

**CO<sub>2</sub> ABSORPSİYON PERFORMANSINI İYİLEŞTİRMEK  
İÇİN İLERİ ÇÖZÜCÜ SİSTEMLERİNİN  
OPTİMİZASYONU VE ENERJİ VERİMLİ CO<sub>2</sub>  
YAKALAMA İÇİN KATALİTİK ÇÖZÜCÜ  
REJENERASYONUNUN ARAŞTIRILMASI**

**OPTIMISATION OF ADVANCED SOLVENT SYSTEMS  
TO IMPROVE CO<sub>2</sub> ABSORPTION PERFORMANCE AND  
INVESTIGATION OF CATALYTIC SOLVENT  
REGENERATION FOR ENERGY-EFFICIENT CO<sub>2</sub>  
CAPTURE**

**ASULAL ELİF HÜGÜL**

**PROF. DR HÜLYA YAVUZ ERSAN**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı için öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

Hayatımın her anında, yaşadığım bütün zorluklarda, en güzel anılarımda yanımda  
olup desteğini esirgemeyen, dünyanın en fedakar annesine,  
biricik annem Hatice İnci Coşkuner'e,

## ÖZET

# CO<sub>2</sub> ABSORPSİYON PERFORMANSINI İYİLEŞTİRMEK İÇİN İLERİ ÇÖZÜCÜ SİSTEMLERİNİN OPTİMİZASYONU VE ENERJİ VERİMLİ CO<sub>2</sub> YAKALAMA İÇİN KATALİTİK ÇÖZÜCÜ REJENERASYONUNUN ARAŞTIRILMASI

**Asulal Elif Hügül**

**Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN**

**Eş Danışman: Doç. Dr. Özge YÜKSEL ORHAN**

**Mart 2024, 125 sayfa**

CO<sub>2</sub> yüklü çözücü rejenerasyonunun yüksek enerji talebi, CO<sub>2</sub> yakalama ve kullanma teknolojilerinin endüstriyel uygulamaları için önemli bir ekonomik zorluk oluşturmaktadır. Bu çalışmada, su içermeyen üçlü amin karışımlarından oluşan çözücü sistemleri kullanılmıştır. Üç amin bileşenli çözelti sisteminde monoetanolamin (MEA), 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), metil dietanol amin (MDEA), 1-dimetil amino-2-propanol (1DMA2P), dietil etanol amin (DEEA) ve piperazin (PZ)'in CO<sub>2</sub> absorpsiyon-desorpsiyon performansları, desorpsiyon parametreleri açısından araştırılmıştır. Farklı molaritelere sahip 5 M toplam amin konsantrasyonunda primer amin (MEA)/sterik olarak engellenmiş amin (AMP) - tersiyer amin (MDEA/1DMA2P/DEEA) – poliamin (PZ) olmak üzere üç amin bileşenli çözelti sistemi varyasyonları hazırlanmıştır. Optimum

koşulu elde etmek için merkezi kompozit tasarıma (CCD) dayalı yanıt yüzeyi metodolojisi (RSM) kullanılmıştır. Bu çalışmanın ilk kısmı, seçilen çözücü sistemleri içerisinde en optimum çözücü sistemin molarite oranlarını belirlemeyi ve bunların amaç fonksiyonları üzerindeki etkilerini araştırmayı amaçlamıştır. Bu amaç fonksiyonları: ısı yükü, desorpsiyon hızı ve desorpsiyon faktörüdür. Yapılan yüzey analizi ve diğer sonuçlar, en düşük enerji tüketimi için 3 M MEA–1.375 M MDEA–0.625 M PZ sistemini en optimum koşul olarak önermiştir. Önerilen sistemin deneysel sonuçları 5M MEA çözeltisi ile karşılaştırılmıştır.

Nanokatalizörler, çözücü rejenerasyonu için enerji taleplerini azaltırken CO<sub>2</sub> desorpsiyonunu iyileştirme yeteneğine sahiptir. Bu çalışmanın ikinci bölümü, seçilen en optimum üç amin bileşenli çözelti sisteminde (monoetanolamin (MEA), metil dietanol amin (MDEA) ve piperazin (PZ)) katalizör varlığında absorpsiyon-desorpsiyon performansını incelemeye odaklanmaktadır. Kullanılan katalizörler, metal oksit nanokatalizörler ve zeolit nanokatalizörler olarak iki farklı grupta değerlendirilmiştir ve çalışmada farklı miktarlarda katalizör kullanılmıştır. Kullanılan katalizörler: HZSM-5, H-ferrierit (FER) ve H-mordenit (MOR),  $\gamma$ -alüminyum oksit (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), titanyum oksit (TiO<sub>2</sub>), magnezyum oksit (MgO), indiyum oksit (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) şeklindedir. Katalizörlerin dahil edilmesi, çözücü ortamının desorpsiyon performansında önemli bir artış sağlamıştır ve boş çözeltiye kıyasla enerji tüketimini azaltmıştır. Yüksek miktarda katalizör kullanımına kıyasla, daha düşük katalizör miktarlarının varlığı ile daha yüksek desorpsiyon verimliliği sağlanmıştır. 0,125 g katalizör varlığında CO<sub>2</sub> desorpsiyon ısı yükü performansı, boş çözeltiye (%100) kıyasla şu şekildedir: MgO (%70,9) > In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%80,2) > HZSM-5 (%84,1) > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%84,2) > FER (%87,1) > MOR (%88,4) > TiO<sub>2</sub> (%89,7). HZSM-5 ile en yüksek desorpsiyon faktörü  $4,25 \cdot 10^{-7}$  mol<sup>3</sup>/kJ.dk olarak elde edilirken, desorpsiyon oranı da  $2,37 \cdot 10^{-3}$  mol/dk'ya çıkmıştır. Bu çalışmada, su içermeyen üç amin bileşenli çözelti sistemlerinin enerji verimli katalizörlerle desorpsiyon performansı incelenmiş ve sonuç olarak karbon yakalama ve depolama uygulamaları için enerji verimliliğini artıran umut verici potansiyelleri vurgulanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** CO<sub>2</sub> absorpsiyonu/desorpsiyonu; enerji verimliliği; üç amin bileşenli çözelti sistemleri; katalizör performansı

## **ABSTRACT**

# **OPTIMISATION OF ADVANCED SOLVENT SYSTEMS TO IMPROVE CO<sub>2</sub> ABSORPTION PERFORMANCE AND INVESTIGATION OF CATALYTIC SOLVENT REGENERATION FOR ENERGY-EFFICIENT CO<sub>2</sub> CAPTURE**

**Asulal Elif Hügül**

**Master of Science, Department of Chemical Engineering**

**Supervisor: Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN**

**Co- Supervisor: Doç. Dr. Özge YÜKSEL ORHAN**

**March 2024, 125 pages**

The substantial energy demand of CO<sub>2</sub>-loaded solvent regeneration constitutes a significant economic challenge for the industrial applications of CO<sub>2</sub> capture and utilization technologies. The CO<sub>2</sub> absorption-desorption performances of non-aqueous tri-blend amines, monoethanolamine (MEA), 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP), methyl diethanol amine (MDEA), 1-dimethyl amino-2-propanol (1DMA2P), diethyl ethanol amine (DEEA), and piperazine (PZ), were investigated in terms of desorption parameters. Two tri-blend amine combinations, primary amine (MEA)/sterically hindered amine (AMP)-tertiary amine (MDEA/1DMA2P/DEEA)-polyamine (PZ) were prepared at 5M total amine concentrations with different molarities. Response surface

methodology (RSM) based on a central composite design (CCD) was used to obtain the optimal condition. This study's first part aimed to determine the molarity ratios of solvent systems and investigate their effects on objective functions: heat duty, desorption rate, and desorption factor. Surface analysis suggested optimum conditions as 3 M MEA–1.375 M MDEA–0.625 M PZ for the lowest energy consumption. The experimental results of the proposed system were compared with the 5M MEA solution.

The nano-catalysts have the capability to improve CO<sub>2</sub> desorption while reducing the energy demands for solvent regeneration. The second part of this study focuses on studying the absorption-desorption performance of the selected optimum non-aqueous tri-blend amine combinations (monoethanolamine (MEA), methyl diethanol amine (MDEA) and piperazine (PZ)) in the presence of nanocatalyst. The nanocatalysts used were examined in two different groups as metal oxide nanocatalysts and zeolite nanocatalysts, and different amounts of catalysts were used in the study. The catalysts used are HZSM-5, H-ferrierite (FER), H-mordenite (MOR),  $\gamma$ -aluminium-oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), titanium-oxide (TiO<sub>2</sub>), magnesium-oxide (MgO), indium-oxide (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). The incorporation of solid catalysts leads to a substantial enhancement in desorption performance of the solution and reduced the energy consumption in comparison to blank test. Higher desorption efficiency occurred with the presence of lower catalyst amounts. The sequence of CO<sub>2</sub> desorption heat duty performance reduction with 0.125 g catalyst, was as follows: MgO (70.9%) > In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (80.2%) > HZSM-5 (84.1%) > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (84.2%) > FER (87.1%) > MOR (88.4%) > TiO<sub>2</sub> (74%), relative to blank test (100%). HZSM-5 exhibited the highest desorption factor as  $4.25 \times 10^{-7}$  mol<sup>3</sup>/kJ.min, while increasing desorption rate to  $2.37 \times 10^{-3}$  mol/min. This study provides the desorption performance of non-aqueous nanofluids with energy-efficient catalysts, highlighting their potential as promising materials for carbon capture and storage applications with improved energy efficiency.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> absorption; Energy efficiency; tri-blend solvents; catalytic performance

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans yaptığım zaman boyunca desteklerini esirgemeyen, tez çalışmamda tecrübelerinden yararlanma şansı bulduğum ve bana yol gösteren saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Hülya Yavuz Ersan'a;

Tez çalışmamın en başından en sonuna kadar yanımda olan, bilgi birikiminden yararlanma imkanı bulduğum ve süreç boyunca desteklerini esirgemeyen çok kıymetli eş danışmanım Doç. Dr. Özge Yüksel Orhan'a;

Berber çalıştığımız yıllar boyunca her anlamda yanımda olan, kendisiyle laboratuvarında çalışırken huzur bulduğum, tez sürecim boyunca yardımlarını esirgemeyen ve dostluğunu kazanmayı kendime şans olarak gördüğüm çok değerli arkadaşım ve hocam Araştırma Görevlisi Neslişah Ulus'a;

Tez çalışmamı proje kapsamında destekleyen Hacettepe Üniversitesi BAP birimine ve mensuplarına; 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Bursu programı kapsamında maddi destek sağlayan TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na ve mensuplarına; İmkanlarından yararlandığım Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümüne ve çalışanlarına;

Hayatımda ve kalbimde çok büyük yere sahip olan, hep yanımda olup beni destekleyen, beraber eğlenip beraber üzüldüğüm, kelimelerle ifade edemeyecek kadar değer verdiğim canım kardeşim Ahmet Eren Hügül'e;

Mental olarak beni destekleyen, ne zaman canım sıkılsa ve yorulsam sığındığım, bana karşılıksız sevgiyi öğreten, bu yazıyı okuyamayacak olan çok sevgili kedim, canım oğlum Zeytin'e;

Beni sevgiyle büyütüp bu günlere getirmiş, üzerimde hayatım boyunca hiçbir şekilde ödeyemeyeceğim kadar emeği olan, kalbimde kocaman yere sahip, her anımda yanımda olup iyi kötü her şeyi paylaşabildiğim, dert ortağım, yoldaşım, dünya üzerinde var olan bütün güzel şeylerin çok daha fazlası olan annem, en büyük destekçim, dünyanın en fedakar, en birtanecik, en kıymetli annesi, değerli annem Hatice İnci Coşkun'er'e;

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	7
2.1. CO <sub>2</sub> Yakalama Sistemleri.....	7
2.1.1. Yanma Öncesi CO <sub>2</sub> Yakalama.....	7
2.1.2. Yanma Sonrası CO <sub>2</sub> Yakalama.....	8
2.1.3. Oksijenli Yanma (Oksiyakıt) ile CO <sub>2</sub> Yakalama.....	8
2.2. CO <sub>2</sub> Yakalama Yöntemleri.....	9
2.2.1. Adsorpsiyon ile Ayırma.....	9
2.2.2. Membran ile Ayırma.....	9
2.2.3. Absorpsiyon ile Ayırma.....	10
2.3. CO <sub>2</sub> Absorpsiyonunda Kullanılan Yöntemler.....	10
2.3.1. Fiziksel CO <sub>2</sub> Absorpsiyonu.....	10
2.3.2. Kimyasal CO <sub>2</sub> Absorpsiyonu.....	11
2.3.2.1. Amin Bazlı Çözücüler.....	12
2.3.2.1.1. Primer Amin Bazlı Çözücüler.....	14
2.3.2.1.2. Sekonder Amin Bazlı Çözücüler.....	14
2.3.2.1.3. Tersiyer Amin Bazlı Çözücüler.....	15
2.3.2.1.4. Sterik Engelli Amin Bazlı Çözücüler.....	16
2.3.2.1.5. Amin Özellikleri ve Karşılaştırılması.....	16
2.3.2.1.6. Amin Bazlı Çözücü Karışımları.....	19
2.3.2.2. Amin Bazlı Olmayan Çözücüler.....	21



2.3.2.3. İyonik Sıvılar .....	21
2.3.2.4. Su İçermeyen Çözelti Sistemleri .....	22
2.4. Çözücü Sistemleri Optimizasyonu.....	23
2.5. CO <sub>2</sub> Absorpsiyon-Desorpsiyonunda Enerji Verimliliği için Katalizör Etkisi .....	24
2.5.1. Metal Oksit Katalizörler.....	24
2.5.2. Zeolit Katalizörler .....	25
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	27
3.1. Kimyasal Malzemeler .....	27
3.2. Üç Amin Bileşenli Çözelti Sistemleri.....	31
3.3. Katalizör Hazırlama .....	32
3.4. Karakterizasyon .....	33
3.5. Deney Düzenegi.....	33
3.6. Reaksiyon Mekanizmaları .....	36
3.7. Rejenerasyon Performansı için Veri Hesaplanması.....	39
3.8. RSM kullanılarak Çözücü Performansının Optimizasyonu.....	40
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	42
4.1. Üç Amin Bileşenli Çözelti Sistemi Deneysel Sonuçları.....	42
4.2. Çözücü Optimizasyonu ve RSM Tabanlı Veri Uyumunu .....	48
4.3. Enerji Verimli CO <sub>2</sub> yakalama için Optimum Çalışma Koşulu .....	55
4.4. Katalizör Karakterizasyonu .....	61
4.5. Katalizör Destekli CO <sub>2</sub> Absorpsiyon-Desorpsiyon Performansı.....	64
5. YORUM.....	79
6. KAYNAKLAR .....	82
EKLER.....	95
EK 1 - Tezden Türetilmiş Yayınlar .....	95
EK 2 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu.....	96
ÖZGEÇMİŞ .....	97

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Fiziksel absorpsiyonda kısmi basınç-çözünürlük ilişkisi.....	11
Şekil 2.2. Kimyasal absorpsiyonda kısmi basınç-çözünürlük ilişkisi .....	12
Şekil 2.3. Primer Amin.....	14
Şekil 2.4. Sekonder Amin .....	15
Şekil 2.5. Tersiyer Amin .....	15
Şekil 3.1. Gaz-sıvı karıştırmalı reaktör sistemine ait deney düzeneği .....	35
Şekil 3.2. a) absorpsiyon prosesi ve b) desorpsiyon prosesi esnasında gaz akış yönleri	36
Şekil 3.3. Zeolit katalizörlerle desteklenmiş MEA-CO <sub>2</sub> desorpsiyon mekanizması.....	38
Şekil 4.1. Çevrimsel CO <sub>2</sub> absorpsiyon-desorpsiyon verileri (a) 3 M MEA-MDEA-PZ sistemi (b) 3 M AMP-MDEA-PZ sistemi (c) 3 M MEA-1DMA2P-PZ sistemi (d) 3 M AMP-1DMA2P-PZ sistemi (e) 3 M MEA-DEEA-PZ sistemi (d) 3 M AMP-DEEA-PZ sistemi .....	45
Şekil 4.2. CO <sub>2</sub> desorpsiyonunda bağıl ısı yükü ve desorpsiyon hızı verileri için (a) 3 M MEA-MDEA-PZ sistemi (b) 3 M AMP-MDEA-PZ sistemi (c) 3 M MEA-1DMA2P-PZ sistemi (d) 3 M AMP-1DMA2P-PZ sistemi (e) 3 M MEA-1DEEA-PZ sistemi (d) 3 M AMP-DEEA-PZ sistemi.....	47
Şekil 4.3. Farklı MEA:PZ:MDEA/DEEA/1DMA2P konsantrasyonlarında (a) ısı yükü, (b) DSP oranı ve (c) DSP faktörü için yanıt yüzey grafikleri .....	54
Şekil 4.4. Farklı AMP:PZ:MDEA/DEEA/1DMA2P konsantrasyonlarında (a) ısı yükü, (b) DSP oranı ve (c) DSP faktörü için yanıt yüzey grafikleri.....	55
Şekil 4.5. (a) HZSM-5, FER ve MOR için; (b) TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO ve In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> için N <sub>2</sub> absorpsiyon-desorpsiyon izotermi .....	61
Şekil 4.6. Bu çalışmada kullanılan a) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve TiO <sub>2</sub> katalizörlerine ait XRD modelleri b) MgO ve Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörlerine ait XRD modelleri c) FER, MOR ve HZSM-5 katalizörlerine ait XRD modelleri .....	62
Şekil 4.7. a) Hibrit çözücü-HZSM-5 sistemi, b) Hibrit çözücü-MOR sistemi, c) Hibrit çözücü-FER sistemi için absorpsiyon- desorpsiyon prosesinde CO <sub>2</sub> kapasitesi verileri .....	67
Şekil 4.8. a) Hibrit çözücü-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sistemi, b) Hibrit çözücü-TiO <sub>2</sub> sistemi, c) Hibrit çözücü-MgO sistemi, d) Hibrit çözücü-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sistemi için absorpsiyon- desorpsiyon prosesinde CO <sub>2</sub> yükleme verileri.....	68

Şekil 4.9. Bütün katalizör türlerinin 0.125 g ve 0.25 g kullanımında oluşan CO <sub>2</sub> yüklemelerinin karşılaştırması .....	69
Şekil 4.10. a) Hibrit çözücü-HZSM-5 sistemi, b) Hibrit çözücü-MOR sistemi, c) Hibrit çözücü-FER sisteminin katalitik CO <sub>2</sub> desorpsiyonu için desorpsiyon hızı ve bağlı ısı yükü (%) verileri .....	70
Şekil 4.11. a) Hibrit çözücü-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sistemi, b) Hibrit çözücü-TiO <sub>2</sub> sistemi, c) Hibrit çözücü-MgO sistemi, d) Hibrit çözücü-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sisteminin katalitik CO <sub>2</sub> desorpsiyonu için desorpsiyon hızı ve bağlı ısı yükü (%) verileri.....	71
Şekil 4.12. Bütün katalizör türlerinin 0.125 g ve 0.25 g kullanımında oluşan Bağlı Isı Yükü (%) karşılaştırması .....	73
Şekil 4.13. Bütün katalizör türlerinin 0.125 g ve 0.25 g kullanımında oluşan desorpsiyon faktörü (DF) karşılaştırması .....	74

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar, CAS Numaraları ve Özellikleri .....	28
Çizelge 3.2. Bu çalışmada kullanılan kimyasalların 298K'deki özellikleri .....	29
Çizelge 3.3. Bu çalışmada kullanılan katalizörlerin kimyasal yapısı .....	30
Çizelge 3.4. Bu çalışmada kullanılan üç amin bileşenli çözelti sistemi kombinasyonları .....	31
Çizelge 3.5. Karıştırmalı reaktör sisteminin deneysel koşulları .....	35
Çizelge 4.1. Üç Amin Bileşenli Çözelti Sistemlerinin Çevrimsel CO <sub>2</sub> absorpsiyon-desorpsiyon deneyleri (3 M MEA – 1.75 M MDEA – 0.25 M PZ: Heksanol and 3 M AMP – 1.75 M MDEA – 0.25 M PZ: Heksanol) .....	43
Çizelge 4.2. MEA çözücü sistemleri için üç seviyeli faktöriyel tasarıma dayalı faktör ve yanıtların kodlanmış ve elde edilmiş değerleri .....	49
Çizelge 4.3. AMP çözücü sistemleri için üç seviyeli faktöriyel tasarıma dayalı faktör ve yanıtların kodlanmış ve elde edilmiş değerleri .....	50
Çizelge 4.4. 3 M MEA:PZ:MDEA/DEEA/1DMA2P üçlü çözücü sistemi için CO <sub>2</sub> desorpsiyonunun ısı yüküne ilişkin etkileşim parametrelerinin ANOVA sonuçları .....	51
Çizelge 4.5. 3 M AMP:PZ:MDEA/DEEA/1DMA2P üç amin bileşenli çözelti sistemi için CO <sub>2</sub> desorpsiyonunun ısı yüküne ilişkin etkileşim parametrelerinin ANOVA sonuçları .....	52
Çizelge 4.6. MEA:MDEA:PZ ve AMP:MDEA:PZ için optimum koşullarda deney sonuçları .....	57
Çizelge 4.7. Amin bazlı karışım çözeltilerin CO <sub>2</sub> absorpsiyon/desorpsiyon parametrelerinin literatür ile karşılaştırılması .....	59
Çizelge 4.8. Katalizörlerin dokusal sonuçları .....	63
Çizelge 4.9. Boş MEA-MDEA-PZ-hexanol ve MEA-MDEA-PZ-heksanol-0.25 g HZSM-5'in çevrimsel absorpsiyon-desorpsiyon verileri .....	65
Çizelge 4.10. 0.125 g ve 0.25 g katı katalizör eklenmiş hibrit çözücü sistemlerinin 363 K'de desorpsiyon verilerinin özeti .....	72
Çizelge 4.11. Amin bazlı çözücü sistemlerinde katalitik CO <sub>2</sub> rejenerasyonu çalışmalarının özetleri .....	76

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

°C	Derece Celcius
dk	Dakika
g	Gram
J	Joule
J/g.K	Özgül ısı
K	Kelvin
K <sub>a</sub>	Pronlanmış aminin asit ayrışma sabiti
K <sub>C</sub>	Stabilite sabiti
kJ/mol	Isı yükü
kmol/m <sup>2</sup> .s	Başlangıç absorpsiyon hızı
M	Molar
mL	Mililitre
mol <sup>3</sup> /kJ.dk	Desorpsiyon faktörü
mol/dk	Desorpsiyon oranı (Desorpsiyon hızı)
pK <sub>a</sub>	Konjuge asitin ayrışma derecesi
ppm	Milyonda bir
t	ton

### Kısaltmalar

β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Beta-alüminyum oksit
1DMA2P	1-dimetil amino-2-propanol
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-alüminyum oksit
AMP	2-amino-2-metil-1-propanol

ANOVA	Varyans analizi
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BZA	Benzilamin
CCD	Merkezi kompozit tasarım
CCUS	Karbon yakalama, kullanım ve depolama
CH <sub>4</sub>	Metan gazı
CO	Karbonmonoksit
CO <sub>2</sub>	Karbondioksit
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Krom oksit
DGA	Diglikol amin
DEA	Dietanol amin
DEAB	4-dietil amino-2-bütanol
DEEA	Dietil etanol amin
DF	Desorpsiyon faktörü
DIPA	Di-izo-propanol amin
DP	Desorpsiyon performansı
DR	Desorpsiyon hızı
DSP	Desorpsiyon
FER	H-ferrierit
H	Hidrojen atomu
H <sub>2</sub>	Hidrojen gazı
HCl	Hidrojen klorür
HD	Isı yükü
HF	Hidrojen florür
Hg	Civa

HZSM-5	Zeolit socony mobil-5
IAR	Başlangıç absorpsiyon hızı
IGCC	Investor Group on Climate Change
IL	İyonik sıvı
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	İndiyum oksit
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Potasyum karbonat
MDEA	Metil dietanol amin
MEA	Monoetanolamin
MgO	Magnezyum oksit
MO	Metal oksit
MoO <sub>3</sub>	Molibdenyum oksit
MOR	H-mordenit
N	Azot atomu
N <sub>2</sub>	Azot gazı
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Sodyum karbonat
NO <sub>x</sub>	Nitröz oksit
PZ	Piperazin
RH	Bağlı ısı yükü
RSM	Yanıt yüzeyi metodolojisi
SAPO-34	Siliko Aluminyum Fosfat
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SiO <sub>2</sub>	Silisyum oksit
SO <sub>2</sub>	Kükürt dioksit
SO <sub>x</sub>	Kükürt oksit
TEA	Trietanol amin
TiO <sub>2</sub>	Titanyum oksit

O <sub>2</sub>	Oksijen gazı
OH <sup>-</sup>	Hidroksit anyonu
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Vanadyum oksit
WO <sub>3</sub>	Tungsten oksit
XRD	X-ray kırınımı
ZnO	Çinko oksit
ZrO <sub>2</sub>	Zirkonyum oksit



# 1. GİRİŞ

Son yıllarda, küresel iklim değişikliği, akademide ve endüstride ciddi bir endişe kaynağı haline gelmiştir ve dünya genelinde önemli bir gündem maddesi olarak yer almaktadır. 18. yüzyılın sonları ile 19. yüzyılın başlarında gerçekleşen Sanayi Devrimi, enerjiye olan talebin ve ihtiyacın artmasına yol açmıştır. Bu da seri üretimin ve şehirleşmenin artmasına neden olmuştur; bu gelişmeler de insanları ve günlük yaşamı büyük ölçüde enerji kaynaklarına bağımlı hale getirmiştir. Fosil yakıtların tüketiminden bu yana atmosfere salınan karbondioksit (CO<sub>2</sub>), metan (CH<sub>4</sub>), nitroz oksit (NO<sub>x</sub>) gibi sera gazlarının miktarı kontrolsüz bir şekilde artarak gezegenimizi ve tüm yaşam formlarını tehdit etmeye devam eden bir düzeye ulaşmıştır. Yeni teknolojilerin gelişmesi ve sanayileşmeyle birlikte sera gazları artış göstermiştir. Sanayileşmenin ve dolayısıyla kentleşmenin henüz yaygınlaşmadığı dönemlerde bitkiler ve algler fotosentez yaparak atmosferdeki karbondioksiti tüketerek bir döngü oluşturduğundan CO<sub>2</sub> atmosferde o zamanlarda dengede idi [1]. Atmosferden yansıyan güneş ışınları, dünyayı doğrudan ulaşan güneş ışınlarına göre daha fazla ısıtmaktadır ve yansıyan güneş ışınlarının fazlalığı nedeniyle sera gazları oluşmaktadır. Atmosferdeki CO<sub>2</sub> konsantrasyonunun sanayi öncesi seviyeleri 290-295 ppm şeklindedir. 1990 yılına gelindiğinde CO<sub>2</sub> konsantrasyonu, uygarlığın sağlıklı ve yaşanabilir koşullarda hayatta kalabileceği kritik seviye olarak kabul edilen 350 ppm'e yükselmiştir [2]. CO<sub>2</sub> seviyesi, olması gerekenden fazla olduğunda, CO<sub>2</sub> gazı, dünya ve insanlık için en tehlikeli sera gazlarından biridir ve her geçen yıl atmosferdeki CO<sub>2</sub> konsantrasyonu artmaya devam etmektedir [3]. 1958'den 2020'ye kadar atmosferdeki CO<sub>2</sub> konsantrasyonu %31 artarak 2020 yılı başında 412 ppm'ye ulaşmıştır [3]. Küresel enerji tüketimini azalttığı gözlemlenen Covid-19 salgını nedeniyle 2020 Nisan ayı başında havadaki CO<sub>2</sub> içeriği 2019 yılına göre yaklaşık %17 daha düşük şekilde gözlemlenmiştir [4]. Ancak pandemi sürecinin normalleşmeye başlamasıyla küresel bazda enerji talebinin bir kez daha arttığı ve atmosferik CO<sub>2</sub> konsantrasyonunun Ağustos 2022'de hızla 416.88 ppm'e yükseldiği fark edilmiştir [5]. Küresel enerji kullanımından kaynaklanan CO<sub>2</sub> emisyonlarının miktarı 2019'da yaklaşık 33 gigatondan 2020'de yaklaşık 36 gigatona yükselmiştir ve bu emisyon miktarı her yıl artmaya devam etmektedir [6] [7]. Bu emisyonların %80'inden fazlası fosil yakıtların kullanımından kaynaklanmaktadır [6]. 2020 verilerine göre, sektör bazında bakıldığında enerji sektörü

tüm emisyonlar arasında %36.51'lik bir yüzdeyle en fazla CO<sub>2</sub> emisyonuna neden olmaktadır; enerji endüstrisi dışındaki endüstriyel yanmalar ise %21.74 ile ikinci sırada yer almaktadır [7]. Bu eğilimin devam etmesi halinde, küresel enerji kullanımından kaynaklanan CO<sub>2</sub> emisyonunun 2050 yılında 120 gigatonu aşması ve atmosferdeki CO<sub>2</sub> konsantrasyonunun 550 ppm civarına ulaşması beklenmektedir [6]. Kyoto Protokolü, Aralık 1997'de imzalanan, küresel ısınma ve iklim değişikliğine karşı mücadele etmek amacıyla sanayileşmiş ülkelerin uyması gereken bir sözleşmedir [8]. Kyoto Protokolü'nden yıllar sonra, 21. Taraflar Konferansı'nda başta Avrupa ülkeleri olmak üzere birçok ülke tarafından imzalanan ve Kyoto Protokolü'nden farklı olarak kesin bir küresel sıcaklık hedefi belirleyen Paris Anlaşması ile iklim değişikliğiyle mücadele yoğunlaşmıştır. Paris Anlaşması'nda iki hedef belirlenmiştir. İlk hedef, dünyanın net antropojenik CO<sub>2</sub> emisyonlarını 2020 emisyonlarına kıyasla 2030 yılına kadar yarı yarıya azaltmak; ikinci hedef ise net küresel CO<sub>2</sub> emisyonlarını 2050 yılına kadar sıfıra indirmek ve küresel sıcaklıktaki artışı 1.5°C'nin altında sınırlamaktır [9].

CO<sub>2</sub>'yi kaynağından yakalayıp daha değerli ürünlere dönüştürmeyi veya kalıcı olarak toprakta saklamayı amaçlayan Karbon Yakalama, Kullanım ve Depolama (CCUS), kritik ve önemli bir rol oynamakta ve iklim değişikliğini istikrara kavuşturmak için CO<sub>2</sub> emisyonlarını en aza indirmeyi ve Paris Anlaşmasının hedeflerini yerine getirmeyi amaçlamaktadır [10]. CO<sub>2</sub> yakalama sistemi, CCUS sisteminin ilk bileşenidir ve CO<sub>2</sub> yakalama ve depolama sistemlerinin toplam maliyetinin %75'ini oluşturmaktadır. CO<sub>2</sub> yakalama teknolojilerinin endüstriyel ölçekte uygulanmasını sağlamak için yüksek verimlilikle birlikte düşük süreç maliyetleri gerekmektedir. Bu nedenle bu tür sistemleri hem laboratuvar hem de endüstriyel ölçekte geliştirmek için farklı ve çok sayıda CO<sub>2</sub> yakalama teknolojisi kullanılmaktadır [11]. Bu CO<sub>2</sub> yakalama teknikleri arasında fiziksel/kimyasal adsorpsiyon, fiziksel/kimyasal absorpsiyon, membran ayırma ve kriyojenik damıtma yer almaktadır [12]. Günümüzde, bir gaz karışımından CO<sub>2</sub>'nin uzaklaştırılması için en belirgin ve uygulanabilir teknik, sulu amin çözeltiler içinde tersinir bir reaksiyon yoluyla gaz karışımından CO<sub>2</sub>'nin absorplanmasıdır. Yanma sonrası CO<sub>2</sub> yakalama sistemleri, büyük ölçekli enerji üretim tesisleri ve ağır endüstriler tarafından hali hazırda kullanılmaktadır ve görünüşe göre bu tür tesislerde CO<sub>2</sub>'yi yakalamak için mümkün olan tek ve en etkili yaklaşım kimyasal absorpsiyon/desorpsiyon tekniğidir [13]. Kimyasal absorpsiyon sistemlerinde CO<sub>2</sub>'yi absorbe etmek için kullanılan

çözücünün, yüksek absorpsiyon kapasitesi, düşük enerji ihtiyacı ve rejenerasyon maliyeti, hızlı reaksiyon kinetiği, CO<sub>2</sub> ile yüksek reaktivite, düşük korozyon ve bozunma oranları gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir [14].

Özellikle yanma sonrası CO<sub>2</sub> tutulmasında amin ve amin bazlı çözücüler gerekli nitelikleri en iyi şekilde sağlayabilecek en verimli sistemlerdir. Aminler birkaç temel kategoriye ayrılmaktadır. Bunlar arasında primer aminler, sekonder aminler, tersiyer aminler, sterik olarak engellenmiş aminler ve siklik aminler bulunmaktadır. Farklı amin türleri, nitrojen atomuna bağlı farklı sayıda hidrojen (H) atomuna sahiptir, bu nedenle çeşitli özelliklere sahiptir ve farklı reaksiyon yolları göstermektedir. Dolayısıyla, farklı avantaj ve dezavantajlara sahiptirler. Yeni çözücü sistemleri geliştirmenin amacı, çözümlerin avantajlarını öne çıkarırken dezavantajlarını ortadan kaldırmaktır [15]. Tersiyer aminler, CO<sub>2</sub> absorpsiyon-desorpsiyon prosesinde primer ve sekonder aminlerden önemli ölçüde farklı özelliklere sahiptir. Primer ve sekonder aminler büyük absorpsiyon kapasiteleri ve hızlı reaksiyon kinetiğine sahip olmalarına rağmen dezavantaj olarak yüksek reaksiyon ısısına ve yüksek rejenerasyon enerjisine ihtiyaç duymaktadırlar [15]. Tersiyer aminler, nispeten düşük yenilenme enerjisini, düşük bir absorpsiyon ısısını ve yüksek bir absorpsiyon kapasitesini sürdürme özelliklerine sahiptir; bununla birlikte yavaş reaksiyon kinetiğine sahip olmaları ve kolaylıkla bozunabilmeleri gibi dezavantajları da beraberinde getirmektedirler [16]. Bu aminler beraber kullanıldığında güçlü yönlerinin daha da açığa çıkacağı düşünüldüğünde, primer-sekonder/tersiyer amin karışımlarının ve/veya diğer amin türlerinin kullanılmasıyla aminlerin güçlü yönlerini birleştirilebilmekte ve böylece hibrit çözücü, birçok farklı özelliği barındıran aminler kullanılmasına istinaden daha da faydalı hale getirilebilmektedir [16]. Sulu alkanolamin çözeltileri daha yüksek ısıtma ve pompalama giderlerine yol açmaktadır, bu da absorplama-desorplama sisteminin maliyetini artırmaktadır. Desorpsiyon kolonundaki suyun yüksek özgül ısısı (oda sıcaklığında 4.18 J/g.K) aynı zamanda yüksek ısı sarfiyatına da neden olmaktadır. Bu nedenle su yerine 1-hekzanol (oda sıcaklığında 2.37 J/g.K [17]) gibi özgül ısısı daha düşük olan çözücülerin kullanılması sistem maliyetleri açısından tercih edilebilir görünmektedir [18].

