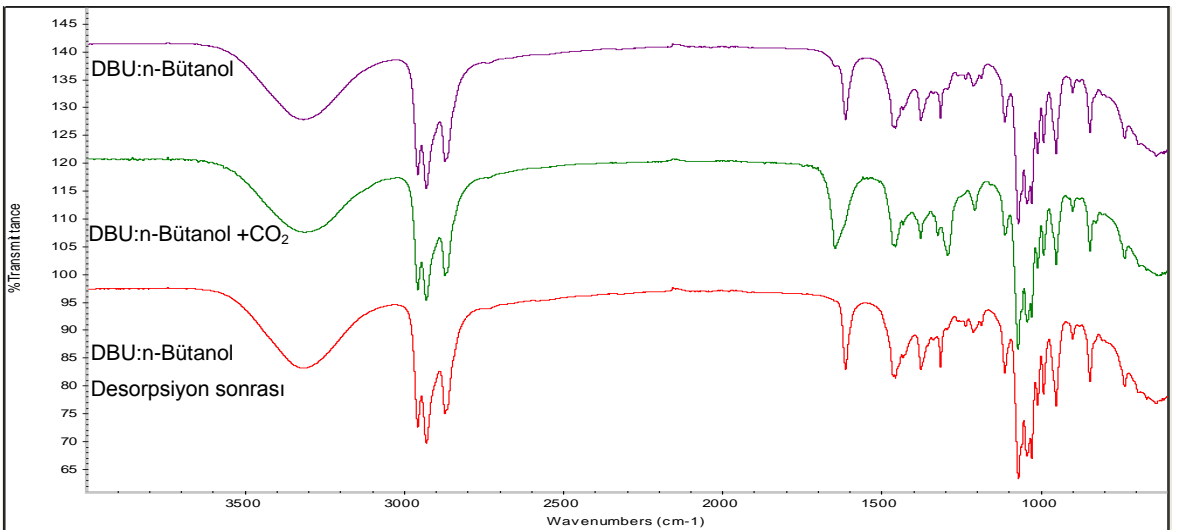
EK 19. CO₂-TOS Sistemlerinin FT-IR Sonuçları



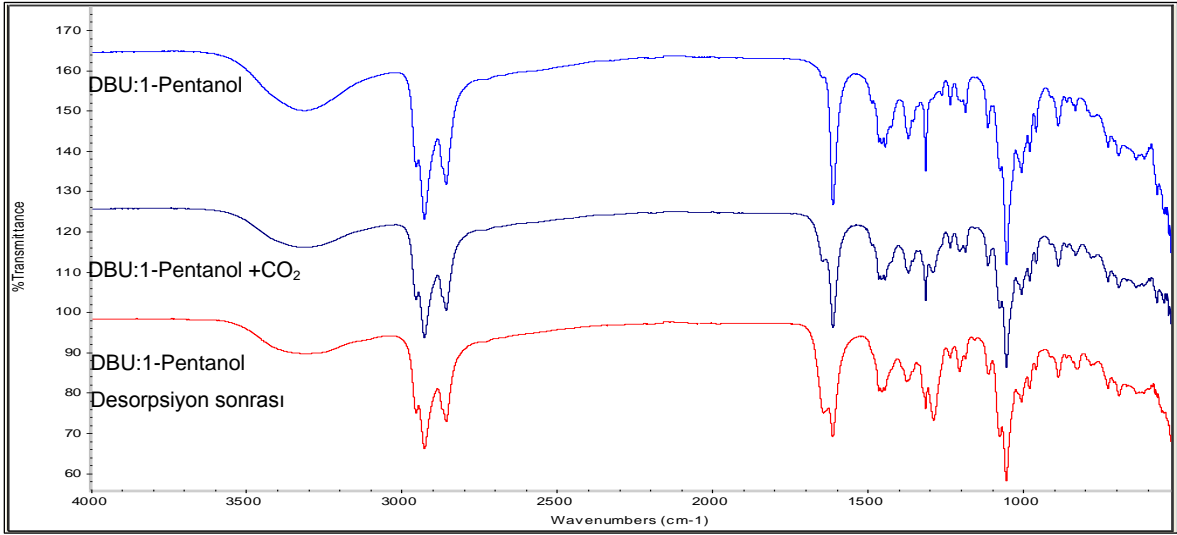
Şekil E37. DBU:1-Propanol Sisteminin FT-IR sonuçları



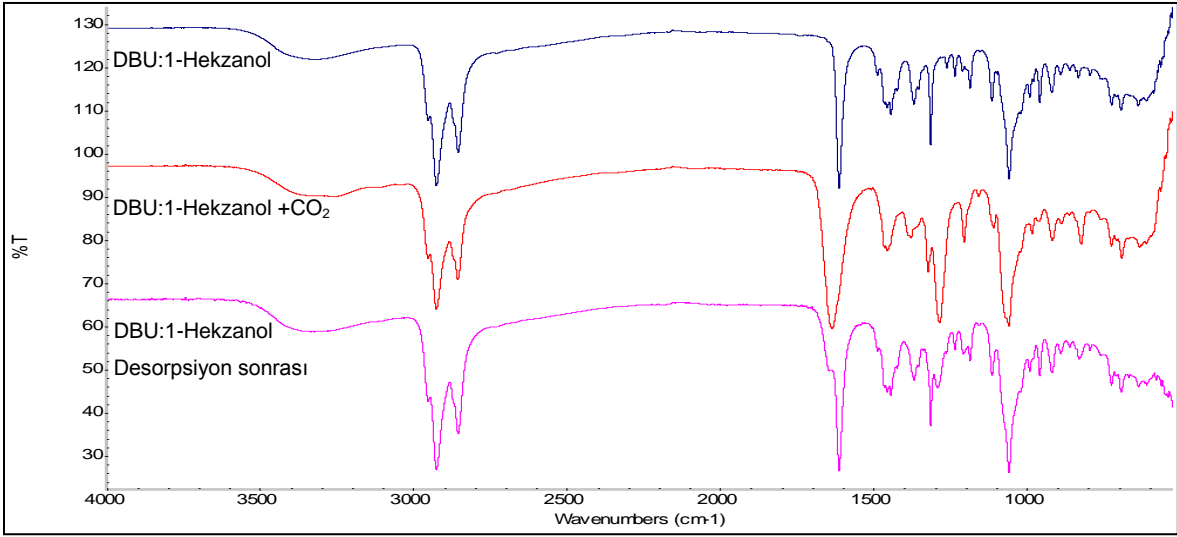
Şekil E38. DBU:2-Propanol Sisteminin FT-IR sonuçları



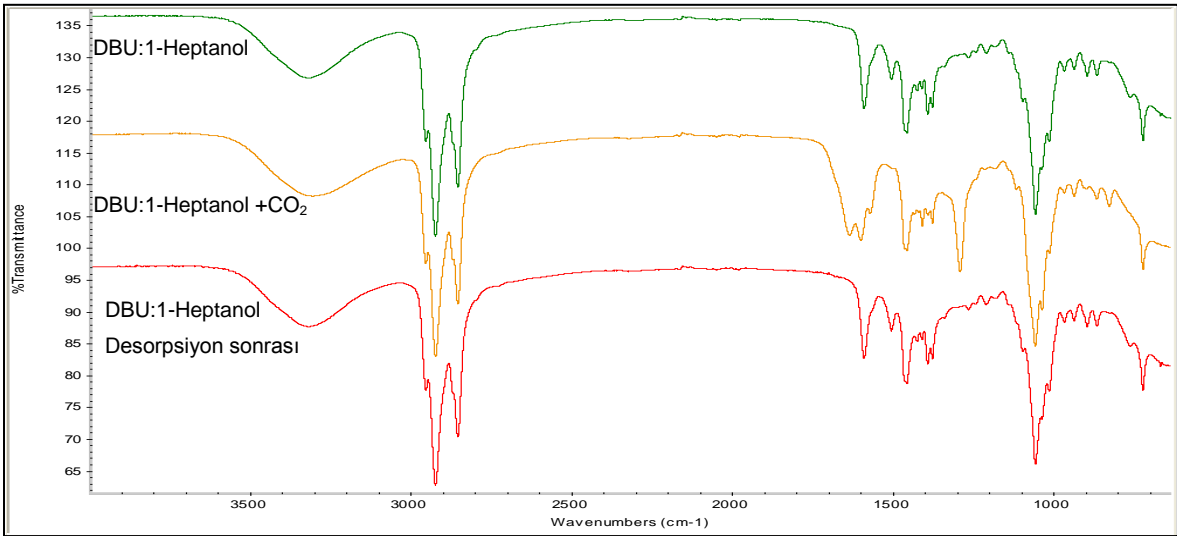
Şekil E39. DBU:n-Bütanol Sisteminin FT-IR sonuçları



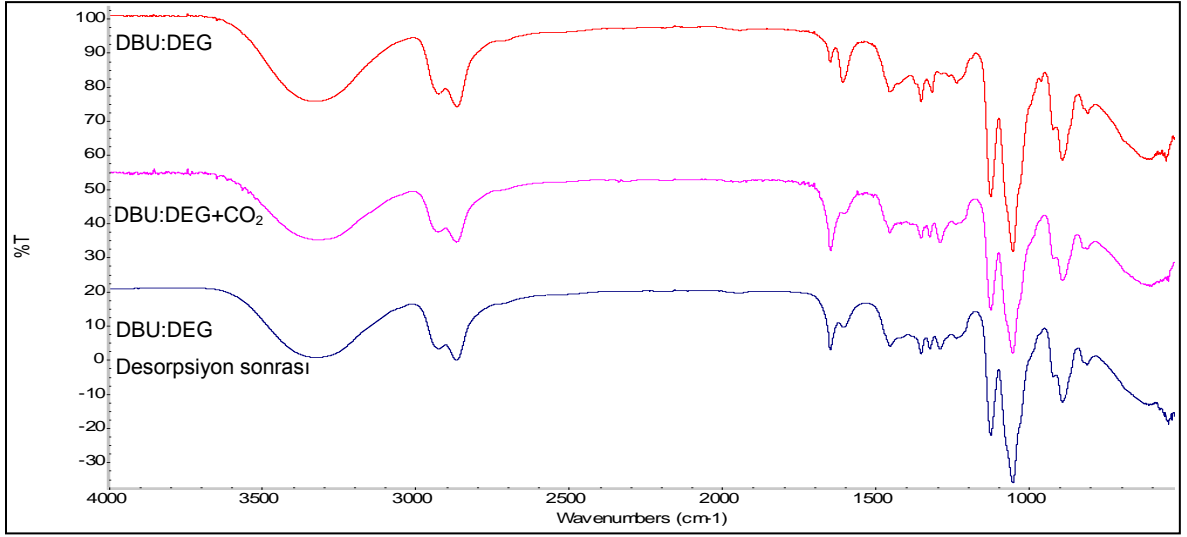
Şekil E40. DBU:1-Pentanol Sisteminin FT-IR sonuçları



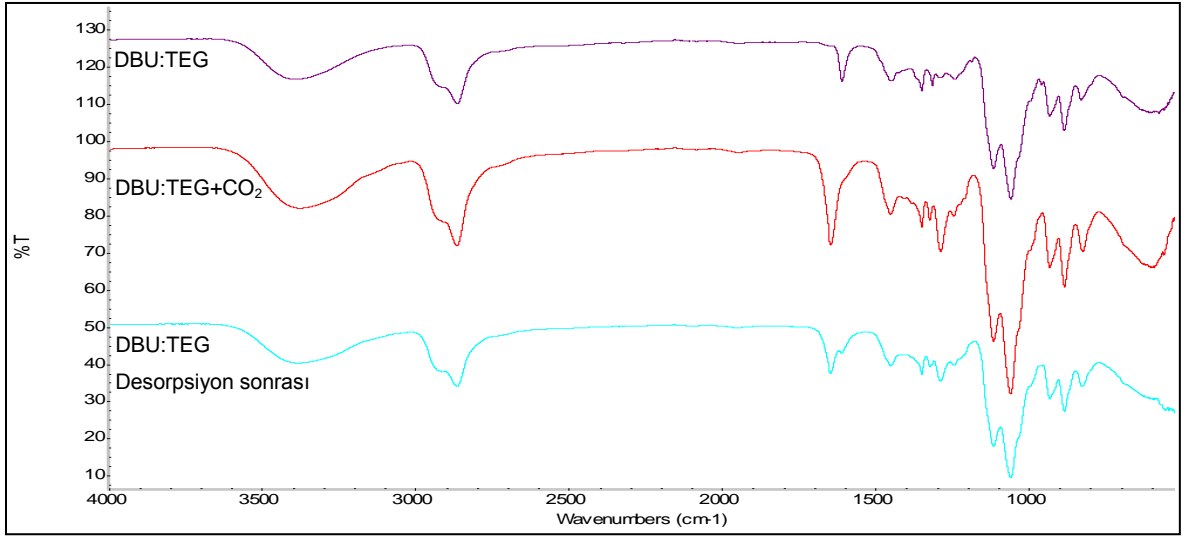
Şekil E41. DBU:1-Hekzanol Sisteminin FT-IR sonuçları



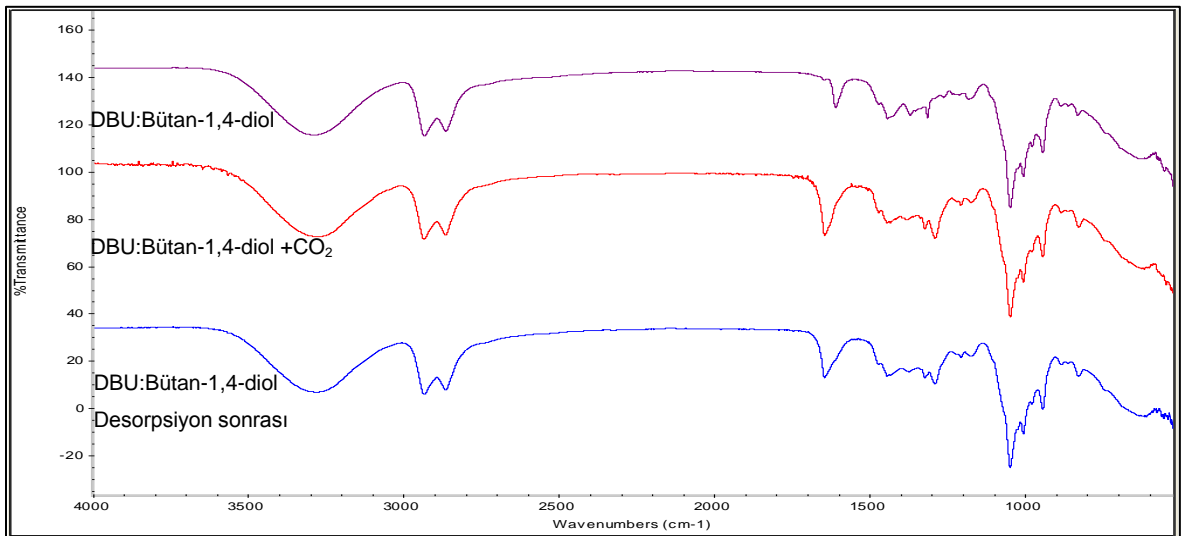
Şekil E42. DBU:1-Heptanol Sisteminin FT-IR sonuçları



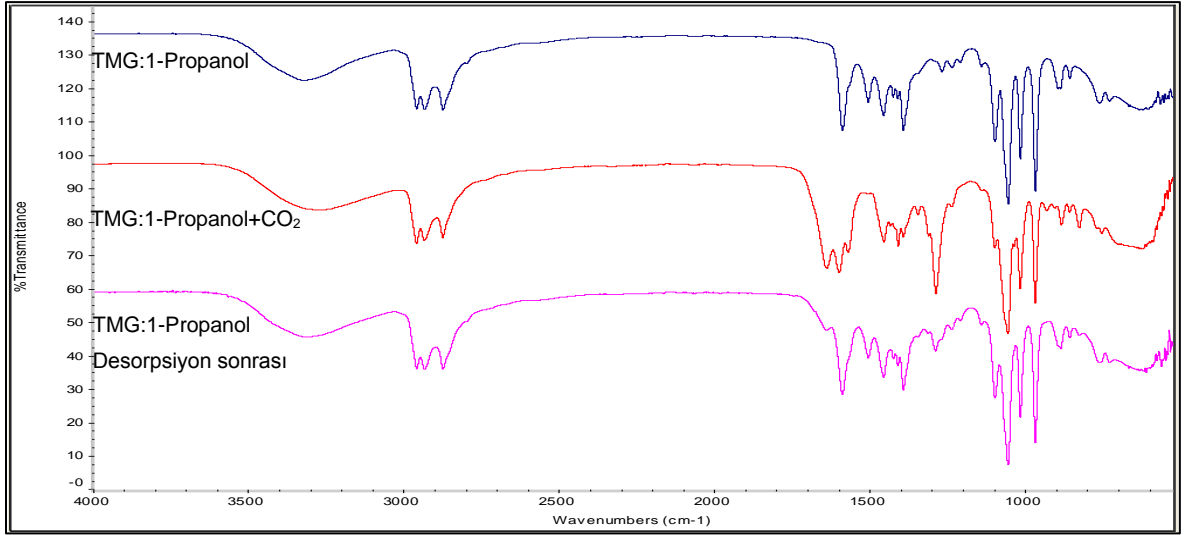
Şekil E43. DBU:DEG Sisteminin FT-IR sonuçları



