

**STERİK ENGELLİ LEWİS ÇİFTLERİNDEN OLUŞAN
ÇÖZÜCÜLERE ABSORPSİYONLA KARBON DİOKSİTİN
YAKALANMASI**

**CARBON DIOXIDE CAPTURE BY ABSORPTION INTO
SOLVENTS COMPRISING STERICALLY HINDERED
FRUSTRATED LEWIS PAIRS**

FATİMA NESLİŞAH CİHAN

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.

2019

FATIMA NESLİŞAH CİHAN'ın hazırladığı "Sterik Engelli Lewis Çiftlerinden Oluşan Çözücülere Absorpsiyonla Karbon Dioksitin Yakalanması" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Tülay DURUSOY

Başkan



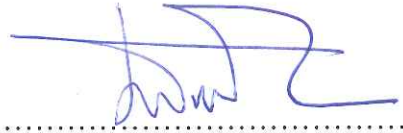
Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN

Danışman



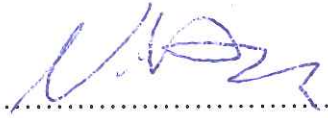
Prof. Dr. S. Ali TUNCEL

Üye



Prof. Dr. Nihal AYDOĞAN

Üye



Doç. Dr. Hakan KAYI

Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak / / tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

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

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

beyan ederim.

25.06.2019



Fatuma Neslişah CİHAN

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezinin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezinin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orjinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezinin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinleri yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan "Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge" kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricince YÖK Ulusal Tez Merkezi / H.Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezinin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezinin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren ... ay ertelenmiştir.
- Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmiştir.

25/06./2019



Fatıma Neslişah CİHAN

ÖZET

STERİK ENGELLİ LEWİS ÇİFTLERİNDEN OLUŞAN ÇÖZÜCÜLERE ABSORPSİYONLA KARBON DİOKSİTİN YAKALANMASI

FATİMA NESLİŞAH CİHAN

Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN

Tez Eş Danışmanı: Dr. Özge YÜKSEL ORHAN

Haziran 2019, 87 Sayfa

Günümüzde hızla artan teknolojik ve endüstriyel faaliyetlerle birlikte insanlığın ortak problemi haline gelmiş olan atmosferdeki karbon dioksit (CO_2) emisyonunu miktarını azaltmak adına pek çok bilimsel çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda kullanılan geleneksel yöntemlerden en yaygın olanı sulu amin çözeltileri olarak kabul edilse de, yüksek enerji gereksinimi, korozif özellikleri ve düşük CO_2 seçiciliği sebepleriyle yeni CO_2 yakalama proseslerinin geliştirilmesi hedeflenmektedir. Bu tez çalışmasında CO_2 yakalama çalışmalarında tümüyle yeni bir yaklaşım olan sterik engelli Lewis çiftleri (FLP) ile oluşturulan çözücüler kullanılmıştır. Son yıllarda FLP yapılarının CO_2 yakalama prosesleri için kullanılması teorik olarak öne sürülmekte olsa da, söz konusu reaksiyonların kinetik verileri henüz literatürde bulunmamaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında öncelikle ticari olarak temini mümkün olmayan sterik engelli Lewis asidi klorobis(pentaflorofenil) boran ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}$) Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü tarafından sentezlenmiş, sterik engelli Lewis bazı Tri-tert-bütilfosfin (tBu_3P) ile bir araya

getirilerek sterik engelli Lewis çifti $t\text{Bu}_3\text{PB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}$ oluşturulmuştur. Elde edilen sterik engelli Lewis çiftinin 3 farklı konsantrasyon ve 6 farklı sıcaklık koşullarında bromobenzen ortamında CO_2 ile gerçekleştirdiği reaksiyonun kinetic verileri durdurulmuş-akış tekniği ile detaylı olarak incelenmiştir.

Sterik engelli Lewis çiftinin bromobenzen ortamında CO_2 ile reaksiyon hızının oldukça düşük hızlarda gerçekleşmesi sebebiyle aminoetil piperazin (AEPZ), karbonik anhidraz (CA) ve bis(triflorometilsülfonil)imid ([emim] Tf_2N) kullanılarak 3 farklı hibrit FLP sistemleri benzer koşullar altında CO_2 ile reaksiyona girdirilmiş ve kinetik verileri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Ticari olarak temini mümkün olmayan sterik engelli Lewis çiftine alternatif olarak ticari olarak temin edilen sterik engelli Lewis asidi Tris(pentafluorophenyl)borane ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) ile yeni bir FLP yapısı hazırlanmış ve CO_2 ile reaksiyonu sonucu elde edilen veriler karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Çalışmanın son kısmında, bromobenzen ortamına alternatif olarak tert-bütül metil eter (MTBE) ve siklo-fenil metil eter (CPME) ortamlarında ticari asit ile FLP yapıları hazırlanmış ve CO_2 ile gerçekleştirilen reaksiyonların kinetiği önceki sistemler ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

ABSTRACT

CARBON DIOXIDE CAPTURE BY ABSORPTION INTO SOLVENTS COMPRISING STERICALLY HINDERED FRUSTRATED LEWIS PAIRS

FATIMA NESLİŞAH CİHAN

Master Program, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN

Co-Supervisor: Dr. Özge YÜKSEL ORHAN

June 2019, 87 Pages

Today, there are many scientific studies to reduce the amount of carbon dioxide (CO₂) emission in the atmosphere which has become a common problem of humanity with the rapidly increasing technological and industrial activities. Although the most common methods used in these studies are considered as aqueous amine solutions, it is aimed to develop new CO₂ capture processes due to their high energy requirement, corrosive properties and low CO₂ selectivity.

In this thesis, solvents formed with sterically hindered Lewis pairs (FLP), which is a completely new approach in CO₂ capture studies, are used. Although the use of FLP structures for CO₂ capture processes has been theoretically proposed in recent years, the kinetic data of these reactions are not yet available in the literature.

Within the scope of this thesis, sterically hindered Lewis acid chlorobis (pentafluorophenyl) borane ($B(C_6F_5)_2Cl$), synthesized by Hacettepe University Department of Chemistry, was first combined with sterically hindered Lewis base Tri-tert-butylphosphine (tBu_3P). The hindered Lewis pair $tBu_3PB(C_6F_5)_2Cl$ was formed.