Absorbsiyon-desorpsiyon prosesi kullanılarak yapılan CO<sub>2</sub> uzaklaştırma üzerine yapılan bazı çalışmalar, absorpsiyon kapasitesini, başlangıç absorpsiyon oranını, ısı yükü ve yeniden kullanılabilirliği değerlendirerek CO<sub>2</sub> giderme verimliliğini değerlendiren primer/tersiyer/siklik amin karışımlarının birkaç ikili karışımına veya üçlü karışımına odaklanmaktadır. Monoetanolamin (MEA), CO<sub>2</sub> absorpsiyon-desorpsiyon sistemlerinde yaygın olarak kullanılan primer bir amindir. Ticari olarak yaygın şekilde mevcut olduğundan geleneksel bir amin olarak anılmaktadır ve genel CO<sub>2</sub> yakalama performansını değerlendirmek için bir kıyaslama olarak kullanılmaktadır [19]. 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), yüksek CO<sub>2</sub> absorpsiyonu ve rejenerasyon kapasitesi olan sterik olarak engellenmiş bir primer amindir ve bazı çalışmalarda alternatif bir primer amin olarak MEA ile karşılaştırılmıştır [20]. Piperazin (PZ), CO<sub>2</sub> kütle transfer hızlarını arttırmak ve CO<sub>2</sub> absorpsiyon-desorpsiyon sistemlerinde ısı yükünü azaltmak için bir destekleyici olarak ikili veya üç amin bileşenli çözelti sistemlerinde özel olarak araştırılan siklik bir diamindir [21]. Hem MEA hem de AMP, korozif etkilerini ve yüksek absorpsiyon ısılarını azaltmak için tersiyer aminler ve/veya PZ ile harmanlanabilir. N-metil dietanolamin (MDEA) [22], dietil etanol amin (DEEA) [23] ve 1-dimetil amin-2-propanol (1DMA-2P) [24] tersiyer amin türleridir, karışımların bazılarında primer aminlerle birlikte bazılarında ise primer aminler olmadan kullanılır ve maliyet etkinliği, ısı yükü düşüklüğü, reaksiyon kinetiği hızı ve absorpsiyon kapasitesinin yüksekliği gibi farklı yönlerden prosesi daha iyi hale getirdikleri yapılan araştırmalarda kanıtlanmıştır [25]. PZ, ısı yükünün azaltılmasına ve enerji verimliliğinin artırılmasına yardımcı olduğundan, genellikle üç amin bileşenli çözelti sistemlerinin çoğunda çözeltide destekleyici olarak kullanılmaktadır [26]. Üç amin bileşenli çözelti sistemlerinin ısı yüklerinin geleneksel çözücülere oranla daha düşük olduğu ve çözücüdeki her aminin farklı molaritelerinin ısı yükünün değiştirebileceği, dolayısıyla çözücünün enerji verimliliğinin çözücünün endüstride kullanılabilirliğini etkileyeceği kanıtlanmıştır [27]. Üç amin bileşenli çözelti sistemlerinin kullanıldığı araştırmalarda, özellikle daha düşük ısı yükleri ve daha yüksek desorpsiyon oranları ile enerji verimliliği açısından daha iyi sonuçlar elde edilmiş ve çözücülerin kullanılabilir olduğunu kanıtlayan ve umut vaat eden sonuçlar ortaya çıkmıştır [28]. Primer-sekonder ve tersiyer aminlerin üç amin bileşenli çözelti sistemleri üzerinde yapılan çalışmalarda yüksek sinerjik etkiler göstermiş ve bu sinerjik etkiler, üç amin bileşenli çözelti sistemleri, endüstride yaygın olarak kullanılan çözelti sistemleriyle karşılaştırıldığında çok düşük ısı yüküyle çalıştığını ve yüksek enerji

verimliliğine sahip olduğunu ortaya koymuştur, bu sebeple de endüstride kullanım açısından araştırılması avantajlıdır [29].

Çözücülerin optimizasyonu, özellikle üç amin bileşenli çözelti sistemlerinin optimizasyonu, CO<sub>2</sub> yakalama prosesinde enerji verimliliğinin önemini sağlanması açısından büyük önem kazanmıştır. Yanma sonrası CO<sub>2</sub> gideriminde en düşük maliyeti ve en yüksek verimliliği elde edecek süreci oluşturmak için tüm tasarım özellikleri, operasyonel faktörler ve amaç fonksiyonları dikkate alınmalı ve optimize edilmelidir [30]. Bu alandaki çalışmalar, enerji tasarruflu amin karışımları üzerine odaklanmıştır. Bu karışımlar, CO<sub>2</sub> absorpsiyon ve desorpsiyon sistemlerinde kullanılmak üzere geliştirilmiş çözücü özelliklerine sahiptir [31]. Yanıt yüzeyi metodolojisi (RSM), amaç fonksiyonuna makul bir yön sunarak optimizasyon aramasına liderlik etmek için amaç fonksiyonunun birincil, ikincil veya üçüncül dereceden regresyon modellerini kullanır. RSM'de uygulanan en belirgin faktöriyel tasarım merkezi bileşik tasarımıdır (CCD). Yıldız noktaları olarak bilinen eksenel noktaların bir koleksiyonuyla desteklenen CCD'nin merkez noktaları için birinci ve ikinci dereceden terimler tahmin edilebilir [32]. Deney sonucundan beklenenlere ve amaçlanan optimizasyon parametrelerine bağlı olarak operasyonel faktörler çok çeşitli şekillerde değişebilir. Optimize edilmiş amin karışımlarının genel amacı, yanıt faktörleri olarak düşük ısı yükü, yüksek desorpsiyon oranı, desorpsiyon faktörü ve döngüsel kapasiteyi gösterirken tesiste üstün absorpsiyon ve desorpsiyon performansları sergilemektir [29] [33]. Metal oksit katalizörler, rejenerasyon sürecinde yer alan kimyasal reaksiyonları kolaylaştırarak CO<sub>2</sub> desorpsiyonunun verimliliğini ve hızını artırabilir. Metal taraflar, yakalanan CO<sub>2</sub>'nin serbest bırakılması için amin çözücü ile buhar arasındaki reaksiyonu destekleyebilir. Katalizör aynı zamanda desorpsiyon prosesi için gereken enerji miktarının azaltılmasına da yardımcı olarak prosesi daha enerji verimli ve uygun maliyetli hale getirebilir. Literatürde yapılan birçok çalışmada amin-CO<sub>2</sub> sisteminin kütle transferini ve desorpsiyon oranlarını arttırmak için amin çözücülere çeşitli metal oksit (MO) nanopartikülleri eklenmiştir ve bu da rejenerasyon ısısında önemli bir azalmaya yol açmıştır [34]. Zeolitler, CO<sub>2</sub>'in gözeneklerden nüfuz etmesini sağlayan ve aktif malzeme bölgelerine erişimi kolaylaştıran mikro gözenekli mimarileriyle karakterize edilmektedir. Bu özellik, yüksek kütle transfer direnciyle ilgili zorlukları etkili bir şekilde azalmaktadır. Zeolitler, Bronsted asit bölgeleri olmalarının yanı sıra, sistematik olarak düzenli

gözenekleri, kanalları ve boşlukları sayesinde gelişmiş moleküler seçiciliğe ve dokusal özellikler göstermektedirler. Bu özellikler sayesinde, zeolitler CO<sub>2</sub> yakalamada önemli gelişmeler sağlamaktadır [35].

Sulu amin çözeltileri ile yanma sonrası kimyasal absorpsiyonla CO<sub>2</sub> yakalama, en olgun ve endüstriyel olarak geliştirilmiş CO<sub>2</sub> yakalama teknolojisi olmasına rağmen, su içermeyen amin çözeltileri ile yanma sonrası kimyasal absorpsiyonla CO<sub>2</sub> yakalama daha verimli bir sistem olarak kendini kanıtlamıştır. Bu geliştirilen teknolojide en optimum çözeltiye nanokatalizörler eklenerek daha enerji verimli ve daha düşük ısı yüküne sahip çözeltilerin geliştirilmesi gelecekte umut verici sistemler olarak görülmektedir ve gelecek vaat etmektedir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. CO<sub>2</sub> Yakalama Sistemleri

Son yıllarda, küresel iklim değişikliğiyle ilgili artan endişeler ve bu değişikliğin önlenmesine yönelik çabalar doğrultusunda, atmosfere salınan CO<sub>2</sub> miktarını azaltma amacıyla CO<sub>2</sub> yakalama sistemleri geliştirilmektedir. Bu sistemler, çeşitli endüstrilerde kullanılmak üzere tasarlanmış ve yaygın olarak benimsenmeye başlanmıştır. CO<sub>2</sub> yakalama, bir gaz karışımı içerisinde belirli gazları ayırıp değerli son ürünleri kullanabilmek amacıyla da endüstrilerde yaygın olarak uygulanmaktadır. Aslında, rafinerilerde ve kimya endüstrisinde CO<sub>2</sub> yakalama genel olarak Karbon Yakalama, Kullanım ve Depolama (CCUS) için bir basamaktır [36].

CO<sub>2</sub> yakalama sistemleri tipik olarak yanma öncesi yakalama, yanma sonrası yakalama ve oksijenli yanma ile yakalama sistemleri olmak üzere üçe ayrılır.

#### 2.1.1. Yanma Öncesi CO<sub>2</sub> Yakalama

Yanma öncesi CO<sub>2</sub> yakalama, basınçlı gaz karışımından CO<sub>2</sub> yakalamaya yönelik bir süreç akışıdır. Yanma öncesi CO<sub>2</sub> yakalama, aslında CO ve H<sub>2</sub>'den oluşan bir "sentez gazı" veya "yakıt gazı" elde etmek üzere bir yakıtın oksijen veya hava ve/veya buharla reaksiyona sokulmasını içerir. CO, ürün olarak CO<sub>2</sub> ve daha fazla H<sub>2</sub> elde edilebilmesi için, katalitik bir reaktörde buharla reaksiyona sokulur. CO<sub>2</sub> daha sonra elde edilen gazdan çeşitli CO<sub>2</sub> yakalama yöntemleri kullanılarak, genellikle de fiziksel veya kimyasal absorpsiyon prosesi ile ayrılır ve H<sub>2</sub> bakımından yoğun yakıt elde edilip kazan, fırın, gaz türbini, motor ve yakıt hücreleri uygulamalarda kullanılır [37].

Enerji üretiminde, yanma öncesi CO<sub>2</sub> yakalama, hidrojen ve kimyasal ürünler üretmek için endüstriyel ölçekte kullanılan işlemlere dayanmaktadır. Burada CO<sub>2</sub> uzaklaştırılan bir yan üründür. Bu bakımdan kimya endüstrisinde yanma öncesi CO<sub>2</sub> yakalama 90 yılı aşkın bir süredir kullanılmaktadır [38].

### **2.1.2. Yanma Sonrası CO<sub>2</sub> Yakalama**

Yanma sonrası CO<sub>2</sub> yakalama, atmosferik basınçlı gaz karışımından CO<sub>2</sub> yakalamaya yönelik bir süreç akışıdır. Yanma sonrası CO<sub>2</sub> yakalama, CO<sub>2</sub> yakalamada en olgunlaşmış ve büyük ölçekli çevreci projelerle kurulan yegane teknolojidir [39]. Mevcut enerji santrallerine büyük ölçekte başarılı bir şekilde uyarlanmıştır. Proseste, bir gaz karışımı ve bir çözücü, absorber'daki karşıt akım akışıyla temas ettirilir. İçerisine CO<sub>2</sub> absorplanan çözücü, yani "zengin çözücü ", bir ısı eşanjörü yoluyla absorber'ın tabanından temizleyicinin tepesine akar. Zengin çözücünün temizleyicideki sıcaklığı 100–120°C'dir [40]. Zengin çözücü, temizleyicide, reboiler'da üretilen buharla ısıtılır. CO<sub>2</sub>, çözücünden desorbe edilir ve daha sonra CO<sub>2</sub> bakımından zayıf çözücü absorber'a yeniden sirküle edilir. Absorber düşük sıcaklık ve yüksek basınçla çalışırken, temizleyici yüksek sıcaklık ve düşük basınçla çalışır. Atmosfer basıncındaki gaz karışımının kimyasal absorpsiyonu, çözücü rejenerasyonu için büyük miktarda termal enerji gerektirir. Yanma sonrası CO<sub>2</sub> yakalama yöntemi, yüksek termal enerji gerekliliğinin bir sonucu olarak, diğer yakma yöntemleriyle CO<sub>2</sub> yakalama sistemlerine nazaran biraz daha yüksek maliyetler gösterir [41]. Bu nedenle, absorpsiyon prosesindeki temel zorluk, esas olarak çözücü rejenerasyonu ve CO<sub>2</sub> sıkıştırması tarafından belirlenen enerji gerekliliğinin azaltılmasıdır. Yanma sonrası CO<sub>2</sub> yakalama tekniğinde, CO<sub>2</sub>'in ürün olarak oluşan gaz karışımından ayrılmasında, sulu amin çözeltileriyle kimyasal absorpsiyon yöntemi kullanılarak ayrılması en umut verici teknolojidir [42].

### **2.1.3. Oksijenli Yanma (Oksiyakıt) ile CO<sub>2</sub> Yakalama**

Oksiyakıt teknolojisi, bir diğer adıyla oksijenli yanma ile CO<sub>2</sub> yakalama, fosil yakıtların, havanın ayrıştırılmasıyla elde edilen saf oksijen atmosferinde yakılması esasına dayanır. Ortaya çıkan baca gazı esas olarak suyun yoğunlaşması yoluyla ayrılabilen CO<sub>2</sub> ve su buharından oluşur. Aşırı yüksek yanma sıcaklıklarını önlemek için baca gazının bir kısmı yanma odasına geri kazandırılır. Bu teknik, birçok yararı olmasına rağmen saf oksijenin pahalılığı, oksijen yanmasının kontrol edilmesinin zorluğu ve benzeri sebeplerden dolayı endüstriyel kullanıma geçecek düzeye getirilememiştir [41] [42].



## **2.2. CO<sub>2</sub> Yakalama Yöntemleri**

Optimum CO<sub>2</sub> yakalama prosesi, CO<sub>2</sub> kaynak noktasındaki emisyon miktarı, CO<sub>2</sub> emisyonu çıkış yeri ve miktarı, CO<sub>2</sub> konsantrasyonu, basınç ve benzeri açılardan farklı olduğundan, ayrıca CO<sub>2</sub> yakalamanın ekonomik açıdan farklılıkları da bulunduğundan çeşitli yakalama yöntemleri gereklidir. CO<sub>2</sub> yakalama yöntemleri; adsorpsiyon ile ayırma, absorpsiyon ile ayırma ve membran ile ayırma olarak üç ana başlığa ayrılır [43].

### **2.2.1. Adsorpsiyon ile Ayırma**

Adsorpsiyon ile ayırma, CO<sub>2</sub> moleküllerinin bir yüzeye tutunması ile ayrılmasını sağlayan ayırma şeklidir. CO<sub>2</sub>'i adsorpsiyon ile ayırma yöntemi bugüne kadar pratikte endüstrilerde kullanılmaktadır ve aynı zamanda CO<sub>2</sub>'in büyük ölçekli bir kaynaktan ayrılması ve geri kazanılması için iyi bir yöntem olarak ileri araştırmaları yapılmaya devam edilmektedir. Öte yandan ayırma enerjisinin daha da azaltılması ve yüzey üzerinde yapılan ayırma için kullanılan aparatın kompakt hale getirilmesi de gereklidir [44]. Adsorpsiyon ile ayırma esnasında kullanılacak olan ekipmanın çalışmaya başlatılmasının, durdurulmasının ve işletiminin kolay olması ve sistemin atık sıvı yaratmaması büyük bir avantajdır. Eğer, kimyasal olarak stabil, yüksek performanslı bir adsorban geliştirilirse, önemli ölçüde maliyet azalması ve enerji tasarrufu mümkündür. Adsorpsiyon kalitesini, adsorbent partikül büyüklüğü ve polaritesi, adsorbe edilen molekülün polaritesi, molekül boyutu ve molekül ağırlığı belirler [45] [46] [47] .

### **2.2.2. Membran ile Ayırma**

Genel olarak membran ile ayırma yöntemi, hem işletme hem de sermaye maliyetleri açısından umut verici bir yöntemdir, çünkü CO<sub>2</sub> yakalama işlemi için enerji tasarrufu ve yerden tasarruf sağlar. Çeşitli uygulamalardan CO<sub>2</sub>'nin ayrılması için çeşitli tipte membranlar geliştirilmiştir.

CO<sub>2</sub> yakalama için membran ayırmada üç uygulama vardır: (1) CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (Yanma sonrası yakalama: baca gazından CO<sub>2</sub> ayırma) [48], (2) CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (doğal gazdan CO<sub>2</sub> ayırma) [49] [50] ve (3) CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (yanma öncesi yakalama: entegre gazlaştırma kombine çevrim (IGCC) proseslerinden CO<sub>2</sub> ayrımı) [51] .

Baca gazından CO<sub>2</sub>'nin yanma sonrası yakalama yöntemiyle ayrılmasında, membrandan ayırma maliyetinin yarısından fazlası, membranın süzüntü tarafını boşaltmak için vakum pompasına güç sağlamaya gider. Ayrıca besleme ve süzüntü tarafı arasındaki basınç farkı düşük olduğundan ve geniş membran alanına ihtiyaç duyulduğundan membran modülü ve borulama maliyetleri yüksektir. Bu durumda membran modüllerinin maliyetini düşürmek için yüksek CO<sub>2</sub> geçirgenliği, yüksek seçicilikten daha önemlidir. Öte yandan, IGCC proseslerinde yanma öncesi yakalamada, membranla CO<sub>2</sub> ayrıştırma durumunda, yüksek basınçlı gaz ayrıştırmalarında vakum pompası veya kompresöre ihtiyaç duyulmaması nedeniyle, membran kullanılarak CO<sub>2</sub> yakalama maliyetinde önemli bir azalma beklenmektedir [52]. Bu durumda hem CO<sub>2</sub> geçirgenliği hem de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> seçiciliği CO<sub>2</sub>'in etkili bir şekilde ayrılması için önemlidir. Yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta çalışan bir yöntemdir [53].

### **2.2.3. Absorpsiyon ile Ayırma**

Absorpsiyon, belirli bir gazın, bir çözücü kullanılarak gaz karışımından ayrıldığı birim işlemdir. Ürün konsantrasyonunu arttırmak için safsızlığı azaltmak, zehirli/sağlığa zararlı materyali gaz akışının içerisinde çıkararak, ayrılması gerekli olan materyali içerisinde bulunduğu gaz karışımından ayıklamak vb. için kullanılır [54]. İyi bilinen absorpsiyon örnekleri, alkali sulu çözelti ile asit gazının uzaklaştırılması, alkol buharının su ile geri kazanılması, hidrokarbonların hidrokarbon yağı ile ayrılması gibi birçok endüstriyel prostedir. Absorpsiyonda diğer yöntemlere göre daha düşük kısmi basınçlarda CO<sub>2</sub> yakalayabilme, yüksek seçicilik ve tekrar kullanılabilirlik özelliği öne çıkmaktadır [55].

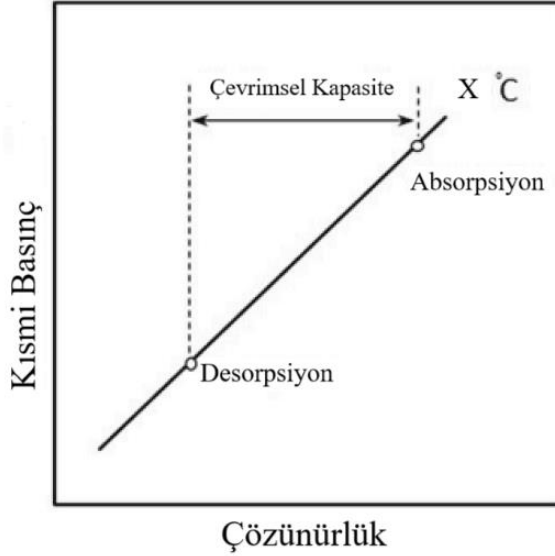
## **2.3. CO<sub>2</sub> Absorpsiyonunda Kullanılan Yöntemler**

Absorpsiyon genel olarak gaz molekülünün çözünme mekanizmalarına dayalı olarak iki teknikle sınıflandırılır: fiziksel absorpsiyon ve kimyasal absorpsiyon.

### **2.3.1. Fiziksel CO<sub>2</sub> Absorpsiyonu**

Fiziksel absorpsiyon, bir gazı fiziksel bir çözücü içinde fiziksel olarak çözme yöntemidir. Genellikle, fiziksel bir çözücüdeki çözünmüş gaz yükünün, gazın kısmi basıncıyla orantılı olduğunu belirten Henry yasasına dayandığı kabul edilir [56]. Gaz-sıvı denge

diyagramında gösterildiği gibi (Şekil 2.1), fiziksel çözücü, gaz fazında yüksek kısmi basınç koşulları altında belirli bir gazı emer ve daha düşük kısmi basınç koşulu altında onu desorbe eder. Belirli bir gaz, basınç farkının itici kuvveti kullanılarak çözücünden ayrıldığından, gazı daha az enerjiyle uzaklaştırmak ve geri kazanmak mümkündür [57].

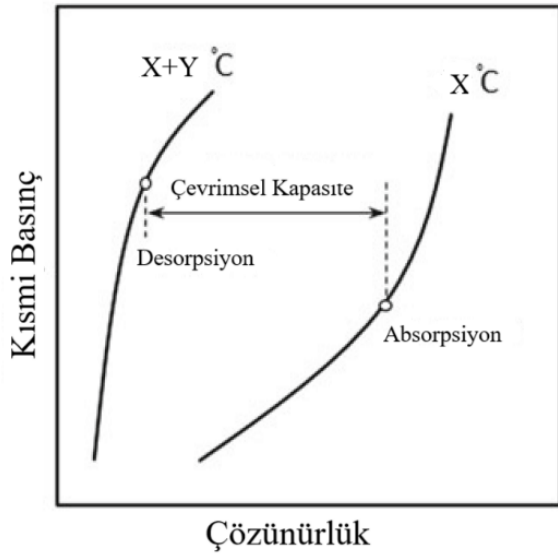


Şekil 2.1. Fiziksel absorpsiyonda kısmi basınç-çözünürlük ilişkisi [56]

### 2.3.2. Kimyasal CO<sub>2</sub> Absorpsiyonu

Kimyasal absorpsiyon, hedef gazın kimyasal bir çözücü içindeki absorbanla reaksiyona girdiği ve reaksiyon ürünü olarak çözüldüğü bir yöntemdir. CO<sub>2</sub> absorpsiyonunda, CO<sub>2</sub> hedef gazdır ve hazırlanan çözücü içerisinde bulunan absorbanla reaksiyona girip, içerisinde bulunduğu gaz karışımından ürün olarak ayrılır. Şekil 2.2'de gösterildiği gibi, gaz-sıvı dengesi, düşük sıcaklıkta düşük gaz kısmi basıncı koşullarında bile yüksek absorpsiyon sergiler [57]. CO<sub>2</sub> reaksiyonu belirli koşullar altında belirli bir sıcaklığa getirildiğinde tersinir şekilde çalıştırılabilir. Tersinir şekilde çalıştırılan bir reaksiyonda, çözünen bir gaz içeren kimyasal çözücü, çözünen gazı çözücü içerisine geri kazanabilir ve ısıtma işlemiyle reaksiyon dengesini değiştirerek absorpsiyon sıvısını yeniden oluşturabilir [54]. Absorpsiyon çözeltisinin yeniden oluşturulmasının sağlandığı bu işlem desorpsiyon olarak adlandırılır. CO<sub>2</sub> desorpsiyonu ele alındığında, absorpsiyon sıvısından ayrılan CO<sub>2</sub>'in belirli koşullar ve belirli sıcaklık altında reaksiyon dengesinin değişmesiyle absorpsiyon sıvısına yeniden kazandırıldığı gözlenir. Genel olarak hedef

gazın konsantrasyonu düşük olsa bile seçiciliği yüksektir, ancak ısıtma yoluyla yapılan desorpsiyon işlemi büyük miktarda termal enerji gerektirir [58].



Şekil 2.2. Kimyasal absorpsiyonda kısmi basınç-çözünürlük ilişkisi

İdeal bir kimyasal çözücü; CO<sub>2</sub> ile yüksek reaktivite, yüksek absorpsiyon kapasitesi, düşük rejenerasyon maliyeti gereklilikleri, yüksek termal stabilite, indirgenmiş çözücü bozunması, düşük çevresel etki, düşük çözücü maliyeti gibi özellikler gösterir. Kimyasal çözücüler, düşük kısmi basınçlarda bile hızlı kinetik gösterir [57].

Kimyasal CO<sub>2</sub> absorpsiyonu, birkaç ana başlık altında incelenebilir. Bu ana başlıklar: amin bazlı çözücüler, amin bazlı olmayan çözücüler ve iyonik sıvılar olarak ayrılabilir.

### 2.3.2.1. Amin Bazlı Çözücüler

Aminler, bir veya daha fazla nitrojen atomu içeren amonyak türevleridir. Doğada, canlı organizmaların biyolojik aktivitelerinde çok sayıda amin bileşiği ortaya çıkmaktadır. Aynı zamanda aminler endüstride çeşitli uygulamalarda da önemli roller oynamaktadır. Farmasötik, çevre, tarım, kauçuk kimyası, yüzey aktif maddeler, su arıtma kimyasalları gibi birçok endüstride farklı amaçlarla kullanılır [59].

Asidik gazları sulu aminle ayırma yöntemi olan “amin temizleme”, temel işleminin 1930'da patentlenmesinden bu yana endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Amin

kullanarak temizleme işleminde, bazı diğer kimyasallarla karşılaştırıldığında, atomların düzenine göre belirli kimyasal özelliklere ve belirli fiziksel özelliklere yalnızca aminlerin sahip olduğu keşfedilmiştir [60]. Yirminci yüzyılın sonundan bu yana, amin temizleme, CO<sub>2</sub> emisyonunu azaltmaya yönelik bir teknoloji olarak ilgi odağı olmuştur. Küresel ısınmaya karşı alınan ya da alınacak önlemler bağlamında, azaltılması gereken CO<sub>2</sub> miktarının, sürdürülebilir döngülerde yani sanayi ve endüstriler, ulaşım, termik santraller gibi büyük ölçekte arıtılmasının zorlu olması dikkat çekilmesi gereken bir konudur. Buna rağmen, CO<sub>2</sub>, fosil yakıtlı enerji santralleri gibi büyük kaynaklardan seçici olarak ayrıştırılır, bir depolama alanına taşınır ve daha sonra uygun koşullarda ve oluşumlarda depolanır [36]. Amin temizleme, CO<sub>2</sub> ayrımı için en eski yöntem olmasına rağmen, bunun CCUS'ye uygulanması, enerji harcamasının yüksekliği, amin bozunması ve emisyon gibi ekonomik ve çevresel zorluklara yol açmıştır [36]. Bu nedenle, geleneksel amin temizleme yöntemi yirmi birinci yüzyılda hala iyileştirmeler yapılabilmesi için incelenmeye devam edilmektedir. Ayrıca daha uygun olabilecek absorpsiyon, adsorpsiyon ve membran ile ayırmaya dayalı alternatif yöntemler tüm dünyada yoğun olarak araştırılmaktadır.

Aminler, CO<sub>2</sub> yakalamaya yönelik çeşitli gelişen teknolojilerde en yaygın şekilde kullanılan kimyasallar olmuştur. Çünkü aminler ve CO<sub>2</sub> arasındaki tersine çevrilebilir reaksiyonlar, orta dereceli etkileşimleri yoluyla etkili bir "yakalama ve salıverme" olanağı sağlar. Daha spesifik olarak, zayıf bir etkileşim CO<sub>2</sub> seçiciliğini azaltırken, güçlü bir etkileşim malzemenin yenilenmesi için gereken enerji miktarını artırır [61]. CO<sub>2</sub> yakalamada en bilinen ve geçerliliği kanıtlanmış yöntem, sıvı aminli solüsyonlar içerisine kimyasal absorpsiyon yöntemiyle tersinir şekilde CO<sub>2</sub> yakalama yöntemidir [62].

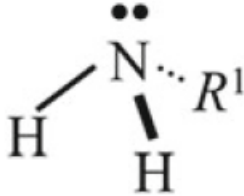
Aminler, nitrojen atomuna bağlı hidrojen atomlarının sayısına bağlı olarak farklı sınıflara ayrılır. Bu sınıflar; primer aminler, sekonder aminler ve tersiyer aminlerdir [63]. Aynı zamanda, yapılan araştırmalarla farklı amin türlerinin karışım olarak kullanılmasının, sadece bir amin türü kullanılmasına oranla daha avantajlı olabileceği de gözlemlenmiştir [64].

Genel olarak, amin bazlı kimyasal absorpsiyonun, karbondioksit emisyonunun azaltılmasına yönelik endüstriyel ölçekte uygulanabilmesi önünde engel oluşturan ve ele alması gereken ana konular aşağıda listelenmiştir [57-62]:

- Çözücü rejenerasyonu sırasında yüksek enerji tüketimi.
- Korozyon, uygulamalarında hem önleyicilerin hem de dayanıklı malzemelerin kullanılmasını gerektirmesi.
- Gerçek (800 t/gün) CO<sub>2</sub> kapasitesini gerekli (8000 t/gün) kapasiteye yükseltme ihtiyacı.
- O<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> ve parçacıkların, HCl, HF ve Hg gibi diğer yabancı maddelerin varlığında bozunması.

#### 2.3.2.1.1. Primer Amin Bazlı Çözücüler

Primer aminler, iki hidrojen atomunu (-NH<sub>2</sub>) kovalent olarak bağlayan nitrojen atomları içerir. Şekil 2.3'te primer aminin kimyasal yapısı gösterilmiştir. CO<sub>2</sub> absorpsiyonunda kullanılan en bilinen primer amin örnekleri [65] [66] : MEA (Monoetanol amin), AMP (aminometil propanol), DGA (diglikol amin).



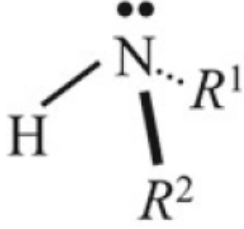
Şekil 2.3. Primer Amin

Primer aminler, yüksek kimyasal reaktifliğe, hızlı reaksiyon kinetiğine, orta ya da düşük absorpsiyon kapasitesine, kabul edilebilir düzeyde stabiliteye sahiptir [66] [67] [68].

#### 2.3.2.1.2. Sekonder Amin Bazlı Çözücüler

Sekonder aminler, bir hidrojen atomunu (>NH) kovalent olarak bağlayan nitrojen atomları içerir. Şekil 2.4'te sekonder aminin kimyasal yapısı gösterilmiştir. CO<sub>2</sub>

absorpsiyonunda kullanılan en bilinen sekonder amin örnekleri [66]: DEA (dietanol amin), DIPA (di-izo-propanol amin), PZ (piperazin).

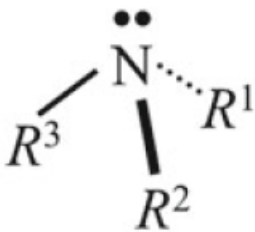


Şekil 2.4. Sekonder Amin

Sekonder aminler, primer aminlere göre daha orta kararlı özellikler gösterirler. Primer aminlerle karşılaştırıldığında, bozunmaya karşı daha dayanıklı, daha düşük korozif özellikler gösteren bir yapıya sahiptir [66]. Ayrıca, çözücü rejenerasyonu için primer aminlere göre daha düşük enerjiye ihtiyaç duyarlar [67]. Fakat, primer aminlere göre daha düşük CO<sub>2</sub> yüklemesine sahip olması bir dezavantajdır [68].

### 2.3.2.1.3. Tersiyer Amin Bazlı Çözücüler

Tersiyer aminlerde (>N-) nitrojene doğrudan bağlı herhangi bir hidrojen atomu yoktur. Şekil 2.5'te tersiyer aminin kimyasal yapısı gösterilmiştir. CO<sub>2</sub> absorpsiyonunda kullanılan en bilinen tersiyer amin örnekleri [65] [66]: MDEA (metil dietanol amin), DEAB (4-dietil amino-2-bütanol), DEEA (Dietil mono etanol amin), 1-DMA-2-P (1-dimetil-2-propanol), TEA (trietanol amin).



Şekil 2.5. Tersiyer Amin

Tersiyer aminler, düşük kimyasal reaktiviteye, düşük reaksiyon kinetiğine, düşük absorpsiyon kapasitesine, yüksek stabiliteye ve yüksek eşdeğer ağırlığa sahiptir [65] [66] [69] [70].