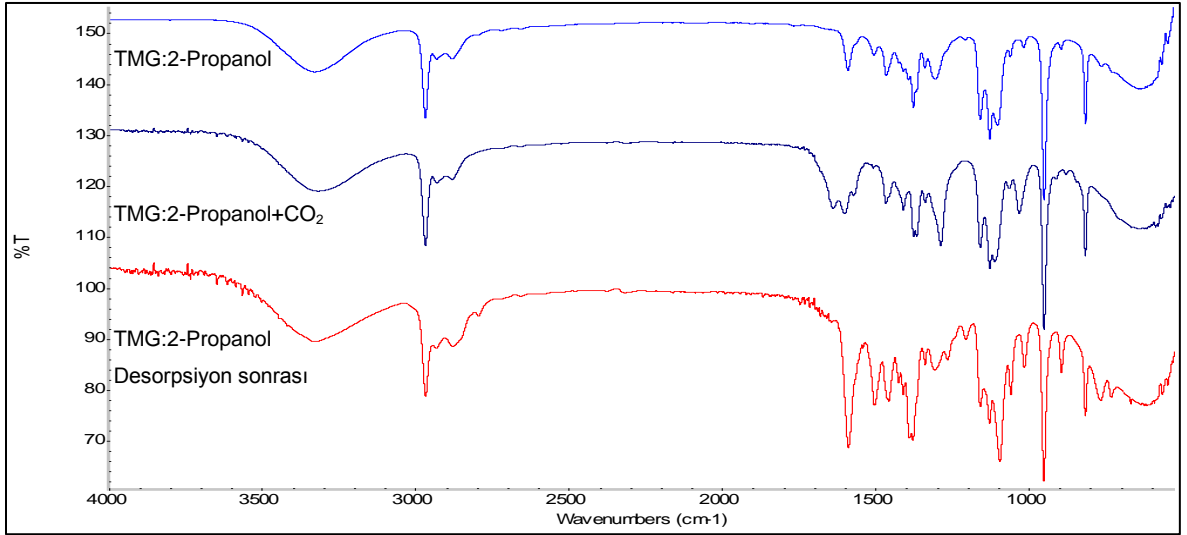
Şekil E44. DBU:TEG Sisteminin FT-IR sonuçları



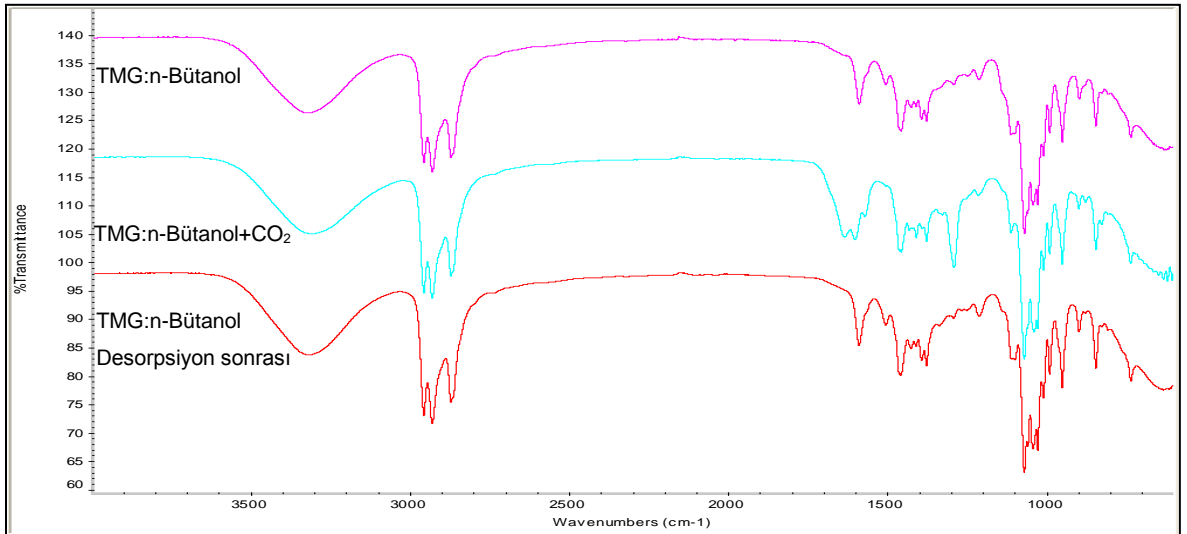
Şekil E45. DBU:Bütan-1,4-diol Sisteminin FT-IR sonuçları



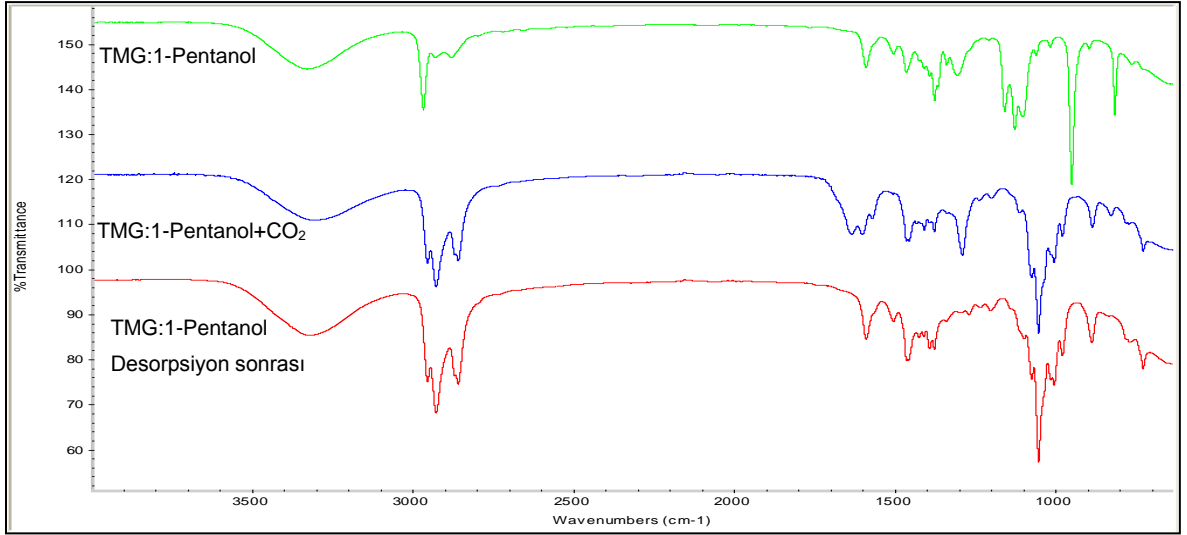
Şekil E46. TMG:1-Propanol Sisteminin FT-IR sonuçları



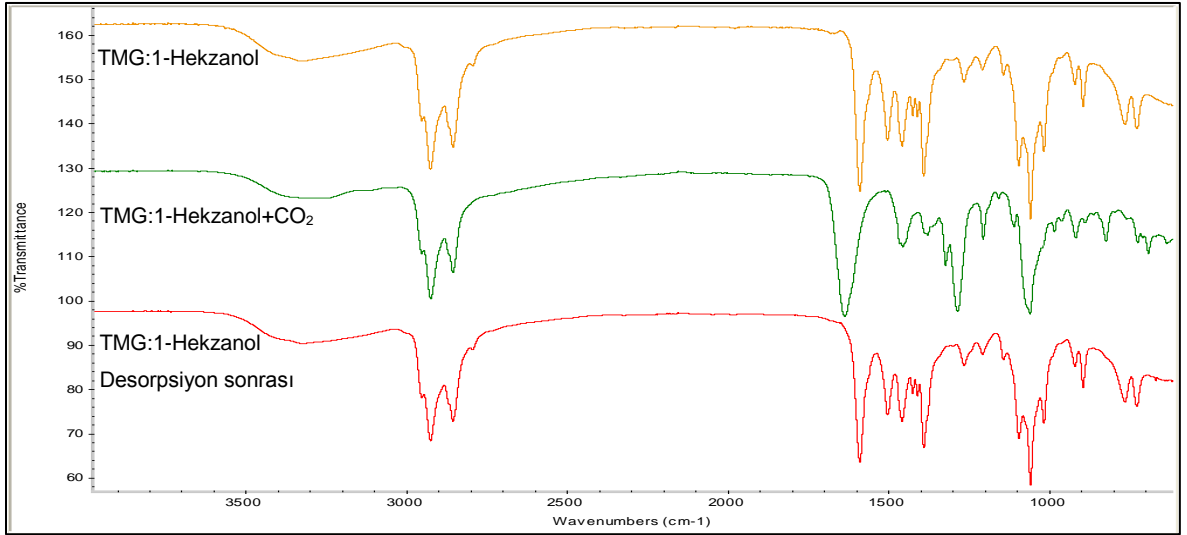
Şekil E47. TMG:2-Propanol Sisteminin FT-IR sonuçları



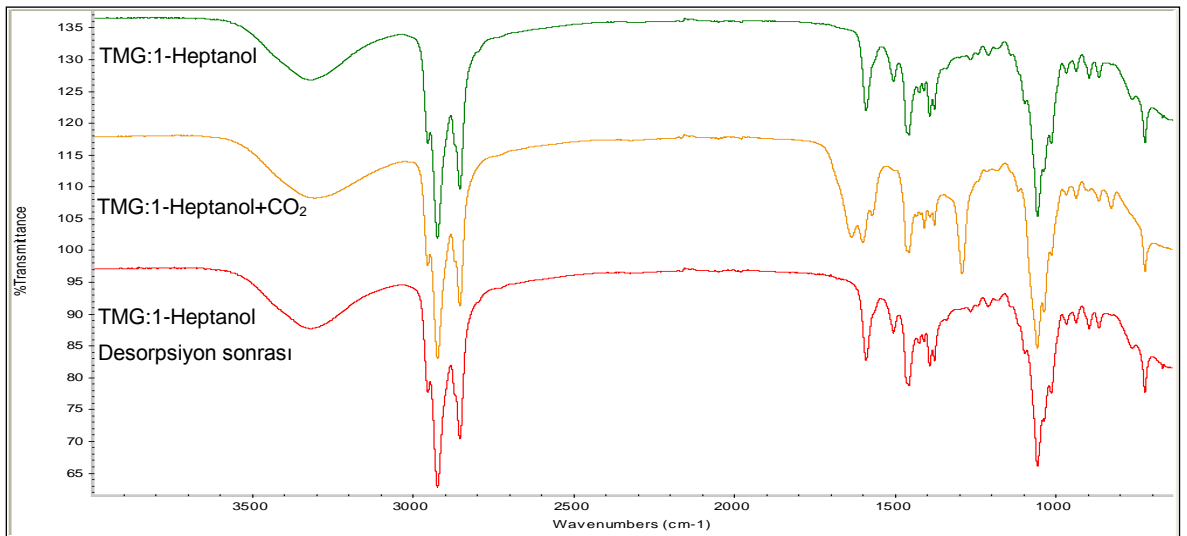
Şekil E48. TMG:n-Bütanol Sisteminin FT-IR sonuçları



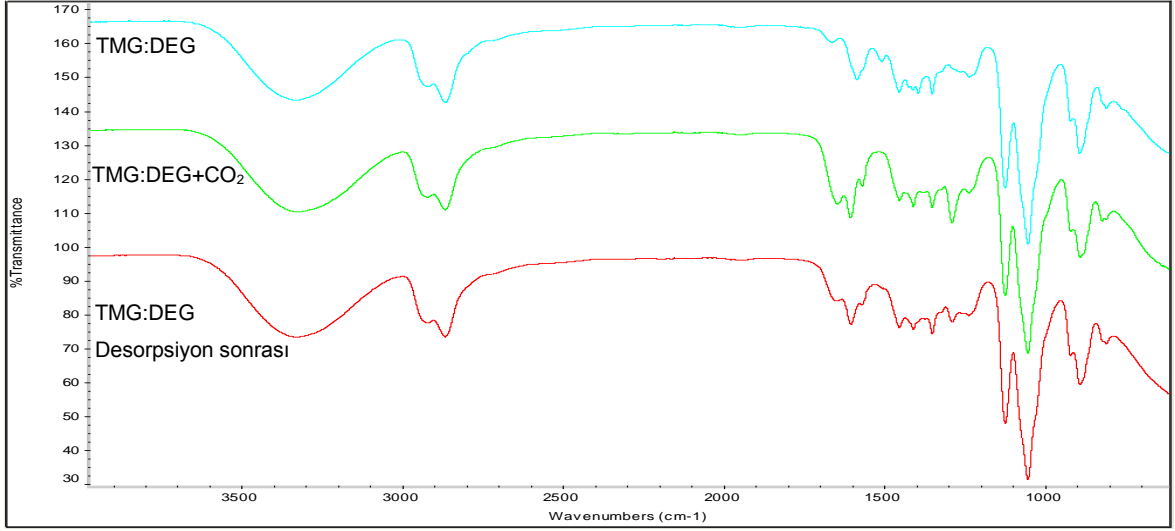
Şekil E49. TMG:1-Pentanol Sisteminin FT-IR sonuçları



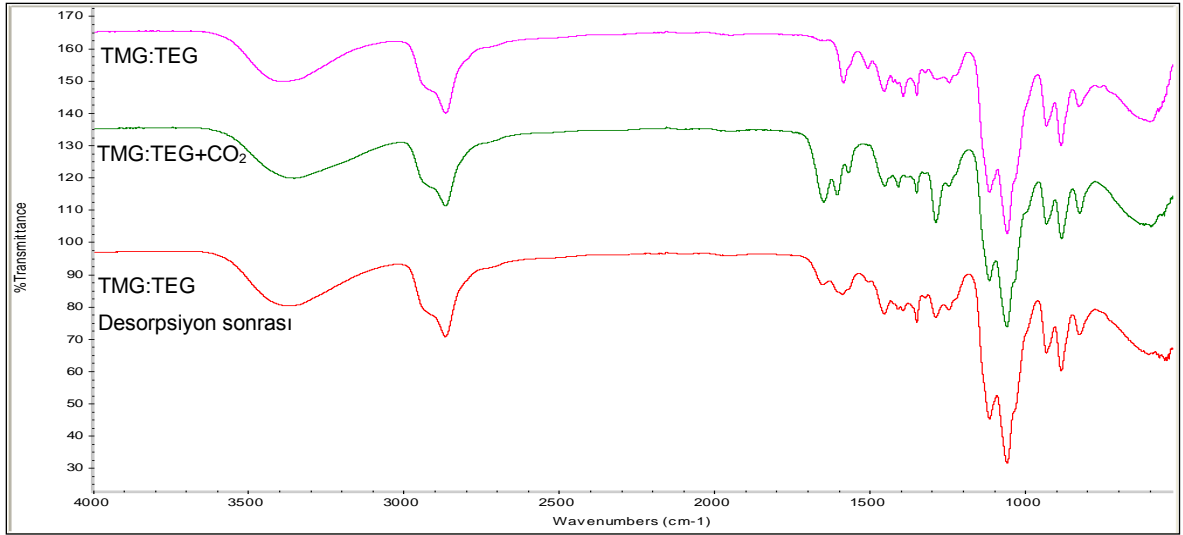
Şekil E50. TMG:1-Hekzanol Sisteminin FT-IR sonuçları