The kinetic data of the reaction of Lewis obtained by sterically hindered Lewis couple with CO_2 in bromobenzene medium at 3 different concentrations and 6 different temperature conditions were examined in detail by stop-flow technique. Since the reaction rate of the sterically hindered Lewis pair with CO_2 in bromobenzene medium is very low, 3 different hybrid FLP systems react with CO_2 under similar conditions using aminoethyl piperazine (AEPZ), carbonic anhydrase (CA) and bis (trifluoromethylsulfonyl) imide ([absorption] Tf2N), and kinetic data were evaluated comparatively. A new FLP structure was prepared with commercially available sterically hindered Lewis acid Tris (pentafluorophenyl) borane ($B(C_6F_5)_3$) as an alternative to the sterically hindered Lewis pair which was not commercially available and the data obtained by reaction with CO_2 were compared. In the last part of the study, FLP structures with commercial acid were prepared in tert-butyl methyl ether (MTBE) and cyclo-phenyl methyl ether (CPME) as an alternative to bromobenzene medium and the kinetics of the reactions performed with CO_2 were compared with the previous systems.

TEŞEKKÜR

Tez alıőmam boyunca tecrübelerinden yararlanma imkanı bulduğum, her zorluğumda bana sabırla yol gostermiő olan değerli hocam Prof. Dr. Hũlya YAVUZ ERSAN'a sonsuz teőekkũrlerimi sunarım.

Birlikte alıőtıėımızın 2 yıl boyunca bana huzurlu çalışma ortamı sunabilmiő olan, bilgi ve tecrũbesiyle bana tez çalışmam boyunca her an destek olan, her sıkıntıda yanımda olabilen Dr. Özge YŐKSEL ORHAN'a, çalışma boyunca benden desteğini ve bilgi birikimini esirgememiő olan değerli hocam Prof. Dr. Erdoğan ALPER'e sonsuz teőekkũrlerimi sunarım.

Tez alıőmamamı proje ve burs kapsamında destekleyen TŐBİTAK Araştırma Destek Programları Baőkanlıėına ve mensuplarına, her tũrlũ imkanından yararlandığım Kimya Mũhendisliėi Bũlũmũ ve çalıőanlarına, teőekkũrlerimi sunmayı borç bilirim.

Çalışma boyunca beni yalnız bırakmayan, her sıkıntıma ve her mutluluğumda yanımda bulunarak buradaki ailem olan, desteklerimi kelimelere dũkemediėim arkadaőlarım Merve TEZEL, Gamze ŐZELİ, Ece IRMAK, Fatma AMBAY ve Anıl KUBAN'a sonsuz teőekkũrlerimi sunarım.

Beni sevgiyle bũyũtũp bugũnlere getirmiő olan, çocukluğumdan bugũne bana Örnek olan ve sonsuz gũvendiėim kardeőlerim Nilhan AKTŐRK, Bahadır CİHAN ve Bilge CİHAN'a sonsuz teőekkũr ediyorum.

Bana hep sevgiyi gũsteren ve sevgiyle bugũnlere getirmiő olan babam Yaőar CİHAN'a, ve en değerli varlığım, en iyi arkadaőım, en bũyũk destekçim ve emeğini asla ifade edemeyeceğim Annem Nurten CİHAN'a hayatımda var oldukları için sonsuz teőekkũr ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar.....	vi
ŞEKİLLER.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vi
1.GİRİŞ.....	1
2.GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Karbon Dioksit Salınımı.....	3
2.2 Karbon Dioksit Yakalama Teknolojileri.....	4
2.2.1 Yanma Öncesi Karbon Dioksit Yakalama.....	5
2.2.2 Yanma Sonrası Karbon Dioksit Yakalama.....	5
2.2.3 Yakıtı Oksitleme Yöntemiyle Karbon Dioksit Yakalama.....	6
2.3 Karbon Dioksit Yakalama Yöntemleri.....	7
2.3.1 Membran Sistemleri.....	7
2.3.2 Adsorpsiyon Sistemleri.....	8
2.3.3 Absorpsiyon Sistemleri.....	9

2.3.3.1 İyonik Sıvılar.....	10
2.3.3.2 Organik Sıvılar.....	13
2.3.3.3 Aminler.....	14
2.3.3.4 Sterik Engelli Lewis Çiftleri.....	18
2.4 FLP-Karbon Dioksit Reaksiyonları İçin Önerilen Tepkime Mekanizmaları.....	20
2.4.1 İki Yüklü İyon (Zwitteriyon) Mekanizması.....	20
2.4.2 Üç Moleküllü (Termoleküler) Reaksiyon Mekanizması.....	23
3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	24
3.1.Kloro-bis(pentaflorofenil)boran'ın Sentezi.....	25
3.2 Çalışmada Kullanılan Kimyasallar.....	28
3.3 FLP-AEPZ/CA/[emim][Tf ₂ N] Sistemlerinin Olası Reaksiyon Mekanizmaları.....	30
3.4 Çalışmada Kullanılan Ekipmanlar.....	34
3.4.1 Durdurulmuş Akış Reaktörü Sistemi.....	34
3.4.1.1 Karıştırma Ünitesi (SHU-61SX2).....	36
3.4.1.2 İletkenlik Kontrol Ünitesi (CAK-501).....	37
3.4.1.3. Durdurulmuş-akış Reaktörü Sistemiyle Elde Edilen Verilerin Analizi.....	38
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	40
4.1 Durdurulmuş-Akış Deneylerinin Bulguları.....	40
4.1.1 FLP: Bromobenzen: CO ₂ Sistemi için Kinetik Bulgular.....	41
4.1.2 Hibrit FLP:CO ₂ Sistemleri için Kinetik Bulgular.....	45
4.1.2.1 FLP: CA: Bromobenzen:CO ₂ Sistemini için Kinetik Bulgular.....	46