#### **2.3.2.1.4. Sterik Engelli Amin Bazlı Çözücüler**

Sterik olarak engellenmiş aminler, yaygın primer ve sekonder aminlere (genellikle amino alkollere) kıyasla CO<sub>2</sub> absorpsiyon oranlarını artırabilen bir amin türü olarak kabul edilir [65]. Bu aminler, orta ila düşük stabiliteye sahip karbamatlar oluşturmaları, CO<sub>2</sub>-amin reaksiyonuyla oluşturulan karbamatın stabilitesini düşürmek için amino grubuna bitişik hacimli bir ikame edicinin eklenmesiyle karakterize edilir [61]. Bu daha zayıf bağ, çözeltide yüksek serbest amin konsantrasyonuna yol açar, dolayısıyla CO<sub>2</sub> salımı için gereken enerji tüketimi, yaygın olarak kullanılan primer ve sekonder aminlere göre daha düşüktür [69]. Nicole Hüser ve arkadaşlarına göre [71], sterik engelli aminler kullanılarak enerji tüketiminde %15'e varan bir azalma sağlanabilmektedir.

CO<sub>2</sub>-sterik olarak engellenmiş amin sistemi, bir CO<sub>2</sub> molekülünü yakalamak için yalnızca bir amin molekülüne ihtiyaç duyar [65]. Bu varsayıma dayanarak, sterik olarak engellenmiş aminlerin kullanıldığı maksimum CO<sub>2</sub> yüklemesi, engellenmemiş, primer veya sekonder aminlere göre daha yüksektir. Sterik engelli aminlerin kullanılması, zayıf bağların oluşması nedeniyle, amin bazlı çözücü rejenerasyonu için enerji gereksiniminin, geleneksel MEA bazlı absorpsiyon-desorpsiyona kıyasla %20'ye kadar avantaj sağlar [65] [67].

#### **2.3.2.1.5. Amin Özellikleri ve Karşılaştırılması**

Farklı aminleri doğru bir şekilde karşılaştırmak için nitrojen atomlarına bağlı tüm ikame edici atomların hem elektronik hem de sterik etkilerini dikkate almak gerekir. CO<sub>2</sub>'ye karşı reaktivite en çok primer aminlerde yüksekken, tersiyer aminler en düşük CO<sub>2</sub> reaktivitesine sahiptir [59].

Aminin kaynama noktası CO<sub>2</sub> yakalama uygulamaları için önemli fiziksel özelliklerden biridir. Özellikle düşük kaynama noktalı aminler, uçucu olma olasılıkları nedeniyle çevresel ve ekonomik açıdan uygun değildir [63]. Genel olarak molekül ağırlığı ne kadar



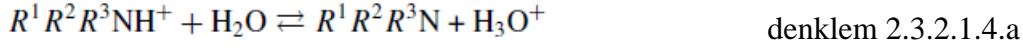
yüksek olursa kaynama noktasının da o kadar yüksek olduğu söylenebilir [63]. Molekül ağırlığının yanı sıra elektrostatik etkileşim gibi moleküller arası etkileşimler de kaynama noktasını büyük ölçüde etkiler [64]. Hidroksi grubu ve amino grubu nispeten güçlü hidrojen bağları oluşturabildiğinden alkanolaminler, benzer moleküler ağırlığa sahip alkilaminlerden çok daha yüksek kaynama noktalarına sahiptir [68].

Aminin viskozitesi CO<sub>2</sub> yakalama performansı için bir diğer önemli fiziksel özelliktir [64]. Amin viskozitesi ne kadar yüksek olursa, CO<sub>2</sub>'nin amin çözücüsündeki difüzyonunun da o kadar yavaş olacağı tahmin edilebilir [68]. Bu, düşük viskoziteli aminlerin hızlı kinetik açısından avantajlı olduğu anlamına gelir. Kaynama noktasında olduğu gibi, amin molekülleri arasındaki çekici moleküller arası etkileşimler çözücünün viskozitesini artırır [67]. Bu nedenle alkanolaminler, benzer molekül ağırlıklarına sahip alkilaminlerden çok daha yüksek viskozitelere sahiptir.

Kaynama noktası ve viskozite, saf aminlerin fiziksel özelliklerini temsil etmektedir [67]. Saf aminlerin bu fiziksel özellikleri, yapı-aktivite ilişkisinin anlaşılmasında yararlı kılavuzlardır. Ancak gerçek CO<sub>2</sub> yakalama işleminde aminler, sulu çözeltilerde, gözenekli malzemelerde, polimerik membranlarda veya diğer ortamlarda kullanılır [67]. Bunun nedeni kısmen saf aminlerin viskozitesi, uçuculuğu ve korozif etkisidir. Ayrıca aminler ve CO<sub>2</sub> arasındaki kimyasal reaksiyonla üretilen anyonlar ve katyonlar, karmaşık ve güçlü moleküller arası etkileşimler sağlar [70]. Bu nedenle bazı durumlarda bu tür çevre ortamlarının dikkate alınması gerekebilir.

CO<sub>2</sub>-amin kimyasının temeli asit-baz reaksiyonudur. Bu nedenle aminin bazlığı CO<sub>2</sub> yakalama performansını belirleyen en kritik faktörlerdendir [70]. Baz, birkaç şekilde tanımlanır: Bir Arrhenius bazı, sulu çözeltilerdeki hidroksit anyonlarının (OH<sup>-</sup>) konsantrasyonunu artıran türde bazdır; Brønsted bazı protonu (H<sup>+</sup>) kabul eden türde bazdır; ve Lewis bazı, bir Lewis asidi ile reaksiyona girerek elektron çiftini bağışlayan ve bunun sonucunda bir Lewis eklentisi oluşturan türde bazdır. Aminler, hem Brønsted bazları hem de Lewis bazları olarak hareket edebilir [66] [68].

Sulu çözeltilerde bir amin, Brønsted bazı olarak bir protonla reaksiyona girer (denklem 2.3.2.1.4.a) ve reaksiyon sonucunda dengedeki tür dağılımı o aminin pK<sub>a</sub>'sı ile ilişkilidir [66].



$$pK_a = -\log\left(\frac{[R^1R^2R^3N][H_3O^+]}{[R^1R^2R^3NH^+]}\right) \quad \text{denklem 2.3.2.1.4.b}$$

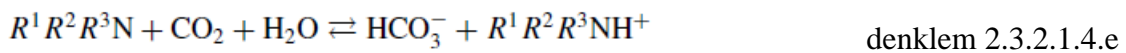
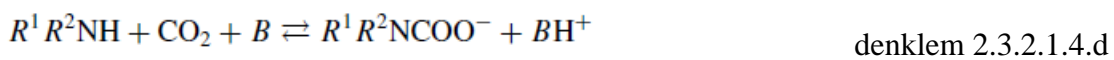
R<sup>n</sup>, bir hidrojen atomunu veya herhangi bir ikame ediciyi temsil eder ve K<sub>a</sub>, protonlanmış aminin asit ayrışma sabitidir. Denklem ile tanımlanan pK<sub>a</sub> değeri (denklem 2.3.2.1.4.b), konjuge asit R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>NH<sup>+</sup>'nin ayrışma derecesini gösterir. Ancak genellikle basitçe "amin pK<sub>a</sub>" olarak tanımlanır. pK<sub>a</sub>'nın değeri ne kadar pozitif olursa aminin Brønsted bazlığı da o kadar yüksek olur [64][65].

CO<sub>2</sub> ayrıca saf su ile de reaksiyona girer ve saf su bu denklemde Brønsted bazı olarak davranır. Bu reaksiyon, denklem 2.3.2.1.4.c'de gösterilmiştir.

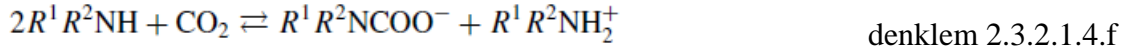


Amin pK<sub>a</sub>, bir amin ile bir proton arasındaki reaksiyon kullanılarak tanımlanır. Bu nedenle doğrudan bir Brønsted bazlığını temsil eder. Diğer taraftan, aminlerin Lewis bazlığı da aminin CO<sub>2</sub>'ye karşı reaktivitesini analiz etmek için önemlidir [66].

Çeşitli çözücüler, adsorbanlar veya membranlarda amin bazlı CO<sub>2</sub>'nin yakalanmasına katkıda bulunan iki ana yol, karbamat ve bikarbonat anyonlarının oluşumlarını içerir. Primer ve sekonder aminler CO<sub>2</sub> ile reaksiyona girerek (denklem 2.3.2.1.4.d) karbamat anyonu ve protonlanmış amini oluştururken, primer, sekonder ve tersiyer aminler CO<sub>2</sub> ile reaksiyona girerek (denklem 2.3.2.1.4.e) bikarbonat anyonu ve protonlanmış amini oluşturur [66].



B, sistemdeki herhangi bir Brønsted bazını temsil eder. Genellikle, denklemde amin bol miktarda bulunur ve sistemdeki en güçlü Brønsted bazıdır. Bu nedenle karbamat oluşumundan yalnızca denklem 2.3.2.1.4.f'de gösterilen reaksiyon sorumludur:



Bu reaksiyonda, bir adet CO<sub>2</sub> molekülünün yakalanmasında iki amin molekülü rol alır. Bu reaksiyonda bir amin molekülü Brønsted bazı, diğeri ise Lewis bazı görevi görür [66].

Primer ve sekonder aminler, tersiyer aminlerle karşılaştırıldığında oldukça reaktiftir. Bunun sebebi, primer ve sekonder aminler, zwitterion mekanizması ile direkt olarak CO<sub>2</sub> ile reaksiyona girip karbamat oluşturmalarıdır [61][67].

Tersiyer aminler sadece bikarbonat iyonları ve protonlu amin oluşturabilir, bunu yaparken de N-H bağları olmadığı için CO<sub>2</sub>'in baz ile katalizlenmiş hidrasyonunu gerçekleştirirler. Hidrasyon, karbamat oluşumundan daha yavaş gerçekleştiği için de tersiyer aminler daha düşük CO<sub>2</sub> absorpsiyonu gösterirler [57].

Karbamatın stabilitesi amin karbamat stabilize sabiti K<sub>C</sub> ile değerlendirilir. K<sub>C</sub>'nin değeri ne kadar yüksek olursa aminin Lewis bazlığı da o kadar yüksek olur [66][68]. Başka bir deyişle K<sub>C</sub> değeri yüksek olan bir amin, stabil bir karbamat oluşturur. Aminler CO<sub>2</sub> absorpsiyonu için, absorpsiyon boyunca stabil karbamatlar oluştuğundan dolayı limitli termodinamik kapasite gösterirler. Sekonder aminlerin karbamatları, sekonder aminlerin sterik engelleri nedeniyle primer amin karbamatından daha az stabildir [64]. Nitrojen atomuna bağlı ikame edicilerin sterik etkilerinin yanı sıra elektronik etkilerinin de dikkate alınması gerekmektedir [66].

#### **2.3.2.1.6. Amin Bazlı Çözücü Karışımları**

Amin bazlı çözücüler birçok avantajı olmasına rağmen karışım halinde kullanılmadığında her amin türünün kendine özgü ve baskın özelliklerinden dolayı dezavantajları da çok fazla göz önüne çıkabilmektedir [72]. Amin rejenerasyonu ve desorpsiyon operasyonu ile ilgili yüksek enerji gerekliliği, bu teknolojinin geniş çapta yayılmasını engelleyen en önemli faktörlerdendir [66]. Çözücü rejenerasyonu yüksek yoğunluklu bir enerji

sürecidir. Ayrıca, temizleyicinin çalışma koşulları ve CO<sub>2</sub>'yi absorbe etmek için kullanılan çözücü, yüksek miktarda enerji tüketir [73]. Bu anlamda amin karışımları, düzenli yeniden kaynatıcı görevini ve ortak çözücü sirkülasyon oranlarını azaltmak için CO<sub>2</sub>'nin kimyasal absorpsiyonunda potansiyel iyileştirmeler sunabilir [74].

Bununla birlikte, primer, sekonder ve tersiyer aminlerin hepsinin avantajlarından ortak şekilde yararlanmak amacıyla bir çözücü karışımı oluşturmak için primer veya sekonder aminlerin sulu çözeltilerine (MEA, DEA) uygun miktarda tersiyer aminlerin (MDEA, TEA) eklenmesi genel olarak çözücü rejenerasyonu için daha düşük enerji gereksinimleri ve çözücü bozunmasına karşı daha yüksek direnç açısından çözücünün olumlu davranışlarını arttırır [72] [73]. Bu nedenle, farklı araştırmacılar MEA gibi hızlı kinetik çözücüler ile TEA, 2-amino-2 metil-1-propanol (AMP), benzilamin (BZA) ve MDEA gibi diğer yavaş kinetik çözücülerini içeren yeni çözücü formülasyonları ve karışımları üzerinde çalışmaya devam etmektedir [66].

CO<sub>2</sub> kimyasal absorpsiyonu için çok sayıda çözücü önerilmiştir. Daha hızlı kinetik aminlerle birleştirilen ilk amin, MDEA'dır. MEA, dietanolamin DEA ve PZ gibi aminler, MDEA karışımları için destekleyici olarak kullanılmıştır [66] [72, 74]. Reaksiyon hızları görece yüksek olan çözücülerini, daha hızlı bir çözücü sistemi ile birleştirerek reaksiyon hızını arttırmak da mümkündür. Örneğin, MEA, CO<sub>2</sub> ile reaksiyon hızı bakımından hızlı bir çözücüdür, ancak PZ'ye kıyasla neredeyse 50 kat daha yavaştır. MEA'nın CO<sub>2</sub> absorpsiyon oranı, destekleyici olarak küçük miktarlarda PZ eklenerek önemli ölçüde artırılabilir [73]. Bu karışımın, CO<sub>2</sub> absorpsiyon oranını arttırdığı gözlemlenmiştir. PZ ile desteklenen potasyum karbonat, PZ ve AMP karışımlarıyla birlikte umut verici bir çözücü olarak kabul edilir [72].

Amin bazlı çözücü karışımlarının bazı avantajları aşağıda listelenmiştir [64, 70-72]:

- Geliştirilmiş termodinamik verimlilik.
- Korozyon nedeniyle çözücünün bozulması ve çalışmasıyla ilgili sorunların azaltılması.
- En yüksek absorpsiyon verimliliğini elde etmek amacıyla çözücünün bileşimini uyarlamak ve optimize etmek için mevcut amin aralığındaki esneklik.

- Tekli amin çözücülerde gözlemlenen yüksek absorpsiyon oranları, çoğu zaman bileşenlerin karışımlarında da benzer şekilde muhafaza edilebilir ve yüksek absorpsiyon oranlarının elde edildiği gözlemlenebilir.
- Çözücü rejenerasyonu için enerji gereksinimi azaltılabilir.

### 2.3.2.2. Amin Bazlı Olmayan Çözücüler

Amin bazlı olmayan çözücüler, moleküler yapılarına, bir amin grubu entegre etmeyen kimyasal çözücülere denir. Geleneksel amin bazlı çözücülere alternatif olarak önerilen en uygun çözücü, sodyum karbonattır ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) [75]. Yaklaşık %30 p/p sodyum karbonat karışımı,  $\text{CO}_2$ 'nin bikarbonat olarak absorplandığı ve ardından sodyum bikarbonat oluşumunun takip ettiği temel bir ortam sağlamak için kullanılır.  $\text{NaHCO}_3$  çökeltmesi bikarbonat oluşumunu artırır ve dolayısıyla çözücünün  $\text{CO}_2$  yakalama kapasitesi artar [75, 76].

Sodyum karbonat, MEA ile karşılaştırıldığında baca gazından  $\text{CO}_2$  ayırmada yüksek bir performans göstermektedir [76]. Ayrıca bu kimyasal çözücü,  $\text{SO}_2$  gibi kirleticilerin varlığında  $\text{CO}_2$ 'yi emebilir. Bu avantajlara rağmen, sodyum karbonat,  $\text{CO}_2$ 'yi düşük absorpsiyon oranlarında emebilir, bu da daha yüksek absorpsiyon kolonu ihtiyacına yol açar. Sodyum karbonatın,  $\text{CO}_2$  absorpsiyon oranlarını arttırmak için birincil aminler gibi destekleyicilerin kullanımını gerektirdiğini varsaymaktadır. Potasyum karbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), amin bazlı çözücü veya sterik olarak engellenmiş bir amin gibi başka bir amin sınıfı ile  $\text{CO}_2$  yakalamayı hızlandırıcı olarak kullanılabilen diğer amin bazlı olmayan çözücülerdir [77]. Tek başlarına kullanıldıklarında aminli çözücülerin sağladığı birçok avantajı sağlayamadıklarından endüstride tercih edilen kimyasallar arasında yer almadıkları gözlemlenmiştir [78].

### 2.3.2.3. İyonik Sıvılar

İyonik sıvılar, diğer çözücülere göre düşük volatilite, geniş aralıkta kullanılabilen sıvı sıcaklığı, yüksek termal stabilite, yüksek kimyasal stabilite ve ayarlanabilir fizikokimyasal özellikler gösterir [79].

Gelişmiş çözücüler olan iyonik sıvılar (IL'ler), mükemmel özellikleri ve potansiyel enerji verimliliği sayesinde CO<sub>2</sub> yakalama için olası adaylardan kabul edilmekte ve son yıllarda giderek daha fazla ilgi görmektedir [80]. IL'ler oda sıcaklığında akışkan olarak bilinir ve tamamen organik katyonlardan ve organik/inorganik anyonlardan oluşur. İhmal edilebilir buhar basınçları, düşük erime noktaları, yüksek termal stabiliteler ve ayarlanabilir yapılar dahil olmak üzere bazı benzersiz özelliklere sahiptirler [81]; bu da onların organik sentez, kataliz, elektrokimya, biyokimya, gaz ayırma gibi birçok alanda, özellikle CO<sub>2</sub> yakalama için yaygın olarak kullanılmasını sağlar [80]. CO<sub>2</sub>'yi IL'lerle yakalarken, IL'lerin ihmal edilebilir buhar basıncı, gaz akışında hiçbir kirlenmeye neden olmaz ve IL'lerde ihmal edilebilir kayıplara neden olur [79]. Daha da önemlisi, IL'lerin ihmal edilebilir buhar basıncı nedeniyle, CO<sub>2</sub>'nin zengin çözücünden ayrıştırılması, amin teknolojilerinde kullanılan, çok daha az enerji tüketimi ve daha düşük ekipman yatırımı gerektiren damıtma kulesi yerine flaş işlemiyle gerçekleştirilebilir [81]. Ek olarak IL'ler tasarlanabilir çözücülerdir, dolayısıyla fizikokimyasal özellikler gösterirler [79]. IL'ler, katyonların ve anyonların yapısal modifikasyonları ve/veya katyon ve anyonların kombinasyonunun değiştirilmesi yoluyla hedeflenen uygulamalar için istenildiği gibi modifiye edilebilir. Bu nedenle, gerçek uygulamalara göre tasarlanabilir çözücüler olarak IL'ler, CO<sub>2</sub>'nin enerji ve maliyet açısından verimli yakalanması için potansiyel bir seçenektir [80] [81]. Amin bazlı çözücülere göre pahalı olmaları ve büyük ölçekte çalışılması zor olması, ayrıca yüksek viskozitesi nedeniyle düşük kütle transferi sağlaması iyonik sıvıların dezavantajlarından [81].

#### **2.3.2.4. Su İçermeyen Çözelti Sistemleri**

Endüstride, ekonomik ve etkili bir yöntem olması sebebiyle en çok rağbet gören CO<sub>2</sub> yakalama yöntemi olan kimyasal absorpsiyon, sulu ya da su içermeyen çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Su içermeyen çözeltilerde, su yerine çeşitli çözücüler kullanılmaktadır. Absorpsiyon-desorpsiyon sisteminde sulu alkanolamin çözeltileri, maliyet artışına sebep olan yüksek ısıtma enerjisi ve pompalama giderlerine sebep olmaktadır. Ayrıca, oda sıcaklığında 4.18 J/g.K olan suyun yüksek özgül ısı, desorpsiyon kolonunda suyu ısıtabilmek için fazla ısı sarfiyatına, bu sebeple de yüksek enerji kullanımına sebep olmaktadır [17]. Su yerine kullanılacak alternatiflerden 1-heksanol (kaynama noktası 157 °C) çözücüsü, oda sıcaklığında 2.37 J/g.K [18] özgül ısıyla suya nazaran daha az ısı sarfiyatı sağlamaktadır [17]. Etanol (kaynama noktası

78.37 °C), su yerine kullanılabilir başka bir çözücü alternatifidir, fakat 2.46 J/g.K olan düşük özgül ısısına rağmen yüksek uçuculuğu sebebiyle su içermeyen çözücü sistemlerinde çözücü olarak kullanımı kısıtlıdır [82]. Metanol (2.46 J/g.K özgül ısı, kaynama noktası 64.70 °C) de su yerine kullanılabilir bir çözücü alternatifi olarak literatürde çalışılmıştır. Fakat etanol gibi, metanol de yüksek uçuculuğu sebebiyle endüstriyel kullanımda tercih sebebi olmaktan uzaklaşmıştır [83] [84].

Düşük sıcaklıklarda yüksek absorpsiyon-desorpsiyon kapasitesi sağlayan su içermeyen çözücü sistemleri, sulu çözücü sistemlerine kıyasla tercih sebebi olmaktadır. Su içermeyen çözücülerin seçiminde ise çözücünün uçuculuğunun düşük olması, yüksek sıcaklıklarda çalışabilme yetisini artırmaktadır [17,18, 82-84].

#### **2.4. Çözücü Sistemleri Optimizasyonu**

Optimizasyon için etkili bir yol olan yanıt yüzeyi metodolojisi (RSM) birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir [81]. Matematiksel ve istatistiksel tekniklerle RSM, bağımlı parametreyi kontrol eden bağımsız parametrelerin etkisini değerlendirmektedir [81]. RSM, süreç değişkenlerinin etkileşimli etkisini araştırmak ve süreci tanımlayan matematiksel bir model oluşturmak için kullanışlıdır. RSM, en iyi yanıtları elde etmek için optimum çalışma koşullarını elde etmek amacıyla gerekli deney sayısını azaltmak için de kullanılır [85]. Merkezi kompozit tasarım, yanıt yüzey modellemesinde kullanılan en yaygın ve verimli tasarımdır. RSM, CCD ile birlikte, incelenen parametreler ile sistem yanıtı arasındaki ilişkinin ampirik olarak tanınması için etkili bir yöntemdir [86]. Bu nedenle, mevcut çalışmada, deney tasarlamak, model yapmak, proses değişkenlerinin etkileşimli etkisini araştırmak ve optimizasyon absorpsiyon prosesi için optimum çalışma koşullarını elde etmek için CCD'ye dayalı RSM uygulanmıştır [84].

Son zamanlarda, CO<sub>2</sub> absorbentlerinin hazırlanmasına ilişkin RSM kullanımı hakkında birkaç makale yayınlanmıştır ve çalışmalar CO<sub>2</sub> absorpsiyon sürecini optimize etmeye odaklanmıştır. CO<sub>2</sub> uzaklaştırması için ticari aktif karbonun performansı, tam faktöriyel ve CCD kullanılarak incelenmiştir [87]. Nuchitprasittichai ve Cremaschi [88], prosten en az maliyetli olanı sağlayan tasarım değişkenlerini ve optimum çalışma koşullarını belirlemek için amin bazlı proste CO<sub>2</sub> yakalama işleminin simülasyonuna RSM

uygulamıştır. Ayrıca, RSM sonuçlarının kalitesini değerlendirmek için bunu bir yapay sinir ağı (ANN) ile karşılaştırmış ve RSM modellerinin ANN tarafından elde edilenlere yakın en uygun çözümleri tahmin edebileceği sonucuna varmışlardır [89]. Morero ve arkadaşları [90], absorpsiyon–desorpsiyon biyogaz yükseltme işleminde farklı çözücülerin performansını değerlendirmek için RSM kullanmıştır. Sıcaklık, toplam basınç, CO<sub>2</sub> miktarı, dolaşım hızı ve bunların kullanım enerjisi, CH<sub>4</sub>'ün geri kazanımı ve CO<sub>2</sub> yakalama üzerindeki etkileşimlerinin etkileri belirlenmiştir. Babamohammadi ve arkadaşları [91], MEA miktarına, sıcaklığına, gliserol konsantrasyonuna ve gaz akış hızına bağlı olarak harmanlanmış bir çözeltide CO<sub>2</sub> çözünürlüğü için ikinci dereceden bir model sunmak üzere bir CCD kullanmıştır. Elde edilen sonuçlar, amin konsantrasyonunun objektif fonksiyon üzerinde çok etkili bir parametre olduğunu ortaya koymuştur.

## **2.5. CO<sub>2</sub> Absorpsiyon-Desorpsiyonunda Enerji Verimliliği için Katalizör Etkisi**

Katalizör destekli bir çözücü rejenerasyon işleminde katalist, CO<sub>2</sub> desorpsiyon oranını artırarak ve ardından CO<sub>2</sub> temizleme için geçen süreyi azaltarak desorpsiyon verimliliğini artırmaktadır, bu da enerji tüketiminde azalma sağlamaktadır. Geçiş metali oksitler, metal oksit yüzeylerinde kusurlu alanların varlığından gösterdikleri katalitik özellikler nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüzeyde meydana gelen iki asitlik türü, bir elektron çiftini kabul eden Lewis asidi ve bir proton bağışlayan Bronsted asididir [92]. Ayrıca, zeolitlerin yüzeylerinde hem Lewis hem de Bronsted asitlerinin varlığını içerdiği ve bu zeolitin üstün katalitik performansını gösterdiği açıklanmıştır [93]. Bu, daha hızlı bir desorpsiyon oranına ve çözücü rejenerasyon performansı sağlar.

### **2.5.1. Metal Oksit Katalizörler**

A. Akachuku ve arkadaşları tarafından yapılan öncü bir çalışma, 2011 yılında CO<sub>2</sub> giderimi için uygun bir heterojen katalizör olarak  $\gamma$ -alüminyum oksiti ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tanıtmıştır [90]. Bulguları, 5 M MEA sulu çözeltisine  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eklenmesinin desorpsiyon sıcaklığını 140°C'den 90-95°C'ye düşürdüğünü ve sonuçta rejenerasyon enerjisinde %27'lik dikkate değer bir azalmaya yol açtığını ortaya çıkarmıştır [94]. Titanyum oksit (TiO<sub>2</sub>), yüksek termal kararlılığı, geri dönüştürülebilirliği ve çevre dostu yapısı dikkate alındığında çözücü rejenerasyonu için uygun bir seçenek olarak ortaya çıkmaktadır [95].



Zoccal ve arkadaşları,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne kıyasla TiO<sub>2</sub> ve Silisyum oksit (SiO<sub>2</sub>) nanopartiküllerinin desorpsiyon verimliliğinin kapsamlı bir değerlendirmesini gerçekleştirmiştir. Araştırma, hem TiO<sub>2</sub> hem de SiO<sub>2</sub>'nin,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün aksine, gelişmiş ısı iletkenliklerini öne çıkardığını ortaya çıkarmıştır. Özellikle TiO<sub>2</sub>, değişen ısı akışı yoğunluklarında çözücüye en kısa deneysel CO<sub>2</sub> desorpsiyon süresini sergilemiştir [96]. Bhatti ve arkadaşları, katalizörlerin MEA çözücü rejenerasyonu üzerindeki etkilerini araştırmak için beş farklı metal oksit (Vanadyum oksit (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), Molibdenyum oksit (MoO<sub>3</sub>), Tungsten oksit (WO<sub>3</sub>), TiO<sub>2</sub> ve Krom oksit (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)) kullanmışlardır. Sırasıyla, MoO<sub>3</sub> ve V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kullanmak, CO<sub>2</sub> desorpsiyonunda çözücü rejenerasyonunu, %94 ve %84'lük gibi dikkate değer şekilde geliştirirken; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> ve WO<sub>3</sub> de 5 M MEA'ya göre yaklaşık %44 daha fazla CO<sub>2</sub> desorbe ederek önemli bir iyileşme göstermiştir [34]. Ayrıca Bhatti ve arkadaşları, Çinko oksit (ZnO) ve Zirkonyum oksit (ZrO<sub>2</sub>) katalizörlerinin daha büyük miktarlarda CO<sub>2</sub>'yi verimli bir şekilde temizleyicide işleyerek MEA rejenerasyonunu artırmadaki etkinliğini elde etmiştir. 5M MEA boş solüsyonu ile karşılaştırıldığında, desorbe edilen toplam CO<sub>2</sub> miktarında, çözücü döngüsel kapasitesinde ve CO<sub>2</sub> desorpsiyon hızında sırasıyla yaklaşık %32, %56 ve %54'lük önemli artışlar gözlemlenmiştir [97].

### 2.5.2. Zeolit Katalizörler

CO<sub>2</sub> temizleme ve amin çözücü rejenerasyonunda zeolitlerin kapsamlı araştırması son çalışmalarla gerçekleştirilmiştir [98] [99] [100] [101]. Endüstriyel uygulamalardaki kullanımının başlangıcından bu yana, HZSM-5, hem Lewis hem de Bronsted asit bölgelerine olağanüstü erişilebilirliği nedeniyle önde gelen bir asit katalizörü olarak kayda değer ticari beğeni toplamıştır [101] [102]. 2014 yılında Shi ve arkadaşları, ticari olarak erişilebilen HZSM-5'in CO<sub>2</sub> desorpsiyonu için temel Bronsted asit katalizörü olarak kullanımını araştırdıkları bir çalışma yürütmüşlerdir. Araştırmaları, HZSM-5'in bu bağlamda  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne kıyasla üstün performans sergilediğini ortaya çıkarmıştır. Spesifik olarak, 89°C'de katalize edilmemiş bir MEA çözeltisinden CO<sub>2</sub> gazı desorpsiyonu işlemi sırasında, HZSM-5, herhangi bir katalizörün bulunmadığı bir kontrol çalışmasıyla karşılaştırıldığında bağıl ısı yükünü dikkate değer şekilde %63'e düşürürken,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü yalnızca %73'e kadar bir azalma göstermiştir [31]. Zhang ve arkadaşları, üç amin bileşenli çözelti sistemleri kullanarak katı asit heterojen katalizörlerin (H-mordenit, HB, H-ZSM5 ve  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 96°C'deki performansını

araştırmıştır. Spesifik olarak, üç amin bileşenli çözelti sisteminde HB katalizörü, desorpsiyon performansını etkileyici bir şekilde %1360 oranında artırmış ve ısı yükünü %65 oranında azaltmıştır [101]. üç amin bileşenli çözelti sisteminin dört asit katalizörünün (HZSM-5,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SAPO-34 ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>) ve farklı kombinasyonlarının, CO<sub>2</sub> desorpsiyon performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir ve değerlendirme sonucunda, test edilen katalizörler arasında HZSM-5 bağıl ısı yükünde %61,6 değerinde önemli bir azalma sağlayarak en uygun performansı göstermiştir [103]. CO<sub>2</sub> yüklü amonyak çözeltisinin rejenerasyonunu araştırmak için HZSM-5,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> katı asit katalizörleri kullanılmıştır. HZSM-5'in katalizör olarak kullanılması, enerji verimliliğini önemli ölçüde arttırmıştır ve katalitik olmayan rejenerasyon işlemine kıyasla enerji tüketimini %23,9 oranında azaltmıştır [104].

### **3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

#### **3.1. Kimyasal Malzemeler**

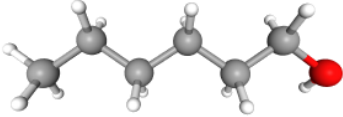
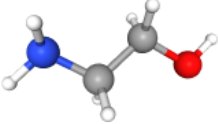
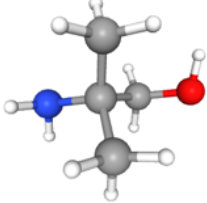
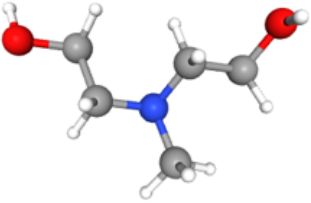
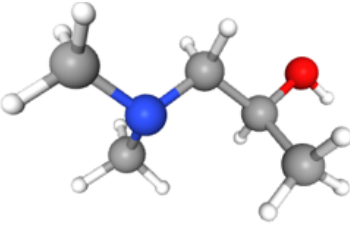
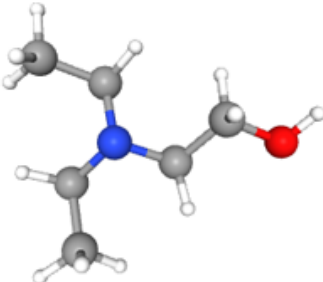
Çalışmada kullanılan kimyasallar, CAS No.'ları, kimyasalların saflıkları, kimyasalların gerekli karakteristik özellikleri ve kimyasalların satın alındığı firmalar Çizelge 3.1'de gösterilmiştir. Tüm kimyasallar ilave saflaştırma yapılmadan satın alındığı gibi kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar, CAS Numaraları ve Özellikleri

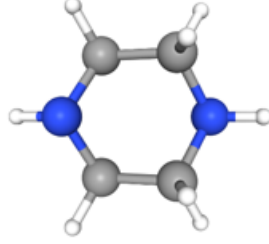
Kimyasal İsmi	CAS No.	Safılık (%)	Karakteristik Özellikler	Satın Alınan Firma
MEA	141-43-5	99	-	Merck / Sigma-Aldrich (Almanya)
MDEA	105-59-9	99	-	Merck / Sigma-Aldrich (Almanya)
AMP	124-68-5	95	-	Merck / Sigma-Aldrich (Almanya)
1DMA2P	108-16-7	99	-	Merck / Sigma-Aldrich (Almanya)
DEEA	100-37-8	99,5	-	Merck / Sigma-Aldrich (Almanya)
PZ	110-85-0	99	-	Merck / Sigma-Aldrich (Almanya)
1-Heksanol	111-27-3	98	-	Merck / Sigma-Aldrich (Almanya)
ZSM-5	1318-02-1	-	SiO <sub>2</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol oranı 23	Alfa Aesar (Almanya)
MOR	1318-02-1	-	SiO <sub>2</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol oranı 20	Alfa Aesar (Almanya)
FER	1318-02-1	-	-	Alfa Aesar (Almanya)
TiO <sub>2</sub> , anataz	1317-70-0	99,7	nanotoz (<100 nm (Tem))	Alfa Aesar (Almanya)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1344-28-1	-	nanotoz (<50 nm (Tem))	Alfa Aesar (Almanya)
MgO	1309-48-4	-	nanotoz (<50 nm (Bet))	Alfa Aesar (Almanya)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1312-43-2	99,9	nanotoz (<100 nm (Tem))	Alfa Aesar (Almanya)
CO <sub>2</sub>	124-38-9	99,99	-	Linde (Almanya)
N <sub>2</sub>	7727-37-9	99,99	-	Linde (Almanya)

Bu çalışmada kullanılan kimyasalların moleküler yapıları, moleküler ağırlıkları, yoğunlukları ve viskoziteleri Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Bu çalışmada kullanılan kimyasalların 298K'deki özellikleri

Kısaltma	Kimyasal Yapı	$M_n$ (g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (cP)
1-Heksanol		102.16	0.812	3.900
MEA		61.08	1.009	15.100
AMP		89.14	0.917	142.8
MDEA		119.16	1.037	76.9
1DMA2P		103.16	0.845	1.248
DEEA		117.19	0.879	4.174

PZ



86.14

1.006

0.931

Çizelge 3.3. Bu çalışmada kullanılan katalizörlerin kimyasal yapısı

Kısaltma	Kimyasal Yapı	Ön işlem	Miktar
HZSM-5			0.125 g
MOR		550 °C'da 5.5 saatlik kalsine edilmiştir.	0.25 g 0.5 g 1 g 1.5 g
FER			
TiO <sub>2</sub>		Satın alındığı gibi kullanılmıştır.	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1100 °C'da 3 saat kalsine edilmiştir.	0.125 g 0.25 g
MgO		Satın alındığı gibi kullanılmıştır.	0.5 g 1 g
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Satın alındığı gibi kullanılmıştır.	