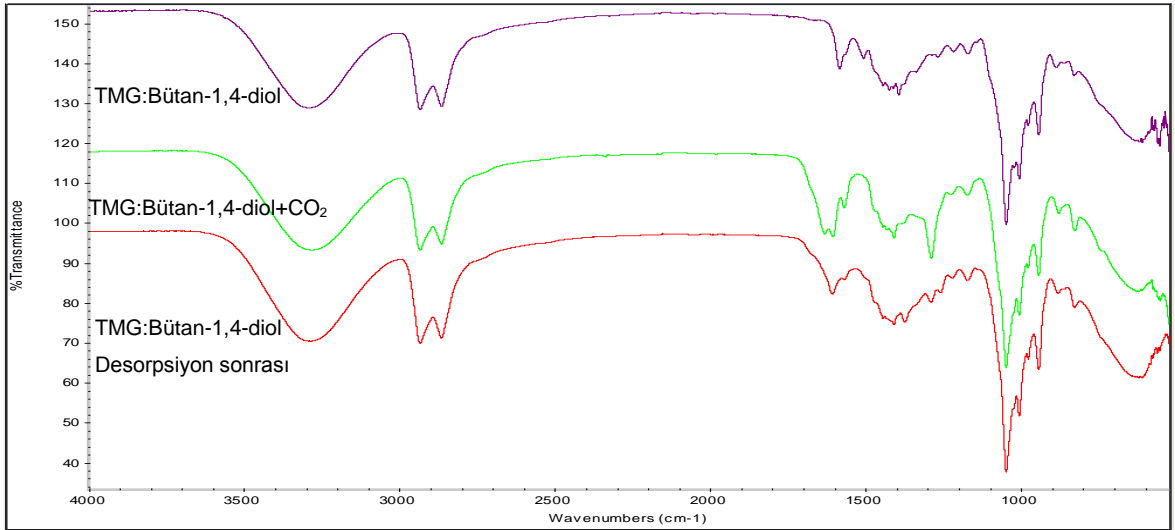
Şekil E51. TMG:1-Heptanol Sisteminin FT-IR sonuçları



Şekil E52. TMG:DEG Sisteminin FT-IR sonuçları

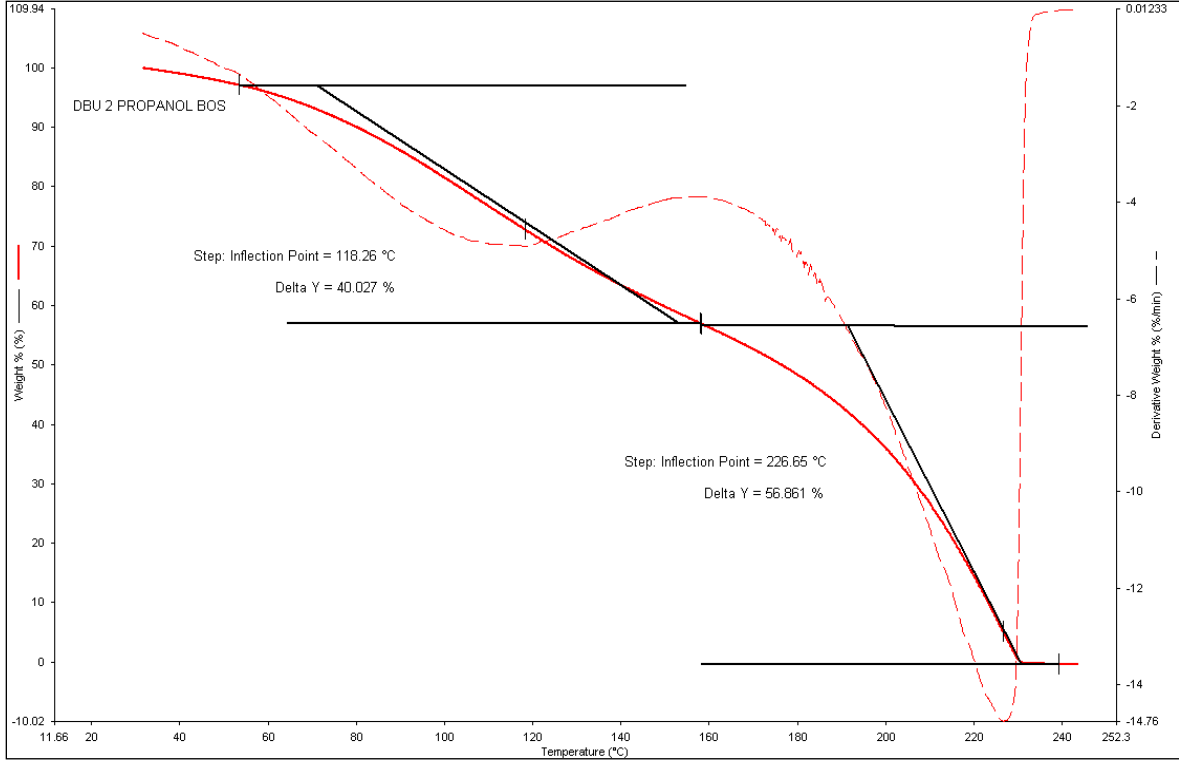


Şekil E53. TMG:TEG Sisteminin FT-IR sonuçları

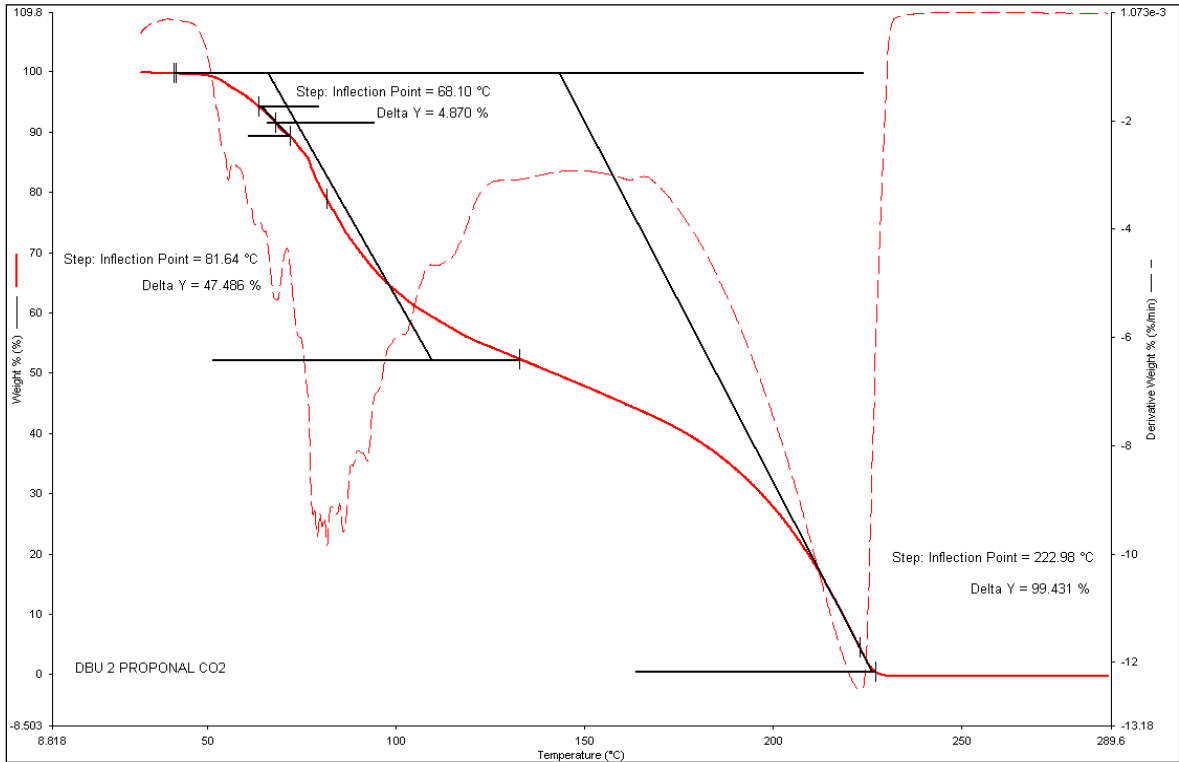


Şekil E54. TMG:Bütan-1,4-diol Sisteminin FT-IR sonuçları

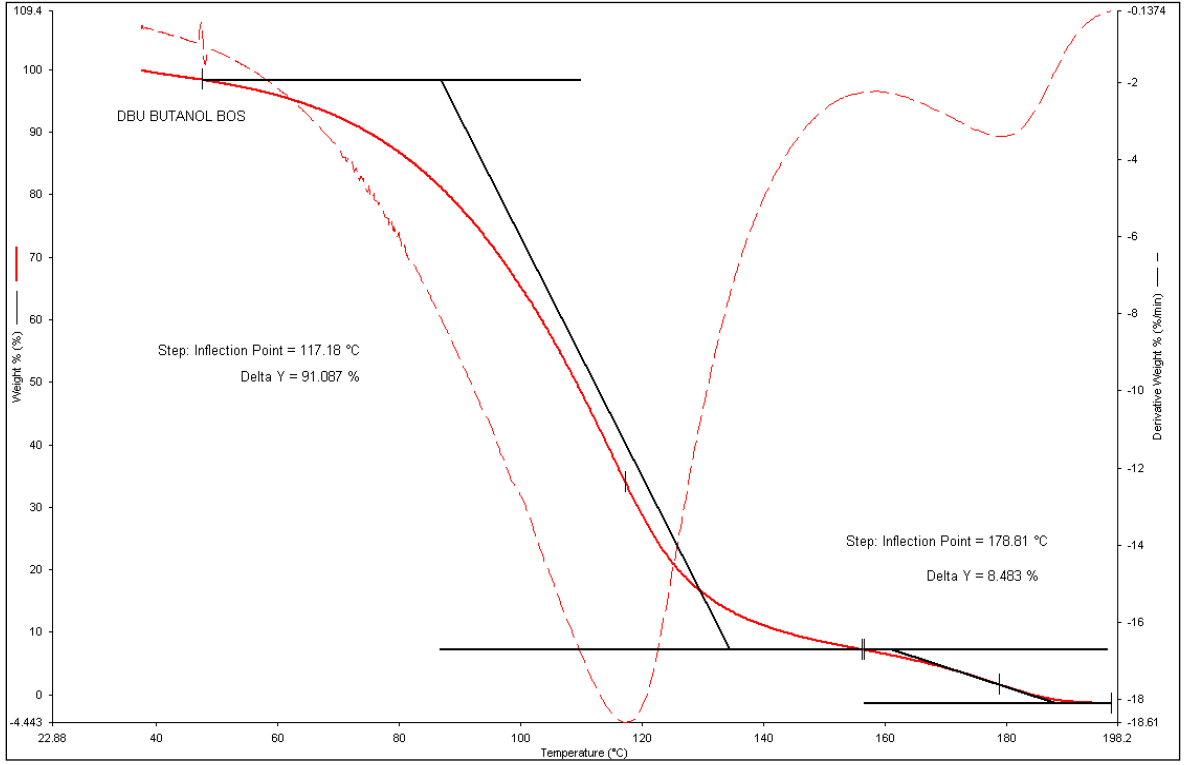
EK 20. CO₂-TOS Sistemlerinin TGA Sonuçları



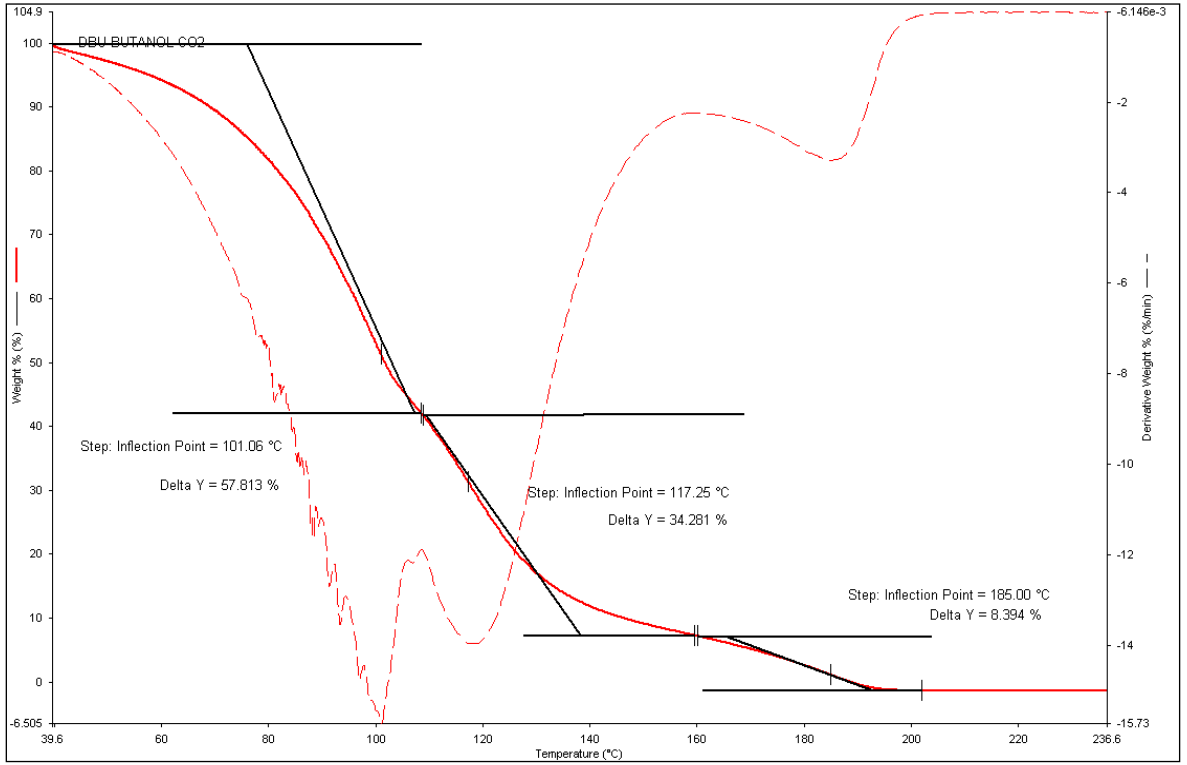
Şekil E55. Saf DBU:2-Propanol Sisteminin TGA sonuçları



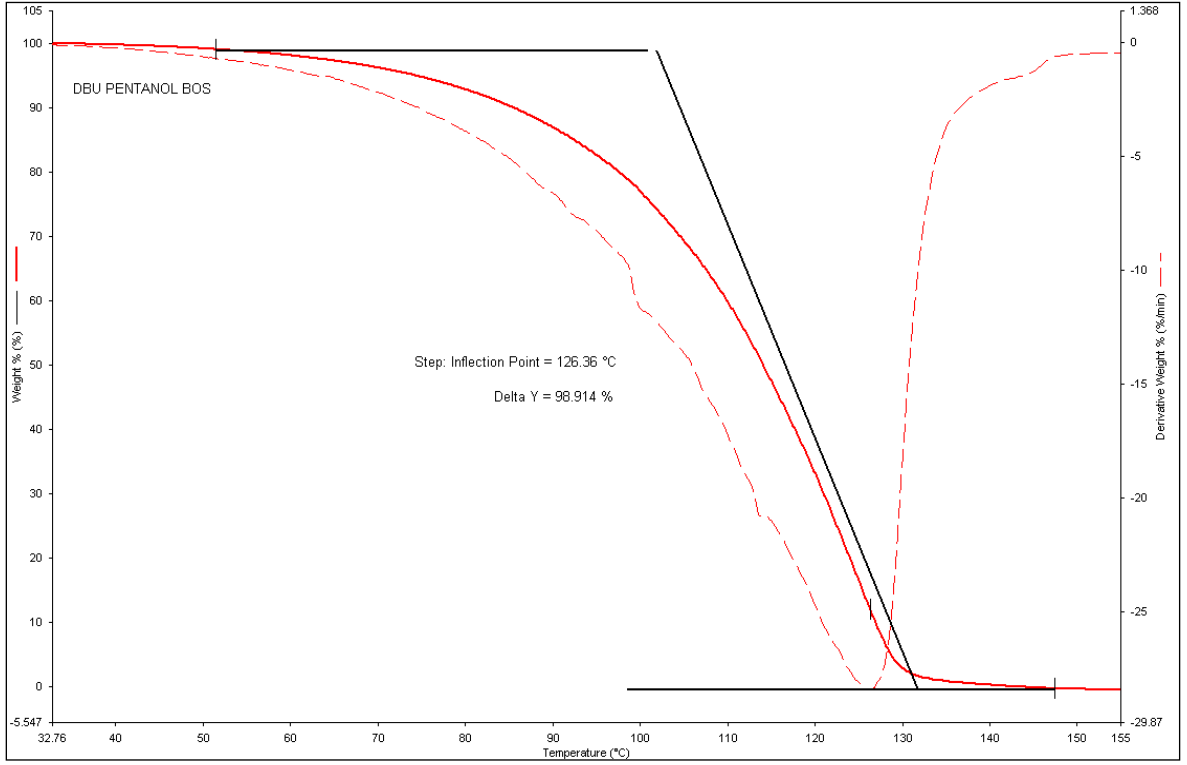
Şekil E56. DBU:2-Propanol Sisteminin CO₂ yükleme sonrası TGA sonuçları