4.1.2.2 FLP: [emim][Tf2N]: Bromobenzen Sistemini için Kinetik Bulgular.....	51
4.1.2.3 FLP: AEPZ: Bromobenzen Sistemini için Kinetik Bulgular.....	57
4.1.3 Alternatif Asit ile Hazırlanmış FLP:CO ₂ :Bromobenzen Sistemleri için Kinetik Bulgular.....	64
4.1.4 Farklı Çözücü Ortamında FLP:CO ₂ Sistemleri için Kinetik Bulgular.....	68
4.1.4.1 FLP: CO ₂ : CPME Sistemi için Kinetik Bulgular.....	68
4.1.4.2 FLP:CO ₂ :MTBE Sistemi için Kinetik Bulgular.....	72
5. SONUÇLAR.....	76
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	78
EKLER.....	85
ÖZGEÇMİŞ.....	87

TABLOLAR

Tablo 1.1	Farklı İyonik Sıvılar İçin CO ₂ Çözünürlüğü ve Henry Sabiti Değerleri.....	12
Tablo 3.1	Çalışmada kullanılan kimyasallar.....	28
Tablo 3.2	Çalışmada optimizasyonu gerçekleştiren yapılar.....	29
Tablo 4.1.	Değişik sıcaklıklarda CO ₂ -FLP:Bromobenzen tepkimesinde ölçülen hız sabitleri.....	41
Tablo 4.2	Bromobenzen Ortamında, FLP Sistemi ve Karbon Dioksit Tepkimesinin Hesaplanan Aktivasyon Enerjileri.....	44
Tablo 4.3	Değişik sıcaklıklarda CO ₂ -FLP-CA: Bromobenzen tepkimesinde ölçülen hız sabitleri.....	47
Tablo 4.4	100 g/m ³ CA içeren FLP-CA Karışımının CO ₂ ile Reaksiyonu Sonucu Elde Edilen İleri Yöndeki Reaksiyon Hız Sabitleri.....	49
Tablo 4.5	Bromobenzen Ortamında, FLP-CA Sistemi ve Karbon Dioksit Tepkimesinin Hesaplanan Aktivasyon Enerjileri.....	51
Tablo 4.6	Değişik sıcaklıklarda CO ₂ -FLP-[emim][Tf ₂ N]: Bromobenzen tepkimesinde ölçülen hız sabitleri.....	52
Tablo 4.7	100 g/m ³ [emim][Tf ₂ N] içeren, FLP-[emim][Tf ₂ N] Karışımının CO ₂ ile Reaksiyonu Sonucu Elde Edilen İleri Yöndeki Reaksiyon Hız Sabitleri.....	54
Tablo 4.8	Bromobenzen Ortamında, FLP:[emim][Tf ₂ N] Sistemi ve Karbon Dioksit Tepkimesinin Hesaplanan Aktivasyon Enerjileri.....	56

Tablo 4.9	Değişik sıcaklıklarda CO ₂ –FLP-AEPZ: Bromobenzen tepkimesinde ölçülen hız sabitleri.....	58
Tablo 4.10	100 g/m ³ AEPZ içeren FLP-AEPZ Karışımının CO ₂ ile Reaksiyonu Sonucu Elde Edilen İleri Yöndeki Reaksiyon Hız Sabitleri.....	60
Tablo 4.11	Bromobenzen Ortamında, FLP-AEPZ Sistemi ve Karbon Dioksit Tepkimesinin Hesaplanan Aktivasyon Enerjileri.....	62
Tablo 4.12	Bromobenzen ortamında, FLP-Aktivatör hibrit sistemler için için Hesaplanan tepkime dereceleri, ileri yöndeki hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri.....	63
Tablo 4.13	Alternatif Asit ile Hazırlanmış FLP:CO ₂ :Bromobenzen tepkimesinde ölçülen hız sabitleri.....	65
Tablo 4.14	Değişik sıcaklıklarda FLP:CO ₂ :CPME tepkimesinde ölçülen hız sabitleri.....	69
Tablo 4.15	Değişik sıcaklıklarda FLP:CO ₂ :MTBE tepkimesinde ölçülen hız sabitleri.....	73

ŞEKİLLER

Şekil 2.1	Yıllara Göre Türkiye'deki Kişi Başı Sera gazı Salınımı.....4
Şekil 2.2	Yanma Öncesi CO ₂ Yakalama Yöntemi Akış Şeması.....5
Şekil 2.3	Yanma Sonrası CO ₂ Yakalama Yöntemi Akış Şeması.....6
Şekil 2.4	Yakıt Oksitleme ile CO ₂ Yakalama Yöntemi Akış Şeması.....6
Şekil 2.5	CO ₂ Yakalama ve Sıyırma Prosesi.....9
Şekil 2.6	Yaygın Kullanılan İyonik Sıvıların İçerdiği Anyon ve Katyon Yapıları.....10
Şekil 2.7	Bazı Anyonların CO ₂ ile Etkileşim Mekanizması.....12
Şekil 2.8	(1) DBU (1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en) (2) TMG (1,1,3,3-Tetrametilguanidin) (3) DBN (1,5Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en) (4) TBD (1,5,7Triazabisiklo[4.4.0]dec-5-en).....13
Şekil 2.9	Amidin (DBU) ve Alkol ile CO ₂ Tutarak Amidinyum Tuzu Sentezi Mekanizması.....14
Şekil 2.10	(a) Monoetanolamin(MEA) (b) Dietanolamin (DEA) (c) Metildietanolamin (MDEA).....16
Şekil 2.11	(a) Piperazine (PZ) (b) 1-(2-Aminoethyl)piperazine (AEPZ) (c) 1-(2-Hydroxyethyl)piperazine (NHEPZ).....16
Şekil 2.12	Sterik engelli Lewis çiftlerinin şematik görünümü [72].....18
Şekil 2.13	(a) tBu ₃ P (tri-tert-bütül-fosfin) , (b) ClB(C ₆ F ₅) ₂ (klorobis(pentaflorofenil boran)).....19
Şekil 2.14	Karbon dioksit-sterik engelli Lewis çiftleri reaksiyon mekanizması.....20