### 3.2. Üç Amin Bileşenli Çözelti Sistemleri

İlk olarak, 3 M MEA ve 3 M AMP'nin DEEA, 1DMA2P ve MDEA dahil olmak üzere farklı konsantrasyonlarda tersiyer aminlerle birleştirilmesiyle 30 mL 5 M su içermeyen üç amin bileşenli çözelti sistemi elde edilmiştir. Promotör olarak PZ kullanılmış ve tersiyer aminlerin (MDEA, 1DMA2P ve DEEA) + PZ'nin toplam konsantrasyonu 2 M olacak şekilde sabit tutulmuştur. Tez kapsamında çalışılması tasarlanan üç amin bileşenli çözelti sistemler Çizelge 3.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 3.4. Bu çalışmada kullanılan üç amin bileşenli çözelti sistemi kombinasyonları

Amin Çözücü Sistemleri	Molarite Oranları	
MEA + MDEA / 1DMA2P / DEEA + PZ	3 M MEA	1.75 M MDEA + 0.25 M PZ
		1.5 M MDEA + 0.5 M PZ
		1 M MDEA + 1 M PZ
	3 M MEA	1.75 M 1DMA2P + 0.25 M PZ
		1.5 M 1DMA2P + 0.5 M PZ
		1 M 1DMA2P + 1 M PZ
	3 M MEA	1.75 M DEEA + 0.25 M PZ
		1.5 M DEEA + 0.5 M PZ
		1 M DEEA + 1 M PZ
AMP + MDEA / 1DMA2P / DEEA + PZ	3 M AMP	1.75 M MDEA + 0.25 M PZ
		1.5 M MDEA + 0.5 M PZ
		1 M MDEA + 1 M PZ
	3 M AMP	1.75 M 1DMA2P + 0.25 M PZ
		1.5 M 1DMA2P + 0.5 M PZ

		1 M 1DMA2P +1 M PZ
	3 M AMP	1.75 M DEEA + 0.25 M PZ
		1.5 M DEEA + 0.5 M PZ
		1 M DEEA +1 M PZ

Çoklu molarite oranlarının dahil edilmesinin temel amacı, değişen konsantrasyonların karışımların performansı üzerindeki etkisini araştırmaktır. Farklı molarite oranları araştırılarak, bu oranların deneysel sonuçlar üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ek olarak, bu spesifik molarite oranlarının seçimi kapsamlı bir literatür taramasına ve ön deneylere dayandırılmıştır. Bu alanda yaygın olarak incelenen oran aralıkları dikkate alınmış, geniş bir konsantrasyon yelpazesini kapsayacak şekilde dahil edilmiş, ve böylece sistem davranışının kapsamlı bir analizi yapılmıştır. Sonuç olarak dokuz adet MEA-R<sub>3</sub>N-PZ karışımı: 3:1.75:0.25, 3:1.5:0.5, 3:1:1 (5 M için) ve dokuz adet AMP-R<sub>3</sub>N-PZ karışımı: 3:1.75:0.25, 3:1.5:0.5, 3:1:1 (5 M için) önerilmiştir.

### 3.3. Katalizör Hazırlama

Katalizör hazırlıkları, katı toz formundaki ticari ZSM-5, MOR ve FER katalizörlerinin, katalizörlerin yapısı içindeki amonyum iyonlarını H<sup>+</sup> iyonlarıyla değiştirmek için 5 saat boyunca 550°C'de kalsinasyon işlemine tabi tutulmasıyla yapılmıştır. Ek olarak, ticari katı β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formuna dönüştürülmek için 3 saat boyunca 1100°C'de kalsine edilmiştir. Diğer tüm metal oksit katalizörler satın alındığı şekilde kullanılmıştır [92]. Hazırlanan katalizörler, karakterize edilirken X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri gibi teknikler kullanılarak incelenmiştir. Bu analizler, katalizörlerin yapısı ve özellikleri hakkında değerli bilgiler sağlamıştır. Daha sonra, karakterize edilen katalizörler hibrit amin-heksanol çözücüye dahil edilmiştir ve homojen bir çözelti elde edilene kadar iyice karıştırılmıştır. Hazırlanan bu çözelti daha sonra hedeflenen reaksiyonlardaki etkinliğini araştırmak için sürekli akış deneylerinde kullanılmıştır.



### 3.4. Karakterizasyon

Zeolitlerin ve metal oksitlerin yapı analizi ve N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, -196°C sıcaklıkta Brunauer-Emmett-Teller (BET) cihazı (Quantachrome, Nova 2200E, UK) kullanılarak ölçülmüştür. Zeolitlerin ve metal oksitlerin spesifik yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek boyutları, BET yöntemi ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) eğrileri kullanılarak hesaplanmış ve elde edilmiştir.

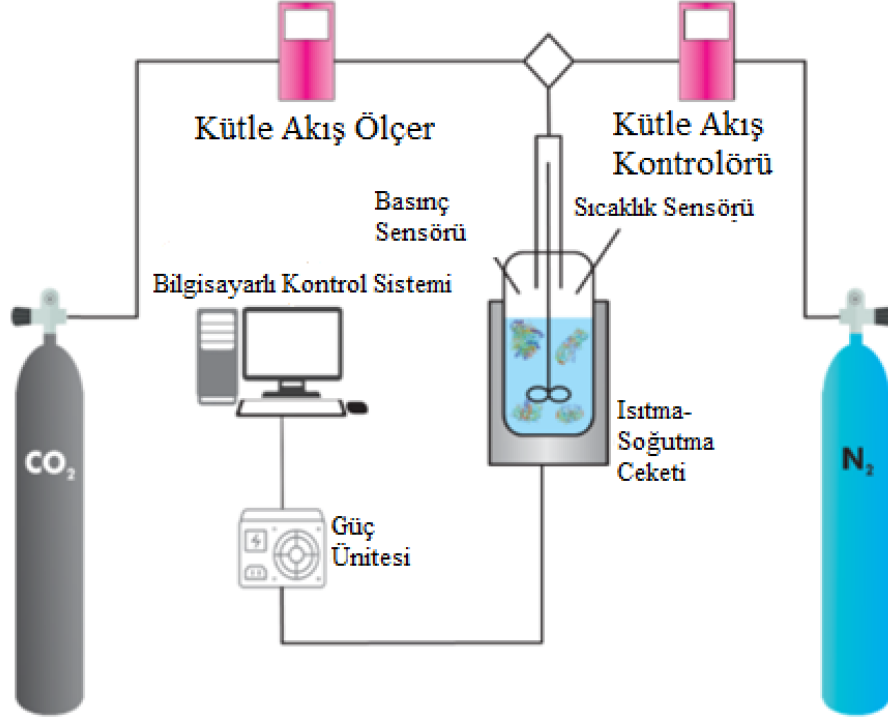
Zeolitlerin ve metal oksitlerin X-Ray kırınım (XRD) modelleri, Cu K $\alpha$  radyasyonu (40 kV, 15 mA) ve Bragg Brentano ışın sistemi ile donatılmış bir Rigaku Miniflex Ultima-IV X-Ray kırınımölçeri kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler, dakikada 5 derecelik bir tarama hızı ve bir 1D dedektörü ile 5° ila 70° arasında 2 $\theta$  aralığında gerçekleştirilmiştir.

### 3.5. Deney Düzenegi

Üç amin bileşenli çözelti sistemlerinin CO<sub>2</sub> absorpsiyon ve desorpsiyon performansı, karıştırmalı gaz-sıvı temas sisteminde (RD-CSTR 200, Sinerji, Türkiye) incelenmiştir. Tez kapsamında kullanılan gaz absorpsiyon-desorpsiyon düzeneginin şematik diyagramı Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Kısaca, karıştırmalı reaktör sistemi, bir kütle akış ölçer (MFM; M-200 SCCM-D Alicat Scientific), bir kütle akış kontrolörü (MFC; MC-200 SCCM-D Alicat Scientific), 200 mL paslanmaz çelik reaktör, saf CO<sub>2</sub> besleme borusu, saf N<sub>2</sub> besleme borusu, PID kontrollü güç kaynağı ünitesi, ısıtma-soğutma ceketinin yanı sıra sıcaklık ve basınç sensörleri içermektedir. Gaz akış hızı, gaz silindirinin valfi aracılığıyla ayarlanmıştır. Reaktör içindeki basınç manometre kullanılarak ölçülmüştür ve iç basınç izlenerek bilgisayara kaydedilmiştir. Gaz-sıvı temaslı reaktör kurulumu, farklı gaz akış yönleriyle hem absorpsiyon hem de desorpsiyon reaksiyonları için kullanılmıştır (Şekil 3.2) ve absorpsiyon-desorpsiyon parametreleri Çizelge 3.5'te özetlenmiştir.

Absorpsiyon işlemi sırasında (Şekil 3.2 (a)), CO<sub>2</sub> gazı maksimum 128 sccm akış hızıyla kütle akış ölçerden geçmektedir ve 303K sabit sıcaklıkta üç amin bileşenli çözelti sistemi içeren paslanmaz çelik reaktöre girmektedir. Oluşan mutlak basınç 2 bardır. Baca gazları tipik olarak birkaç yüz ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda CO<sub>2</sub> (%5-15 h/h), O<sub>2</sub>

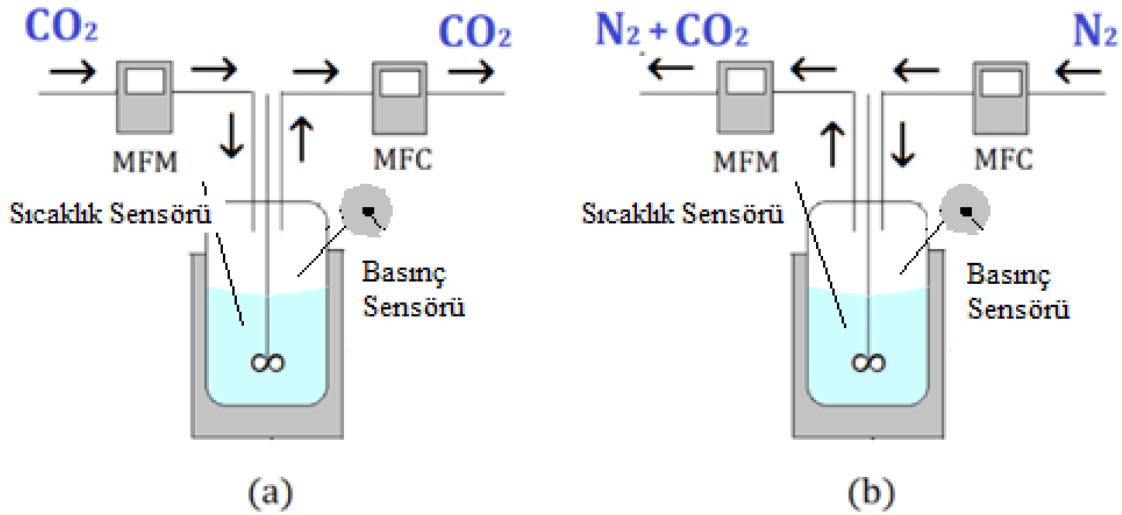
(%2-15) ve  $\text{NO}_x$  ve  $\text{SO}_x$  içermektedir. Bu bileşim,  $\text{CO}_2$  azaltma reaksiyonları ( $\text{CO}_2\text{RR}$ ) bağlamında iki önemli kaygıyı gündeme getirmektedir. İlk olarak, reaksiyon substratı olan  $\text{CO}_2$ 'nin düşük konsantrasyonu reaksiyon hızını sınırlayabilmekte ve bu da  $\text{CO}_2\text{RR}$ 'nin Faradaik verimliliğinin (FE) azalmasına neden olabilmektedir. İkinci olarak, endüstriyel düzeyde alkali emiciler kullanarak küçük miktarlardaki  $\text{NO}_x$  ve  $\text{SO}_x$ 'in giderilmesine yönelik yerleşik süreçler mevcut olsa da, bu türler kolaylıkla azaltılabildiği için hedef  $\text{CO}_2\text{RR}$ 'ye müdahale edebilir. Bununla birlikte,  $\text{O}_2$ 'nin yüzde birkaçının varlığı, ortadan kaldırılması maliyetli olabileceğinden zorluk teşkil etmektedir. Bu nedenle, bu zorluğu hafifletmek ve yalnızca  $\text{CO}_2$  azaltımına odaklanmak için bu çalışmada, reaksiyon gazı olarak özellikle saf  $\text{CO}_2$  kullanılmıştır. Absorplanmayan  $\text{CO}_2$  akış hızı, MFC kullanılarak reaktör çıkışında tutulmuştur (10 sccm). Çözelti doyuma ulaştığında MFM'den geçen ve reaktöre giren  $\text{CO}_2$  miktarı azalmıştır. Çözelti tamamen  $\text{CO}_2$  ile doyurulduğunda, MFM tarafından ölçülen akış hızı 10 sccm'dir. Desorpsiyon sırasında (Şekil 3.2 (b)),  $\text{N}_2$  gazı, MFC'den 50 sccm sabit akış hızında geçmiştir ve 363 K sabit sıcaklıkta ve 1,1 bar mutlak basınçta paslanmaz çelik reaktöre girmiştir. Absorplanan  $\text{CO}_2$ , katı zeolit katalizörler üzerinde ısıtılarak çözücü sisteminden serbest bırakılmıştır. Salınan  $\text{CO}_2$ 'yi reaktörden süpürmek için  $\text{N}_2$  gazı kullanılmıştır.  $\text{N}_2$  ve salınan  $\text{CO}_2$  gaz karışımı, maksimum 128 sccm akış hızında MFM'den geçirilmiştir. Çözücü maksimum desorpsiyon noktasına ulaştığında, MFM ve MFC'de okunan değerlerin her ikisi de 50 sccm'dir. Her iki reaksiyon sırasında, çözücü içinde 500 rpm'de çalışan mekanik bir karıştırıcı kullanılarak gaz-sıvı temas yüzeyi ve kütle transfer hızı artırılmıştır. Yüksek karıştırma hızı sayesinde çözücü içerisinde homojen bir sıcaklık dağılımı da elde edilmiştir. Üç amin bileşenli çözelti sistemlerine daldırılan sıcaklık ve basınç sensörlerinin her ikisi de  $\pm 0,1$ 'lik bir hassasiyet ile çalışmaktadır. Absorbsiyon ve desorpsiyon deneyleri sırasında sabit sıcaklığı korumak ve ısı kaybını önlemek için paslanmaz çelik bir ceket kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Gaz-sıvı karıştırılmalı reaktör sistemine ait deney düzeneği

Çizelge 3.5. Karıştırılmalı reaktör sisteminin deneysel koşulları

	Absorpsiyon	Desorpsiyon
Çalışılan Gaz	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Karıştırma Hızı	500 rpm	500 rpm
Kütle Akış Ölçer	10 - 128 cm/dk	50 - 128 cm/dk
Kütle Akış Kontrolörü	10 cm/dk (sabit)	50 cm/dk (sabit)
Sıcaklık	303 K	363 K
Basınç	2 bar (mutlak)	1.1 bar (mutlak)



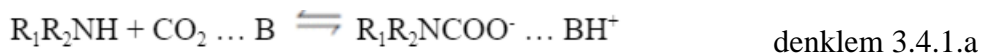
Şekil 3.2. a) absorpsiyon prosesi ve b) desorpsiyon prosesi esnasında gaz akış yönleri

Deneyler sırasında, CO<sub>2</sub> giriş ve çıkış akış hızları, MFM değerleri MFC'nin değerlerine yaklaşıncaya kadar 10 saniyelik aralıklarla MFM ve MFC tarafından ölçülmüştür. Giriş ve çıkış gaz akışları arasındaki fark, absorplanan veya desorplanan CO<sub>2</sub> miktarına karşılık gelmektedir ve toplam CO<sub>2</sub> miktarı, sayısal entegrasyon yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Katalizörün desorpsiyon ısı yükü üzerindeki etkisini araştırmak için tüketilen toplam enerji bir güç ölçer (Intertek AC Güç Ölçer, pm001) kullanılarak izlenmiştir.

### 3.6. Reaksiyon Mekanizmaları

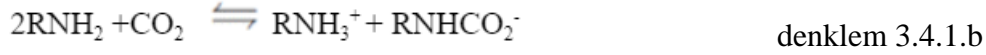
#### 3.6.1. Absorpsiyon Mekanizması

Genel olarak CO<sub>2</sub> ve aminler arasındaki etkileşim, ilk olarak 1989'da Crooks ve Donellan tarafından açıklanan termomoleküler reaksiyon mekanizmasıyla açıklanabilir. Amin-CO<sub>2</sub> ile oluşturulan iyonun başka bir baza proton transferi arasındaki reaksiyon, Denklem 3.4.1.a'da gösterildiği gibi tek adımlı bir termoleküler reaksiyon sürecinde eş zamanlı olarak gerçekleşir.



Aminler CO<sub>2</sub> ile reaksiyona girdikçe, engellenmemiş ve engellenmiş aminleri içeren genel reaksiyonlar sırasıyla Denklem 3.4.1.b ve Denklem 3.4.1.c'de ifade edilebilir.

Engellenmemiş aminler:



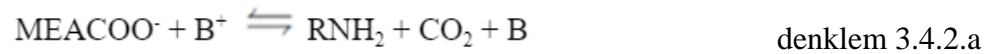
Engellenmiş aminler:



Daha yüksek CO<sub>2</sub> yükleme değerleri sergileyen sterik olarak engellenmiş birincil ve ikincil aminlere rağmen, genellikle daha düşük reaksiyon hızları gösterirler. Engellenmemiş aminler, amin molü başına 0.5 mol'lük stokiometrik olarak sınırlı bir maksimum CO<sub>2</sub> yüklemesine sahipken, engellenmiş aminler, amin molü başına 1 mol'lük bir maksimum CO<sub>2</sub> yüklemesine ulaşabilir. Daha düşük bir absorpsiyon kapasitesine (2 mol amin başına 1 mol CO<sub>2</sub>) yol açan stabil bir karbamat oluşumu, öncelikle amin molekülünün yapısına bağlıdır. Sterik olarak engellenmemiş birincil ve ikincil alkanolaminler, minimum hidroliz nedeniyle karbamat oluşumunu desteklerken, engellenmiş aminler kararsız bikarbonat oluşumuna yol açar.

### 3.6.2. Desorpsiyon Mekanizması

Denklemler 3.4.2.a ve 3.4.2.b'ye göre, CO<sub>2</sub> yüklü bir MEA sisteminin rejenerasyonu, B<sup>+</sup>'nin konjuge asit ve B'nin herhangi bir baz olduğu iki ana adımdan oluşur.

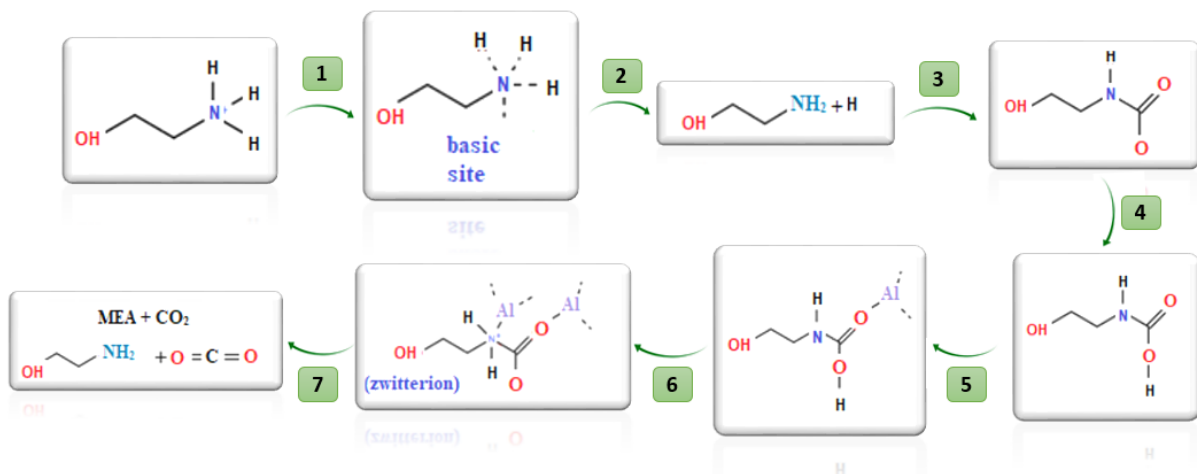


120 ila 140°C arasında meydana gelen üç yüksek düzeyde endotermik süreç H<sup>+</sup> transferini içerir. Serbest H<sup>+</sup>'nin bulunmaması ve MEAH<sup>+</sup>'nin çözücü ortamına kıyasla gücü, desorpsiyon sırasında proton transferinin yüksek enerji bariyeri nedeniyle yüksek enerji gereksinimlerine ve rejenerasyon maliyetlerine neden olur. Literatüre göre çözücü optimizasyonu, MEA-CO<sub>2</sub> sisteminin yenilenmesi sırasında gereken ısı miktarını azaltabilir.

### 3.6.3 Katalizör Destekli Desorpsiyon Mekanizması

CO<sub>2</sub> desorpsiyonu sırasında, CO<sub>2</sub> absorpsiyonu sırasında meydana gelen reaksiyonların tersi gerçekleşir. Çözücünün rejenerasyonu sırasında gözlenen yüksek ısı yükünün başlıca nedenlerinden biri, protonlanmış amin türlerinden çözücüye proton transferinin zorlu doğasıdır. Bu proton transfer adımı, amin-CO<sub>2</sub> bağlarını kırmak ve çözücünden CO<sub>2</sub>'yi serbest bırakmak için çok önemlidir. Bu adımdaki zorluk, amin bazlı çözücüler kullanan enerji tasarruflu CO<sub>2</sub> yakalama teknolojilerinin geliştirilmesinde önemli bir zorluk olan rejenerasyon işlemi sırasında artan enerji tüketimiyle sonuçlanır. Araştırmacılar, bu proton transferini kolaylaştırmak ve karbon yakalama sistemlerinde CO<sub>2</sub> desorpsiyon işlemlerinin genel enerji verimliliğini artırmak için katalizörleri ve mekanizmaları sürekli olarak araştırmaktadır. Bu yüksek endotermik reaksiyonlarda, H<sup>+</sup> transferi 120-140°C sıcaklık aralığında gerçekleşir.

Mevcut literatüre göre, bifonksiyonel katı katalizörlerin eklenmesi, MEA-CO<sub>2</sub> sisteminin rejenerasyon işlemi sırasında ısı yükünü önemli ölçüde azaltır. Bu katalizörler, desorpsiyon ortamına kolayca erişilebilen serbest protonlar sağlar [100]. MEA-CO<sub>2</sub> rejenerasyonu için kapsamlı olarak çalışılan bir katalizör, desorpsiyon ortamına serbest H<sup>+</sup> sağlama yeteneğini gösteren HZSM-5'tir [105]. HZSM-5 bifonksiyonel katalizörün uygulanması yoluyla MEA-CO<sub>2</sub> rejenerasyon mekanizmasının ayrıntılı adımları Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Zeolit katalizörlerle desteklenmiş MEA-CO<sub>2</sub> desorpsiyon mekanizması

HZSM-5 çift işlevli katalizör ile MEA-CO<sub>2</sub> rejenerasyon sürecinde, MEACOOH'un verimli bir şekilde parçalanmasını kolaylaştırmak ve desorpsiyon için gereken enerjiyi azaltmak için bir dizi adım gerçekleşir. Kısaca, adım 1, MESH<sup>+</sup>'nin bifonksiyonel katalizörün birincil bölgeleri ile kemisorpsiyon reaksiyonunu içerir ve bu da serbest protonların serbest kalmasını sağlar. Daha sonra, Adım 2 ve Adım 3'te, HZSM-5'in Bronsted asit bölgesinden kaynaklanan serbest bırakılmış serbest H<sup>+</sup>, protosuzlaştırma prosedüründe kullanılır ve özellikle rejenerasyonun ısı yükünde önemli bir azalmaya katkıda bulunur. Adım 4: Serbest H<sup>+</sup>, MEACOO<sup>-</sup> 'e dahil edilir ve parçalanma reaksiyonuna katılır. Adım 5: Bir oksijen (O) atomu tarafından muamele edilen bifonksiyonel katalizördeki (metal oksit katalizöründeki metal atomları) MEACOOH ve Al atomları arasında yeni bir kemisorpsiyon meydana gelir. Adım 6, izomerizasyonun ardından hidrojen (H) atomunun oksijen (O) atomundan ayrılmasını ve bunun azot (N) atomuyla bağlanmasını sağlar. Bu geçiş sp<sup>3</sup> hibridizasyonuna yol açar. Aynı zamanda, alüminyum (Al) atomu azot (N) atomuyla bir bağlantı oluşturdukça karbon-azot (C-N) bağı zayıflar ve bağ zayıflamasını daha da kolaylaştırır. 7. Adımda, H ve Al'nin C-N bağına saldırması, enerji girdisi gerektirmeden MEA-CO<sub>2</sub> rejenerasyon sürecini kolaylaştırır. Bu müdahale, desorpsiyon için enerji ihtiyacını önemli ölçüde azaltır. Son olarak, bu saldırılar nedeniyle C-N bağı zayıflar ve kırılır, bu da rejenerasyon mekanizmasının son aşamasında MEA + CO<sub>2</sub> oluşumunu sağlar. İki işlevli bir katalizör olarak HZSM-5'i içeren bu mekanizma, MEA-CO<sub>2</sub> sistemleri için rejenerasyon sürecinin verimliliğini artırma yeteneğini gösterir.

### 3.7. Rejenerasyon Performansı için Veri Hesaplanması

CO<sub>2</sub> desorpsiyon deneyleri sırasında, deney düzeneğinde kullanılan güç ölçer ile prosesin toplam enerji tüketim verileri (kWh) elde edilmiştir. Isı yükü (HD, kJ/mol), Denklem 3.7.a'da görüldüğü gibi ısı girişi miktarının (kJ/s) rejenere CO<sub>2</sub> miktarına (mol/s) bölünmesiyle hesaplanmıştır.

$$Isı \text{ Yüğü } (HD) = \frac{\frac{ısı \text{ girişi}}{zaman}}{\frac{CO_2 \text{ miktarı}}{zaman}} = \frac{ısı \text{ girişi}}{CO_2 \text{ miktarı}} \quad \text{denklem 3.7.a}$$

Bağıl ısı yükü (RH), üç amin bileşenli çözelti sisteminin ısı yükünün, aynı deney koşulları için 5M MEA (boş) amin sisteminin ısı yükü oranını tanımlamaktadır. Denklem 3.7.b'de gösterilmiştir.

$$\text{Bağıl Isı Yükü (RH)} = \frac{\text{ısı girişi}}{\text{blank ısı girişi}} \times 100\% \quad \text{denklem 3.7.b}$$

Desorpsiyon performansı (DP, mol/mol), desorbe edilen mol CO<sub>2</sub>'nin absorplanan mol CO<sub>2</sub>'ye oranına eşittir (denklem 3.7.c):

$$\text{Desorpsiyon Performansı (DP)} = \frac{\text{Desorplanan CO2 miktarı}}{\text{Absorplanan CO2 miktarı}} \quad \text{denklem 3.7.c}$$

Desorpsiyon hızı (DR, mol/dak), desorbe edilen mol CO<sub>2</sub>'nin desorpsiyon süresine oranına eşittir (denklem 3.7.d):

$$\text{Desorpsiyon Hızı (DR)} = \frac{\text{Desorplanan CO2 miktarı}}{\text{Desorpsiyon zamanı}} \quad \text{denklem 3.7.d}$$

Desorpsiyon faktörü (DF, mol<sup>3</sup>/kJ.dak), desorpsiyon sürecini tüm parametreler açısından özetler ve aşağıdaki şekilde hesaplanır (denklem 3.7.e):

$$\text{Desorpsiyon Faktörü (DF)} = \frac{\text{Desorpsiyon Hızı} \times \text{Desorpsiyon Performansı}}{\text{Isı Yükü}} \quad \text{denklem 3.7.e}$$

### 3.8. RSM kullanılarak Çözücü Performansının Optimizasyonu

Kuadratik modele sahip CCD'ye dayalı RSM, +1, 0 ve -1 seviyelerinde beş faktörle gerçekleştirilmiştir: MEA veya AMP, PZ, MDEA, DEEA ve 1DMA2P'nin farklı molariteleri çalışılmıştır. MEA veya AMP'nin molaritesi (faktör 1) 3 M, PZ molaritesi (faktör 2) 3 noktada 0.25, 0.5 ve 1 M olarak belirlenmiştir. Çözücü kombinasyonlarına göre MDEA, DEEA ve 1DMA2P'nin molariteleri (sırasıyla faktör 3, 4 ve 5) 4 noktada 0, 1, 1.5 ve 1.75 M olarak belirlenmiştir. Bu faktörlerin CO<sub>2</sub> absorpsiyon-desorpsiyon deneyleri için ısı yükü (kJ / mol), DR ve DF parametreleri üzerindeki etkilerini araştırmak üzere bir RSM optimizasyon çalışması yapılmıştır. Bu parametrelerin polinom modelleri varyans analizi (ANOVA) kullanılarak yapılmıştır. ANOVA, iki veya daha fazla grubu karşılaştırmak ve aralarında önemli farklılıklar olup olmadığını değerlendirmek için kullanılan istatistiksel bir yöntemdir. Verilerde gözlemlenen toplam değişkenliği grup içi bileşenlere bölerek ANOVA, grup araçları arasında gözlemlenen farklılıkların bekleneni



aşır aşmadığını belirler. Bu, F istatistiği, gruplar arası varyansın grup içi varyansa oranı hesaplanarak ve kritik bir değerle karşılaştırılarak yapılır. Hesaplanan F değeri kritik değeri aşarsa, gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı farklılıklar olduğunu gösterir. ANOVA, farklı faktörlerin veya değişkenlerin bir yanıt değişkeni üzerindeki etkilerini incelemek için çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılır ve grup karşılaştırmaları ve ilişkileri hakkında değerli bilgiler sağlar. Optimizasyon, MEA–MDEA/DEEA/1DMA2P–PZ ve AMP–MDEA/DEEA/1DMA2P–PZ içeren çözücü sistemler için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre üç amin bileşenli çözelti sisteminin optimum molarite kombinasyonu belirlenmiştir. Optimizasyon çalışmaları Design-Expert® 12'deki 'Response Surface' seçeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Üç Amin Bileşenli Çözelti Sistemi Deneysel Sonuçları

Bu çalışmada, 3 M AMP veya 3 M MEA'ya dayalı iki farklı üç amin bileşenli çözelti sistemi, toplam 2 M tersiyer amin (DEEA/1DMA2P/MDEA) ve siklik diamin (PZ) karışımları ile harmanlanmıştır. 1.0, 1.5 ve 1.75 M tersiyer aminler, 30 mL 5 M çözelti elde etmek üzere 1.0, 0.5 ve 0.25 M PZ ile dengelenmiştir. CO<sub>2</sub> absorpsiyon-desorpsiyon deneyleri, 303.15 K çalışma sıcaklığında ve 1.0 barg kısmi CO<sub>2</sub> basıncında karıştırılabilir gaz-sıvı temas reaktörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her deneysel çalışmada, 30 mL su içermeyen üç amin bileşenli çözelti sistemi paslanmaz çelik bir reaktöre koyulmuştur ve 2 bar mutlak basınç elde edilene kadar MFM boyunca saf CO<sub>2</sub> beslenmiştir. Tipik bir absorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde, CO<sub>2</sub> yüklemesi, başlangıç absorpsiyon hızı (IAR), DSP oranı, DP, DF ve desorpsiyon süresi parametreleri bilgisayar destekli reaksiyon verileri kullanılarak hesaplanmıştır.