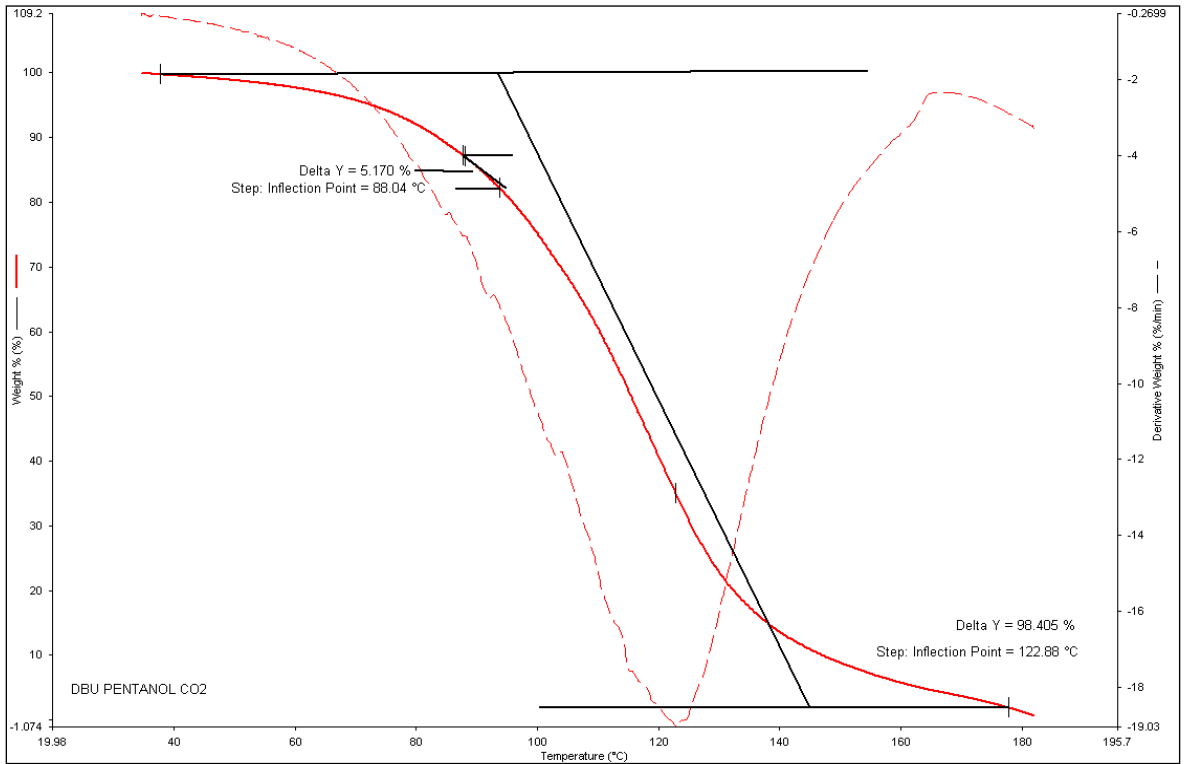
Şekil E57. Saf DBU:n-Bütanol Sisteminin TGA sonuçları



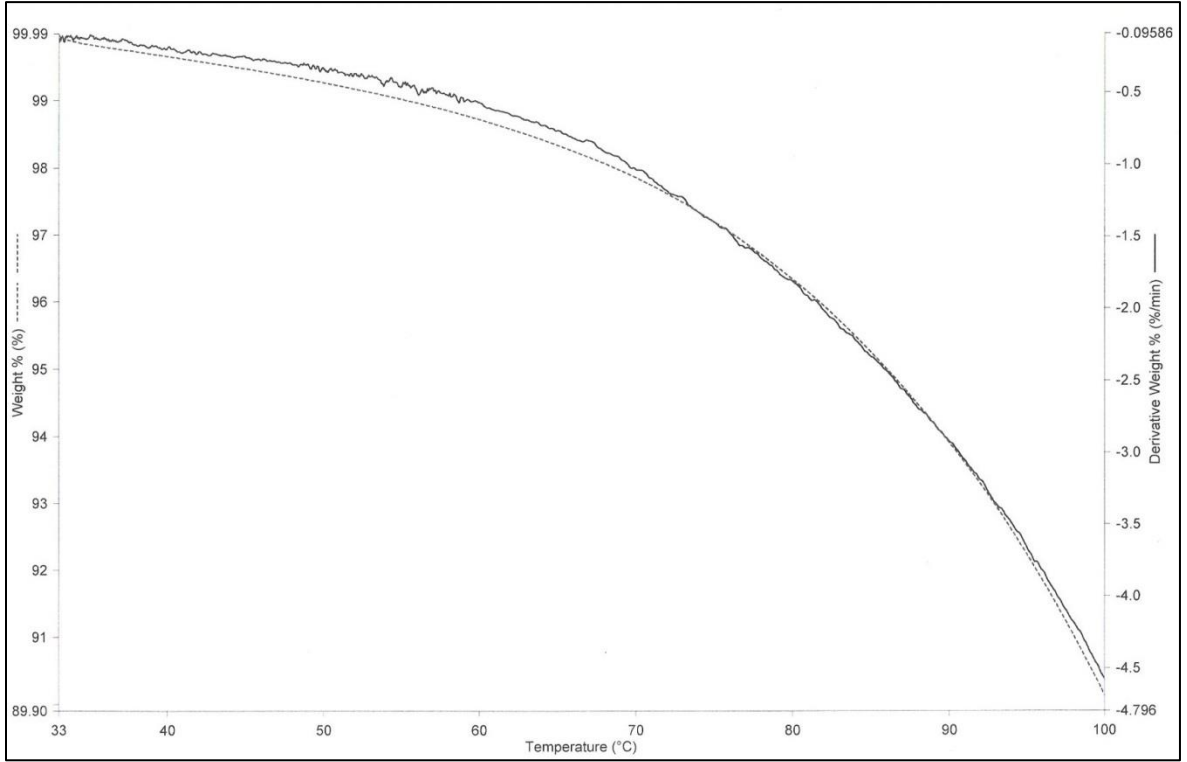
Şekil E58. DBU:n-Bütanol Sisteminin CO₂ yükleme sonrası TGA sonuçları



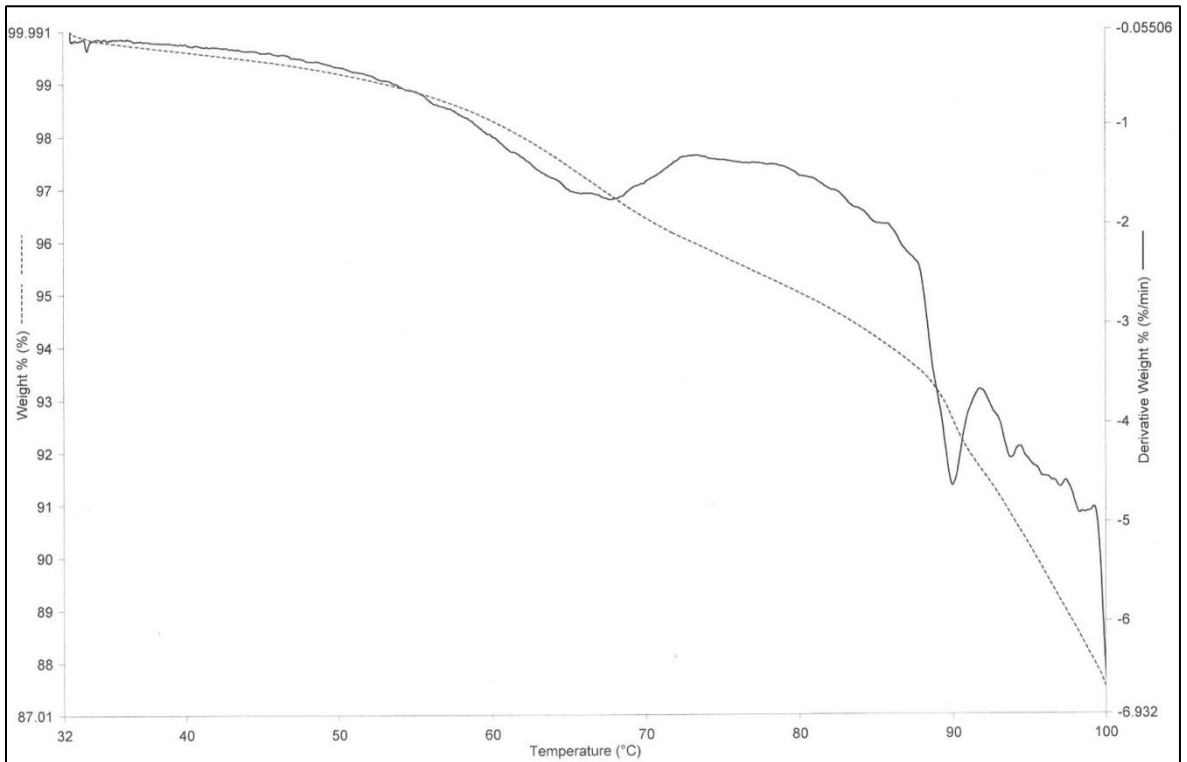
Şekil E59. Saf DBU:1-Pentanol Sisteminin TGA sonuçları



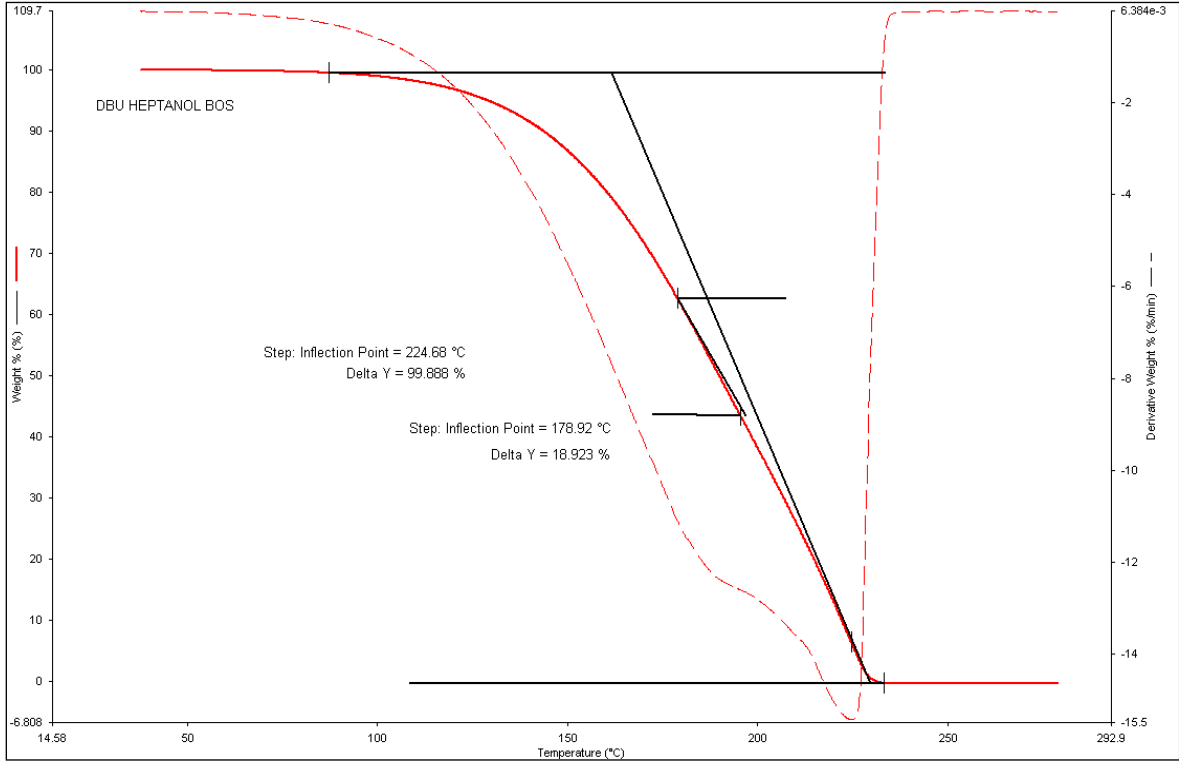
Şekil E60. DBU:1-Pentanol Sisteminin CO₂ yükleme sonrası TGA sonuçları



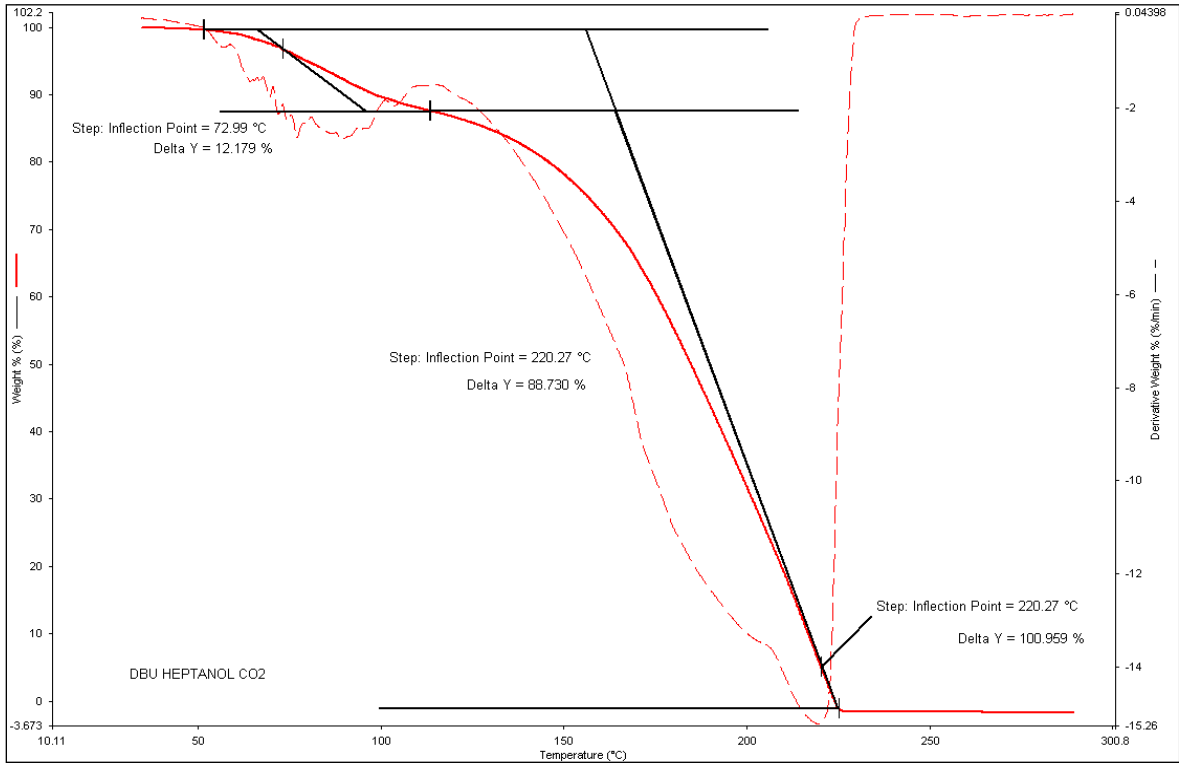
Şekil E61. Saf DBU:1-Hekzanol Sisteminin TGA sonuçları



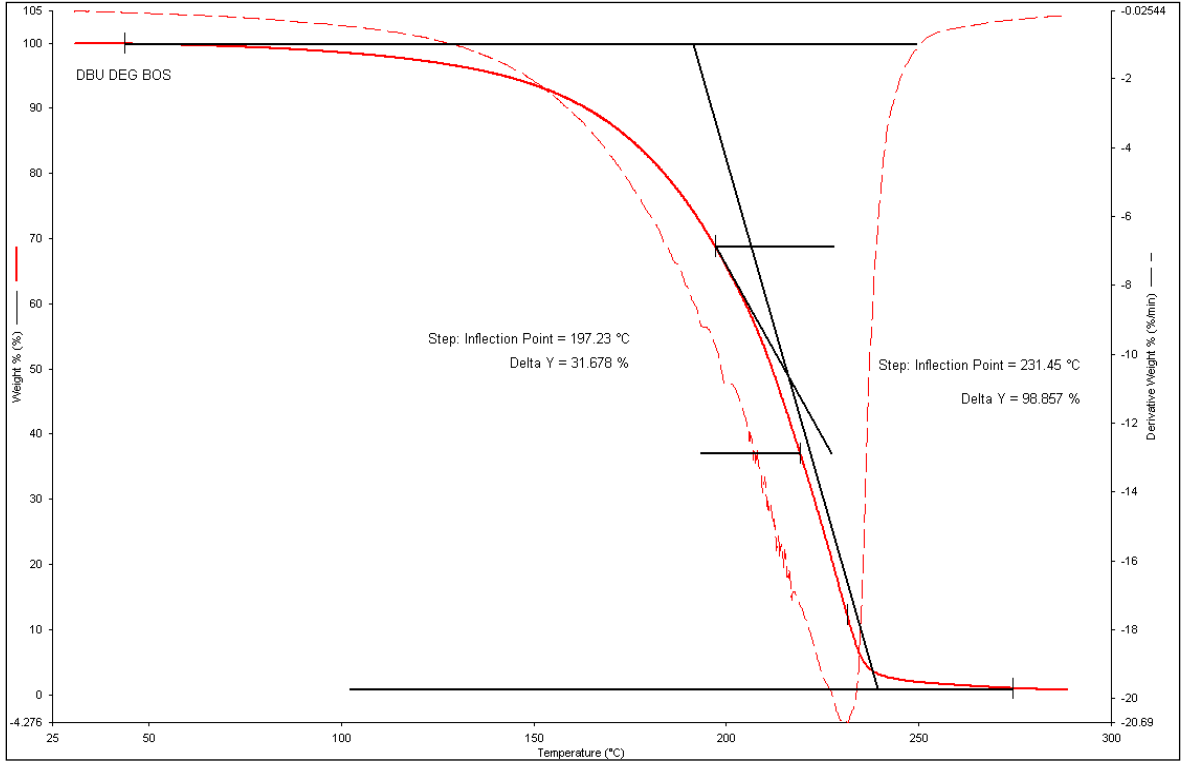
Şekil E62. DBU:1-Hekzanol Sisteminin CO₂ yükleme sonrası TGA sonuçları