Şekil 2.15	(a) Zwitteriyon mekanizması-1.aşama (b) Zwitteriyon mekanizması-2.aşama.....	21
Şekil 2.16	Termoleküler Reaksiyon Mekanizması Gösterimi.....	23
Şekil 3.1.	Kloro-bis(pentaflorofenil)boran'ın sentez basamaklarının şematik gösterimi.....	26
Şekil 3.2	Kloro-bis(pentaflorofenil)boran'a ait MALDİ-TOF-MS Spektrumu.....	26
Şekil 3.3	Karbonik anhidraz (CA) ile katalize edilen CO ₂ Hidrasyon mekanizması.....	30
Şekil 3.4	[emim][Tf ₂ N]'in kimyasal yapısı.....	32
Şekil 3.5	Durdurulmuş-akış Reaktörü Sisteminin Toplu Görünüşü.....	34
Şekil 3.6	Durdurulmuş-akış Reaktörü ve Yardımcı Ekipmanları.....	34
Şekil 3.7	Durdurulmuş-akış Sisteminde Piston-Reaktör Düzeninin Şematik Görüntüsü.....	35
Şekil 3.8	Karıştırma Ünitesinin (A) Bileşenleri (B) Çalışma Mekanizması.....	36
Şekil 3.9	İletkenlik Hücresinin Görünümü.....	37
Şekil 3.10	Durdurulmuş-akış Sistemi Çıktısı Örneği.....	38
Şekil 4.1	FLP:Bromobenzen:CO ₂ reaksiyonunun durdurulmuş-akış deneyi çıktısı...41	
Şekil 4.2	Bromobenzen ortamında, CO ₂ -FLP tepkimesi ölçülen hız sabitlerinin FLP konsantrasyonu ile değişimi.....	42
Şekil 4.3	Bromobenzen ortamda, farklı sıcaklıklarda CO ₂ -FLP tepkimesinin FLP'ye göre derecelerinin belirlenmesi.....	43
Şekil 4.4	Bromobenzen ortamında, CO ₂ -FLP sistemi için Arrhenius grafiği.....	44
Şekil 4.5	FLP:CA:CO ₂ reaksiyonunun durdurulmuş-akış deneyi çıktısı.....	46

Şekil 4.6	Bromobenzen ortamında, CO ₂ -FLP-CA tepkimesi ölçülen hız sabitlerinin FLP konsantrasyonu ile değişimi.....	48
Şekil 4.7	Bromobenzen ortamda, farklı sıcaklıklarda CO ₂ -FLP-CA tepkimesinin FLP'ye göre derecelerinin belirlenmesi.....	49
Şekil 4.8	Bromobenzen ortamında, CO ₂ :FLP:CA sistemi için Arrhenius grafiği.....	50
Şekil 4.9	FLP:[emim][Tf ₂ N]:CO ₂ reaksiyonunun durdurulmuş-akış deneyi çıktısı...	52
Şekil 4.10	Bromobenzen ortamında, CO ₂ :FLP:[emim][Tf ₂ N] tepkimesi için ölçülen Hız sabitlerinin FLP konsantrasyonu ile değişimi.....	53
Şekil 4.11	Bromobenzen ortamda, farklı sıcaklıklarda CO ₂ :FLP:[emim] tepkimesinin FLP'ye göre derecelerinin belirlenmesi.....	55
Şekil 4.12	Bromobenzen ortamında, [emim][Tf ₂ N]:CO ₂ :FLP sistemi için Arrhenius grafiği.....	56
Şekil 4.13	FLP:AEPZ:CO ₂ reaksiyonunun durdurulmuş-akış deneyi çıktısı.....	58
Şekil 4.14	Bromobenzen ortamında, CO ₂ :FLP:AEPZ tepkimesi için ölçülen hız sabitlerinin FLP konsantrasyonu ile değişimi.....	59
Şekil 4.15	Bromobenzen ortamda, farklı sıcaklıklarda CO ₂ :FLP:AEPZ tepkimesinin FLP'ye göre derecelerinin belirlenmesi.....	60
Şekil 4.16	Bromobenzen ortamında, AEPZ:CO ₂ :FLP sistemi için Arrhenius grafiği...	61
Şekil 4.17	Alternatif Asit ile FLP:Bromobenzen:CO ₂ reaksiyonunun durdurulmuş-akış deneyi çıktısı.....	64
Şekil 4.18	Bromobenzen ortamında, Alternatif Asit ile Hazırlanmış CO ₂ -FLP tepkimesi için ölçülen hız sabitlerinin FLP konsantrasyonu ile değişimi.....	66
Şekil 4.19	Bromobenzen ortamda, farklı sıcaklıklarda Alternatif Asit ile Hazırlanmış CO ₂ -FLP tepkimesinin FLP'ye göre derecelerinin belirlenmesi.....	66

Şekil 4.20	Bromobenzen ortamında, Alternatif Asit ile Hazırlanmış CO ₂ -FLP sistemi için Arrhenius grafiği.....	67
Şekil 4.20	FLP:CO ₂ :CPME Sisteminin durdurulmuş-akış çıktısı.....	68
Şekil 4.22	CPME ortamında, CO ₂ -FLP tepkimesi ölçülen hız sabitlerinin FLP konsantrasyonu ile değişimi.....	69
Şekil 4.23	CPME ortamında, farklı sıcaklıklarda CO ₂ -FLP tepkimesinin FLP'ye göre derecelerinin belirlenmesi.....	70
Şekil 4.24	CPME ortamında, CO ₂ -FLP sistemi için Arrhenius grafiği.....	71
Şekil 4.25	FLP:CO ₂ :MTBE sistemi için durdurulmuş-akış deneyi çıktısı.....	72
Şekil 4.26	MTBE ortamında, CO ₂ -FLP tepkimesi ölçülen hız sabitlerinin FLP konsantrasyonu ile değişimi.....	74
Şekil 4.27	MTBE ortamında, farklı sıcaklıklarda CO ₂ -FLP tepkimesinin FLP'ye göre derecelerinin belirlenmesi.....	74
Şekil 4.28	MTBE ortamında, CO ₂ -FLP sistemi için Arrhenius grafiği.....	75

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	Santigrat Derece
K	Kelvin
k_0	Birinci Derecemsi Hız Sabiti (s^{-1})
$k(m^3/kmol.s)$	İleri Yöndeki Tepkime Hız Sabitleri
A	Arrhenius Sabiti
R	İdeal Gaz Sabiti
$-E_A$	Aktivasyon Enerjisi