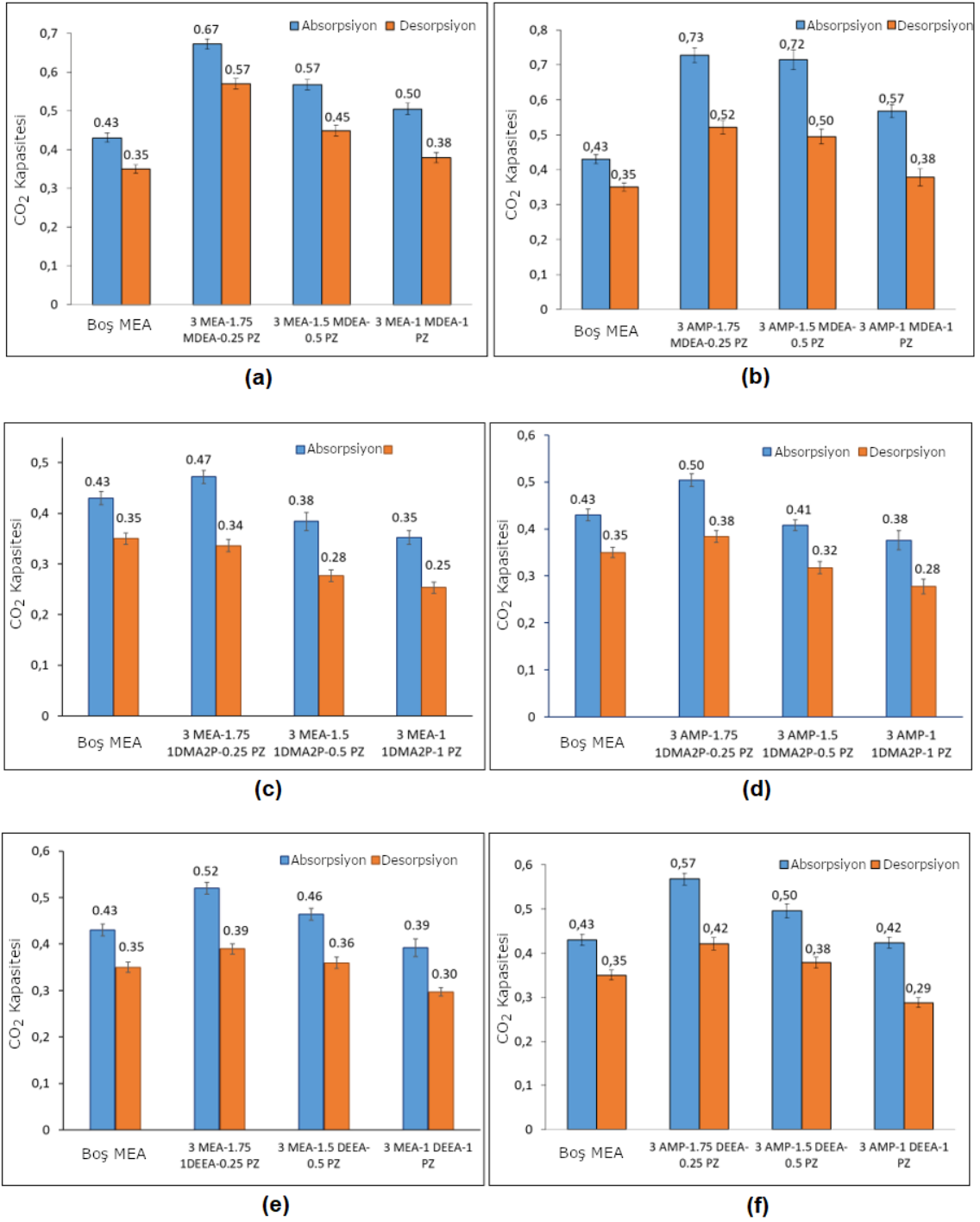
Çizelge 4.1, CO<sub>2</sub> yakalama kapasitesi, IAR, ısı yükü (absorpsiyon için), DP, ısı yükü (desorpsiyon için), DSP oranı, DF ve desorpsiyon süresi açısından döngüsel absorpsiyon-desorpsiyon performansına yönelik deneysel sonuçları göstermektedir. Her iki üç amin bileşenli çözelti sistemi için (3 M MEA – 1.75 M MDEA – 0.25 M PZ: heksanol ve 3 M AMP – 1.75 M MDEA – 0.25 M PZ: heksanol) iyi derecede yenilenebilirlik ve döngüsel stabilite elde edilmiştir. MEA/AMP-R<sub>3</sub>N-PZ'nin çeşitli molar kombinasyonları için diğer deneylerde de benzer davranış gözlemlenmiştir. AMP sisteminin ortalama CO<sub>2</sub> absorpsiyon kapasitesi MEA sistemininkinden daha yüksektir. Dolayısıyla AMP'nin sterik engelinin CO<sub>2</sub> absorpsiyon kapasitesini güçlendirdiği sonucuna varılabilir. Benzer şekilde, absorpsiyon sırasındaki ısı yükü AMP-MDEA-PZ: heksanol için MEA-MDEA-PZ: heksanol'den daha düşüktür. Desorpsiyon sırasında CO<sub>2</sub> DP (%69.6; Çizelge 4.1) açısından iki sistem arasında anlamlı bir fark gözlenmemiştir. AMP-MDEA-PZ sisteminde MEA-MDEA-PZ sistemine göre, ortalama ısı yükü daha düşük; ortalama DSP oranı ve DF daha yüksektir.

Çizelge 4.1. Üç Amin Bileşenli Çözelti Sistemlerinin Çevrimsel CO<sub>2</sub> absorpsiyon–desorpsiyon deneyleri (3 M MEA – 1.75 M MDEA – 0.25 M PZ: Heksanol and 3 M AMP – 1.75 M MDEA – 0.25 M PZ: Heksanol)

<b>3 M MEA – 1.75 M MDEA – 0.25 M PZ: Hexanol</b>									
<b>Absorpsiyon Çevrimi #</b>	<b>CO<sub>2</sub> Kapasitesi (mol CO<sub>2</sub>/mol amin)</b>	<b>Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m<sup>2</sup>.s) x (10<sup>5</sup>)</b>	<b>Isı Yükü (kJ/mol CO<sub>2</sub>)</b>	<b>Desorpsiyon Çevrimi #</b>	<b>CO<sub>2</sub> Desorpsiyon Performansı (100%)</b>	<b>Isı Yükü (kJ/mol CO<sub>2</sub>)</b>	<b>Desorpsiyon Hızı (mol/dk)</b>	<b>Desorpsiyon Faktörü (mol<sup>3</sup>/(kJ.dk))</b>	<b>Desorpsiyon zamanı (dk)</b>
<b>1</b>	0.67	3.092	2428.57	<b>1</b>	74.9	4927.57	1.28*10 <sup>-3</sup>	2.20*10 <sup>-7</sup>	67
<b>2</b>	0.62	2.396	1076.92	<b>2</b>	71.8	5553.57	1.29*10 <sup>-3</sup>	1.67*10 <sup>-7</sup>	52
<b>3</b>	0.59	2.392	972.97	<b>3</b>	67.6	5993.33	1.11*10 <sup>-3</sup>	1.25*10 <sup>-7</sup>	54
<b>4</b>	0.56	1.946	921.83	<b>4</b>	66.7	5271.13	1.62*10 <sup>-3</sup>	2.05*10 <sup>-7</sup>	35
<b>5</b>	0.52	1.912	646.15	<b>5</b>	66.7	4776.92	1.16*10 <sup>-3</sup>	1.61*10 <sup>-7</sup>	45

**3 M AMP – 1.75 M MDEA – 0.25 M PZ: Hexanol**

<b>Absorpsiyon Çevrimi #</b>	<b>CO<sub>2</sub> Kapasitesi (mol CO<sub>2</sub>/mol amin)</b>	<b>Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m<sup>2</sup>.s) x (10<sup>5</sup>)</b>	<b>Isı Yükü (kJ/mol CO<sub>2</sub>)</b>	<b>Desorpsiyon Çevrimi #</b>	<b>CO<sub>2</sub> Desorpsiyon Performansı (100%)</b>	<b>Isı Yükü (kJ/mol CO<sub>2</sub>)</b>	<b>Desorpsiyon Hızı (mol/dk)</b>	<b>Desorpsiyon Faktörü (mol<sup>3</sup>/(kJ.dk))</b>	<b>Desorpsiyon zamanı (dk)</b>
<b>1</b>	0.73	3.092	890.11	<b>1</b>	71.6	4996.16	1.50*10 <sup>-3</sup>	2.16*10 <sup>-7</sup>	52
<b>2</b>	0.69	3.092	832.37	<b>2</b>	74.0	5087.24	2.19*10 <sup>-3</sup>	3.19*10 <sup>-7</sup>	35
<b>3</b>	0.67	3.050	751.79	<b>3</b>	69.2	5189.66	3.16*10 <sup>-3</sup>	4.22*10 <sup>-7</sup>	22
<b>4</b>	0.65	2.708	809.32	<b>4</b>	67.9	4945.78	2.01*10 <sup>-3</sup>	2.76*10 <sup>-7</sup>	33
<b>5</b>	0.63	2.488	684.41	<b>5</b>	65.9	5024.04	1.95*10 <sup>-3</sup>	2.56*10 <sup>-7</sup>	32

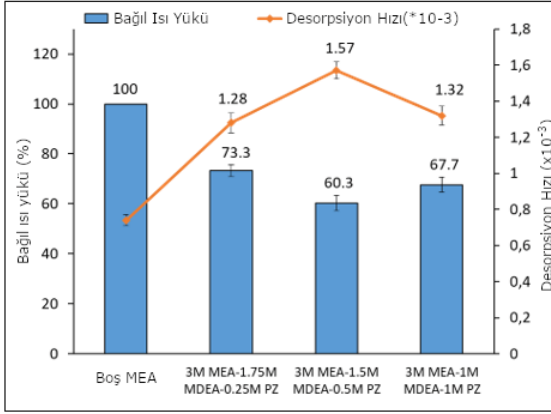


Şekil 4.1. Çevrimsel CO<sub>2</sub> absorpsiyon-desorpsiyon verileri (a) 3 M MEA-MDEA-PZ sistemi (b) 3 M AMP-MDEA-PZ sistemi (c) 3 M MEA-1DMA2P-PZ sistemi (d) 3 M AMP-1DMA2P-PZ sistemi (e) 3 M MEA-DEEA-PZ sistemi (d) 3 M AMP-DEEA-PZ sistemi

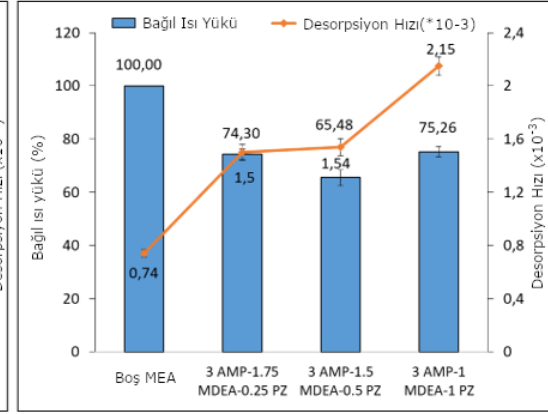
Şekil 4.1'de, 3 M MEA-MDEA/1DMA2P/DEEA-PZ ve 3 M AMP-MDEA/1DMA2P/DEEA-PZ sistemlerinin birinci döngü sırasında geliştirilmiş döngüsel

CO<sub>2</sub> absorpsiyon-desorpsiyon verileri farklı amin molar oranları için analiz edilmiştir ve 5 M MEA: heksanol referans çözücü ile karşılaştırıldığında, tersiyer amin konsantrasyonunun artmasıyla absorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Su içermeyen üç amin bileşenli çözelti sistemine MDEA eklendiğinde, desorpsiyon performansı da önemli ölçüde artmıştır. 3 M MEA-MDEA-PZ sistemi, artan MDEA konsantrasyonu ile birlikte desorpsiyon kaybının %36'dan %15'e düştüğünü göstermiştir. Diğer tersiyer aminler olan 1DMA2P ve DEEA, DP üzerinde yaklaşık %3-4 oranında hafif bir etki göstermiştir. Benzer koşullar altında katalizörsüz senaryolar arasında yapılan kıyaslamaya bakıldığında MDEA'nın varlığında CO<sub>2</sub> desorpsiyonu diğer tersiyer aminlere oranla daha yüksektir.

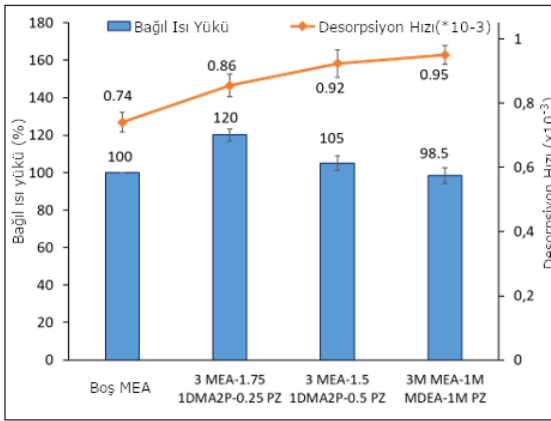
Şekil 4.2'de, su içermeyen 3 M MEA-MDEA/1DMA2P/DEEA-PZ ve 3 M AMP-MDEA/1DMA2P/DEEA-PZ sistemlerinin rejenerasyon davranışı bağıl ısı yükü ve desorpsiyon hızı açısından incelenmiş ve bulgular boş 5M MEA:heksanol ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar MDEA ve DEEA'nın CO<sub>2</sub> rejenerasyon performansını önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermiştir. Bu üç amin bileşenli çözelti sistemlerinin bağıl ısı yükleri, tersiyer amin ilavesiyle azalmaktadır. MDEA, DEEA'dan daha yüksek bir katalitik performans sergilemiş ve boş MEA sistemiyle karşılaştırıldığında ısı yükünü %25 ila %40 oranında azaldığı gözlenmiştir. Bunun temel nedeni, amin karışımlarının hissedilen ısı ve desorpsiyon ısısında belirli bir dereceye kadar azalmaya sahip olmasıdır. Ancak rejenerasyon sürecinde 1DMA2P'nin kullanılması bağıl ısı yükünü artırmıştır, bu da 1DMA2P'nin beklenenin aksine rejenerasyon sürecinde enerji açısından verimli olmadığını göstermiştir. Her üç üç amin bileşenli çözelti sisteminin desorpsiyon hızı, PZ ile boş su içermeyen MEA'ya göre 2-3 kat daha hızlıdır.



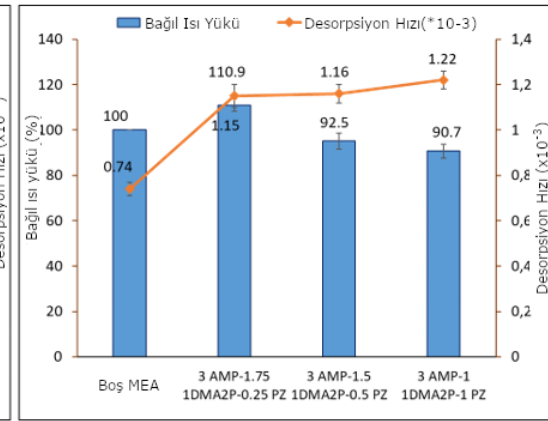
(a)



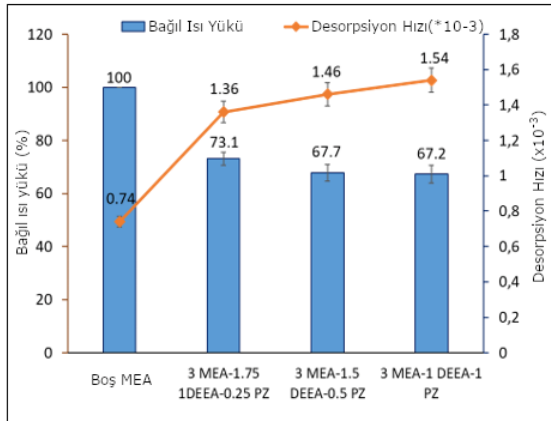
(b)



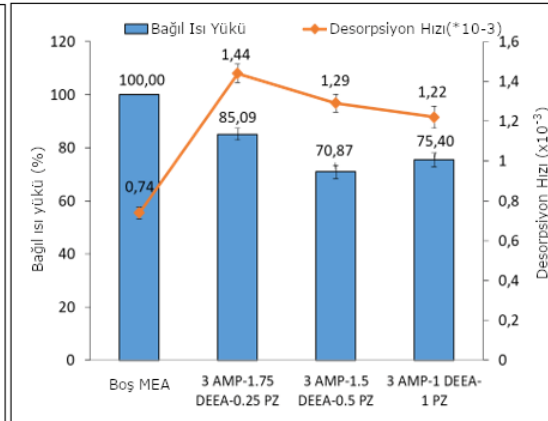
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 4.2. CO<sub>2</sub> desorpsiyonunda bağıl ısı yükü ve desorpsiyon hızı verileri için (a) 3 M MEA-MDEA-PZ sistemi (b) 3 M AMP-MDEA-PZ sistemi (c) 3 M MEA-1DMA2P-PZ sistemi (d) 3 M AMP-1DMA2P-PZ sistemi (e) 3 M MEA-1DEEA-PZ sistemi (d) 3 M AMP-DEEA-PZ sistemi

## 4.2. Çözücü Optimizasyonu ve RSM Tabanlı Veri Uyumu

Bu çalışmada, 3 M MEA ve 3 M AMP ortamlarında farklı üç amin bileşenli çözelti sistemlerinin CO<sub>2</sub> absorpsiyon-desorpsiyon performansına etkisi araştırılmıştır. Üç boyutlu yanıt yüzey eğrileri kullanılarak CO<sub>2</sub> absorbanlarının desorpsiyon verimliliğini en üst düzeye çıkarmak için aminlerin türü ve molaritesinin optimize edilmesi amaçlanmıştır. Üç seviyeli faktöriyel optimizasyon için tasarlanan faktörlerin yüksek (+1), orta (0) ve düşük (-1) değerleri MEA ve AMP sistemleri için sırasıyla Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'te sunulmaktadır. Benzer şekilde her iki çözücü sisteminin ısı yükü, DSP oranı ve DSP faktörü tepkileri için minimum-maksimum değerler ve elde edilen modeller çizelgelerde sunulmaktadır.

Dört parametrenin yanıtlar üzerindeki etkileri MEA ve AMP çözücü sistemleri için sırasıyla Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'te sunulmaktadır. Her parametrenin ısı yükü, DSP faktörü ve DSP oranı üzerindeki katkısını incelemek için istatistiksel değişkenler ve kombinasyonlar denklemlere dahil edilmiştir.



Çizelge 4.2. MEA çözücü sistemleri için üç seviyeli faktöriyel tasarıma dayalı faktör ve yanıtların kodlanmış ve elde edilmiş değerleri

<b>Faktörler</b>	<b>Birim</b>	<b>Coded Low</b>	<b>Ortalama</b>	<b>Coded High</b>	<b>Tip</b>
A: MEA (ihmal edilmiştir)	mol/m <sup>3</sup>	-1 ↔ 3.00	3.00	1 ↔ 3.00	Numerik
B: PZ	mol/m <sup>3</sup>	-1 ↔ 0.25	0.5833	1 ↔ 1.00	Numerik
C: MDEA	mol/m <sup>3</sup>	-1 ↔ 1.00	0.4722	1 ↔ 1.75	Numerik
D: DEEA	mol/m <sup>3</sup>	-1 ↔ 1.00	0.4722	1 ↔ 1.75	Numerik
E: 1DMA2P	mol/m <sup>3</sup>	-1 ↔ 1.00	0.4722	1 ↔ 1.75	Numerik
<b>Yanıtlar</b>	<b>Birim</b>	<b>Minimum</b>	<b>Ortalama</b>	<b>Maksimum</b>	<b>Model</b>
R1: Isı Yüğü	kJ/mol CO <sub>2</sub>	4054.33	5478.17	8079.89	İndirgenmiş kübik
R2: Desorpsiyon Hızı	mol CO <sub>2</sub> /min	0.9229	0.2675	1.26	İndirgenmiş kübik
R3: Desorpsiyon Faktörü	mol <sup>3</sup> /kJ.min	1.0324	2.89	7.5362	İndirgenmiş kübik

Çizelge 4.3. AMP çözücü sistemleri için üç seviyeli faktöriyel tasarıma dayalı faktör ve yanıtların Kodlanmış ve Elde Edilmiş değerleri

<b>Faktörler</b>	<b>Birim</b>	<b>Coded Low</b>	<b>Ortalama</b>	<b>Coded High</b>	<b>Tip</b>
A: AMP (ihmal edilmiştir)	mol/m <sup>3</sup>	-1 ↔ 3.00	3.00	1 ↔ 3.00	Numerik
B: PZ	mol/m <sup>3</sup>	-1 ↔ 0.25	0.5833	1 ↔ 1.00	Numerik
C: MDEA	mol/m <sup>3</sup>	-1 ↔ 1.00	0.4722	1 ↔ 1.75	Numerik
D: DEEA	mol/m <sup>3</sup>	-1 ↔ 1.00	0.4722	1 ↔ 1.75	Numerik
E: 1DMA2P	mol/m <sup>3</sup>	-1 ↔ 1.00	0.4722	1 ↔ 1.75	Numerik
<b>Yanıtlar</b>	<b>Birim</b>	<b>Minimum</b>	<b>Ortalama</b>	<b>Maksimum</b>	<b>Model</b>
R1: Isı Yüğü	kJ/mol CO <sub>2</sub>	3229.42	4366.09	5969.19	İndirgenmiş kübik
R2: Desorpsiyon Hızı	mol CO <sub>2</sub> /min	1.0435	1.87	3.42	İndirgenmiş kübik
R3: Desorpsiyon Faktörü	mol <sup>3</sup> /kJ.min	1.48	2.71	3.5817	İndirgenmiş kübik

Çizelge 4.4. 3 M MEA:PZ:MDEA/DEEA/1DMA2P üçlü çözücü sistemi için CO<sub>2</sub> desorpsiyonunun ısı yüküne ilişkin etkileşim parametrelerinin ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Desorpsiyon Faktörü	Kareli Ortalama	F-değeri	p-değeri	
<b>Model</b>	1.583E+07	6	2.638E+06	84.10	0.0118	gösterge
B-PZ	1.188E+06	1	1.188E+06	37.87	0.0254	
C-MDEA	4.631E+06	1	4.631E+06	147.60	0.0067	
D-DEEA	1.032E+07	1	1.032E+07	328.98	0.0030	
BC	7754.88	1	7754.88	0.2472	0.0683	
B <sup>2</sup>	3.620E+05	1	3.620E+05	11.54	0.0768	
B <sup>2</sup> C	52214.88	1	52214.88	1.66	0.0261	
<b>Artık</b>	62746.40	2	31373.20			
<b>Total</b>	1.589E+07	8				

Çizelge 4.5. 3 M AMP:PZ:MDEA/DEEA/1DMA2P üç amin bileşenli çözelti sistemi için CO<sub>2</sub> desorpsiyonunun ısı yüküne ilişkin etkileşim parametrelerinin ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Desorpsiyon Faktörü	Kareli Ortalama	F- değeri	p- değeri	
<b>Model</b>	5.766E+06	7	8.237E+05	272.58	0.0466	gösterge
B-PZ	6.518E+05	1	6.518E+05	215.68	0.0433	
C-MDEA	4.921E+05	1	4.921E+05	162.86	0.0498	
D-DEEA	2.134E+06	1	2.134E+06	706.22	0.0239	
BC	90215.40	1	90215.40	29.85	0.0152	
BD	61976.14	1	61976.14	20.51	0.1384	
B <sup>2</sup>	1.136E+05	1	1.136E+05	37.61	0.1029	
B <sup>2</sup> C	3.528E+05	1	3.528E+05	116.76	0.0587	
<b>Artık</b>	3021.89	1	3021.89			
<b>Total</b>	5.769E+06	8				

MEA çözücü sistemi için önerilen istatistiksel modeller arasında, ısı yükü ve DSP oranı için kübik modeller ve DSP faktörü için ikinci dereceden model,  $R^2$  ve düzeltilmiş  $R^2$  değerleri ile enerji verimli CO<sub>2</sub> absorpsiyon-desorpsiyonu için anlamlı bulunmuştur. MEA-MDEA/DEEA/1DMA2P-PZ çözücü kombinasyonları ile ısı yükü (düzeltilmiş  $R^2=0.98$ ), desorpsiyon hızı (düzeltilmiş  $R^2=0.96$ ) ve desorpsiyon faktörü (düzeltilmiş  $R^2=0.96$ ) yanıtları arasındaki RSM ilişkileri aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned} \text{Isı yükü (kJ/mol CO}_2\text{)} &= 9366.01 - 5896.25x_{PZ} - 1291.41x_{MDEA} - 1808.35x_{DEEA} \\ &\quad - 2508.27x_{PZ}x_{MDEA} - 3007.99x_{PZ}^2 - 1874.11x_{PZ}^2x_{MDEA} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Desorpsiyon hızı (mol CO}_2\text{/min)} &= 0.2305 + 1.7602x_{PZ} - 0.2379x_{MDEA} + 0.4283x_{DEEA} \\ &\quad + 2.2795x_{PZ}x_{MDEA} - 0.9615x_{PZ}^2 - 1.7509x_{PZ}^2x_{MDEA} \end{aligned}$$

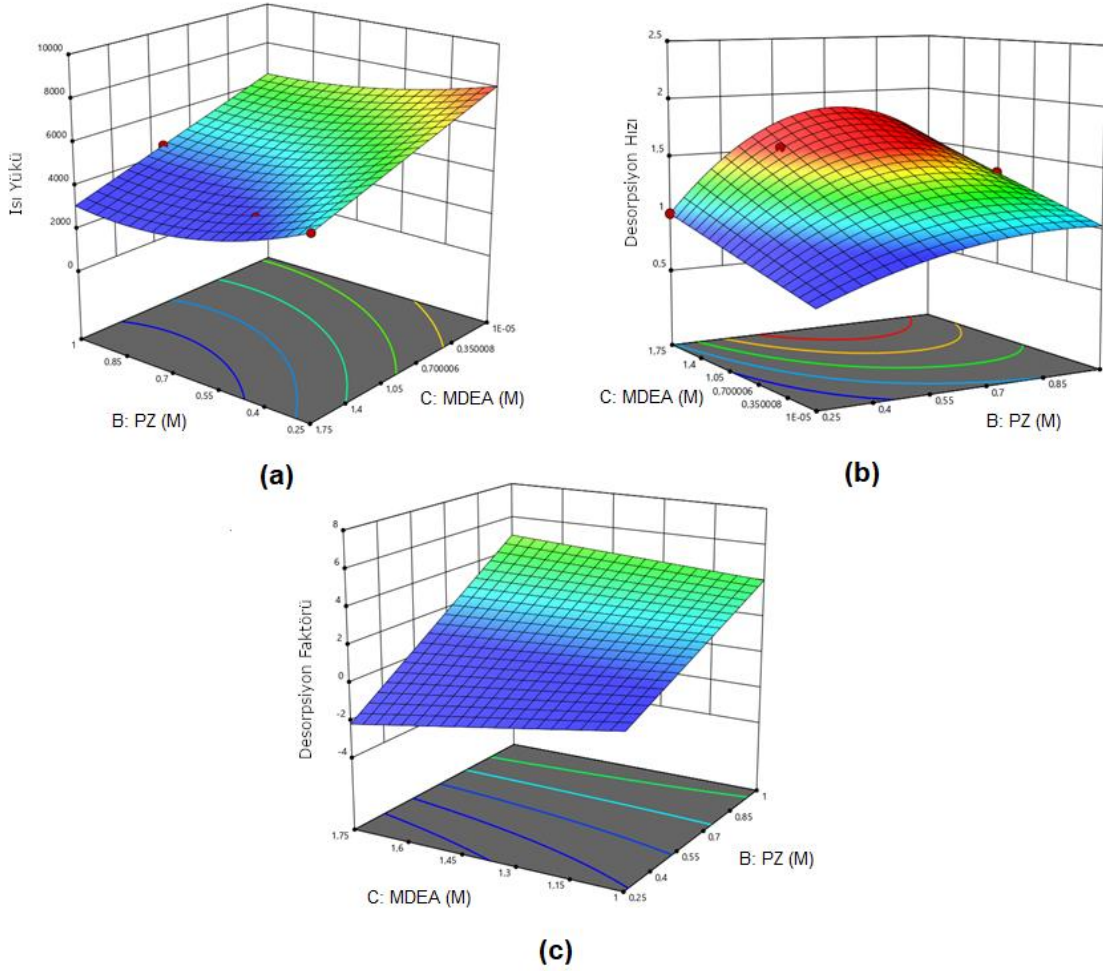
$$\begin{aligned} \text{Desorpsiyon faktörü (mol}^3\text{/kJ.min)} &= 10.091 - 10.605x_{PZ} - 4.391x_{MDEA} - 4.736x_{DEEA} \\ &\quad + 5.658x_{PZ}x_{MDEA} + 6.169x_{PZ}x_{DEEA} - 1.547x_{PZ}^2 \end{aligned}$$

Ayrıca istatistiksel modeller arasında ısı yükü ve DSP faktörü için kübik, DSP oranı için ise ikinci dereceden AMP çözücü sistemleri için önemli modeller önerilmiştir. AMP-MDEA/DEEA/1DMA2P-PZ çözücü kombinasyonları ile ısı yükü (düzeltilmiş  $R^2=0.99$ ), desorpsiyon hızı (düzeltilmiş  $R^2=0.96$ ) ve desorpsiyon faktörü (düzeltilmiş  $R^2=0.99$ ) parametreleri arasındaki RSM ilişkileri aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned} \text{Isı yükü (kJ/mol CO}_2\text{)} &= 7210.28 - 5886.16x_{PZ} - 2200.87x_{MDEA} - 640.80x_{DEEA} \\ &\quad + 5438.44x_{PZ}x_{MDEA} - 536.76x_{PZ}x_{DEEA} + 3548.40x_{PZ}^2 - 4871.66x_{PZ}^2x_{MDEA} \end{aligned}$$

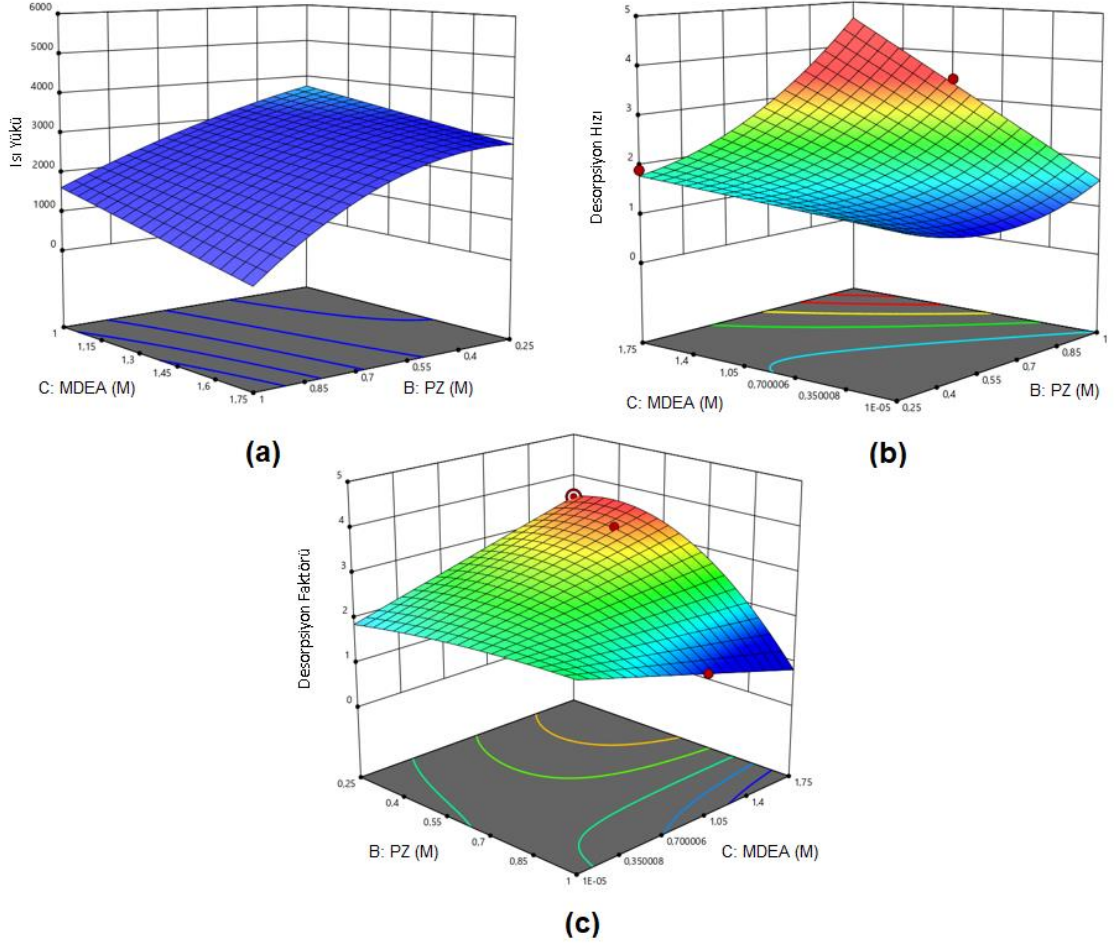
$$\begin{aligned} \text{Desorpsiyon hızı (mol CO}_2\text{/min)} &= 2.306 - 4.376x_{PZ} - 0.324x_{MDEA} - 0.267x_{DEEA} \\ &\quad + 2.086x_{PZ}x_{MDEA} + 3.627x_{PZ}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Desorpsiyon Faktörü (mol}^3\text{/kJ.min)} &= 1.529 + 1.589x_{PZ} - 2200.87x_{MDEA} - 640.80x_{DEEA} \\ &\quad + 5438.44x_{PZ}x_{MDEA} - 536.76x_{PZ}x_{DEEA} + 3548.40x_{PZ}^2 - 4871.66x_{PZ}^2x_{MDEA} \end{aligned}$$



Şekil 4.3. Farklı MEA:PZ:MDEA/DEEA/1DMA2P konsantrasyonlarında (a) ısı yükü, (b) DSP oranı ve (c) DSP faktörü için yanıt yüzey grafikleri

Bu çalışmada, MEA-MDEA/DEEA/1DMA2P-PZ ve AMP-MDEA/DEEA/1DMA2P-PZ üç amin bileşenli çözelti sistemleri farklı molarite oranlarında kullanılarak, amin kimyasal yapısının ve miktarının CO<sub>2</sub> desorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. Optimum üçlü amin sistemi kombinasyonunu belirlemek amacıyla hem MEA hem de AMP sistemleri için yüzey grafikleri ve ANOVA analizi uygulanmıştır. ANOVA sonuçlarında görülebileceği gibi her üç yanıtın da DEEA ve 1DMA2P aminlerinden önemsiz derecede etkilendiği görülmektedir. Deneysel sonuçlar ayrıca MDEA'nın diğer amin seçeneklerine nazaran yüksek desorpsiyon performansı sergilediğini kanıtlamıştır.