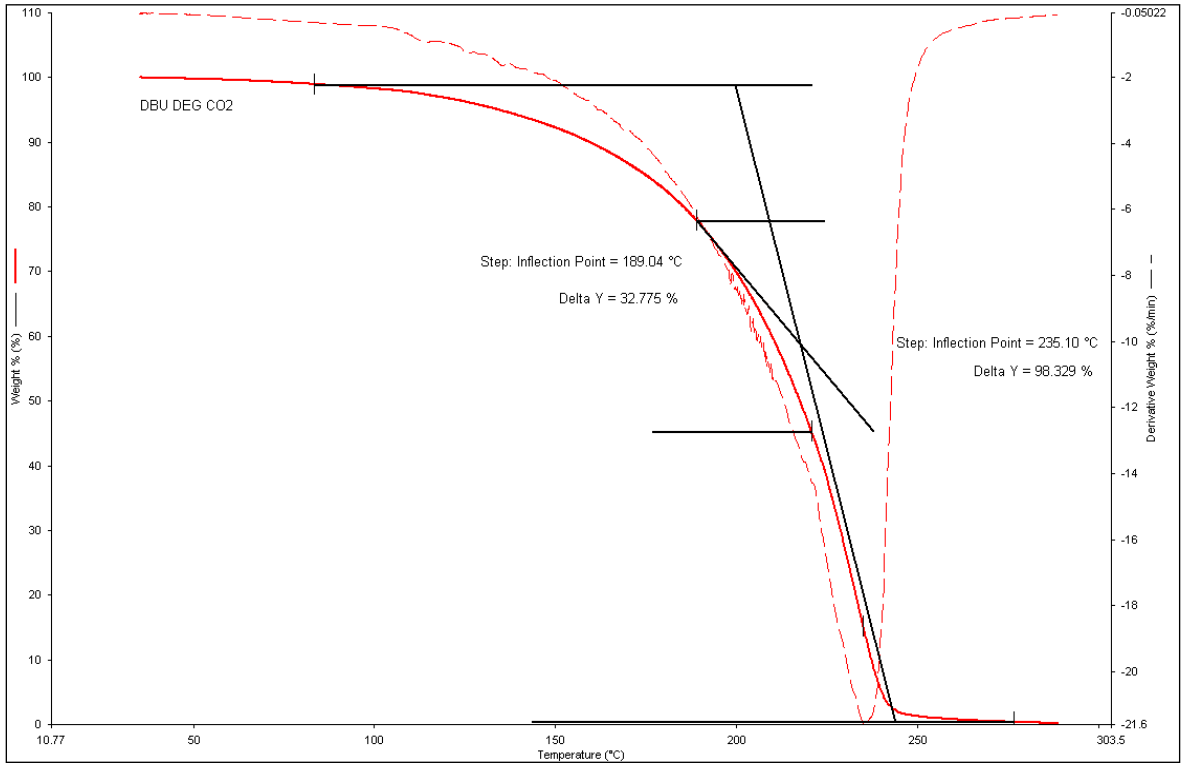
Şekil E63. Saf DBU:Heptanol Sisteminin TGA sonuçları



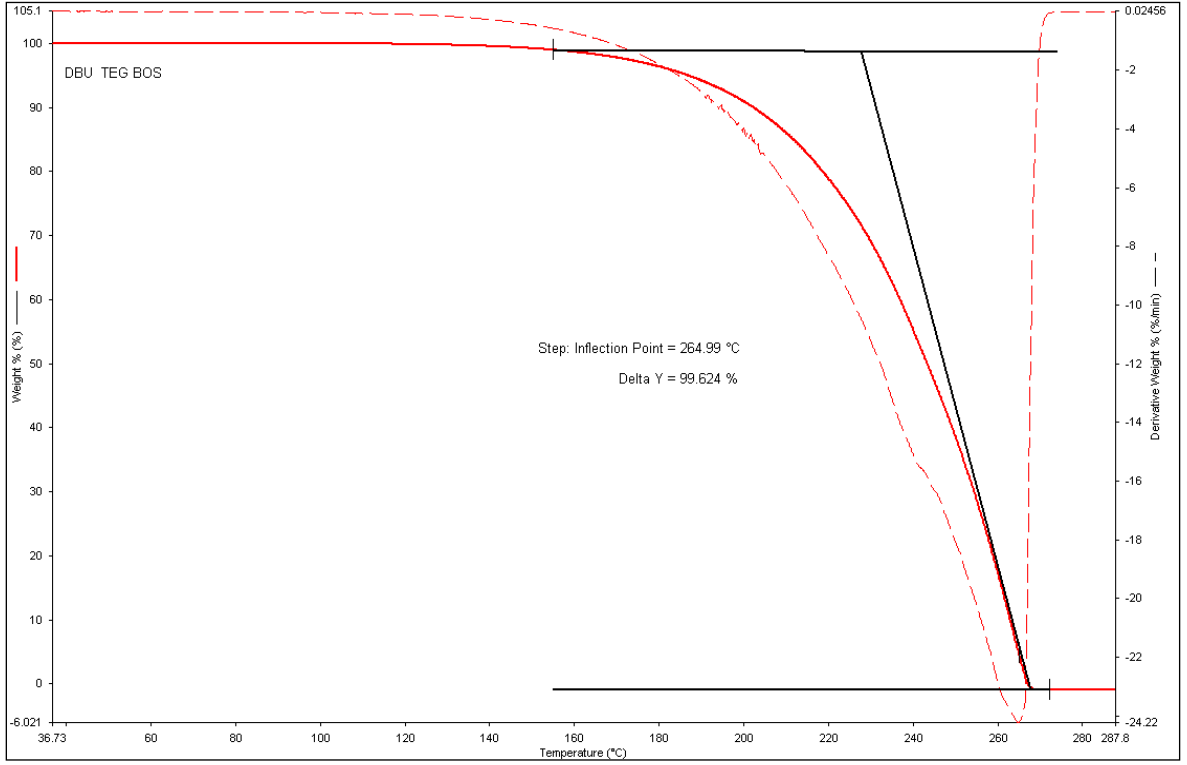
Şekil E64. DBU:Heptanol Sisteminin CO₂ yükleme sonrası TGA sonuçları



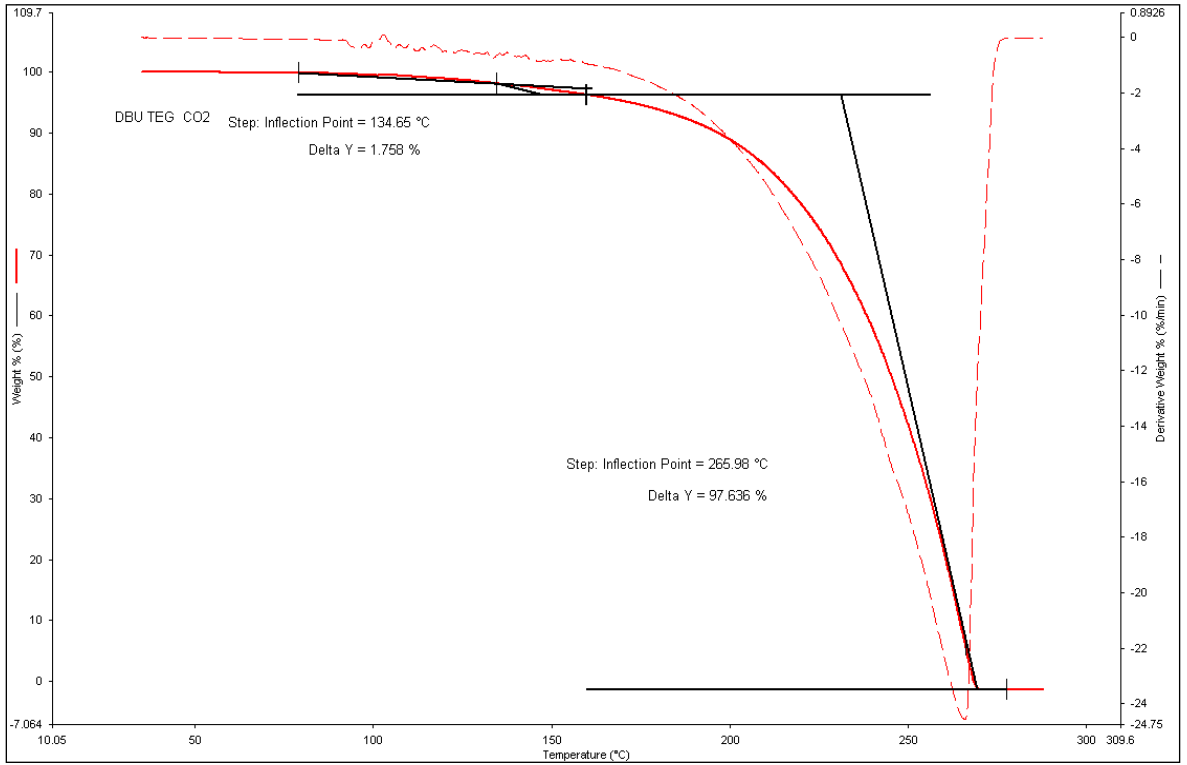
Şekil E65. Saf DBU:DEG Sisteminin TGA sonuçları



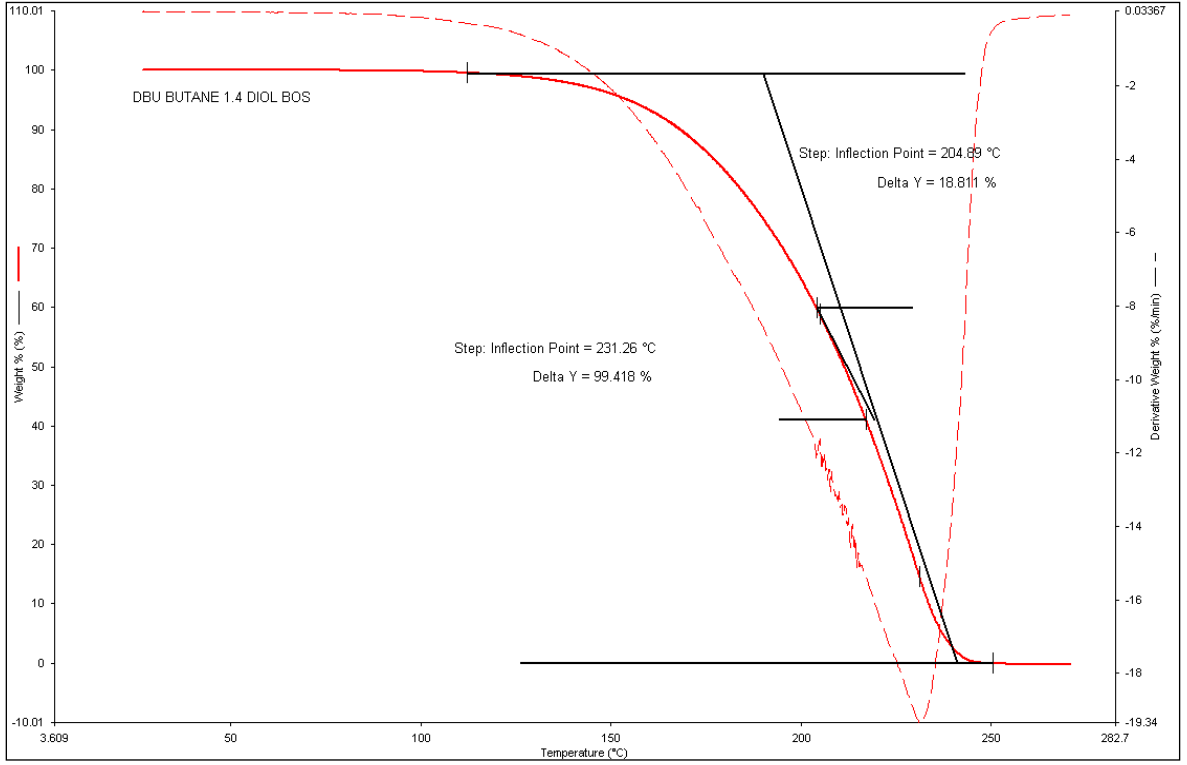
Şekil E66. DBU:DEG Sisteminin CO₂ yükleme sonrası TGA sonuçları



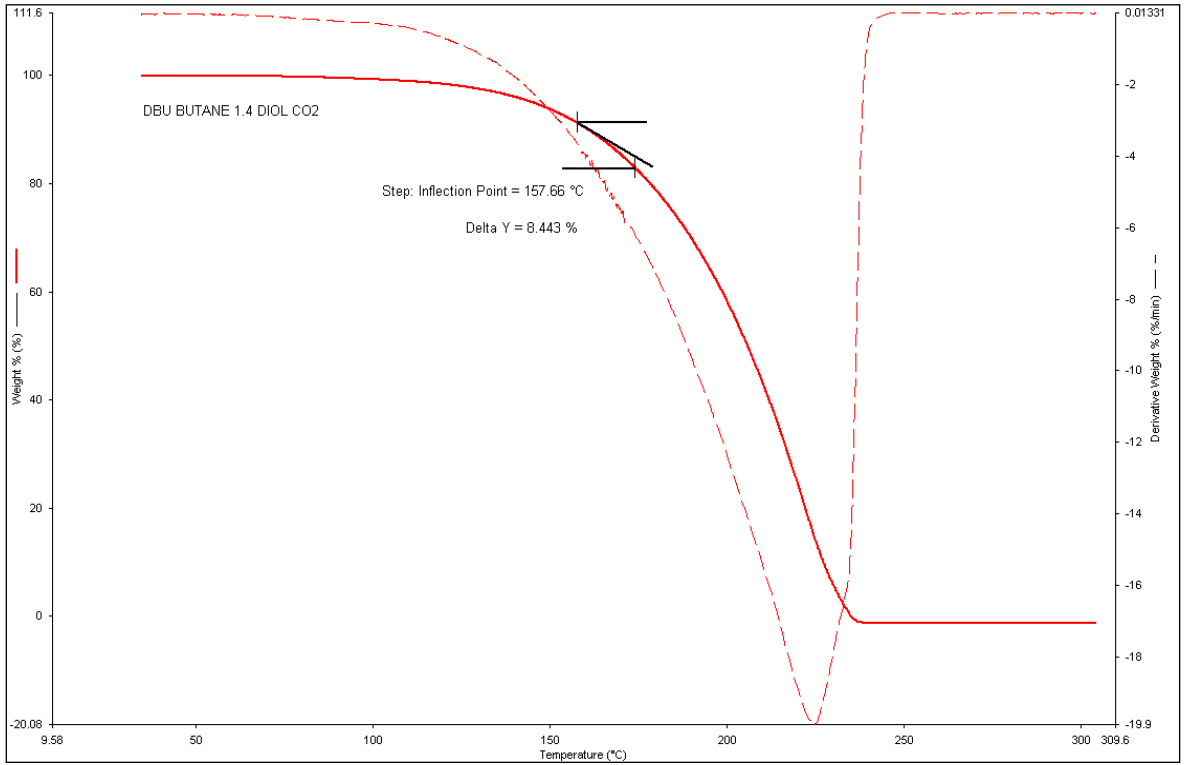
Şekil E67. Saf DBU:TEG Sisteminin TGA sonuçları