Kısaltmalar

CO ₂	Karbon Dioksit
N ₂	Azot
FLP	Frustrated Lewis Pairs (Sterik Engelli Lewis Çifti)
B(C ₆ F ₅) ₂ Cl	Klorobis(pentaflorofenil)boran
tBu ₃ P	Tri-tert-bütülpfosfin
AEPZ	Aminoetil Piperazin
CA	Karbonik Anhidraz
[emim]Tf ₂ N	Bis(triflorometilsülfonil)imid

$B(C_6F_5)_3$	Tris(pentafluorophenyl)boran
C_6H_5Br	Bromobenzen
MTBE	Tert-Bütıl Metil Eter
CPME	Siklo-Fenil Metil Eter
KD-TOS	CO ₂ Tutan Organik Sıvılar

1. GİRİŞ

Sanayi Devrimi'nden bugüne artmakta olan teknolojik faaliyetlerde gerekli olan enerji temininin pek çok alternatif enerji kaynağı arayışlarına rağmen en geçerli ve yaygın kaynağı fosil yakıtların tüketimidir [1]. Her geçen gün artmakta olan insan nüfusu ve endüstriyel faaliyetler sonucunda atmosferde biriken CO₂ miktarı önlenemez seviyelere ulaşmıştır [1,2]. Bunun sonucunda CO₂ tüm dünyanın ortak sorunu olan ve geleceğimizi tehdit eden küresel ısınma probleminin en büyük sorumlusu olarak kabul edilmektedir [3]. Tüm dünyanın ortak sorunu olan ve aynı zamanda bütün insanlığın sorumlu olduğu CO₂ emisyonu miktarı 2005 yılında yürürlüğe giren Kyoto Protokolü kapsamında ülke bazında sınırlandırılmıştır. Bununla birlikte insan faaliyetleri sonucu açığa çıkan CO₂ miktarını azaltma yönündeki çalışmalar önem kazanmıştır [3-5].

CO₂ yakalama teknolojilerinde kullanılan geleneksel yöntem sulu amin çözeltilerine CO₂'in kimyasal reaksiyon ile absorpsiyonu ve daha sonra yüksek sıcaklıkla rejenerasyonudur. Ancak günümüzde kullanılan geleneksel çözücüler sulu ortamda yüksek koroziyona ve yüksek rejenerasyon ısısı sebebiyle yüksek enerji gereksinimine sahiptirler [3-4]. Bu sebeple buhar basıncı düşük, viskozitesi ve koroziyona düşük, yüksek CO₂ seçiciliğine sahip yeni yöntemlerin ve sistemlerin geliştirilmesi önem kazanmıştır [5].

Karbon dioksit yakalama için kullanılacak tümüyle yenilikçi bir yaklaşım, çözücü olarak sterik engelli Lewis çiftlerini (FLP) kullanmaktır. Sterik engelli Lewis çiftleri, bünyesinde bir araya gelmek isteyen Lewis asidi ve Lewis bazı içermekte, ancak asit ve bazın sahip olduğu sterik engel yaratan fonksiyonel gruplar nedeniyle bir araya gelememektedir. Bu tez çalışmasının temel amacı CO₂ yakalanmasına uygun- yeni bir tür "Sterik Engelli Lewis çifti" ("Frustrated Lewis Pair, FLP") geliştirmektir. Lewis çifti, sterik engelli baz olan tBu₃P (tri-tert-butylphosphine)'nin ve sterik engelli asit olan B(C₆F₅)₂Cl (chlorobis(pentafluorophenyl) borane)'in bromobenzen içinde çözünmesiyle oluşturulmuştur.

Tez çalışmasının birinci amacı ise temin edilmesi mümkün olmayan sterik engelli asit $B(C_6F_5)_2Cl$ 'nin sentezlenmesidir.

Bu tez kapsamında, sterik engelli asit ve bazların bir araya gelmesiyle oluşan FLP sistemlerinin CO_2 ile reaksiyonun kinetiği ilk kez detaylı incelenmiştir. Tez çalışmasında öncelikle, sterik engelli Lewis çiftlerinden $tBu_3PB(C_6F_5)_2Cl$ oluşturulacak ve CO_2 ile reaksiyon kinetiği “durdurulmuş akış” tekniğiyle deneysel olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, zwitteriyon ya da termoleküler reaksiyon mekanizmalarıyla kantitatif olarak analiz edilmiştir. Ticari olarak temin edilemeyen sterik engelli Lewis asidi $B(C_6F_5)_2Cl$ yapısına alternatif olarak ticari olarak temin edilen sterik engelli Lewis asidi Tris(pentafluorophenyl)borane $B(C_6F_5)_3$ ile yeni bir FLP sistemi hazırlanmış, durdurulmuş-akış sistemiyle CO_2 absorpsiyon potansiyeli aynı koşullarda detaylı incelenmiştir.

CO_2 yakalama hızları oldukça düşük olan FLP sistemlerinin CO_2 ile gerçekleştirilen reaksiyonunun hız sabitlerinin artırılması amacıyla karbonik anhidraz enzimi (CA), amino-etil-piperazin (AEPZ) ve 1-Etil-3-metilimidazoliyum bis(triflorometilsülfonil)imid ([emim]Tf₂N) kullanılarak 3 farklı hibrit çözelti sistemi hazırlanmış ve oluşturulan hibrit çözeltilerin CO_2 ile reaksiyon kinetiği deneysel olarak detaylı incelenmiştir.