Şekil 4.4. Farklı AMP:PZ:MDEA/DEEA/1DMA2P konsantrasyonlarında (a) ısı yükü, (b) DSP oranı ve (c) DSP faktörü için yanıt yüzey grafikleri

### 4.3. Enerji Verimli CO<sub>2</sub> yakalama için Optimum Çalışma Koşulu

Üç amin bileşenli çözelti sistem performansları, absorbanların desorpsiyon karakteristiği ile ilgili amaç fonksiyonlarını araştırmak için çeşitli çalışma koşulları altında değerlendirilmiştir. Üç amin bileşenli çözelti sistemlerinden oluşan MEA ve AMP'nin ısı yükü, desorpsiyon hızı ve desorpsiyon faktörü dikkate alınarak optimum karışım oranı değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmada Design Expert yazılımı tarafından önerilen çerçeve altında optimize edilen deneyler, düşük ısı yükü, yüksek desorpsiyon hızı ve yüksek desorpsiyon faktörü sağlayacak şekilde analiz edilmiştir. Enerji verimliliği dikkate alınarak MEA ve AMP'nin optimum harmanlanma oranı RSM optimizasyonu ile değerlendirildi. 3 M MEA + 1.375 M MDEA + 0.625 M PZ, enerji açısından en verimli çözücü sistemlerinden biri olarak önerilmektedir. Beklenildiği gibi, en düşük ısı yükü

ortalamasını (4277.67 kJ/mol), en yüksek ortalama desorpsiyon hızını ( $1.38 \times 10^{-3}$ ) ve en yüksek ortalama desorpsiyon faktörünü ( $1.88 \times 10^{-7}$ ), 3 M MEA – 1.375 M MDEA – 0.625 M PZ:Hexanol üç amin bileşenli çözelti sisteminin ilk desorpsiyon çevrimi göstermiştir. Benzer şekilde AMP deneyleri için, en düşük ısı yükü ortalamasını (4808,02 kJ/mol), en yüksek ortalama desorpsiyon hızını ( $1.25 \times 10^{-3}$ ) ve en yüksek ortalama desorpsiyon faktörünü ( $1.74 \times 10^{-7}$ ), 3 M AMP – 1.375 M MDEA – 0.625 M PZ:Hexanol üç amin bileşenli çözelti sisteminin ilk desorpsiyon çevrimi göstermiştir. Bu iki sistem kendi aralarında karşılaştırıldığında 3 M MEA – 1.375 M MDEA – 0.625 M PZ:Hexanol üç amin bileşenli çözelti sisteminin ilk desorpsiyon çevrimi en başarılı sonuçları göstermiştir.

Çizelge 4.6'da optimum şartlarda gerçekleştirilen deney sonuçları incelendiğinde, amaç fonksiyonlarından biri olan ısı yükünün her iki üç amin bileşenli çözelti sistemi için de azaldığı görülmektedir.

Çizelge 4.7'de, önceki çalışmalarda rapor edilen sulu amin karışımları üzerindeki CO<sub>2</sub> kapasitesi, bağıl ısı yükü ve desorpsiyon hızı değerlerinin karşılaştırması sunulmuştur. Bu çalışmada bildirilen bağıl ısı yükü (optimum MEA/MDEA/PZ:heksanol sistemi için %63.6, optimum AMP/MDEA/PZ:heksanol sistemi için %71.5) ve desorpsiyon hızı (optimum MEA/MDEA/PZ:heksanol sistemi için  $1.38 \times 10^{-3}$  mol/dak, optimum AMP/MDEA/PZ:heksanol sistemi için  $1.25 \times 10^{-3}$  mol/dak), kabaca Zhang, R. ve arkadaşları tarafından rapor edilen değerlerle karşılaştırılabilir [108]. Yapılan karşılaştırma sonucunda özellikle Zhang, R. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadaki değerlere göre yüksek ölçüde iyi veriler elde edilmesinin sebebi, bu tez çalışmasında kullanılan su içermeyen üç amin bileşenli çözelti sisteminin gelişmiş performansına bağlanabilir.



Çizelge 4.6. MEA:MDEA:PZ ve AMP:MDEA:PZ için optimum koşullarda deney sonuçları

**3 M MEA – 1.375 M MDEA – 0.625 M PZ:Heksanol**

Absorpsiyon Çevrim #	CO <sub>2</sub> Kapasitesi (mol CO <sub>2</sub> /mol amin)	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m <sup>2</sup> .s) x (10 <sup>5</sup> )	Isı Yüğü (kJ/mol CO <sub>2</sub> )	Desorpsiyon Çevrim #	CO <sub>2</sub> Desorpsiyon Performansı (100%)	Isı Yüğü (kJ/mol CO <sub>2</sub> )	Desorpsiyon Hızı (mol/dk)	Desorpsiyon Faktörü (mol <sup>3</sup> /(kJ dk))	Desorpsiyon süresi (dk)
1	0.519	3.092	646.93	1	68.3	4277.67	1.38*10 <sup>-3</sup>	1.88*10 <sup>-7</sup>	33
2	0.440	2.985	763.01	2	60.7	4579.75	1.18*10 <sup>-3</sup>	1.56*10 <sup>-7</sup>	34
3	0.370	3.085	518.52	3	71.0	4654.66	1.16*10 <sup>-3</sup>	1.77*10 <sup>-7</sup>	34
4	0.342	2.558	700.73	4	75.2	4659.57	1.14*10 <sup>-3</sup>	1.83*10 <sup>-7</sup>	36
5	0.321	2.431	672.78	5	73.3	5303.51	1.01*10 <sup>-3</sup>	1.39*10 <sup>-7</sup>	35

---

**3 M AMP – 1.375 M MDEA – 0.625 M PZ:Heksanol**

---

Absorpsiyon Çevrim #	CO <sub>2</sub> Kapasitesi (mol CO <sub>2</sub> /mol amin)	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m <sup>2</sup> .s) x (10 <sup>5</sup> )	Isı Yüğü (kJ/mol CO <sub>2</sub> )	Desorpsiyon Çevrim #	CO <sub>2</sub> Desorpsiyon Performansı (100%)	Isı Yüğü (kJ/mol CO <sub>2</sub> )	Desorpsiyon hızı (mol/dk)	Desorpsiyon Faktörü (mol <sup>3</sup> /(kJ dk))	Desorpsiyon süresi (dk)
1	0.520	3.001	461.39	1	0.672	4808.02	1.25*10 <sup>-3</sup>	1.74*10 <sup>-7</sup>	42
2	0.473	2.729	608.91	2	0.703	4881.79	1.17*10 <sup>-3</sup>	1.68*10 <sup>-7</sup>	43
3	0.421	2.432	569.42	3	0.645	5041.64	1.01*10 <sup>-3</sup>	1.29*10 <sup>-7</sup>	41
4	0.404	2.332	475.07	4	0.655	4714.88	9.93*10 <sup>-3</sup>	1.38*10 <sup>-7</sup>	40
5	0.436	2.518	329.93	5	0.561	4118.26	1.22*10 <sup>-3</sup>	1.67*10 <sup>-7</sup>	30

\* mol cinsinden absorbe edilen/desorbe edilen CO<sub>2</sub>, kmol/m<sup>2</sup>.s cinsinden IAR, kJ/mol cinsinden HD, dakika cinsinden DSP süresi, mol/mol cinsinden DSP performansı, mol/dak cinsinden DR, m<sup>3</sup>/kJ cinsinden DF

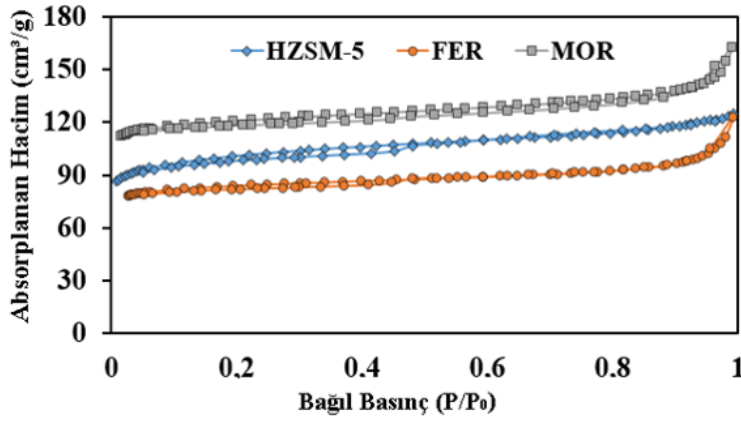
Çizelge 4.7. Amin bazlı karışım çözeltilerin CO<sub>2</sub> absorpsiyon/desorpsiyon parametrelerinin literatür ile karşılaştırılması

Amin Sistemi	CO <sub>2</sub> Kapasitesi (mol CO <sub>2</sub> /mol amin)	Desorpsiyon Sıcaklığı (°C)	Bağlı Isı Yüğü	Desorpsiyon Hızı *10 <sup>3</sup> (mol/dk)	Kaynaklar
5 M MEA 3 M MEA - 2.5 M AMP - 0.5M PZ 3 M MEA - 2M AMP - 1M PZ 3 M MEA - 1.5 M AMP - 1.5M PZ	0.51 0.57 0.59 0.61	96	100 % 48.1 % 51.6 % 55.7 %	3.59 6.95 6.63 5.93	[103]
7 M MEA 4 M PZ – 4 M DETA - H <sub>2</sub> O 4 M PZ – 4 M DETA – MeOH - H <sub>2</sub> O  7 M MEA 4 M PZ – 4 M DETA - H <sub>2</sub> O 4 M PZ - 4 M DETA - MeOH - H <sub>2</sub> O	0.71 1.02 1.02  0.71 1.02 1.02	80   120	100 % 78.8 % 25.8 %  100 % 85.4 % 52.6 %	-    -	[19]
5 M MEA 3 M MEA - 1.5 M 1DMA2P - 1.5 M PZ 3 M MEA - 2M 1DMA2P - 1 M PZ 3 M MEA - 2.5M 1DMA2P - 0.5M PZ	0.51 0.59 0.56 0.51	90	100 % 70.6 % 62.8 % 44.6 %	0.802 1.292 1.524 1.952	[106]
5 M MEA 2 M AMP – 1 M MDEA – 1.5 M DETA 1.5 M AMP – 1.5 M MDEA – 1.5 M DETA 1 M AMP – 2 M MDEA – 1.5 M DETA	0.53 0.81 0.78 0.75	90	100 % 44.4 % 46.0 % 47.6 %	0.400 0.850 0.900 0.945	[107]

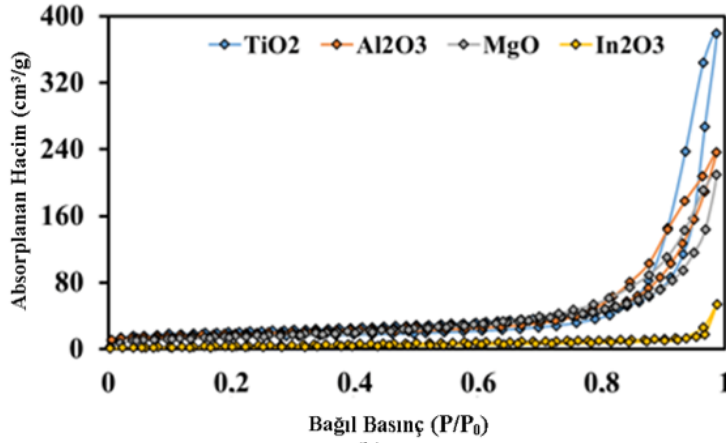
5 M MEA 3 M MEA - 2.5 M MDEA - 0.5 M PZ 3 M MEA - 2 M MDEA - 1 M PZ 3 M MEA - 1.5 M MDEA - 1.5 M PZ	0.49 0.43 0.47 0.50	65-98	100 % 50.8 % 67.5 % 84.8 %	0.37 0.75 0.56 0.44	[108]
30 % MEA 2 M MAE - 1.5 M DMA1P 3 M MAE - 1 M DMA1P 2 M MAE - 2 M DMA1P 2 M MAE - 1 M DMA1P	0.91 1.59 1.48 1.50 1.20	120	100 % 73.3 % 67.1 % 61.8 % 75.6 %	1.75 ml/s 2.75 ml/s 3.2 ml/s - -	[109]
5 M MEA 2.5 M AMP - 0.5 M PZ - 3 M MEA 2 M AMP - 1M PZ - 3 M MEA 1.5 M AMP - 1.5 M PZ - 3 M MEA	0.53 0.57 0.59 0.61	90	100 % 45.5 % 47.6 % 50.0 %	0.400 0.772 0.870 0.900	[26]
5 M MEA: heksanol 3 M MEA - 1.375 M MDEA-0.625 M PZ: heksanol 3 M AMP - 1.375 M MDEA - 0.625 M PZ: heksanol	0.43 0.52 0.52	90 °C	100 % 63.6 % 71.5 %	0.740 1.380 1.250	Bu tez çalışması

#### 4.4. Katalizör Karakterizasyonu

Katalizör karakterizasyonu, katalizörlerin yüzey alanı, gözenek hacmi, ortalama gözenek çapı gibi fiziksel özelliklerine ilişkin bilginin yanı sıra, katalitik aktivite ve seçicilik gibi kimyasal özelliklerini de anlamlandırabilmek için gerçekleştirilmektedir. Katalizör karakterizasyonu yapmak için birçok analiz yöntemi kullanılmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında yapılan katalizör karakterizasyonlarına dair sonuç ve çıktılar, Şekil 4.5, Çizelge 4.8 ve Şekil 4.6'da sunulmuştur.



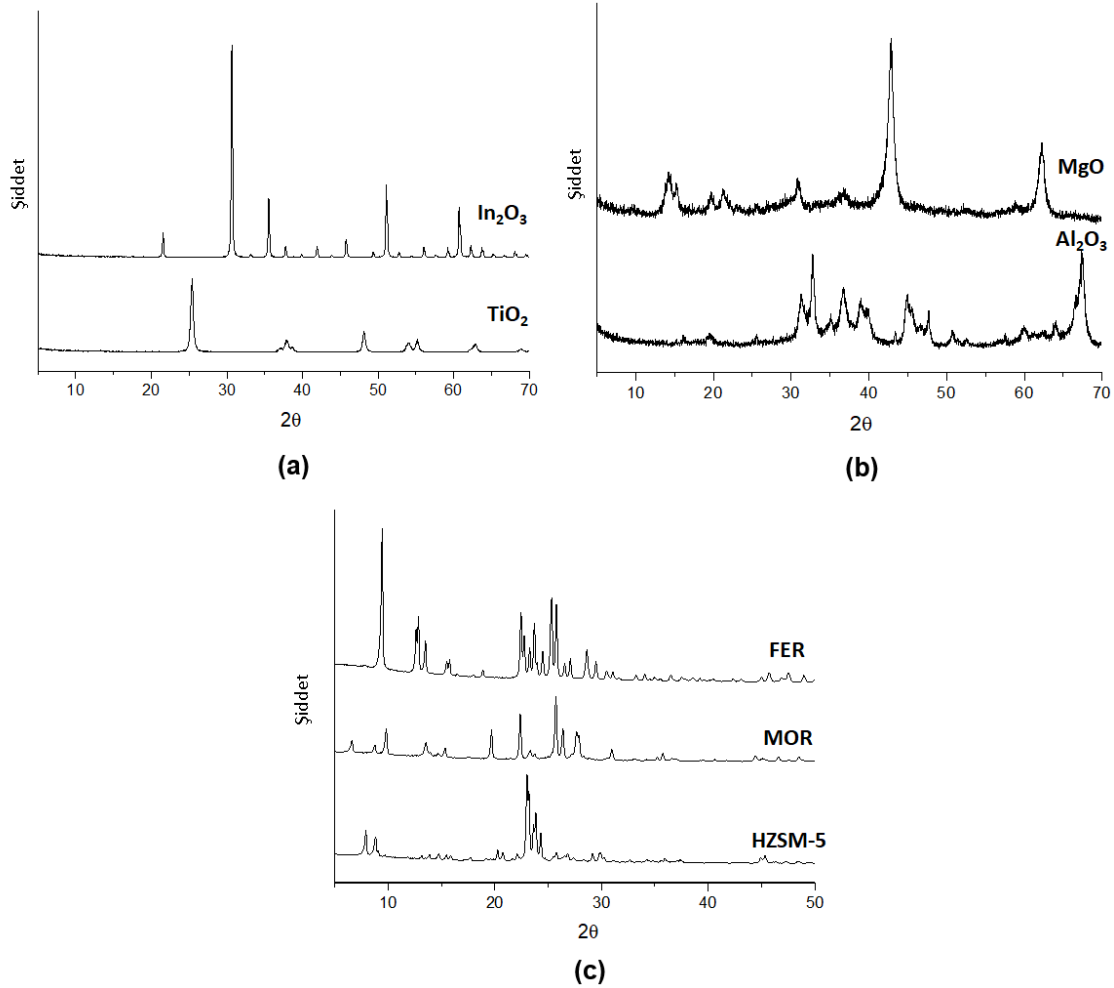
(a)



(b)

Şekil 4.5. (a) HZSM-5, FER ve MOR için; (b) TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO ve In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için N<sub>2</sub> absorpsiyon-desorpsiyon izotermleri

Çalışmada kullanılan zeolit ve metal oksit katalizörlerin dokusal özellikleri, BET teorisine göre N<sub>2</sub> absorpsiyon-desorpsiyon yöntemiyle belirlenmiştir. Şekil 4.5'in (a) kısmında HZSM-5, FER ve MOR zeolit katalizörlerinin ve (b) kısmında TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO ve In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal oksit katalizörlerinin N<sub>2</sub> absorpsiyon-desorpsiyon izotermi sunulmuştur. Bu grafiğe göre, zeolit katalizörler arasında en yüksek azot adsorpsiyon-desorpsiyon hacmini MOR katalizörünün sağladığı gözlenmiştir. Metal oksit katalizörler arasında ise en yüksek azot adsorpsiyon-desorpsiyon hacmini TiO<sub>2</sub> sağlamıştır. Şekildeki izoterm, literatürle karşılaştırıldığında, katalizörlerin N<sub>2</sub> absorpsiyon-desorpsiyon izotermi, katalizörlerin mikro gözenekli yapıları ile doğrulanmış tip I izotermine uygun davranmaktadır [102] [110] [111].



Şekil 4.6. Bu çalışmada kullanılan a) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> katalizörlerine ait XRD modelleri b) MgO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörlerine ait XRD modelleri c) FER, MOR ve HZSM-5 katalizörlerine ait XRD modelleri

Şekil 4.6’da, yapılan tez çalışmasında kullanılan zeolit ve metal oksit katalizörlere ait XRD modelleri gösterilmiştir. Şekil 4.6’daki XRD modelleri incelendiğinde 2 tetadaki karakteristik X-ışını kırınım tepe noktaları dikkate alındığında, literatürle yapılan karşılaştırılmaya göre kırınım tepe noktalarının standart modellere uygun olduğu gözlemlenmiştir [112, 113] [114] [115] [101].

Çizelge 4.8’de, tez çalışmasında kullanılan zeolit ve metal oksit katalizörlerin dokusal sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlar, katalizörlerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek çaplarını göstermektedir. Sonuçlara göre, zeolit katalizörler arasında yapılan karşılaştırmada MOR en büyük BET yüzey alanına ve gözenek hacmine sahipken, bütün zeolit katalizörlerin ortalama gözenek çaplarının birbirine çok benzer olduğu görülmüştür. Metal oksit katalizörler arasında yapılan karşılaştırmada ise en büyük BET yüzey alanı ve gözenek hacmine TiO<sub>2</sub> katalizörünün sahip olduğu görülmüştür. Hem zeolit hem metal oksit katalizörler birbiriyle karşılaştırıldığında, zeolit katalizörlerin yüzey alanlarının daha geniş olmasına karşılık metal oksitlerin birçoğunun gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapının zeolit katalizörlerden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.8. Katalizörlerin dokusal sonuçları

Katalizör	Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	Ortalama Gözenek Çapı (nm)	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)
HZSM-5	0.191	3.756	313.204
FER	0.190	3.724	256.277
MOR	0.257	3.749	361.794
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.383	10.794	80.105
TiO <sub>2</sub>	0.624	19.539	94.52
MgO	0.338	10.628	79.394
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.083	3.131	17.662

#### 4.5. Katalizör Destekli CO<sub>2</sub> Absorpsiyon-Desorpsiyon Performansı

1-heksanol çözücü içinde 3 M MEA - 1.325 M MDEA - 0.675 M PZ içeren hibrit bir amin sisteminin performansı, CO<sub>2</sub> absorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri açısından kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Çalışmanın bu kısmı, gaz-sıvı temas reaktörü konfigürasyonu içindeki yedi farklı katı katalizörün etkisi altındaki sistemin davranışının incelenmesini içermektedir. Belirlenen bu sistemler ile, hem çözücünün hem de katalizörün stabilitesini değerlendirebilmek adına deneyler her absorpsiyon-desorpsiyon döngüsü için beş döngü ile gerçekleştirilmiştir. Absorpsiyon deneylerinin sonuçları, ilk absorpsiyon hızı, absorpsiyon kapasitesi ve CO<sub>2</sub> yüklemesi gibi parametreler hakkında değerli bilgiler sağlamıştır. Ayrıca, desorpsiyon deneylerinin sonuçları, desorpsiyon performansı, desorpsiyon hızı, bağlı ısı yükü ve desorpsiyon faktörü gibi temel parametreleri türetmek için titizlikle analiz edilmiştir ve gerekli denklemler kullanılarak hesaplanmıştır. Sonrasında, elde edilen bu değerler sistematik olarak değerlendirilmiştir. En uygun katalizör tipini ve optimum yükleme miktarını belirlemek için, elde edilen sonuçlar incelenmiştir. Ayrıca, boş test olarak adlandırılan katalizör ilavesiz deney sonuçları, katalizörlerle elde edilen sonuçlar ile kıyaslanmıştır. Hem boş test hem de 0.25 g HZSM-5 katalizörü içeren senaryo için absorpsiyon-desorpsiyon sonuçlarının ayrıntılı bir özeti Çizelge 4.9'da sunulmuştur.

Çizelge 4.9'a göre 0.25 g HZSM-5 eklenmiş üç amin bileşenli çözelti sistemi, katalizörsüz üç amin bileşenli çözelti sistemine oranla daha iyi sonuçlar vermiştir. 3 M MEA - 1.325 M MDEA - 0.675 M PZ -heksanol sistemi için ilk çevrimde en düşük ısı yükü 4277.67 kJ/mol CO<sub>2</sub>, en yüksek desorpsiyon hızı  $1.38 \times 10^{-3}$  mol/dk ve en yüksek desorpsiyon faktörü  $1.88 \times 10^{-7}$  mol<sup>3</sup>/(kJ dk)) şeklindeyken; 3 M MEA - 1.325 M MDEA - 0.675 M PZ -heksanol + 0.25 g HZSM-5 sistemi için ilk çevrimde en düşük ısı yükü 3839.72 kJ/mol CO<sub>2</sub>, en yüksek desorpsiyon hızı  $2.02 \times 10^{-3}$  mol/dk ve en yüksek desorpsiyon faktörü  $3.25 \times 10^{-7}$  mol<sup>3</sup>/kJ.dk şeklindedir.



Çizelge 4.9. Boş MEA-MDEA-PZ-hexanol ve MEA-MDEA-PZ-heksanol-0.25 g HZSM-5'in çevrimsel absorpsiyon-desorpsiyon verileri

**3 M MEA-1.325 M MDEA-0.675 M PZ -heksanol sistemi**

Absorpsiyon Çevrim #	CO <sub>2</sub> Kapasitesi (mol CO <sub>2</sub> /mol amin)	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m <sup>2</sup> .s) x (10 <sup>5</sup> )	Isı Yüğü (kJ/mol CO <sub>2</sub> )	Desorpsiyon Çevrim #	Desorpsiyon Performansı (%)	Isı Yüğü (kJ/mol CO <sub>2</sub> )	Desorpsiyon Hızı (mol/dk)	Desorpsiyon Faktörü (mol <sup>3</sup> /(kJ dk))	Desorption süresi (dk)
1	0.519	3.092	646.93	1	68.3	4277.67	1.38*10 <sup>-3</sup>	1.88*10 <sup>-7</sup>	33
2	0.440	2.985	763.01	2	60.7	4579.75	1.18*10 <sup>-3</sup>	1.56*10 <sup>-7</sup>	34
3	0.370	3.085	518.52	3	71.0	4654.66	1.16*10 <sup>-3</sup>	1.77*10 <sup>-7</sup>	34
4	0.342	2.558	700.73	4	75.2	4659.57	1.14*10 <sup>-3</sup>	1.83*10 <sup>-7</sup>	36
5	0.321	2.431	672.78	5	73.3	5303.51	1.01*10 <sup>-3</sup>	1.39*10 <sup>-7</sup>	35

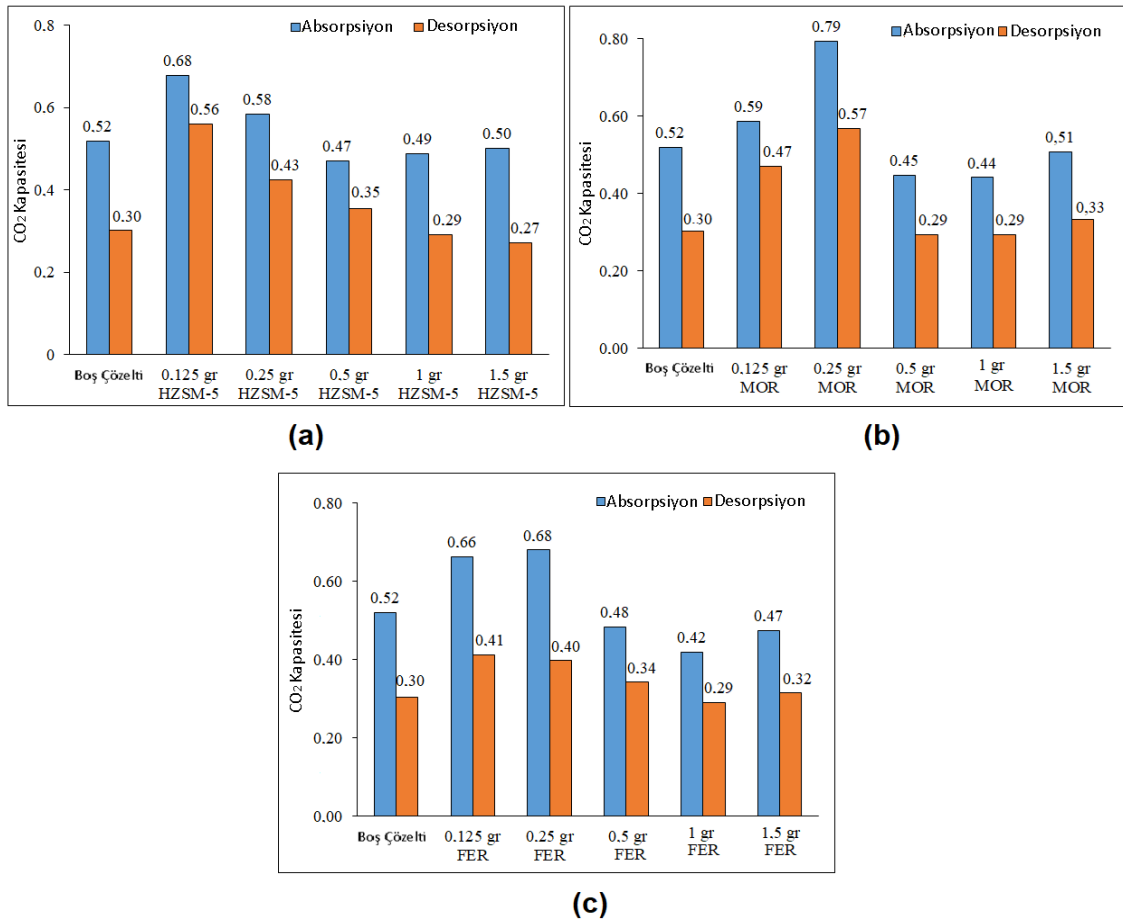
---

**3 M MEA-1.325 M MDEA-0.675 M PZ -heksanol – 0.25 g HZSM-5 sistemi**

---

Absorpsiyon Çevrim #	CO <sub>2</sub> Kapasitesi (mol CO <sub>2</sub> /molHızı amin)	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m <sup>2</sup> .s) x (10 <sup>5</sup> )	Isı Yüğü (kJ/mol CO <sub>2</sub> )	Desorpsiyon Çevrim #	Desorpsiyon Performansı (%)	Isı Yüğü (kJ/mol CO <sub>2</sub> )	Desorpsiyon Hızı (mol/dk)	Desorpsiyon Faktörü (mol <sup>3</sup> /(kJ dk))	Desorption süresi (dk)
1	0.584	3.092	616.22	1	72.779	3839.72	2.02*10 <sup>-3</sup>	3.25*10 <sup>-7</sup>	63
2	0.612	2.800	745.53	2	67.504	4417.69	1.82*10 <sup>-3</sup>	3.09*10 <sup>-7</sup>	68
3	0.583	2.773	740.75	3	69.663	4371.45	2.03*10 <sup>-3</sup>	2.90*10 <sup>-7</sup>	60
4	0.450	2.554	747.12	4	84.863	4587.80	1.79*10 <sup>-3</sup>	2.24*10 <sup>-7</sup>	64
5	0.447	2.531	697.51	5	78.466	4854.66	1.76*10 <sup>-3</sup>	1.97*10 <sup>-7</sup>	60

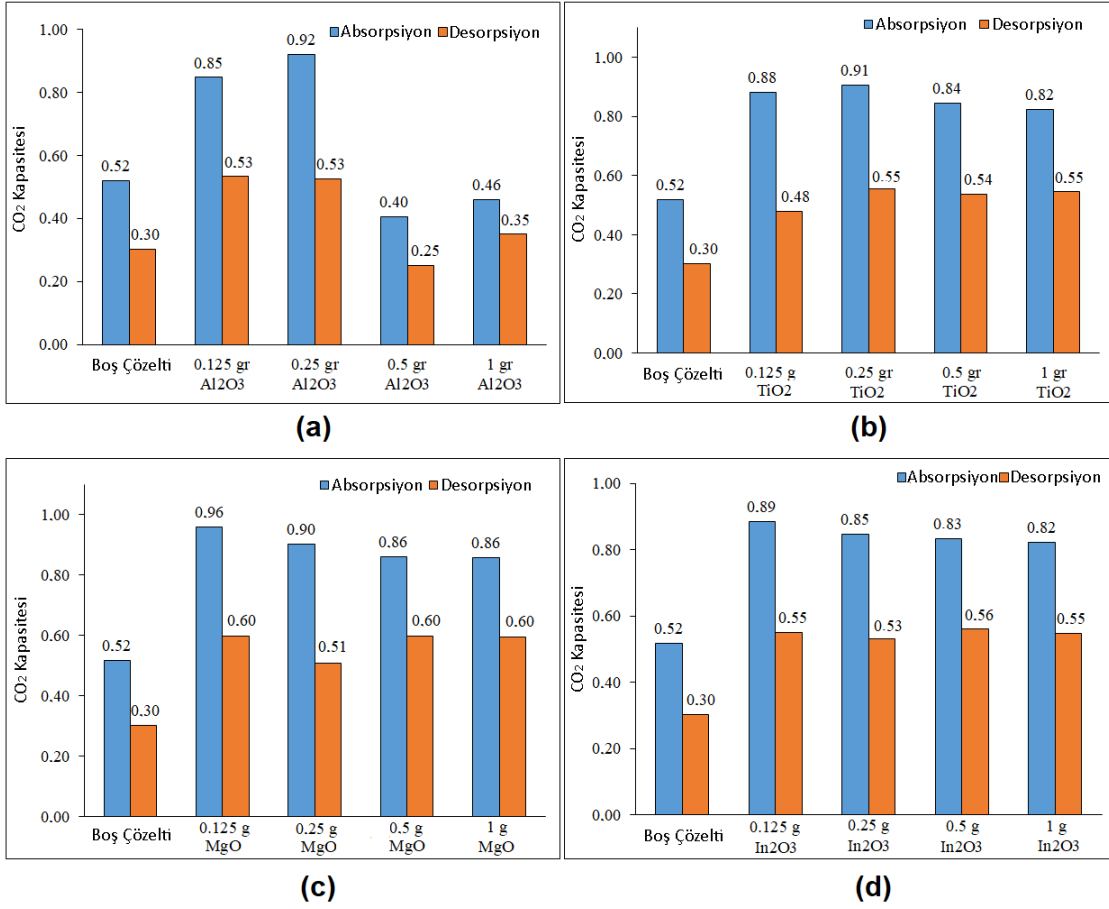
---



Şekil 4.7. a) Hibrit çözücü-HZSM-5 sistemi, b) Hibrit çözücü-MOR sistemi, c) Hibrit çözücü-FER sistemi için absorpsiyon- desorpsiyon prosesinde CO<sub>2</sub> kapasitesi verileri

Her üç zeolit türü için de düşük katalizör miktarlarında (0.125 g, 0.25 g, 0.5 g) absorpsiyon kapasitesi ve desorpsiyon performansında kayda değer gelişmeler gözlenmiştir. Özellikle boş çözeltinin desorpsiyon performansı %57 olarak hesaplanmış ve sırasıyla boş çözeltilere 0.125 gram HZSM-5, MOR ve FER eklenmiş, desorpsiyon performanslarında %82, %80 ve %62 değerlerine ulaşarak önemli ölçüde yükselme gözlenmiştir (Şekil 4.7). Hibrit-heksanol çözücünün CO<sub>2</sub> desorpsiyon performansındaki düşük katalizör miktarlarına sahip zeolit destekli iyileştirmeler şu sırayı takip etmektedir: HZSM-5 > MOR > FER. Bununla birlikte, katalizör miktarı 0.5 gramı aştığında, çözeltinin katı-sıvı dengesinde bir bozulmaya yol açmıştır ve desorpsiyon işleminde katalitik parçacıkların olumlu etkisinin azalmış olduğu gözlenmiştir. Daha yüksek katalizör

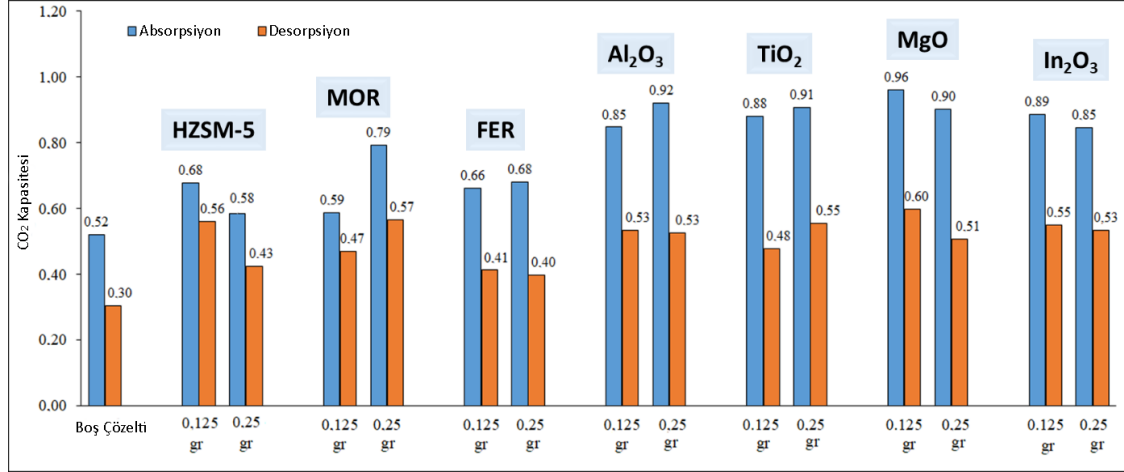
miktarları, özellikle FER zeolitinde hem absorpsiyon hem de desorpsiyonun CO<sub>2</sub> mol açısından azalmasına neden olmuştur (Şekil 4.7 (c)).