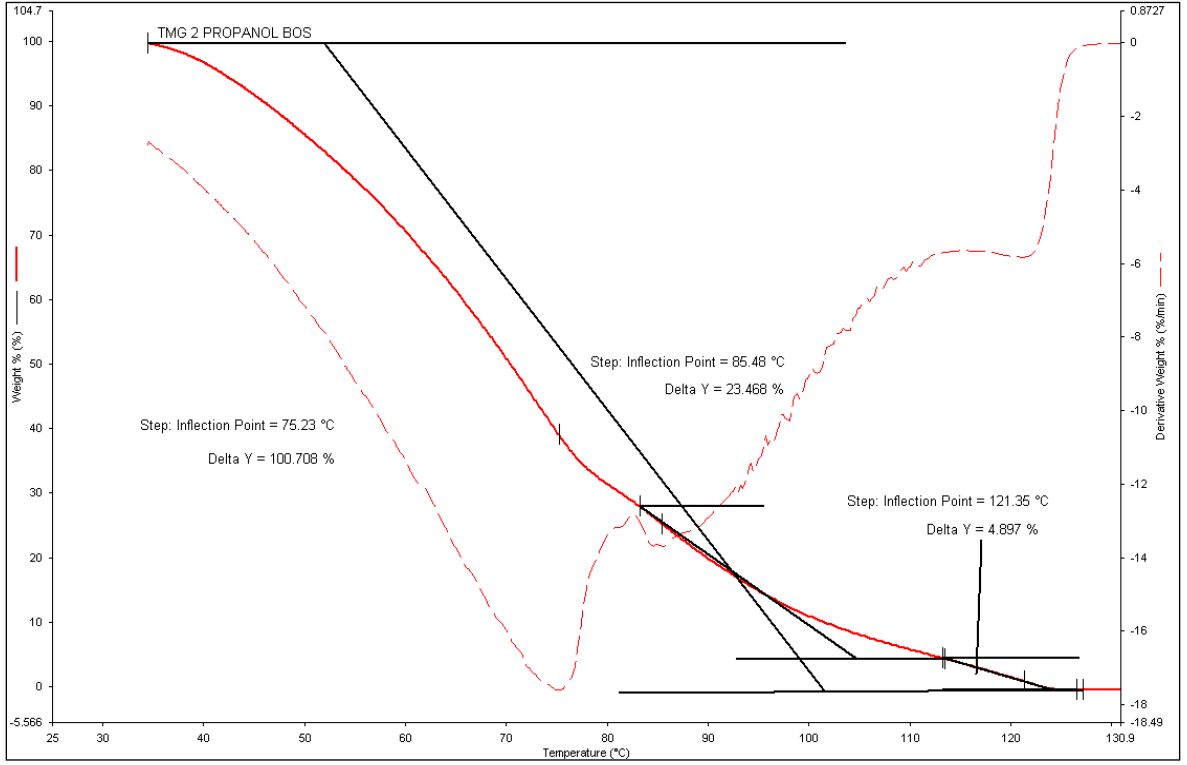
Şekil E68. DBU:TEG Sisteminin CO₂ yüklemesi sonrası TGA sonuçları



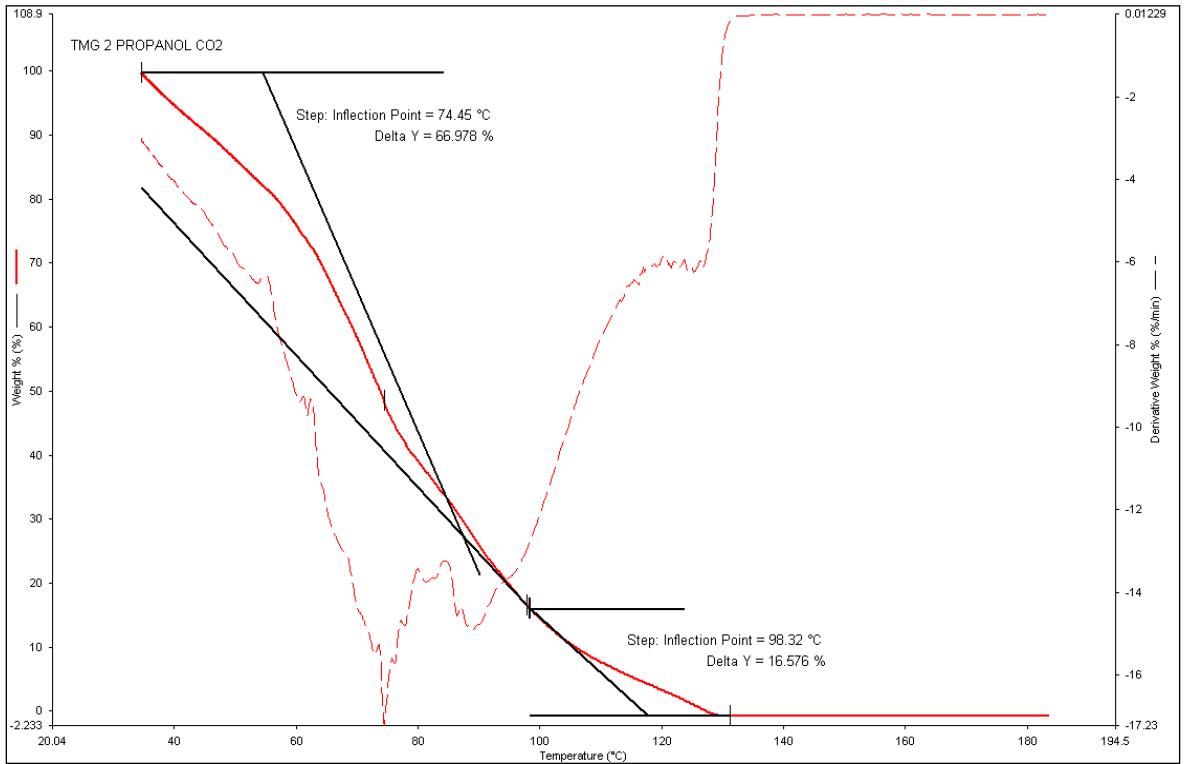
Şekil E69. Saf DBU:Bütan-1,4-diol Sisteminin TGA sonuçları



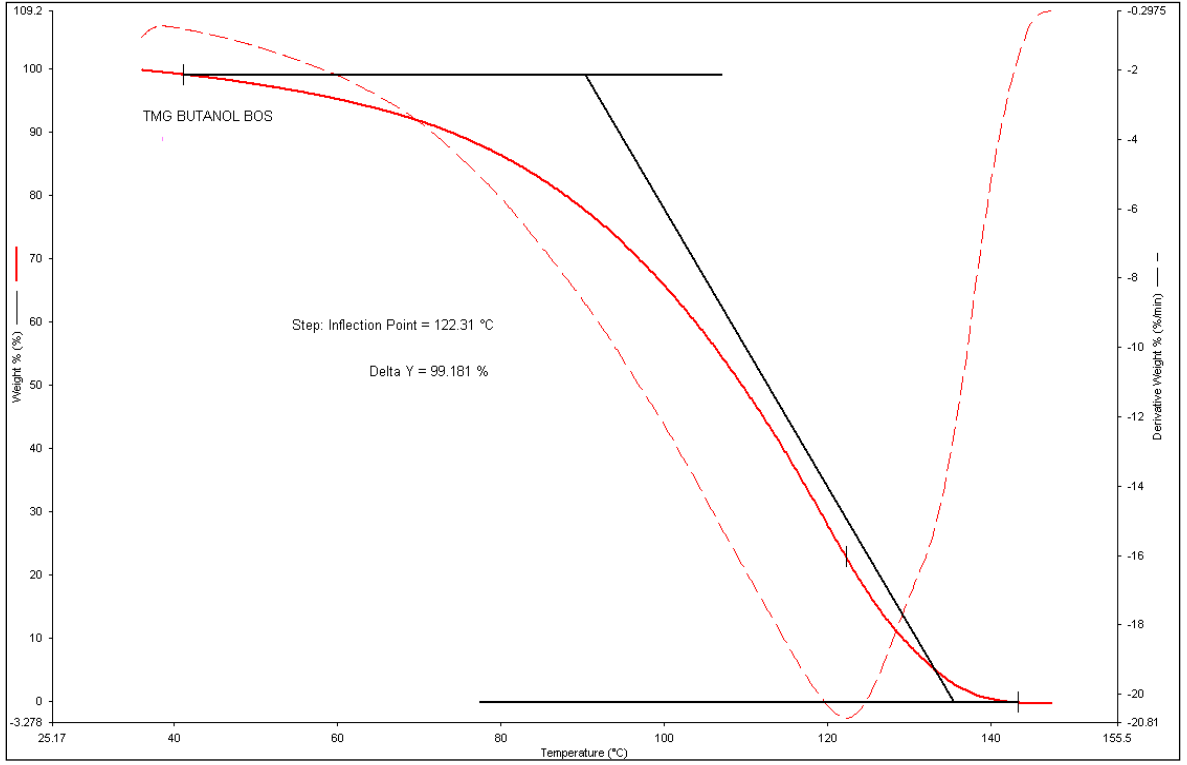
Şekil E70. DBU:Bütan-1,4-diol Sisteminin CO₂ yükleme sonrası TGA sonuçları



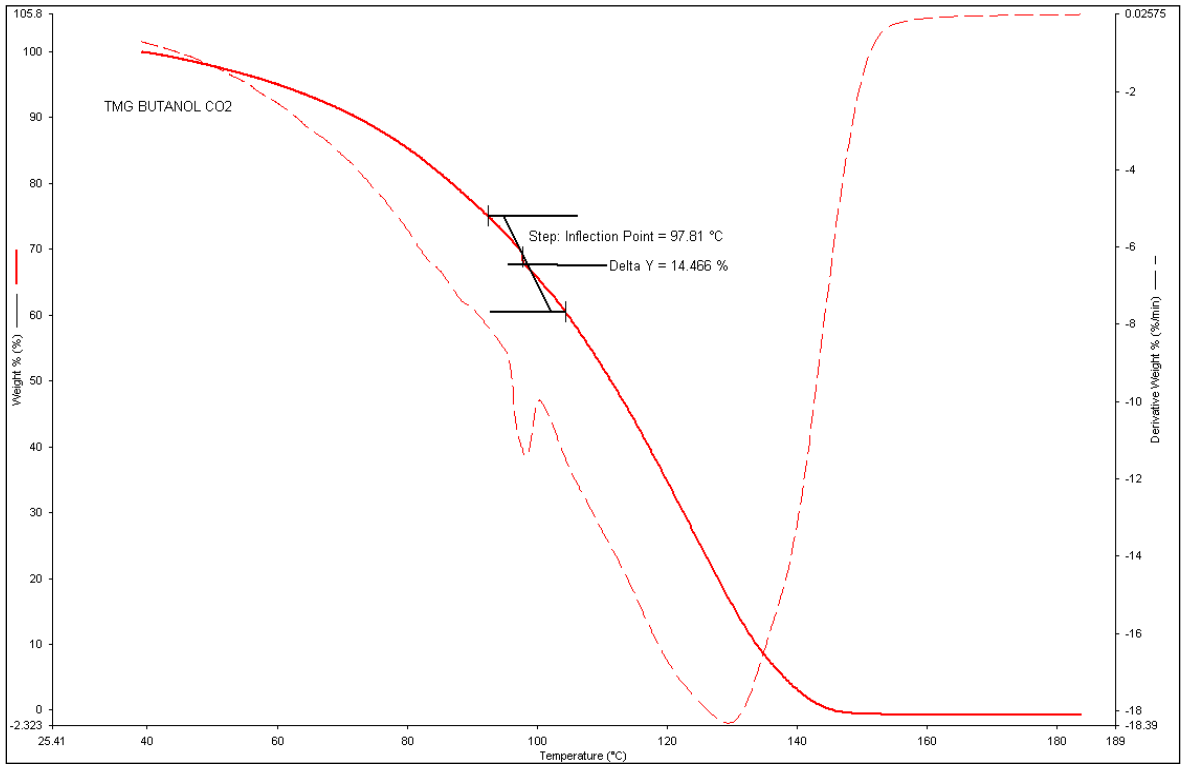
Şekil E71. Saf TMG:2-Propanol Sisteminin TGA sonuçları



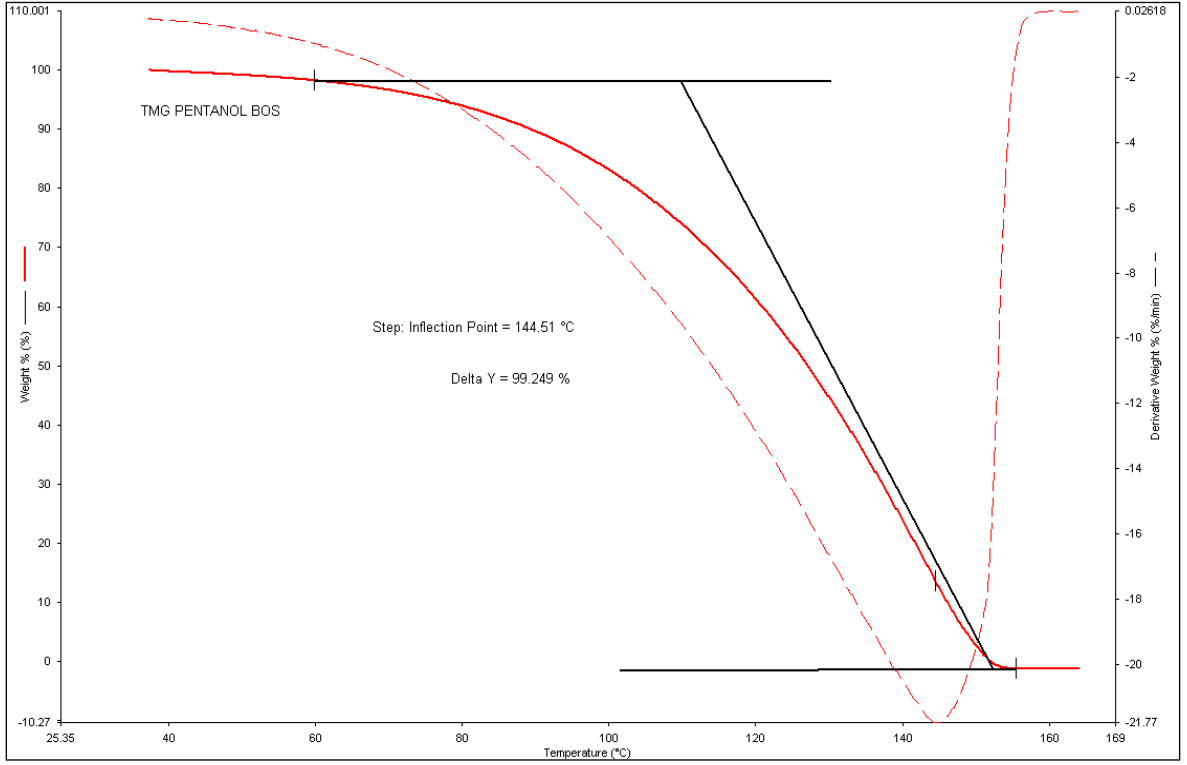
Şekil E72. TMG:2-Propanol Sisteminin CO₂ yükleme sonrası TGA sonuçları



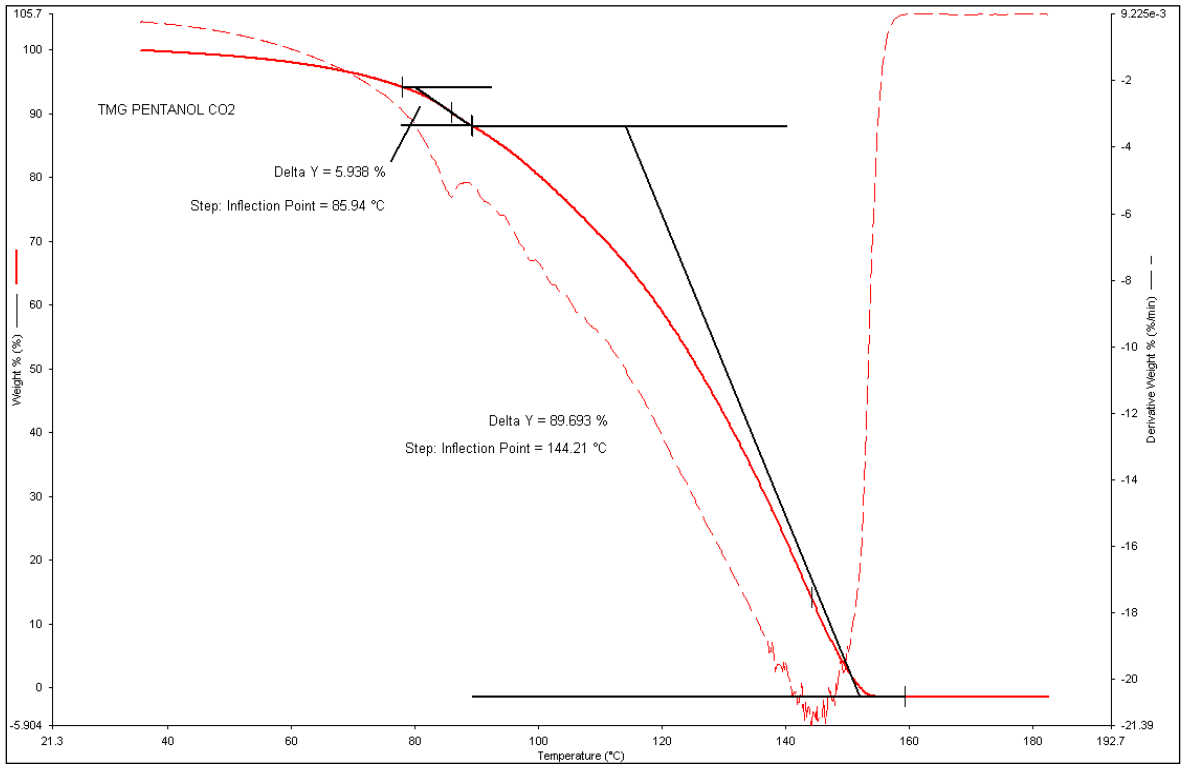
Şekil E73. Saf TMG:n-Bütanol Sisteminin TGA sonuçları