Tez çalışmasının son kısmında, çözücü ortamı olarak önerilen bromobenzene daha çevreci bir çözücü alternatifi elde edebilmek amacıyla aynı koşullardaki FLP yapıları tert-bütül metil eter (MTBE) ve siklo-fenil metil eter (CPME) ortamlarında yeniden hazırlanmış ve elde edilen yeni FLP sisteminin CO_2 ile reaksiyonu durdurulmuş-akış tekniğiyle detaylı incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

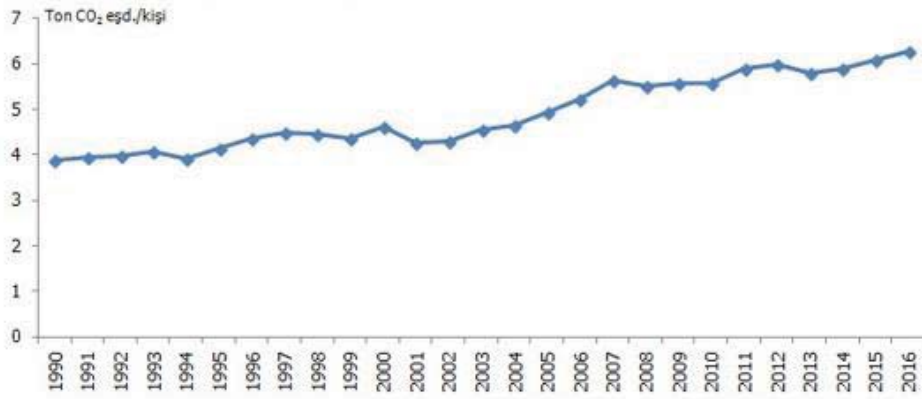
Son yıllarda, insanların daha iyi bir yaşam elde etme isteği ile her gün daha da geliştirdiği teknoloji, daha iyi hayat koşulları sunabilmesinin yanı sıra çevreye ciddi zararlar verebilmektedir. 19.yüzyılda gerçekleşen sanayi devrimiyle birlikte artan enerji gereksinimi ve özellikle son yıllarda meydana gelen yüksek şehirleşme oranı insan yaşamını enerji kaynaklarına bağımlı hale getirmiştir. Her yıl katlanarak artan bu enerji ihtiyacı sonucunda 'Küresel Isınma' tüm dünyanın ortak bir sorunu haline gelmiştir [1].

2.1. Karbon Dioksit Salınımı

Atmosferde birikmiş olan karbon dioksit miktarı insan faaliyetleri sonucu ortaya çıkmış olan küresel ısınmanın en büyük sorumlusu olarak görülmektedir. Sanayileşmenin henüz yaygınlaşmadığı dönemlerde atmosferdeki karbon miktarı, bitkilerin fotosentez olarak bilinen karbon dioksiti enerjice zengin yapılar olan karbohidratlara çevirme döngüsü sayesinde dengede tutulabilmekteydi. Fakat sanayileşme ve gelişen teknolojik faaliyetlerle birlikte artan fosil yakıt tüketimleri, atmosfere salınan karbon dioksit miktarını önlenemez düzeye getirmiştir. Yine insan faaliyetleri sonucu yeşil ekosistemin de zarar görmesi sonucu yeryüzündeki karbon birikimi artmış, bu durum atmosferde sıcaklık artışına sebep olmuştur [1, 2].

Atmosferdeki karbon dioksit oranının artışına sebep olan temel faaliyetler doğal gaz, kömür, petrol gibi fosil yakıtların enerji eldesi için yakılmasıdır. Kömür ve doğal gazın yakılmasıyla elde edilen gaz CO₂, karbon monoksit (CO), azot oksit, sülfür oksit, su buharı ve azottan oluşmaktadır. Özellikle son 150 yılda artan fosil yakıt tüketimi ile atmosferdeki CO₂ miktarı 400 ppm seviyelerine ulaşmıştır [3-5]. 2017 yılı verilerine göre, atmosferdeki toplam CO₂ miktarının en büyük paydaşları %27.6 ile Çin ve %18.3 ile Kuzey Amerika iken Avrupa %12.41 ile 3.sırada yer almaktadır [5].

Türkiye İstatistik Kurumu tarafından 2018 yılında yayınlanan Sera gazı salınım envanteri sonuçlarına göre, toplam sera gazı emisyonu CO₂ eşdeğeri olarak 496,1 milyon ton (Mt) değerine ulaşmıştır. Toplam CO₂ salınımının %86,1'i enerji kaynaklı, %13,6'si endüstriyel işlemler ve ürün kullanımı kaynaklı, %0,3'ü ise tarımsal faaliyetler ve atık kaynaklıdır [6].



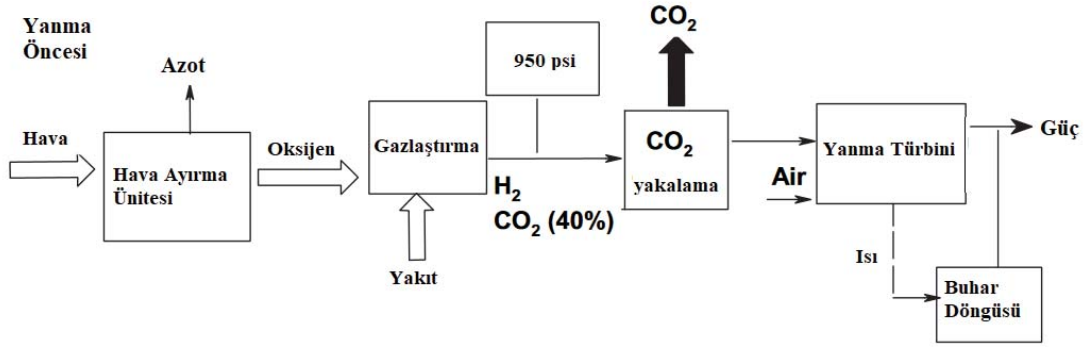
Şekil 2.1 Yıllara Göre Türkiye'deki Kişi Başı Sera gazı Salınımı [6]

2.2 Karbon Dioksit Yakalama Teknolojileri

Atmosferde giderek artan karbon dioksit salınım miktarına rağmen, fosil yakıtlar enerji yoğunlukları, elde edilebilme kolaylığı ve yanma kapasiteleri sebebiyle enerji kaynağı olarak önemli rol oynamaya devam etmektedir. Fosil yakıtların tüketiminin önüne geçilemediği gerekçesiyle atmosferde biriken karbon dioksit miktarının azaltılmasına yönelik çalışmalar önem kazanmıştır. Karbon yakalama ve depolama teknolojileri atmosferdeki karbon miktarını kontrol altında tutabilme çalışmalarının temelini oluşturmaktadır [7]. Karbon dioksit salınımını azaltabilme yöntemleri yanma öncesi, yanma sonrası ve yakıtı oksitleme olarak 3 farklı şekilde sınıflandırılmıştır [8].