Şekil 4.8. a) Hibrit çözücü-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemi, b) Hibrit çözücü-TiO<sub>2</sub> sistemi, c) Hibrit çözücü-MgO sistemi, d) Hibrit çözücü-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemi için absorpsiyon- desorpsiyon prosesinde CO<sub>2</sub> yükleme verileri

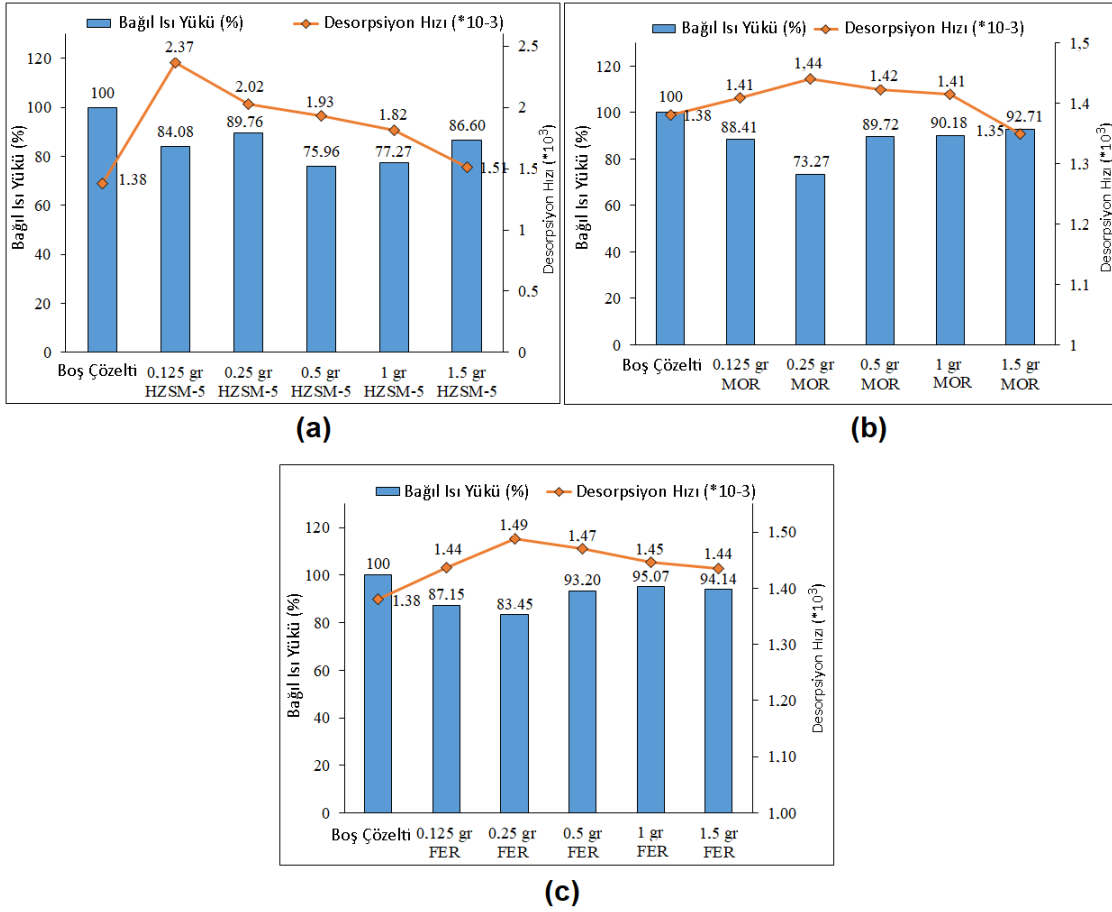
Şekil 4.8, absorplanan ve desorplanan CO<sub>2</sub> miktarlarının metal oksitler ile arttığını göstermektedir. Metal katalizörlerinin miktarı, hibrit boş çözeltiliye kıyasla incelenmiştir. CO<sub>2</sub> desorpsiyon performansları 0.125 g ölçülerde, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için %62, TiO<sub>2</sub> için %60, MgO için %63 ve In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için %62'ye yükselmiştir. Zeolit katalizörlere benzer şekilde, en yüksek absorpsiyon kapasiteleri düşük katalizör miktarlarında elde edilmiştir. Çözücülerin absorpsiyon-desorpsiyon kapasitesi, katalizör seviyeleri arttığında, tüm metal oksit katalizörleri için önemli ölçüde azalmıştır. Optimum katalizör miktarlarının düşük katalizör seviyelerinde olduğu gözlenmiştir. Bu veriler, daha yüksek katalizör miktarlarında çözelti homojenliğinin bozulmasının bu davranışın altında yatan neden

olabileceğini göstermektedir. Katalizörlerin ısı yükü, desorpsiyon hızı ve desorpsiyon faktörü parametreleri üzerindeki etkisi, absorpsiyon-desorpsiyon kapasiteleri üzerindeki etkileri kadar önemlidir. Bu değerler, sistem için en uygun katalizör tipini ve miktarını belirlemede çok önemlidir.



Şekil 4.9. Bütün katalizör türlerinin 0.125 g ve 0.25 g kullanımında oluşan CO<sub>2</sub> yüklemelerinin karşılaştırması

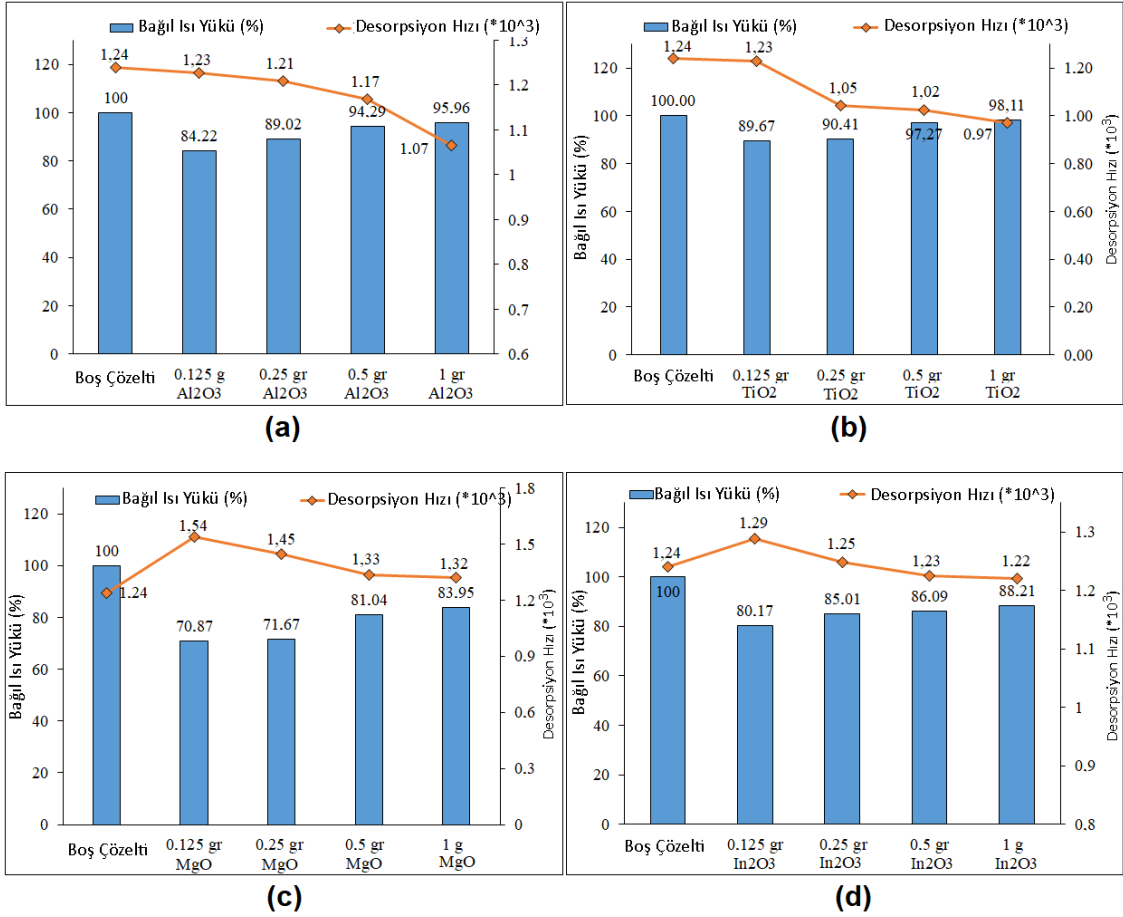
Şekil 4.9, tüm katalizör tipleri için boş çözücü sistemine göre 0.125 gram ve 0.25 gramda elde edilen CO<sub>2</sub> yükleme verilerini gösteren karşılaştırmalı grafik görülmektedir. Sonuçlar, katalizörlerin varlığının, absorplanan ve desorplanan CO<sub>2</sub> miktarlarını arttırdığını göstermektedir. Metal oksitlerle yapılan deneyler daha yüksek absorpsiyon seviyelerine ulaşmasına rağmen, zeolitler CO<sub>2</sub> desorpsiyon performansı açısından metal oksitlerden önemli ölçüde daha iyi performans göstermiştir. Katı katalizörler tarafından desteklenen hibrit-heksanol çözücünün CO<sub>2</sub> desorpsiyon performansındaki artışı şu sıradadır: HZSM-5 > MOR > In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > FER > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > MgO > TiO<sub>2</sub>. Katalizörlerin ısı yükü, desorpsiyon hızı ve desorpsiyon faktörü parametreleri üzerindeki etkisi, absorpsiyon-desorpsiyon kapasiteleri üzerindeki etkileri kadar önemlidir. Bu değerler, sistem için en uygun katalizör tipini ve miktarını belirlemede oldukça kıymetlidir.



Şekil 4.10. a) Hibrit çözücü-HZSM-5 sistemi, b) Hibrit çözücü-MOR sistemi, c) Hibrit çözücü-FER sisteminin katalitik CO<sub>2</sub> desorpsiyonu için desorpsiyon hızı ve bağlı ısı yükü (%) verileri

Tüm katalizör sistemleri için bağlı ısı yükü ve desorpsiyon hızı değerleri Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Dikkat çekici bir şekilde, zeolit katalizörlerinin varlığı, tüm katalizör miktarlarında bağlı ısı yükünde tutarlı bir azalma sağlayarak, enerji açısından verimli CO<sub>2</sub> desorpsiyonunu başarıyla sağlamıştır. Spesifik olarak, bağlı ısı yükü, 0.25 gram MOR zeolit dahil edilerek %73.27'ye kadar azalmıştır. Özellikle, CO<sub>2</sub> yükleme grafiklerinden elde edilen sonuçlar, daha düşük katalizör miktarlarının ısı yükünün azalmasını sağladığını gösteren bu bulguları doğrulamaktadır. Ayrıca, tüm ısı yükü sonuçları göz önüne alındığında, HZSM-5'in varlığının sistemin enerji verimliliğini önemli ölçüde artırdığı ortaya çıkmaktadır. Desorpsiyon hızı verileri, tüm zeolit tiplerinde katalizör miktarındaki bir azalmanın desorpsiyon hızında bir artışa neden olduğunu gösteren bağlı ısı yükü analizinden elde edilen gözlemlerle uyumludur. Artan katalizör miktarı, katalizörün 30 mL hibrit çözücü içindeki homojenliğini bozarak partiküllerin

kümeleşmesine ve katalitik aktivitenin azalmasına yol açıyor gibi görünmektedir. 1.5 gram zeolitin varlığı ile desorpsiyon hızındaki önemli düşüş, katalizörlerin bir çözücü sistemindeki kümeleşmeye göre aktif olarak çalışmayabileceği önermesini daha da güçlendirmektedir.



Şekil 4.11. a) Hibrit çözücü-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemi, b) Hibrit çözücü-TiO<sub>2</sub> sistemi, c) Hibrit çözücü-MgO sistemi, d) Hibrit çözücü-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisteminin katalitik CO<sub>2</sub> desorpsiyonu için desorpsiyon hızı ve bağlı ısı yükü (%) verileri

Zeolit miktarının artırılması, sistem genelinde artan basınç düşüşü nedeniyle ısı yükünde artışa neden olabilir. Bu nedenle, optimum enerji tüketimi ile istenen CO<sub>2</sub> desorpsiyon verimliliğini elde etmek için her iki parametrenin de aynı anda optimize edilmesi önemlidir. Zeolitlere benzer şekilde, metal oksitler de düşük katalizör miktarlarında yüksek desorpsiyon oranlarıyla enerji açısından verimli sonuçlar göstermektedir. Çizelge 4.10'da görülebileceği üzere, özellikle, 0.125 gram MgO'nun varlığı, desorpsiyon hızını

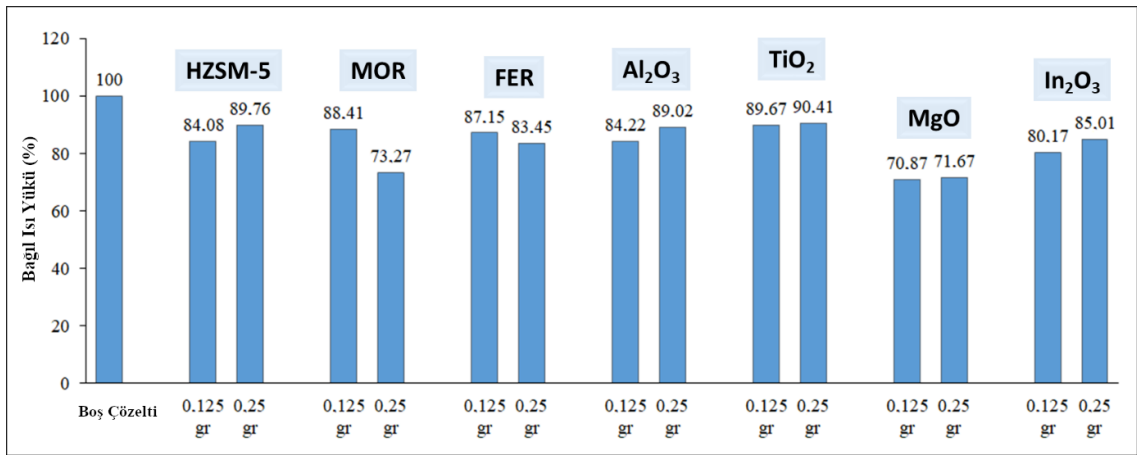
1.54\*10<sup>-3</sup>e yükseltirken bağıl ısı yükünü %70.87'ye indirerek önemli ölçüde azaltmıştır. 1 gram TiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varlığında, bağıl ısı yükünün %100'e yaklaşması, desorpsiyon işlemi sırasında bu tür katalizör miktarlarının enerji açısından verimli olmadığını göstermektedir. Tüm sonuçların kapsamlı bir şekilde değerlendirilmesi üzerine, düşük enerji tüketimi ve yüksek CO<sub>2</sub> desorpsiyon performansı elde etmek için en uygun katalizör miktarlarının 0.125 gram ve 0.25 gram olduğu ortaya çıkmaktadır. Katalizör miktarı arttıkça, parçacıkların kümeleşmesi katalitik aktivitenin azalmasına ve sonuç olarak sistemin ısı yükünde bir artışa yol açmaktadır. Optimum katalizör miktarları için 363 K'da elde edilen desorpsiyon parametreleri (DSP performansı, bağıl ısı yükü, DSP hızı ve DF) toplu olarak Çizelge 15'te sunulmuştur.

Çizelge 4.10. 0.125 g ve 0.25 g katı katalizör eklenmiş hibrit çözücü sistemlerinin 363 K'de desorpsiyon verilerinin özeti

Katalizör	Desorpsiyon Performansı (mol/mol)	Bağıl Isı Yükü (%)	Desorpsiyon Hızı (*10 <sup>3</sup> mol/min)	Desorpsiyon Faktörü (*10 <sup>7</sup> ) (mol <sup>3</sup> /kJmin)
Boş çözelti	0.57	100	1.24	1.61
<b>HZSM-5</b>				
0.125 g	0.82	84.08	2.37	4.25
0.25 g	0.74	89.76	2.02	2.10
<b>MOR</b>				
0.125 g	0.80	88.41	1.41	3.32
0.25 g	0.72	73.27	1.44	2.48
<b>FER</b>				
0.125 g	0.62	87.15	1.44	3.97
0.25 g	0.59	83.45	1.49	4.5
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>				
0.125 g	0.62	84.22	1.23	2.92
0.25 g	0.58	89.02	1.21	1.93



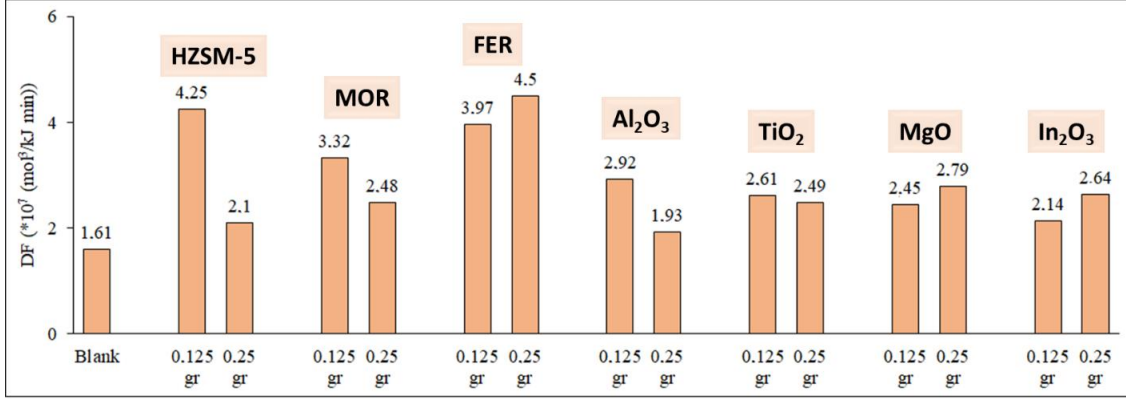
<b>TiO<sub>2</sub></b>				
0.125 g	0.55	89.67	1.23	2.61
0.25 g	0.60	90.41	1.05	2.49
<b>MgO</b>				
0.125 g	0.63	70.87	1.54	2.45
0.25 g	0.57	71.67	1.45	2.79
<b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>				
0.125 g	0.62	80.17	1.29	2.14
0.25 g	0.62	85.01	1.25	2.64



Şekil 4.12. Bütün katalizör türlerinin 0.125 g ve 0.25 g kullanımında oluşan Bağıl Isı Yüklü (%) karşılaştırması

Şekil 4.12, 0.125 ve 0.25 gram olmak üzere iki farklı katalizör kütle fraksiyonundaki tüm katalizör tipleri için bağıl ısı yükü (%) verilerini göstermektedir. Ek olarak, Şekil 4.13, bütün katalizör türlerinin 0.125 g ve 0.25 g kullanımında sonuçlanan desorpsiyon faktörü değerlerinin ( $\cdot 10^7$  (mol<sup>3</sup>/kJ.dak)) karşılaştırmasını sunmaktadır. Elde edilen bulgular, desorpsiyon işleminin MgO varlığında optimum enerji verimliliği ile sağlanabileceğini ve en düşük enerji tüketimini gösterdiğini ortaya koymaktadır. Benzer şekilde, desorpsiyon işlemi, 0.25 gram MOR zeolit kullanıldığında %73.27'lik bağıl ısı yükü değeri sergilemiştir. Diğer katalizörler birbirine yakın şekilde ısı yükü değerleri gösterirken, 0.25 gram TiO<sub>2</sub>'de % 90.41'e ulaşan en yüksek bağıl ısı yükü gözlenmiştir.

MOR ve FER katalizörleri hariç, katalizör miktarındaki artış, katalizör tiplerinde ısı yükünde artışa sebep olmuştur.



Şekil 4.13. Bütün katalizör türlerinin 0.125 g ve 0.25 g kullanımında oluşan desorpsiyon faktörü (DF) karşılaştırması

Desorpsiyon faktörü değerleri, ilgili tüm desorpsiyon parametrelerinin kapsamlı bir şekilde birbirleriyle ilişkilerinin hesaplanmasına dayanmaktadır. Hem 0.125 g hem de 0.25 g miktarlarındaki tüm katalizör tipleri için DF değerleri Şekil 4.13'de sunulmuştur. Özellikle, boş solüsyona karşılık gelen DF değeri 1.61 olarak hesaplanmıştır. Tüm katalizör tipleri ve miktarları arasında DF değerlerinde gözlenen bir yükselme olduğu açık şekilde gözlemlenmiştir. Daha geniş bir değerlendirmede, zeolitlerin metal oksit muadillerinin aksine nispeten daha yüksek DF değerleri sergiledikleri gözlemlenmiştir. Bu ayırım, özellikle DF değerlerinin sırasıyla  $4.25 \cdot 10^{-7}$  ve  $4.5 \cdot 10^{-7}$ 'ye ulaştığı HZSM-5 ve FER katalizörlerine ait verilerde belirgindir. Benzer şekilde, MOR katalizörü, metal oksitlerle karşılaştırıldığında dikkate değer bir DF değeri ( $3.32 \cdot 10^{-7}$ ) göstermiştir. Ek olarak, yapılan analizler MgO'nun diğer metal oksitlere kıyasla üstün desorpsiyon enerjisi verimliliği, desorpsiyon hızı ve CO<sub>2</sub> yükleme sonuçları verdiğini göstermektedir.

Bununla birlikte, üzerinde çalışılan metal oksitlerde, DF değerlerinin kendi aralarında bir dereceye kadar benzerlik göstermesi dikkat çekicidir. DF değerinin desorpsiyon verilerinin bir özeti olması göz önüne alındığında, HZSM-5, FER ve MgO

katalizörlerinin, kullanılan hibrit çözücü sistemi için desorpsiyon sürecini daha enerji verimli ve uygun maliyetli bir şekilde sonuçlandırdığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.11’de çeşitli amin bazlı çözücü sistemlerinde katalitik CO<sub>2</sub> rejenerasyonu çalışmalarının özetleri sunulmuştur. Çalışma özetleri incelendiğinde, hem çözücü sistemleri açısından hem de kullanılan katalizör türleri ve bu katalizör türlerinin geniş gramajlarla yapılan deney sonuçları dikkate alındığında bu tez çalışmasının kapsamlı bir çalışma olduğu sonucuna varılabilir.

Çizelge 4.11. Amin bazlı çözücü sistemlerinde katalitik CO<sub>2</sub> rejenerasyonu çalışmalarının özetleri

Çözücü Sistemi	Katalizör	Desorpsiyon Parametreleri	Katalitik Desorpsiyon Performansı	Referans
MEA	HZSM-5	363 K	İncelenen katalizörler arasında HZSM-5, katalizörsüz kontrole kıyasla ısı yükünde yaklaşık	[116]
MEA-BmimAc	MOR FER	30 mL çözelti 0.5 g katalizör	%45- %50'lik bir azalmaya yol açan üstün performans göstermiştir. Rejenerasyon işlemi için zeolitlerin kullanılması, her iki boş çözücü sistemine kıyasla DR'i 12-14 kat arttırmıştır.	
MEA-MDEA-PZ	H-mordenite Hβ HZSM-5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	371 K 2L çözelti 25 g katalizör	Çeşitli katalizör-MEA sistemleri için DF şu şekilde düzenlenmiştir: katalizörsüz sistem<HM<HZ<AO<Hβ. Katı asit katalizörlerinin dahil edilmesi, enerji talebinde %57.4 ile %66.1 arasında değişen kayda değer bir düşüşe neden olmuştur.	[101]
MEA	SAPO-34 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /TiO <sub>2</sub>	369 K 2L çözelti 10-70 g katalizör	Katalizörlerin eklenmesi, katalizörlerin yokluğuna kıyasla ısı yükünde bir azalmaya neden olmuştur ve ısı yükü sıralaması aşağıdaki gibidir: SAPO-34 (%75.7) < SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /TiO <sub>2</sub> (%82.9) < boş çözelti (% 100.0).	[117]
MEA	CuO NiO Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Modifiye edilmiş KIT6	373 K 200 mL çözelti 1.25% katalizör	Amin çözücüyü temizleyicide ayırmak için bağıl HD (%) sıralaması aşağıdaki gibidir: boş çözelti> KIT-6> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > NiO> CuO. CuO'nun katalitik aktivitesi, beş absorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra % 93.4 olarak hesaplanmıştır.	[118]

MEA	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub> -HZSM-5	338-371 K 200 mL çözelti 1.25% katalizör	SZ@H katalizörünün kullanımı, boş çözelti sistemiyle karşılaştırılarak desorpsiyon miktarında %40'ın üzerinde bir artış ve desorpsiyon oranında %37'lik bir artış sağlamıştır. Bu katalizör, enerji tüketiminde yaklaşık %31'lik bir azalma sağlamıştır.	[119]
BEA-AMP	HZSM-5 Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	358 K 50 mL çözelti 5 g katalizör	Boş çözelti ile Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> katalizörü karşılaştırılarak, Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> katalizörü varlığında bağlı ısı yükü %56 olarak bulunmuştur. Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> temizleme açısından HZSM-5 katalizörlerine göre daha iyi performans göstermiştir.	[120]
MEA	ATP K-10 SEP	361 K 200 mL çözelti 2.5 g katalizör	ATP, desorpsiyon sırasında üstün katalitik etkinlik sergilemiştir. Özellikle, ATP'nin dahil edilmesi, CO <sub>2</sub> desorpsiyon hızında %54-57 oranında önemli bir artışa ve boş çözeltiliye kıyasla bağlı ısı yükünde yaklaşık %32'lik bir azalma sağlamıştır.	[121]
MEA	CMK-3-SiO <sub>2</sub> CMK-3- MCM-41 CMK-3-SBA-15 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub>	370 K 500 mL çözelti 6.26 g katalizör	CMK-3-SiO <sub>2</sub> en yüksek etkinliği sergilemiştir, ardından CMK-3-MCM-41, CMK-3-SBA-15 ve SZ, CMK-3-SiO <sub>2</sub> 'yi azalan sırada izlemiştir. Özellikle, CMK-3-SiO <sub>2</sub> en üstün katalitik davranışı sergilemiş ve desorpsiyon oranını %195 artırmıştır, boş çözeltiliye kıyasla enerji ihtiyacını %37.41 azaltmıştır.	[122]
MEA-MDEA-PZ	HZSM-5 MOR FER Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	363 K 30 mL çözelti 0.125 g 0.25 g 0.5g	Yapılan çalışmada, yüksek katalizör miktarlarının kullanılması, artan enerji gereksinimlerine ve azalan CO <sub>2</sub> desorpsiyon performansına neden olmuştur, bu sebeple 0.125 ve 0.25 g katalizör kullanımları daha yüksek gramajlarda katalizör kullanımlarına kıyasla daha verimli sonuçlar vermiştir. Katı katalizörlerin yardımıyla hibrit-heksanol çözücü sisteminin CO <sub>2</sub> desorpsiyon performansları karşılaştırıldığında HZSM-5 > MOR > In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > FER > Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > MgO > TiO <sub>2</sub> şeklinde sonuç elde edilmiştir. 0.125g katalizör ile CO <sub>2</sub> desorpsiyon ısı yükü	Bu tez çalışması

---

MgO

1 g katalizör

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

verimliliğindeki azalma kontrol testine oranla şu şekildedir: MgO (%70.9) > In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(%80.2) > HZSM-5 (%84.1) > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%84.2) > FER (%87.1) > MOR (%88.4) > TiO<sub>2</sub> (%89.7), kontrol testi (%100). HZSM-5'in 4.25\*10<sup>-7</sup> mol<sup>3</sup>/kJ.min desorpsiyon faktörüne ve 2.37\*10<sup>-3</sup> mol/dak desorpsiyon hızıyla en yüksek desorpsiyon verimliliğini sergilediği doğrulanmıştır.

---

## 5. YORUM

Bu çalışmanın amacı, endüstriyel karbondioksit yakalama için enerji tasarruflu çözücü sistemi sağlamak ve bu çözücü sistemine eklenen farklı katalizörler ile enerji verimliliğini artırmaktır. Asıl zorluk, özellikle desorpsiyon sırasında sulu MEA'nın yüksek enerji maliyetleri olduğundan, ısı yükünün azaltılmasına dayalı çözücü iyileştirmesi araştırılmaktadır. Farklı konsantrasyonlarda üç aminden oluşan bir çözelti olan amin karışımlarının kullanımının, son derece iyi absorpsiyon özelliklerine sahip emicilerin yanı sıra enerji gereksinimlerinden tasarruf sağladığı gösterilmiştir. Üç amin bileşenli çözelti sistemi MEA+R<sub>3</sub>N+PZ ve AMP+R<sub>3</sub>N+PZ farklı konsantrasyonlarda çalışılmıştır ve absorpsiyon ve desorpsiyon performansları açısından 5M MEA: heksanol ile karşılaştırılmıştır. Aminlerin hem absorpsiyon hem de desorpsiyon performansları üzerindeki sinerjik etkileri, üç amin bileşenli çözelti sistem kombinasyonları için araştırılmıştır.

MEA+R<sub>3</sub>N+PZ sisteminin ilk döngüsü için 18 deneysel sonuç ve AMP+R<sub>3</sub>N+PZ sisteminin ilk döngüsü için 18 deneysel sonuç, Design Expert yazılımı (Sürüm 12) kullanılarak yanıt yüzeyi metodolojisi kullanılarak analiz edilmiştir. Modelin, MEA üç amin bileşenli çözelti sistemi ve AMP üç amin bileşenli çözelti sistemi için sırasıyla 0.98 ve 0.99'lük R<sup>2</sup> değerleriyle anlamlı olduğu gözlenmiştir. Bu şekilde, üzerinde çalışılan MEA+MDEA/DEEA+PZ ve AMP+MDEA/DEEA+PZ karışımlarının, endüstride mevcut kullanılan %30 sulu MEA çözeltisinin yerine endüstriyel uygulamalarda pratik ekonomik faydalar getirebilecek rekabetçi bir CO<sub>2</sub> absorplayıcı olduğu doğrulanmıştır. Optimum aminin 3 M MEA – 1.375 M MDEA – 0.625 M PZ:Hekzanol ve 3 M AMP – 1.375 M MDEA – 0.625M PZ:Hekzanol olduğu bulunmuş ve sonrasında bu iki sistem arasında da gerekli karşılaştırmalar yapılmıştır. Burada proses, amin rejenerasyon ısı yükünü en aza indirerek ve desorpsiyon hızı ile desorpsiyon faktörünü maksimuma çıkararak karşılaştırılmıştır.

Bu çalışmanın ikinci kısmı, üç amin bileşenli çözelti sistem optimizasyonu yapıldıktan sonra seçilen en optimum üç amin bileşenli çözelti sisteminde, farklı zeolit ve metal oksit katalizörlerinin CO<sub>2</sub> absorpsiyon-desorpsiyonu üzerindeki etkisine odaklanmaktadır. Amaç, ZSM-5, MOR, FER zeolitleri ve TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal oksitleri

kullanarak CO<sub>2</sub> desorpsiyon işleminin enerji tüketimini azaltmaktır. Deneyler, değişen katalizör miktarlarının 363K sıcaklıktaki CO<sub>2</sub> rejenerasyon performansı üzerindeki etkisini araştırmayı amaçlayan, hem katalizör varlığında hem de yokluğunda MEA-MDEA-PZ:heksanol hibrit çözücü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler, katalizörlerin, belirtilen performans yönü üzerindeki etkisini değerlendirmek için analiz edilmiştir.

Tüm katalizör tiplerinde, katalizör miktarındaki (>0.5 g) artış, katalizör etkinliğinde ve desorpsiyon verimliliğinde azalmaya yol açmıştır. Sonuç olarak, yüksek katalizör miktarlarının kullanılması, artan enerji gereksinimlerine ve azalan CO<sub>2</sub> desorpsiyon performansına neden olmuştur.

Beş döngü ile deneyler yaparak, yaklaşık %78 ila %85 arasında ortalama katalizör stabilitesi elde edilmiştir. Sonuçlar, zeolit ve metal oksit katalizörlerinin kayda değer dayanıklılık gösterdiğini ve bunların CO<sub>2</sub> yakalama ve kullanım senaryolarında potansiyel endüstriyel uygulamalar için uygun olduğunu göstermiştir.