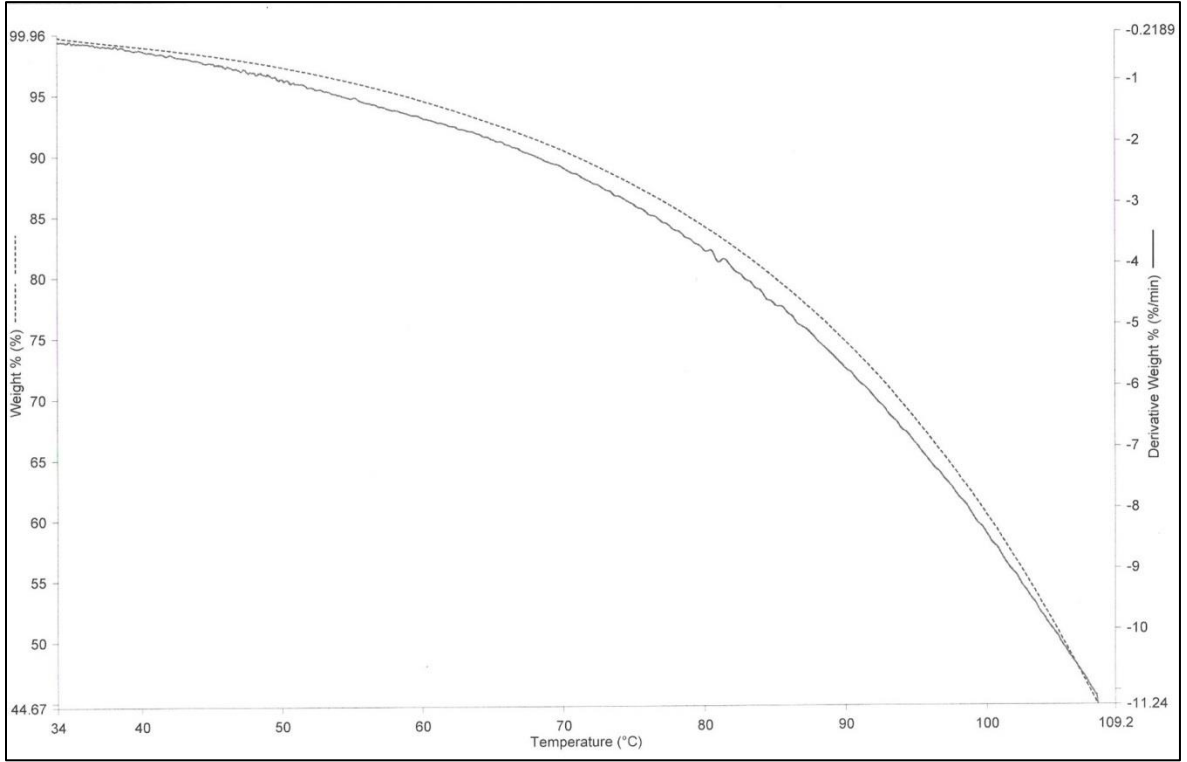
Şekil E74. TMG:n-Bütanol Sisteminin CO₂ yükleme sonrası TGA sonuçları



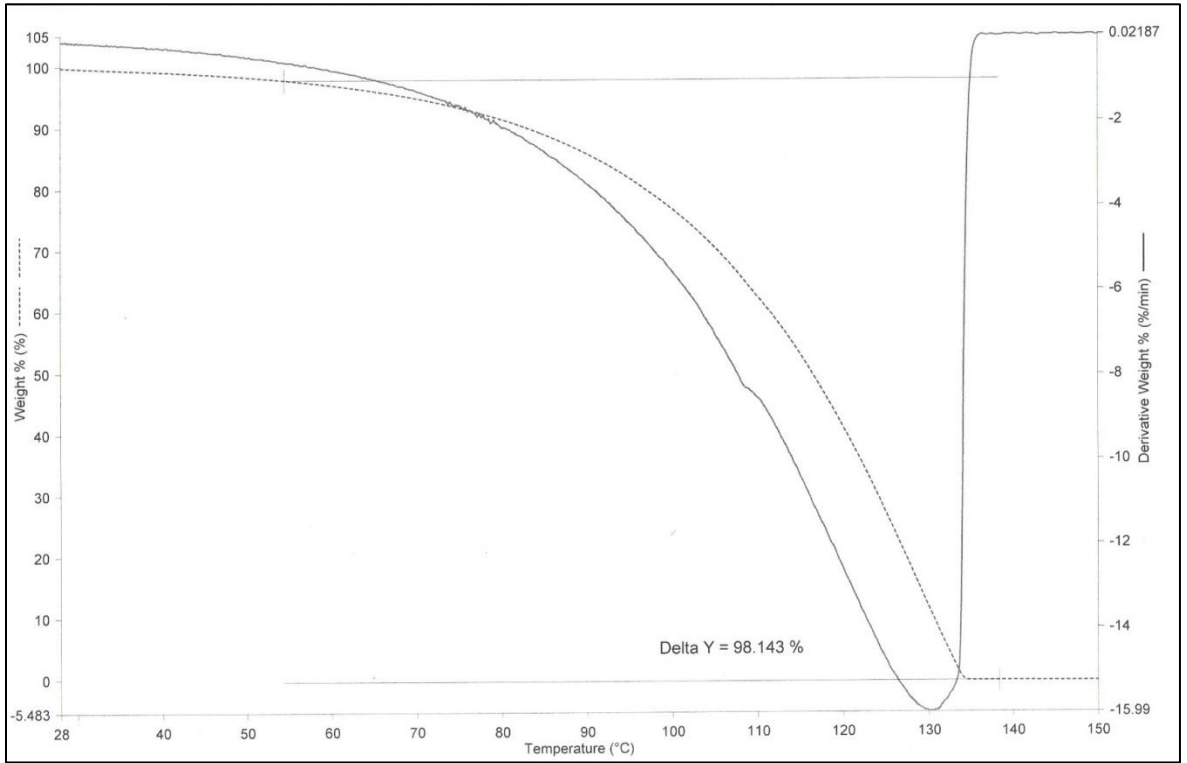
Şekil E75. Saf TMG:1-Pentanol Sisteminin TGA sonuçları



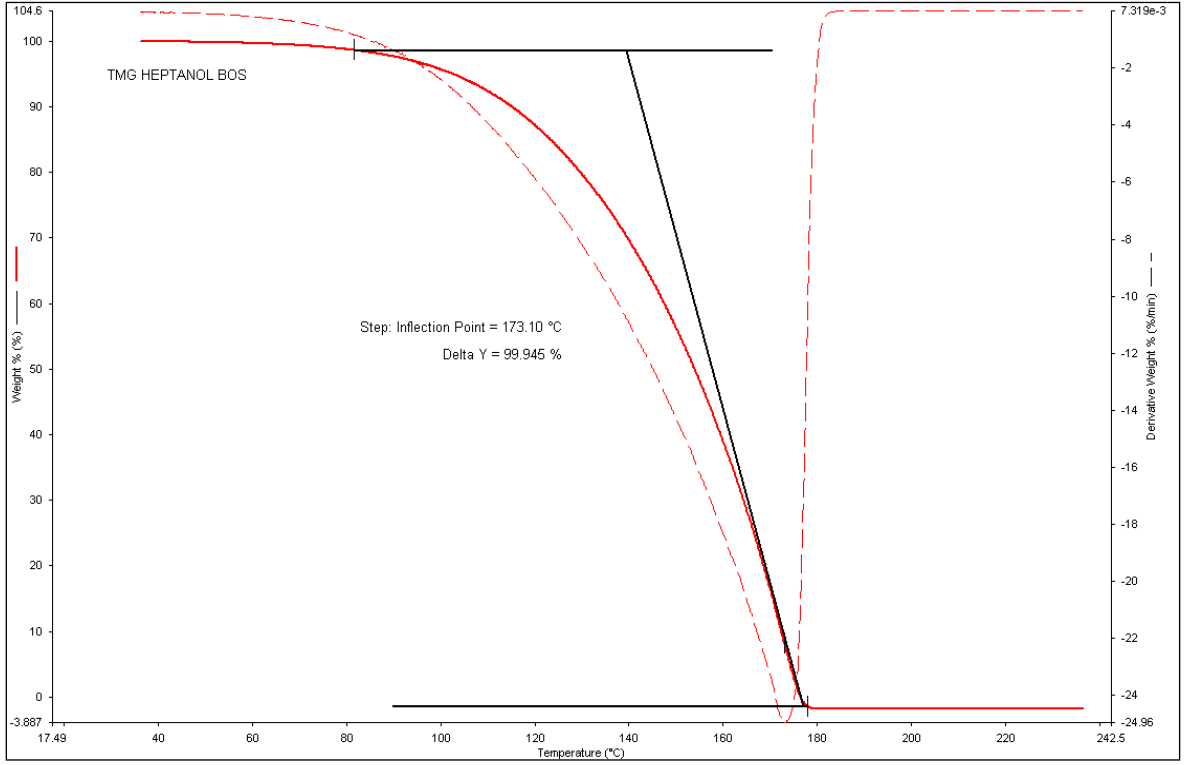
Şekil E76. TMG:1-Pentanol Sisteminin CO₂ yükleme sonrası TGA sonuçları



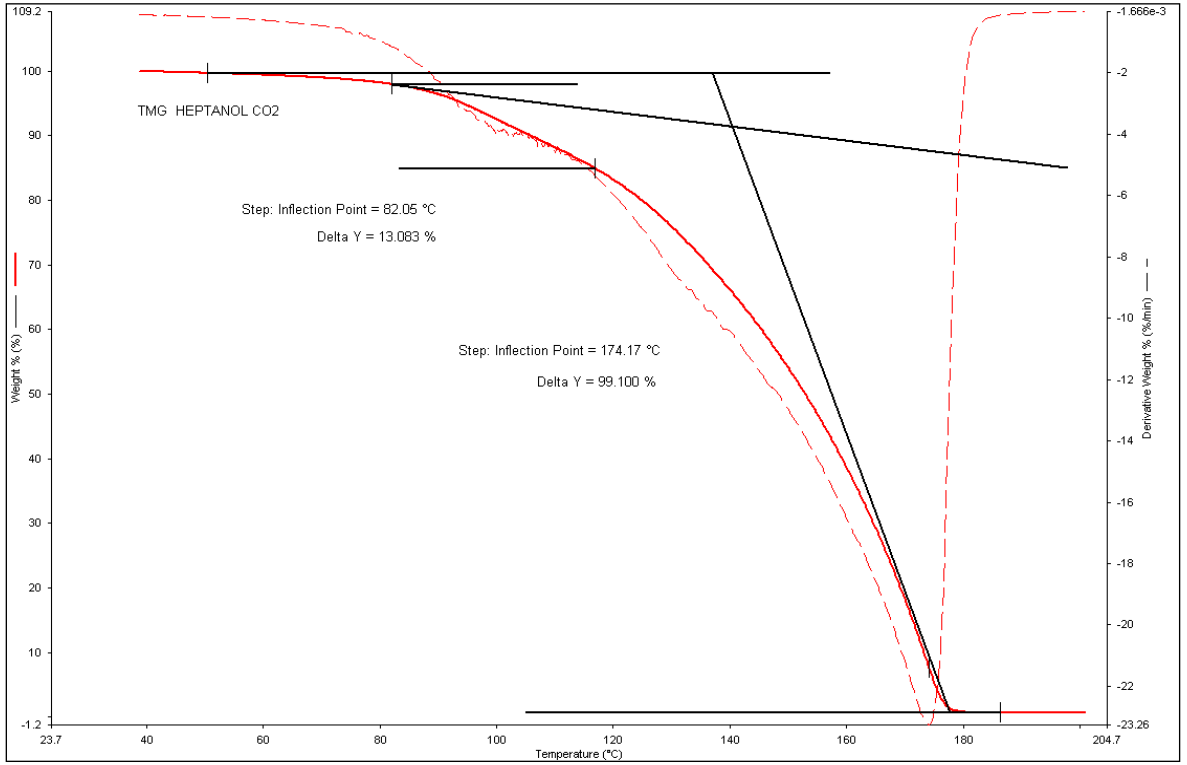
Şekil E77. Saf TMG:1-Hekzanol Sisteminin TGA sonuçları



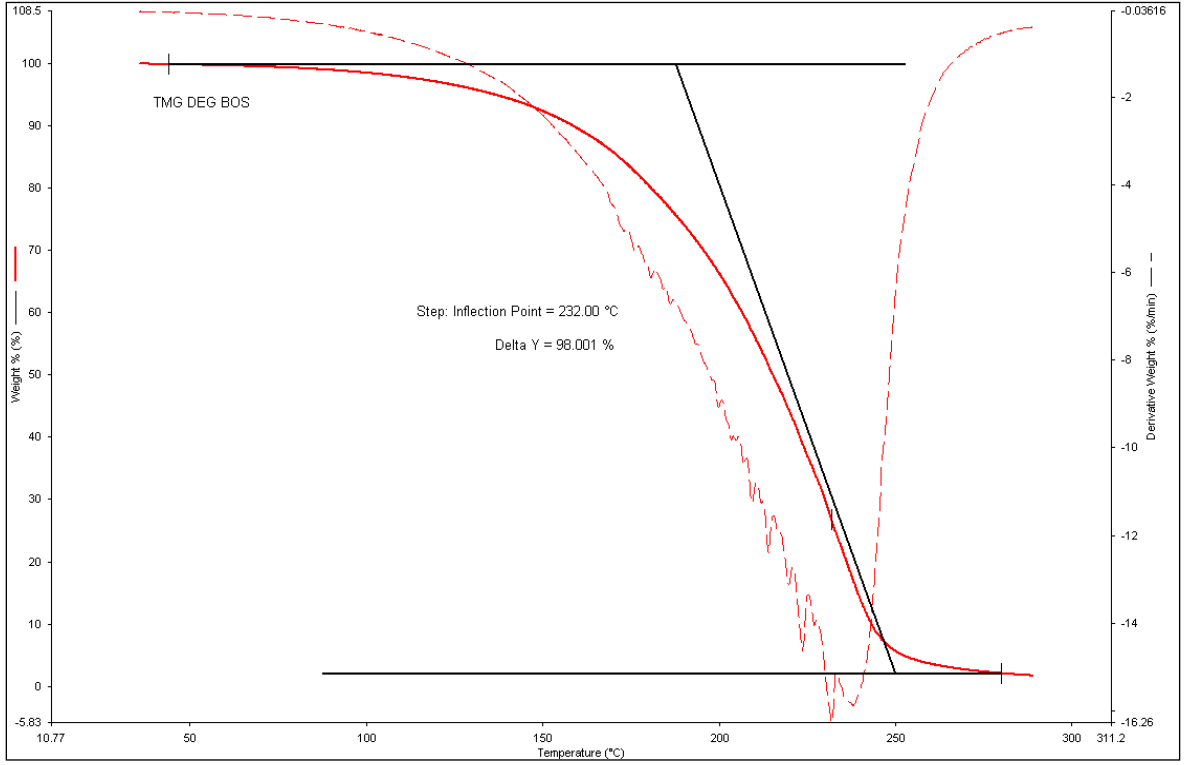
Şekil E78. TMG:1-Hekzanol Sisteminin CO₂ yükleme sonrası TGA sonuçları