2.2.1 Yanma Öncesi Karbon Dioksit Yakalama

Yanma öncesi yakalama işlemi karbon içeren yakıtın karbonsuz yakıtı dönüşürülme işlemidir. Yakıtın oksijen ile reaksiyonu sonucu ortaya çıkan H_2 - CO_2 karışımından CO_2 uzaklaştırılması sonucunda H_2 yakıtı elde edilmektedir [9, 10].



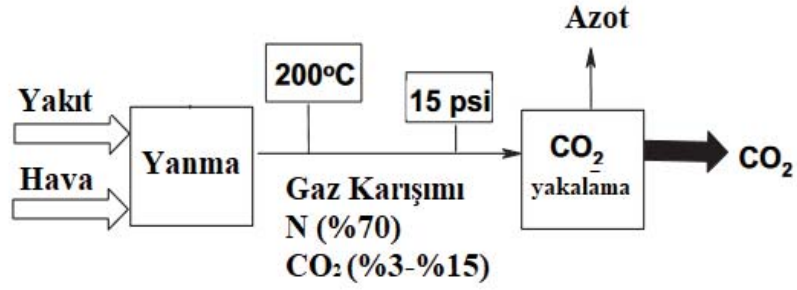
Şekil 2.2 Yanma Öncesi CO_2 Yakalama Yöntemi Akış Şeması

Yanma öncesi yakalama yönteminde, CO_2 'nin yüksek kısmi basıncı daha verimli ayırma performansı sağlamaktadır. Fakat bu yöntemin en önemli dezavantajı toplam maliyetin yüksek olmasıdır [7].

2.2.2 Yanma Sonrası Karbon Dioksit Yakalama

Yanma sonrası CO_2 yakalama yöntemi fosil yakıtın yanma işlemi sonucu açığa çıkan gaz karışımından CO_2 ayrıştırılması işlemidir. Gaz karışımının farklı gazları barındırması düşük CO_2 kısmi basıncına neden olmaktadır. Yüksek miktarda CO_2 ayrıştırılması için büyük hacimde gaz karışımlarının kullanılması gerekmektedir. Yüksek hacimli donanımların maliyetlerinin de fazla olması bu sistemin dezavantajıdır.

Yanma Sonrası

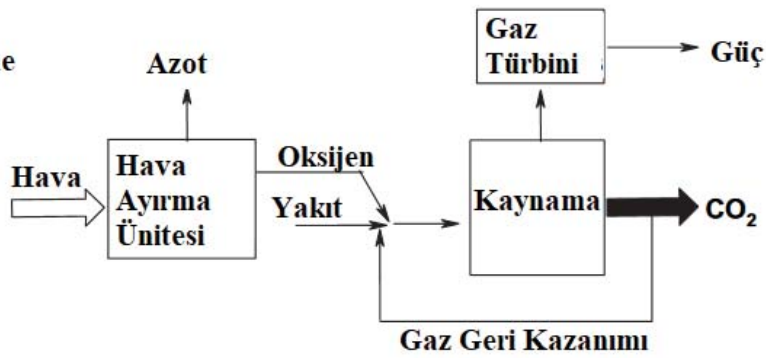


Şekil 2.3 Yanma Sonrası CO₂ Yakalama Yöntemi Akış Şeması

2.2.3 Yakıtı Oksitleme Yöntemiyle Karbon Dioksit Yakalama

Yakıtı oksitleme yöntemi esasen yanma sonrası yönteminin verimliliğinin artırılması amacıyla tasarlanan bir yöntemdir. Yakıtın hava yerine saf oksijen ile reaksiyona girmesi sonucu elde edilen gaz karışımında CO₂ yanma sonrası gaz karışımına oranla daha yüksek kısmi basınca sahiptir. Yanma reaksiyonu sonrası elde edilen gazın %80 oranında CO₂ barındırması ayırma işlemini kolaylaştırmaktadır. Büyük hacimli donanımlara ihtiyaç kalmaması sebebiyle yanma sonrası işlemine kıyasla toplam maliyet düşüktür.

Yakıt Oksitleme



Şekil 2.4 Yakıt Oksitleme ile CO₂ Yakalama Yöntemi Akış Şeması

2.3 Karbon Dioksit Yakalama Yöntemleri

Karbon Dioksit yakalama ve depolama (CCS) sistemlerinin toplam maliyetinin %75'ini CO₂ yakalama sistemleri oluşturmaktadır [11]. CO₂ yakalama teknolojilerinin endüstriyel alanlarda uygulanabilirliğini sağlamak için proses maliyetlerinin düşük olması hedeflenmektedir. Yüksek verimli ve düşük maliyetli CO₂ yakalama sistemlerinin tasarımı üzerine bilimsel çalışmalar son yıllarda önem kazanmıştır. CO₂ yakalama yöntemleri farklı fiziksel ve kimyasal işlemlerden oluşan absorpsiyon, adsorpsiyon, kriyojenik yöntemler ve membran sistemleri olarak 4 ana başlıkta açıklanmıştır [12, 13].

2.3.1 Membran Sistemleri

Membranlar çeşitli sistemlerde ayırma işlemi için kullanılabilen yarı geçirgen yüzeylerdir. Porlu ve ya porsuz olarak hazırlanabilen membran yüzeyleri organik (polimerik), inorganik (karbon, zeolit, seramik ve ya metalik) malzemelerden oluşturulmaktadır. Membran yapıları karışımdan bir ve ya birden çok gazı ayırabilmek için filtre görevi görmektedir. Geçirgenlik ve seçicilik özellikleri membran yapısının karakteristik özelliklerini ifade eden parametrelerdir. Ayırma işlemi için enerjiye ihtiyaç duyulmaması, basit tasarımlı sistemler olmaları ve atık miktarının düşük olması sebepleriyle membran sistemleri absorpsiyon ve adsorpsiyon sistemlerinde sıklıkla kullanılıyor olsa da, yüksek verimlilik gerektiren ayırma işlemlerinde kullanılamazlar [14-16].