Boş MEA-MDEA-PZ çözeltisinin desorpsiyon performansı %57 olarak hesaplanmıştır. 0.125-0.25 gram katı zeolit ve metal oksit katalizörleri eklenerek desorpsiyon performansları önemli ölçüde iyileşerek %60-%87'ye çıkmıştır. Katı katalizörlerin yardımıyla hibrit-heksanol çözücü içindeki CO<sub>2</sub> desorpsiyon performansındaki ilerleme ve iyileşmeler katalizör bazında şu şekildedir: HZSM-5 > MOR > In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > FER > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > MgO > TiO<sub>2</sub>

0.125 g katalizör ile CO<sub>2</sub> desorpsiyon ısı yükü verimliliğindeki azalma kontrol testine (%100) kıyasla: MgO (%70.9) > In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(%80.2) > HZSM-5 (%84.1) > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%84.2) > FER (%87.1) > MOR (%88.4) > TiO<sub>2</sub> (%89.7)

HZSM-5'in  $4.25 \cdot 10^{-7}$  mol<sup>3</sup>/kJ.dk desorpsiyon faktörüne ve  $2.37 \cdot 10^{-3}$  mol/dk desorpsiyon hızına sahip olarak en yüksek desorpsiyon verimliliğini sergilediği doğrulanmıştır.



Sonuç olarak, bu tezde MEA/AMP-R<sub>3</sub>N-PZ oranını optimize etmek ve düşük rejenerasyon maliyetinde gelişmiş döngüsel CO<sub>2</sub> yakalama için en umut verici çözücü sistemini değerlendirmek için bir optimizasyon yapılmıştır. Yapılan optimizasyon sonucunda seçilen en optimum sistem 3 M MEA – 1.375 M MDEA – 0.625 M PZ:hekzanol sistemidir. Bu çalışmanın ikinci kısmının ayırt edici yönü, su içermeyen CO<sub>2</sub> yüklü üç amin bileşenli çözelti sistemlerinde üç H tipi zeolitin ve farklı miktarlarda dört metal oksidin desorpsiyon verimliliğinin desorpsiyon performansı, desorpsiyon hızı, desorpsiyon faktörü ve bağlı ısı yükü dikkate alınarak araştırılmasıdır. Katalitik CO<sub>2</sub> desorpsiyon çalışmaları, katalizörlerin desorpsiyon verimliliğini artırmadaki önemli rolünün altını çizerek, sürdürülebilir CO<sub>2</sub> yakalama ve kullanım teknolojilerini ilerletmeye yönelik umut verici bir yol sunmaktadır.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] A. Shakoor, M. Shahbaz, T.H. Farooq, N.E. Sahar, S.M. Shahzad, M.M. Altaf, M. Ashraf, A global meta-analysis of greenhouse gases emission and crop yield under no-tillage as compared to conventional tillage, *Sci Total Environ*, 750 (2021) 142299.
- [2] X. Zhang, J. Han, H. Zhao, S. Deng, H. Xiao, H. Peng, Y. Li, G. Yang, F. Shen, Y. Zhang, Evaluating the interplays among economic growth and energy consumption and CO<sub>2</sub> emission of China during 1990–2007, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 65-72.
- [3] J. Rogelj, A. Reisinger, D.L. McCollum, R. Knutti, K. Riahi, M. Meinshausen, Mitigation choices impact carbon budget size compatible with low temperature goals, *Environmental Research Letters*, 10 (2015).
- [4] X. Wang, C. Song, Carbon Capture From Flue Gas and the Atmosphere: A Perspective, *Frontiers in Energy Research*, 8 (2020).
- [5] R.F.K. Keeling, Charles D, Atmospheric Monthly In Situ CO<sub>2</sub> Data - Mauna Loa Observatory, Hawaii (Archive 2022-06-01), In *Scripps CO<sub>2</sub> Program Data*, (2017).
- [6] M.J. Regufe, A. Pereira, A.F.P. Ferreira, A.M. Ribeiro, A.E. Rodrigues, Current Developments of Carbon Capture Storage and/or Utilization–Looking for Net-Zero Emissions Defined in the Paris Agreement, *Energies*, 14 (2021).
- [7] Global Emissions in 2019, *International Energy Agency*, (2019).
- [8] C. Bohringer, The Kyoto Protocol: A review and perspectives, *Oxford Rev Econ Pol*, 19 (2003) 451-466.
- [9] K. de Kleijne, S.V. Hanssen, L. van Dinteren, M.A.J. Huijbregts, R. van Zelm, H. de Coninck, Limits to Paris compatibility of CO<sub>2</sub> capture and utilization, *One Earth*, 5 (2022) 168-185.
- [10] H. Mikulčić, I. Ridjan Skov, D.F. Dominković, S.R. Wan Alwi, Z.A. Manan, R. Tan, N. Duić, S.N. Hidayah Mohamad, X. Wang, Flexible Carbon Capture and Utilization technologies in future energy systems and the utilization pathways of captured CO<sub>2</sub>, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 114 (2019).

- [11] M. Bui, C.S. Adjiman, A. Bardow, E.J. Anthony, A. Boston, S. Brown, P.S. Fennell, S. Fuss, A. Galindo, L.A. Hackett, J.P. Hallett, H.J. Herzog, G. Jackson, J. Kemper, S. Krevor, G.C. Maitland, M. Matuszewski, I.S. Metcalfe, C. Petit, G. Puxty, J. Reimer, D.M. Reiner, E.S. Rubin, S.A. Scott, N. Shah, B. Smit, J.P.M. Trusler, P. Webley, J. Wilcox, N. Mac Dowell, Carbon capture and storage (CCS): the way forward, *Energy & Environmental Science*, 11 (2018) 1062-1176.
- [12] N. MacDowell, N. Florin, A. Buchard, J. Hallett, A. Galindo, G. Jackson, C.S. Adjiman, C.K. Williams, N. Shah, P. Fennell, An overview of CO<sub>2</sub> capture technologies, *Energy & Environmental Science*, 3 (2010).
- [13] Y. Wang, L. Zhao, A. Otto, M. Robinius, D. Stolten, A Review of Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture Technologies from Coal-fired Power Plants, *Energy Procedia*, 114 (2017) 650-665.
- [14] N. Ulus, O. Yuksel Orhan, Reduced energy consumption and enhanced CO<sub>2</sub> desorption performance of non-aqueous ionic-liquid-containing amine blends with zeolites, *Journal of Molecular Liquids*, 359 (2022).
- [15] L. Helei, P. Tantikhajongsol, C. Chan, P. Tontiwachwuthikul, Technology development and applications of artificial intelligence for post-combustion carbon dioxide capture: Critical literature review and perspectives, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 108 (2021).
- [16] W. Srisang, F. Pouryousefi, P.A. Osei, B. Decardi-Nelson, A. Akachuku, P. Tontiwachwuthikul, R. Idem, CO<sub>2</sub> capture efficiency and heat duty of solid acid catalyst-aided CO<sub>2</sub> desorption using blends of primary-tertiary amines, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 69 (2018) 52-59.
- [17] N.A.N. T. R. Atrashenok, I. P. Zhuk, A. D. Peshchenko, Measured Specific Heats of Hexan-1-ol and 3-Methyl-2-Butanol Over Wide Temperature Ranges, *Inzhenerno-fizicheskii Zhurnal*, 61 (1991) 301-304.
- [18] A.N.M. Peeters, A.P.C. Faaij, W.C. Turkenburg, Techno-economic analysis of natural gas combined cycles with post-combustion CO<sub>2</sub> absorption, including a detailed evaluation of the development potential, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1 (2007) 396-417.
- [19] P.-H. Lin, D.S.H. Wong, Carbon dioxide capture and regeneration with amine/alcohol/water blends, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 26 (2014) 69-75.

- [20] L. Bihong, Y. Kexuan, Z. Xiaobin, Z. Zuoming, J. Guohua, 2-Amino-2-methyl-1-propanol based non-aqueous absorbent for energy-efficient and non-corrosive carbon dioxide capture, *Applied Energy*, 264 (2020).
- [21] S.A. Freeman, R. Dugas, D.H. Van Wagener, T. Nguyen, G.T. Rochelle, Carbon dioxide capture with concentrated, aqueous piperazine, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4 (2010) 119-124.
- [22] T. Sema, A. Naami, K. Fu, M. Edali, H. Liu, H. Shi, Z. Liang, R. Idem, P. Tontiwachwuthikul, Comprehensive mass transfer and reaction kinetics studies of CO<sub>2</sub> absorption into aqueous solutions of blended MDEA–MEA, *Chemical Engineering Journal*, 209 (2012) 501-512.
- [23] H. Gao, Z. Liang, H. Liao, R.O. Idem, Thermal degradation of aqueous DEEA solution at stripper conditions for post-combustion CO<sub>2</sub> capture, *Chemical Engineering Science*, 135 (2015) 330-342.
- [24] H. Ling, S. Liu, H. Gao, H. Zhang, Z. Liang, Solubility of N<sub>2</sub>O, equilibrium solubility, mass transfer study and modeling of CO<sub>2</sub> absorption into aqueous monoethanolamine (MEA)/1-dimethylamino-2-propanol (1DMA2P) solution for post-combustion CO<sub>2</sub> capture, *Separation and Purification Technology*, 232 (2020).
- [25] R. Zhang, Z. Liang, H. Liu, W. Rongwong, X. Luo, R. Idem, Q. Yang, Study of Formation of Bicarbonate Ions in CO<sub>2</sub> -Loaded Aqueous Single 1DMA2P and MDEA Tertiary Amines and Blended MEA–1DMA2P and MEA–MDEA Amines for Low Heat of Regeneration, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (2016) 3710-3717.
- [26] C. Nwaoha, C. Saiwan, P. Tontiwachwuthikul, T. Supap, W. Rongwong, R. Idem, M.J. Al-Marri, A. Benamor, Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture: Absorption-desorption capabilities of 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP), piperazine (PZ) and monoethanolamine (MEA) tri-solvent blends, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 33 (2016) 742-750.
- [27] C. Nwaoha, R. Idem, T. Supap, C. Saiwan, P. Tontiwachwuthikul, W. Rongwong, M.J. Al-Marri, A. Benamor, Heat duty, heat of absorption, sensible heat and heat of vaporization of 2–Amino–2–Methyl–1–Propanol (AMP), Piperazine (PZ) and Monoethanolamine (MEA) tri–solvent blend for carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture, *Chemical Engineering Science*, 170 (2017) 26-35.

- [28] H. Liu, X. Zhang, H. Gao, Z. Liang, R. Idem, P. Tontiwachwuthikul, Investigation of CO<sub>2</sub> Regeneration in Single and Blended Amine Solvents with and without Catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56 (2017) 7656-7664.
- [29] H. Shi, X. Yang, H. Feng, J. Fu, T. Zou, J. Yao, Z. Wang, L. Jiang, P. Tontiwachwuthikul, Evaluating Energy-Efficient Solutions of CO<sub>2</sub> Capture within Tri-solvent MEA+BEA+AMP within 0.1+2+2–0.5+2+2 mol/L Combining Heterogeneous Acid–Base Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60 (2021) 7352-7366.
- [30] A. Nuchitprasittichai, S. Cremaschi, Optimization of CO<sub>2</sub> capture process with aqueous amines using response surface methodology, *Computers & Chemical Engineering*, 35 (2011) 1521-1531.
- [31] H. Shi, A. Naami, R. Idem, P. Tontiwachwuthikul, Catalytic and non catalytic solvent regeneration during absorption-based CO<sub>2</sub> capture with single and blended reactive amine solvents, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 26 (2014) 39-50.
- [32] S. Bhattacharya, *Central Composite Design for Response Surface Methodology and Its Application in Pharmacy*, IntechOpen, India, 2021.
- [33] S.-Y. Oh, M. Binns, H. Cho, J.-K. Kim, Energy minimization of MEA-based CO<sub>2</sub> capture process, *Applied Energy*, 169 (2016) 353-362.
- [34] U.H. Bhatti, A.K. Shah, J.N. Kim, J.K. You, S.H. Choi, D.H. Lim, S. Nam, Y.H. Park, I.H. Baek, Effects of Transition Metal Oxide Catalysts on MEA Solvent Regeneration for the Post-Combustion Carbon Capture Process, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (2017) 5862-5868.
- [35] Z. Yu, S. Li, Q. Wang, A. Zheng, X. Jun, L. Chen, F. Deng, Brønsted/Lewis Acid Synergy in H–ZSM-5 and H–MOR Zeolites Studied by <sup>1</sup>H and <sup>27</sup>Al DQ-MAS Solid-State NMR Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 22320-22327.
- [36] L. Dou, L. Sun, W. Lyu, M. Wang, F. Gao, M. Gao, H. Jiang, Trend of global carbon dioxide capture, utilization and storage industry and challenges and countermeasures in China, *Petroleum Exploration and Development*, 50 (2023) 1246-1260.
- [37] D. Jansen, M. Gazzani, G. Manzolini, E.v. Dijk, M. Carbo, Pre-combustion CO<sub>2</sub> capture, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 40 (2015) 167-187.

- [38] H.C. Mantripragada, E.S. Rubin, Chemical Looping for Pre-combustion CO<sub>2</sub> Capture — Performance and Cost Analysis, *Energy Procedia*, 37 (2013) 618-625.
- [39] X. Zhaofeng, H. Xin, X. Yali, L. Zheng, Dynamic Simulation of Post-Combustion Capture System, *Energy Procedia*, 37 (2013) 2164-2171.
- [40] M. Asif, M. Suleman, I. Haq, S.A. Jamal, Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption and hybrid system: current status and challenges, *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 8 (2018) 998-1031.
- [41] P.-A. Bouillon, S. Hennes, C. Mahieux, E CO<sub>2</sub>: Post-combustion or Oxyfuel—A comparison between coal power plants with integrated CO<sub>2</sub> capture, *Energy Procedia*, 1 (2009) 4015-4022.
- [42] V. Roeder, C. Hasenbein, A. Kather, Evaluation and Comparison of the Part Load Behaviour of the CO<sub>2</sub> Capture Technologies Oxyfuel and Post-Combustion, *Energy Procedia*, 37 (2013) 2420-2431.
- [43] P. Madejski, K. Chmiel, N. Subramanian, T. Kuś, Methods and Techniques for CO<sub>2</sub> Capture: Review of Potential Solutions and Applications in Modern Energy Technologies, *Energies*, 15 (2022).
- [44] S.S.C.C. Alex C. C. Chang, McMahan Gray, and Yee Soong, In-situ Infrared Study of CO<sub>2</sub> Adsorption on SBA-15 Grafted with  $\gamma$ -(aminopropyl)triethoxysilane, *Energy&Fuels*, 17 (2003) 468-473.
- [45] Y. Cheng, A. Kondo, H. Noguchi, H. Kajiro, K. Urita, T. Ohba, K. Kaneko, H. Kanoh, Reversible structural change of Cu-MOF on exposure to water and its CO<sub>2</sub> adsorptivity, *Langmuir*, 25 (2009) 4510-4513.
- [46] Z.R. Herm, J.A. Swisher, B. Smit, R. Krishna, J.R. Long, Metal-organic frameworks as adsorbents for hydrogen purification and precombustion carbon dioxide capture, *J Am Chem Soc*, 133 (2011) 5664-5667.
- [47] X. Zhang, X. Zheng, S. Zhang, B. Zhao, W. Wu, AM-TEPA Impregnated Disordered Mesoporous Silica as CO<sub>2</sub> Capture Adsorbent for Balanced Adsorption–Desorption Properties, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 15163-15169.
- [48] H.C. A. Sarma Kovvali, Kamalesh K. Sirkar, Dendrimer Membranes a CO<sub>2</sub> Selective Molecular Gate, *Journal of the American Chemical Society*, 122 (2000) 7435-7620.

- [49] R.T.A. Imona C. Omole, Stephen J. Miller and William J. Koros, Effects of CO<sub>2</sub> on a High Performance Hollow Fiber Membrane for Natural Gas Purification, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 4475-5026.
- [50] J.H. Shin, H.J. Yu, H. An, A.S. Lee, S.S. Hwang, S.Y. Lee, J.S. Lee, Rigid double-stranded siloxane-induced high-flux carbon molecular sieve hollow fiber membranes for CO<sub>2</sub> /CH<sub>4</sub> separation, *Journal of Membrane Science*, 570-571 (2019) 504-512.
- [51] D. Husken, T. Visser, M. Wessling, R.J. Gaymans, CO<sub>2</sub> permeation properties of poly(ethylene oxide)-based segmented block copolymers, *Journal of Membrane Science*, 346 (2010) 194-201.
- [52] N. Du, H.B. Park, G.P. Robertson, M.M. Dal-Cin, T. Visser, L. Scoles, M.D. Guiver, Polymer nanosieve membranes for CO<sub>2</sub> -capture applications, *Nat Mater*, 10 (2011) 372-375.
- [53] C. Myers, H. Pennline, D. Luebke, J. Ilconich, J.K. Dixon, E.J. Maginn, J.F. Brennecke, High temperature separation of carbon dioxide/hydrogen mixtures using facilitated supported ionic liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, 322 (2008) 28-31.
- [54] X. Zhang, Z. Song, R. Gani, T. Zhou, Comparative Economic Analysis of Physical, Chemical, and Hybrid Absorption Processes for Carbon Capture, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59 (2020) 2005-2012.
- [55] S.D. Peu, A. Das, M.S. Hossain, M.A.M. Akanda, M.M.H. Akanda, M. Rahman, M.N. Miah, B.K. Das, A.R.M.T. Islam, M.M. Salah, A Comprehensive Review on Recent Advancements in Absorption-Based Post Combustion Carbon Capture Technologies to Obtain a Sustainable Energy Sector with Clean Environment, *Sustainability*, 15 (2023).
- [56] T. Wilberforce, A.G. Olabi, E.T. Sayed, K. Elsaid, M.A. Abdelkareem, Progress in carbon capture technologies, *Sci Total Environ*, 761 (2021) 143203.
- [57] W. Huang, D. Zheng, H. Xie, Y. Li, W. Wu, Hybrid physical-chemical absorption process for carbon capture with strategy of high-pressure absorption/medium-pressure desorption, *Applied Energy*, 239 (2019) 928-937.
- [58] Y. Xie, G. Liu, H. Nie, F. Yu, X. Xing, H. Cui, Energy Analysis of Physical Absorption and Chemical Absorption of CO<sub>2</sub> in Ionic Liquids, *Energy Technology*, 8 (2019).

- [59] P. Singh, J.P.M. Niederer, G.F. Versteeg, Structure and activity relationships for amine-based CO<sub>2</sub> absorbents-II, *Chemical Engineering Research and Design*, 87 (2009) 135-144.
- [60] A.K.B. A.K. Saha, S.S. Bandyopadhyay, Absorption of CO<sub>2</sub> in a Sterically Hindered Amine: Modeling Absorption in a Mechanically Agitated Contactor, *Separation and Purification Technology*, 15 (1999) 101-112.
- [61] Z. Idris, D.A. Eimer, Representation of CO<sub>2</sub> Absorption in Sterically Hindered Amines, *Energy Procedia*, 51 (2014) 247-252.
- [62] L.E. Øi, T. Bråthen, C. Berg, S.K. Brekne, M. Flatin, R. Johnsen, I.G. Moen, E. Thomassen, Optimization of Configurations for Amine based CO<sub>2</sub> Absorption Using Aspen HYSYS, *Energy Procedia*, 51 (2014) 224-233.
- [63] Y. Mao, X. Yang, T.V. Gerven, Amine-Assisted Simultaneous CO<sub>2</sub> Absorption and Mineral Carbonation: Effect of Different Categories of Amines, *Environ Sci Technol*, 57 (2023) 10816-10827.
- [64] I.M. Bernhardsen, H.K. Knuutila, A review of potential amine solvents for CO<sub>2</sub> absorption process: Absorption capacity, cyclic capacity and pKa, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 61 (2017) 27-48.
- [65] H.A. Rangwala, B.R. Morrell, A.E. Mather, F.D. Otto, Absorption of CO<sub>2</sub> into aqueous tertiary amine/MEA solutions, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 70 (2009) 482-490.
- [66] R. Zhang, R. Liu, F. Barzagli, M.G. Sanku, C.e. Li, M. Xiao, CO<sub>2</sub> absorption in blended amine solvent: Speciation, equilibrium solubility and excessive property, *Chemical Engineering Journal*, 466 (2023).
- [67] L. Li, G. Rochelle, CO<sub>2</sub> Mass Transfer and Solubility in Aqueous Primary and Secondary Amine, *Energy Procedia*, 63 (2014) 1487-1496.
- [68] H. Yousefzadeh, C. Guler, C. Erkey, E. Uzunlar, CO(2) absorption into primary and secondary amine aqueous solutions with and without copper ions in a bubble column, *Turk J Chem*, 46 (2022) 999-1010.
- [69] Y. Du, Y. Yuan, G.T. Rochelle, Capacity and absorption rate of tertiary and hindered amines blended with piperazine for CO<sub>2</sub> capture, *Chemical Engineering Science*, 155 (2016) 397-404.
- [70] M. Xiao, H. Liu, R. Idem, P. Tontiwachwuthikul, Z. Liang, A study of structure–activity relationships of commercial tertiary amines for post-combustion CO<sub>2</sub> capture, *Applied Energy*, 184 (2016) 219-229.



- [71] N. Hüser, O. Schmitz, E.Y. Kenig, A comparative study of different amine-based solvents for CO<sub>2</sub> -capture using the rate-based approach, *Chemical Engineering Science*, 157 (2017) 221-231.
- [72] S. Kim, H. Shi, J.Y. Lee, CO<sub>2</sub> absorption mechanism in amine solvents and enhancement of CO<sub>2</sub> capture capability in blended amine solvent, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 45 (2016) 181-188.
- [73] B. Zhu, Q. Liu, Q. Zhou, J. Yang, J. Ding, J. Wen, Absorption of Carbon Dioxide from Flue Gas using Blended Amine Solutions, *Chemical Engineering & Technology*, 37 (2014) 635-642.
- [74] S.J. Hwang, M. Lee, H. Kim, K.S. Lee, Cyclic CO<sub>2</sub> absorption capacity of aqueous single and blended amine solvents, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 65 (2018) 95-103.
- [75] F. Barzagli, C. Giorgi, F. Mani, M. Peruzzini, CO<sub>2</sub> capture by aqueous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> integrated with high-quality CaCO<sub>3</sub> formation and pure CO<sub>2</sub> release at room conditions, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 22 (2017) 346-354.
- [76] H.J. Wang, Y.H. Jo, D.S. An, J.-W. Rhim, D.S. Lee, Properties of agar-based CO<sub>2</sub> absorption film containing Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as active compound, *Food Packaging and Shelf Life*, 4 (2015) 36-42.
- [77] B. Wang, H. Jin, D. Zheng, Recovery of CO<sub>2</sub> with MEA and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> absorption in the IGCC system, *International Journal of Energy Research*, 28 (2004) 521-535.
- [78] D. Fu, J. Xie, Absorption capacity and viscosity for CO<sub>2</sub> capture process using [N 1111 ][Gly] promoted K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aqueous solution, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 102 (2016) 310-315.
- [79] T. Makino, M. Kanakubo, CO<sub>2</sub> Absorption Property of Ionic Liquid and CO<sub>2</sub> Permselectivity for Ionic Liquid Membrane, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 59 (2016) 109-117.
- [80] D. Wappel, G. Gronald, R. Kalb, J. Draxler, Ionic liquids for post-combustion CO<sub>2</sub> absorption, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4 (2010) 486-494.
- [81] L.M. Galán Sánchez, G.W. Meindersma, A.B. de Haan, Kinetics of absorption of CO<sub>2</sub> in amino-functionalized ionic liquids, *Chemical Engineering Journal*, 166 (2011) 1104-1115.

- [82] S. Chen, S. Chen, Y. Zhang, L. Qin, C. Guo, J. Chen, Species distribution of CO<sub>2</sub> absorption/desorption in aqueous and non-aqueous N-ethylmonoethanolamine solutions, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 47 (2016) 151-158.
- [83] B. Aghel, S. Sahraie, E. Heidaryan, Comparison of aqueous and non-aqueous alkanolamines solutions for carbon dioxide desorption in a microreactor, *Energy*, 201 (2020).
- [84] F. Barzagli, F. Mani, M. Peruzzini, Efficient CO<sub>2</sub> absorption and low temperature desorption with non-aqueous solvents based on 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP), *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 16 (2013) 217-223.
- [85] S.S. M. Amiri, A. Ghaemi, Optimization of CO<sub>2</sub> Capture Process from Simulated Flue Gas by Dry Regenerable Alkali Metal Carbonate Based Adsorbent Using Response Surface Methodology, *Energy Fuels*, 31 (2017) 5286-5296.
- [86] A.G. M. Saeidi, K. Tahvildari, P. Derakhshi, Exploiting response surface methodology (RSM) as a novel approach for the optimization of carbon dioxide adsorption by dry sodium hydroxide, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 65 (2018) 1465-1475.
- [87] S. García López, Gil Matellanes, M. V., Fernández Martín, C., Pis Martínez, J. J., Rubiera González, F., Pevida García, C, Breakthrough adsorption study of a commercial activated carbon for pre-combustion CO<sub>2</sub> capture, *Chemical Engineering Journal*, 171 (2011) 549.
- [88] S.C. A. Nuchitprasittichai, Optimization of CO<sub>2</sub> capture process with aqueous amines using response surface methodology, *Computer Chemical Engineering*, 35 (2011) 1521-1531.
- [89] S.C. A. Nuchitprasittichai, Optimization of CO<sub>2</sub> Capture Process with Aqueous Amines A Comparison of Two Simulation–Optimization Approaches, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 10236-10243.
- [90] E.S.G. B. Morero, E. A. Campanella, Evaluation of biogas upgrading technologies using a response surface methodology for process simulation, *Journal of Clean Production*, 141 (2017) 978-988.
- [91] A.S. S. Babamohammadi, T. Nejad Ghaffar Borhani, M. S. Shafeeyan, M. K. Aroua, R. Yusoff, Solubility of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of glycerol and monoethanolamine, *Journal of Molecular Liquids*, 249 (2018) 40-52.
- [92] J.R.K. B. C. Gates, G. C. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill College, New York, NY, USA, 1979.

- [93] J.Y.K. S. H. Kim, H. S. Ahn, H. J. Jo, M. H. Kim, Study of Leidenfrost mechanism in droplet impacting on hydrophilic and hydrophobic surfaces, *International Journal of Air Cond. Refrig.*, 21 (2013).
- [94] A. Akachuku, A. Osei, B. Decardi-Nelson, W. Srisang, F. Pouryousefi, H. Ibrahim, R. Idem, Kinetics of the Catalytic Desorption of CO<sub>2</sub> from Monoethanolamine (MEA) and Monoethanolamine and Methyldiethanolamine (MEA-MDEA), *Energy Procedia*, 114 (2017) 1495-1505.
- [95] U.H. Bhatti, D. Sivanesan, D.H. Lim, S.C. Nam, S. Park, I.H. Baek, Metal oxide catalyst-aided solvent regeneration: A promising method to economize post-combustion CO<sub>2</sub> capture process, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 93 (2018) 150-157.
- [96] F.O.A. J.V.M. Zoccal, J.A.S. Gonçalves, Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by the method pechini, in: *Materials science forum*, Trans Tech Publ, (2010) 385-390.
- [97] U.H. Bhatti, S. Nam, S. Park, I.H. Baek, Performance and Mechanism of Metal Oxide Catalyst-Aided Amine Solvent Regeneration, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6 (2018) 12079-12087.
- [98] H. Shi, J. Peng, X. Cheng, X. Yang, J. Jin, J. Hu, The CO<sub>2</sub> desorption analysis of tri-solvent MEA+BEA+DEEA with several commercial solid acid catalysts, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 116 (2022).
- [99] T. Li, C. Yang, P. Tantikhajorngosol, T. Sema, P. Tontiwachwuthikul, Experimental investigations of CO<sub>2</sub> absorption and catalyst-aided CO<sub>2</sub> desorption performance of several different amines blending with a promoter, *Chemical Engineering Science*, 264 (2022).
- [100] H. Shi, L. Zheng, M. Huang, Y. Zuo, S. Kang, Y. Huang, R. Idem, P. Tontiwachwuthikul, Catalytic- CO<sub>2</sub> -Desorption Studies of DEA and DEA–MEA Blended Solutions with the Aid of Lewis and Brønsted Acids, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57 (2018) 11505-11516.
- [101] X. Zhang, Y. Huang, H. Gao, X. Luo, Z. Liang, P. Tontiwachwuthikul, Zeolite catalyst-aided tri-solvent blend amine regeneration: An alternative pathway to reduce the energy consumption in amine-based CO<sub>2</sub> capture process, *Applied Energy*, 240 (2019) 827-841.
- [102] U.H. Bhatti, A.K. Shah, A. Hussain, H.A. Khan, C.Y. Park, S.C. Nam, I.H. Baek, Catalytic activity of facilely synthesized mesoporous HZSM-5 catalysts for

- optimizing the CO<sub>2</sub> desorption rate from CO<sub>2</sub> -rich amine solutions, *Chemical Engineering Journal*, 389 (2020).
- [103] X. Zhang, R. Zhang, H. Liu, H. Gao, Z. Liang, Evaluating CO<sub>2</sub> desorption performance in CO<sub>2</sub> -loaded aqueous tri-solvent blend amines with and without solid acid catalysts, *Applied Energy*, 218 (2018) 417-429.
- [104] Y. Xu, B. Jin, H. Jiang, L. Li, J. Wei, Investigation of the regeneration of a CO<sub>2</sub> -loaded ammonia solution with solid acid catalysts: A promising alternative for reducing regeneration energy, *Fuel Processing Technology*, 205 (2020).
- [105] H. Cheng, H. Song, S. Toan, B. Wang, K.A. Gasem, M. Fan, F. Cheng, Experimental investigation of CO<sub>2</sub> adsorption and desorption on multi-type amines loaded HZSM-5 zeolites, *Chemical Engineering Journal*, 406 (2021) 126882.
- [106] X. Hu, J. Huang, X. He, Q. Luo, C.e. Li, C. Zhou, R. Zhang, Analyzing the potential benefits of trio-amine systems for enhancing the CO<sub>2</sub> desorption processes, *Fuel*, 316 (2022) 123216.
- [107] C. Nwaoha, C. Saiwan, T. Supap, R. Idem, P. Tontiwachwuthikul, W. Rongwong, M.J. Al-Marri, A. Benamor, Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture performance of aqueous tri-solvent blends containing 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) and methyldiethanolamine (MDEA) promoted by diethylenetriamine (DETA), *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 53 (2016) 292-304.
- [108] R. Zhang, X. Zhang, Q. Yang, H. Yu, Z. Liang, X. Luo, Analysis of the reduction of energy cost by using MEA-MDEA-PZ solvent for post-combustion carbon dioxide capture (PCC), *Applied energy*, 205 (2017) 1002-1011.
- [109] H. Hu, M. Fang, F. Liu, T. Wang, Z. Xia, W. Zhang, C. Ge, J. Yuan, Novel alkanolamine-based biphasic solvent for CO<sub>2</sub> capture with low energy consumption and phase change mechanism analysis, *Applied Energy*, 324 (2022) 119570.
- [110] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87 (2015) 1051-1069.
- [111] M. Rahmani, M. Taghizadeh, Synthesis optimization of mesoporous ZSM-5 through desilication-reassembly in the methanol-to-propylene reaction, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 122 (2017) 409-432.

- [112] M. Munisamy, H.W. Yang, N. Perumal, N. Kang, W.S. Kang, S.J. Kim, A Flower-like In(2)O(3) Catalyst Derived via Metal-Organic Frameworks for Photocatalytic Applications, *Int J Mol Sci*, 23 (2022).
- [113] R.G. Toro, M. Diab, T. de Caro, M. Al-Shemy, A. Adel, D. Caschera, Study of the Effect of Titanium Dioxide Hydrosol on the Photocatalytic and Mechanical Properties of Paper Sheets, *Materials (Basel)*, 13 (2020).
- [114] F. Abrinaei, Nonlinear optical response of Mg/MgO structures prepared by laser ablation method, *Journal of the European Optical Society-Rapid Publications*, 13 (2017).
- [115] A.A. Gunawan Gunawan, Irsyadi Yani and Muhammad Indrajaya, <b2.pdf>, Sriwijaya international Conference on Science, Engineering, and Technology, IOP Publishing, 1Sriwijaya University, Indonesia, 2019.
- [116] N. Ulus, O.Y. Orhan, Reduced energy consumption and enhanced CO<sub>2</sub> desorption performance of non-aqueous ionic-liquid-containing amine blends with zeolites, *Journal of Molecular Liquids*, 359 (2022) 119233.
- [117] X. Zhang, X. Zhang, H. Liu, W. Li, M. Xiao, H. Gao, Z. Liang, Reduction of energy requirement of CO<sub>2</sub> desorption from a rich CO<sub>2</sub> -loaded MEA solution by using solid acid catalysts, *Applied energy*, 202 (2017) 673-684.
- [118] R. Zhang, T. Li, Y. Zhang, J. Ha, Y. Xiao, C.e. Li, X. Zhang, H.a. Luo, CuO modified KIT-6 as a high-efficiency catalyst for energy-efficient amine solvent regeneration, *Separation and Purification Technology*, 300 (2022) 121702.
- [119] L. Xing, K. Wei, Q. Li, R. Wang, S. Zhang, L. Wang, One-step synthesized SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-HZSM-5 solid acid catalyst for carbamate decomposition in CO<sub>2</sub> capture, *Environmental Science & Technology*, 54 (2020) 13944-13952.
- [120] N. Prasongthum, P. Natewong, P. Reubroycharoen, R. Idem, Solvent regeneration of a CO<sub>2</sub> -loaded BEA-AMP Bi-blend amine solvent with the aid of a solid brønsted Ce (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> superacid catalyst, *Energy & Fuels*, 33 (2019) 1334-1343.
- [121] Z. Tan, S. Zhang, X. Yue, F. Zhao, F. Xi, D. Yan, H. Ling, R. Zhang, F. Tang, K. You, Attapulgite as a cost-effective catalyst for low-energy consumption amine-based CO<sub>2</sub> capture, *Separation and Purification Technology*, 298 (2022) 121577.
- [122] Z.A.S. Bairq, H. Gao, F.A.M. Murshed, P. Tontiwachwuthikul, Z. Liang, Modified heterogeneous catalyst-aided regeneration of CO<sub>2</sub> capture amines: a

promising perspective for a drastic reduction in energy consumption, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 8 (2020) 9526-9536.

## **EKLER**

### **EK 1 - Tezden Türetilmiş Yayınlar**

A.E. Hugul, N. Ulus, O. Yuksel Orhan, H. Yavuz Ersan, Response Surface Optimization of Nonaqueous Hexanol-Based Trisolvent Amine Blends for Energy-Efficient CO<sub>2</sub> Desorption, Energy Technology, (2024).