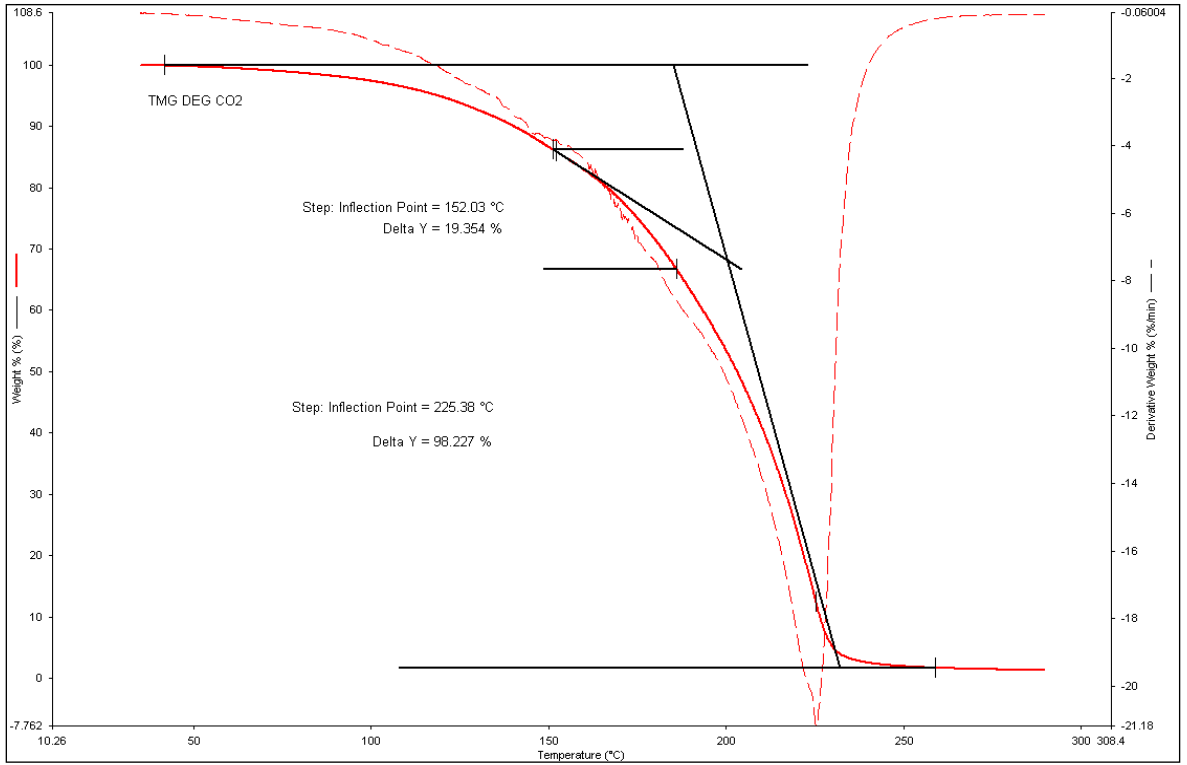
Şekil E79. Saf TMG:1-Heptanol Sisteminin TGA sonuçları



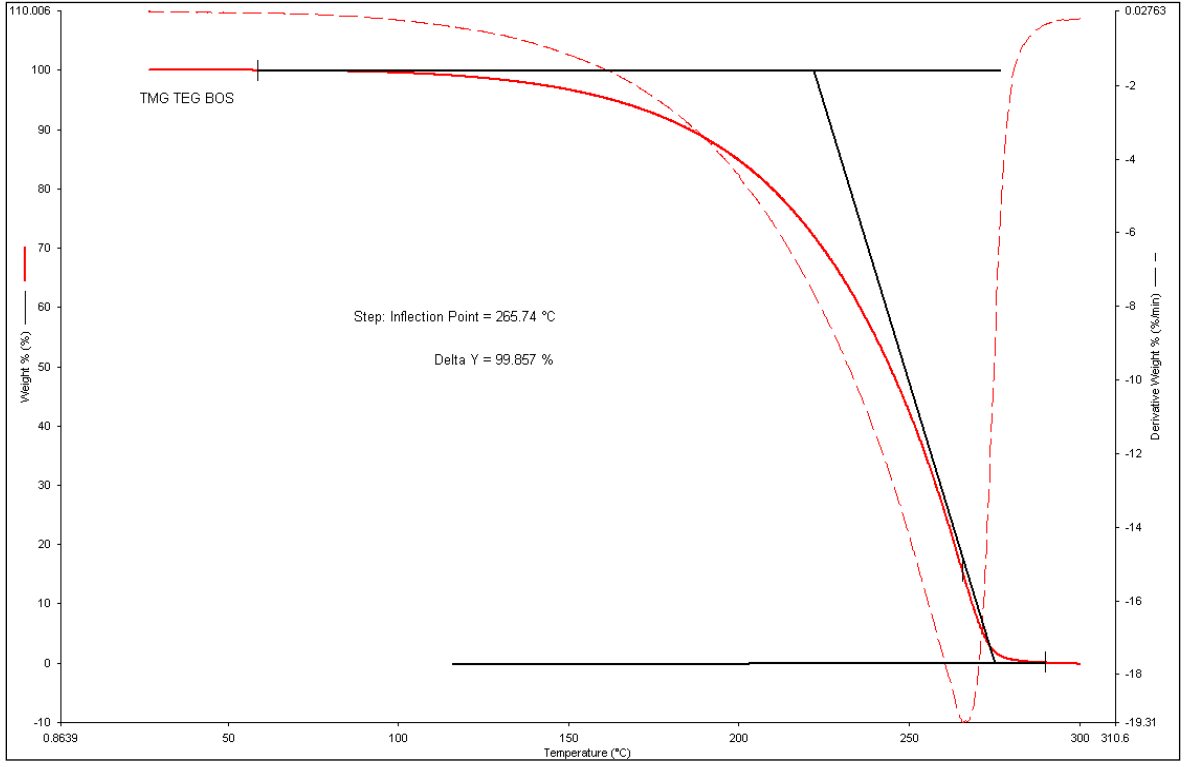
Şekil E80. TMG:1-Heptanol Sisteminin CO₂ yükleme sonrası TGA sonuçları



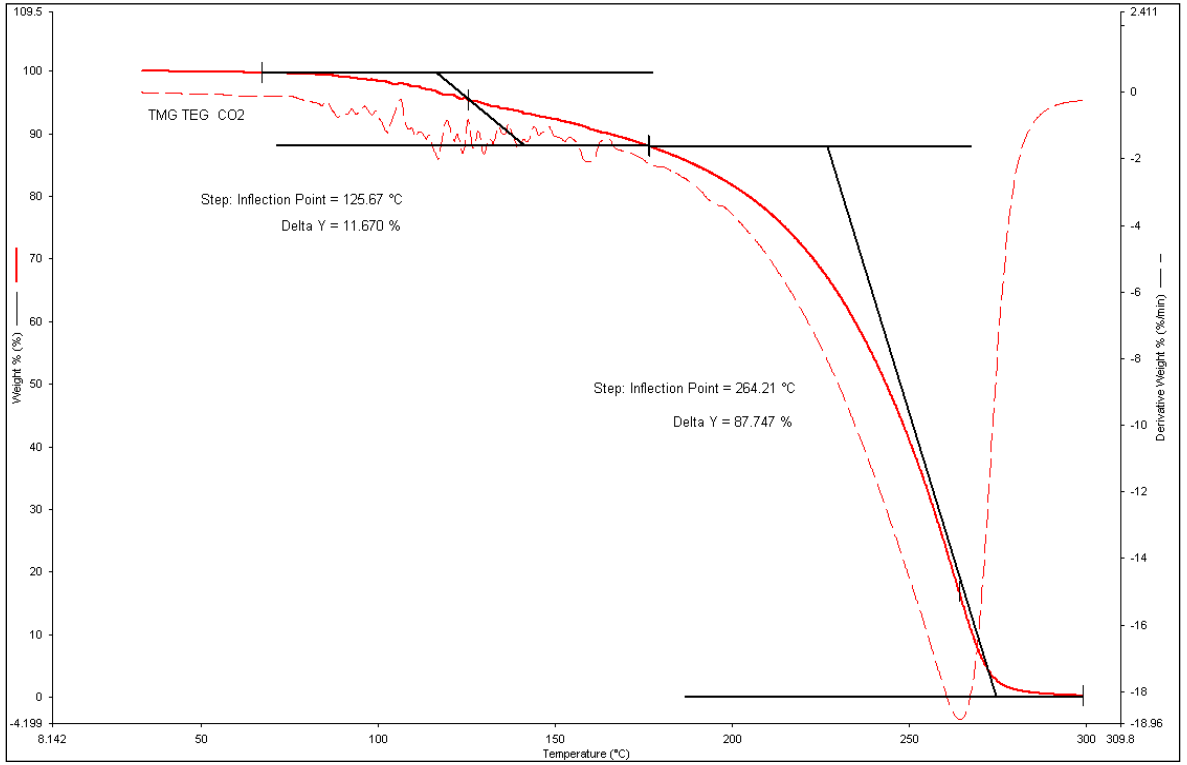
Şekil E81. Saf TMG:DEG Sisteminin TGA sonuçları



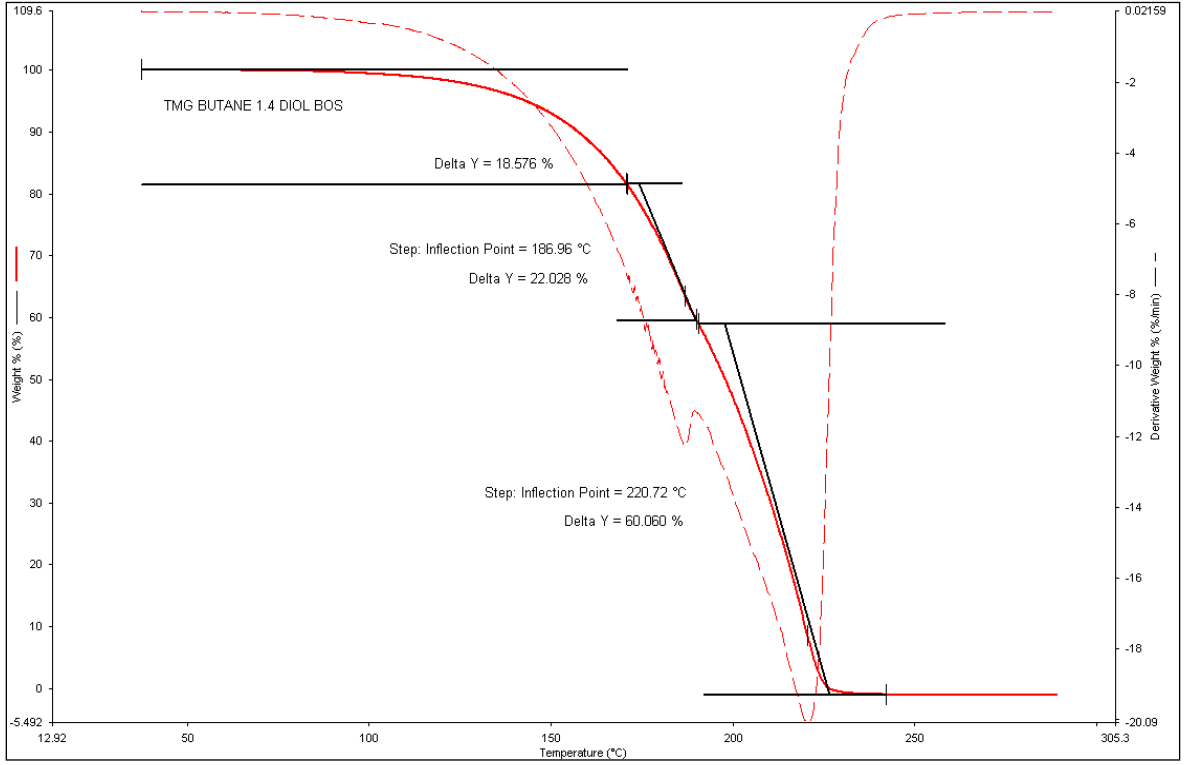
Şekil E82. TMG:DEG Sisteminin CO₂ yükleme sonrası TGA sonuçları



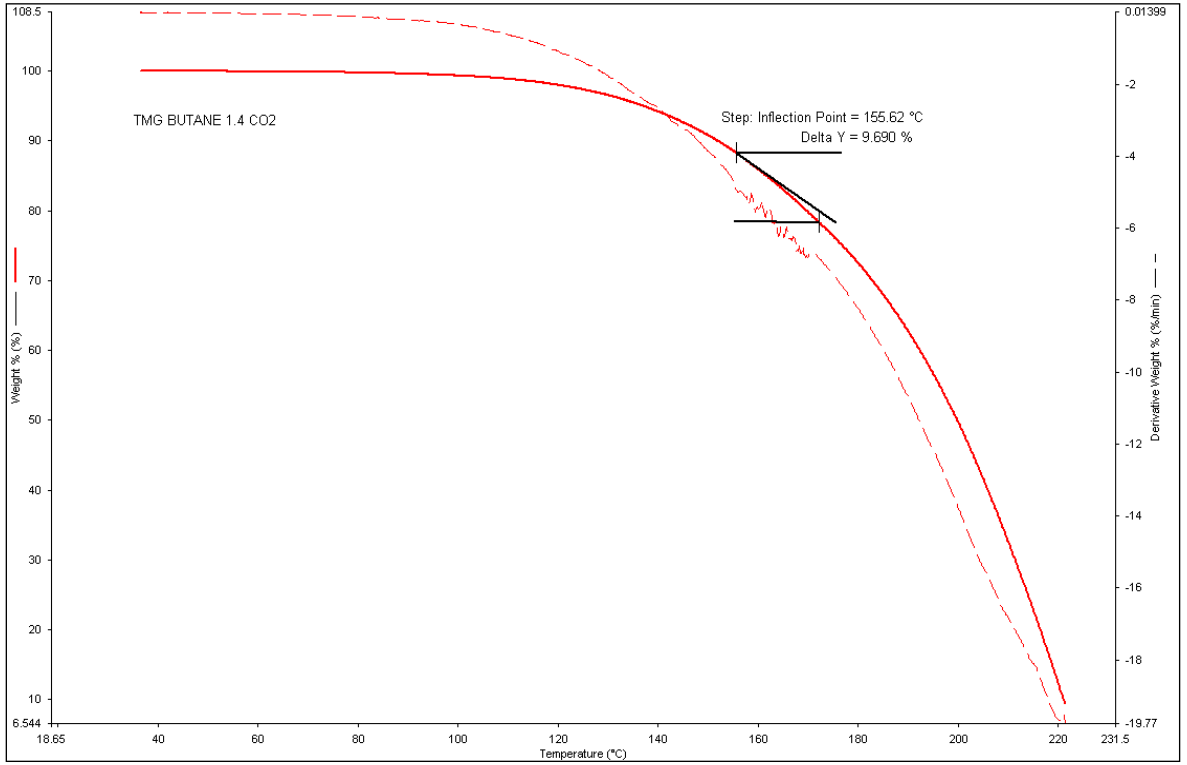
Şekil E83. Saf TMG:TEG Sisteminin TGA sonuçları



Şekil E84. TMG:TEG Sisteminin CO₂ yükleme sonrası TGA sonuçları



Şekil E85. Saf TMG:Bütan-1,4-diol Sisteminin TGA sonuçları



Şekil E86. TMG:Bütan-1,4-diol Sisteminin CO₂ yükleme sonrası TGA sonuçları

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Ayça Şeker
Doğum Yeri : Ankara
Doğum Yılı : 1988
Medeni Hali : Bekâr
Eposta : aycaseker@yahoo.com
Adresi : Birlik Mahallesi, Oyak Sitesi, 12.Giriş Daire:26,
Çankaya/ANKARA

Eğitim

Lise : Hacı Ömer Tarman Anadolu Lisesi, 2006
Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 2010
Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 2013
Doktora : Washington State University, Biosystems Engineering

Yabancı Dil Düzeyi

İngilizce TOEFL(IBT) :85

İş Deneyimi

Proje Asistanı, TÜBİTAK Proje No: 107M594, Hacettepe Üniversitesi, Ankara

Deneyim Alanları

CO₂ yakalama ve depolama, Reaksiyon Kinetiği ve Kimyasal Absorpsiyon

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

TÜBİTAK Proje No: 107M594, Karbon Dioksit Gazının Özellikli İyonik Sıvılara Absorpsiyonun Kinetiği ve Endüstriyel Uygulamalarının Geliştirilmesi, 2008-2012, 196880 TL

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

İyonik Sıvı ve Karbon Dioksit Tutan Organik Sıvı Hibrit Sistemleri ile Karbon Dioksit Tutulması, Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eylül 2012, Koç Üniversitesi, İstanbul