Poliasetilen, polianilin, polikarbonat ve polifenil eterler, polietilen oksitler yüksek geçirgenliği ve seçiciliği olan polimerik membran yapılarıdır [17-20]. Alüminyum, karbon, cam, silikon, titanyum ve zeolit membranlar porlu inorganik membran yapılarıdır. Tek aşamalı membranla ayırma sistemleri yüksek yüksek ayırma verimliliği sağlayamadıkları için, membran sistemlerinde çoklu-membran tasarımları ve geri kazanım yöntemleri uygulanmaktadır [21]. Yanma sonrası CO₂ yakalama yöntemi için yüksek verimli çoklu membran sistemleri için farklı membran sistemleri üzerine çalışmalar yapılmaktadır [22].

2.3.2 Adsorpsiyon Sistemleri

Adsorpsiyon gaz karışımındaki bir maddenin yüksek basınçla katı bir malzemenin yüzeyine tutunması ile ayrıştırılması ve basıncın düşürülmesiyle gazın yüzeyden geri kazanılması ilkesine dayanmaktadır. Yüzeğe tutunma işlemi kimyasal ve ya fiziksel olabilmektedir. Adsorpsiyon yöntemiyle CO₂ yakalama ve depolama işlemi düşük maliyetli cihazlar ve malzemelerin yeniden kullanılabilirliği sebepleriyle ekonomik bir işlemdir [23].

Düşük maliyetli hammadde içermek, düşük ısı kapasitesine sahip olmak, yüksek CO₂ yakalama kapasitesine sahip olmak, yüksek CO₂ seçiciliği, termal, kimyasal ve mekanik açıdan stabil özelliklerde olmak CO₂ yakalama işlemi için uygun sorbentlerin sahip olması gereken özelliklerdir [23]. Yapılarına, içeriklerine, adsorpsiyon mekanizmalarına ve yenilenebilirlik özellikleri göz önünde bulundurularak CO₂ adsorpsiyonu çeşitli katı sorbentler için önerilmektedir. CO₂ adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere 2 sınıfa ayrılmaktadır.

CO₂ baca gazından zeolitler, alüminyum, silika jeller, gözenekli karbon yapıları ve metal-organik yapılar kullanılarak fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle ayrıştırılmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon CO₂ molekülü ile sorbent yüzeyi arasında gelişen van der Waals etkileşimleriyle meydana gelmektedir [24, 25]. İnorganik karbon yapıları olan aktif karbonlar, grafenler ve karbon nanotüpler endüstriyel sistemlerde yaygın kullanılan adsorbentlerdir [26].

Lityum Zirkonat (Li₂ZrO₃), yüksek sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle CO₂ yakalama işlemi için yaygın kullanılan bir malzemedir. Yöntemin temeli lityum zirkonatın CO₂ ile kimyasal reaksiyonuna dayanmaktadır [27].

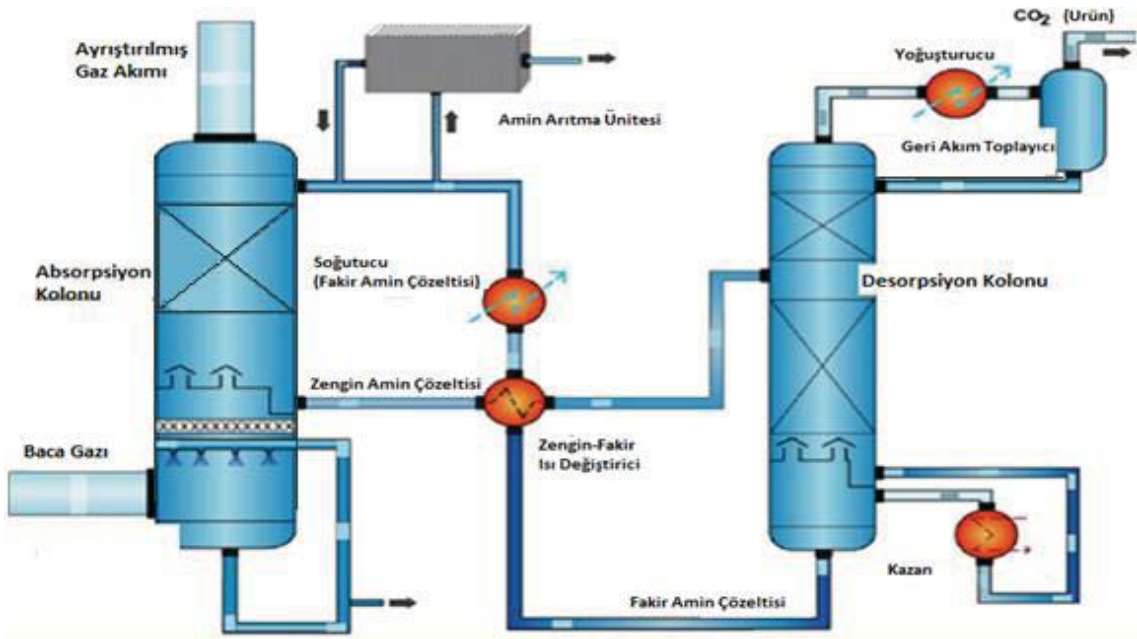


Metal-organik yapılar metal iyonları ve metal kümelerin organik boşluklarla birbirlerine bağlı oldukları katı yapılardır. Aktif karbon ve zeolit sorbentleri ile karşılaştırıldığında, metal-organik yapılar çok daha yüksek CO₂ yakalama kapasitesine sahiptir [22]. Sorbent yüzeylerin adsorpsiyon kapasitelerinin ve seçiciliklerinin artırılması için adsorpsiyon yüzeyi üzerinde kimyasal modifikasyon çalışmaları önem kazanmıştır. Temel organik gruplar (aminler) ve metal oksitler (alkali metaller ve toprak alkali metaller) ile CO₂ arasında oluşan kovalent bağ

yapıları adsorpsiyon performansını arttırmaktadır [28]. Adsorpsiyon ile CO₂ yakalama sistemleri, yüksek maliyetli ve geniş sorbent yüzeyleri gerektirdiği için endüstriyel alanlarda büyük baca gazı salınımları için kullanıma uygun değildir.

2.3.3 Absorpsiyon Sistemleri

Karbon dioksitin yakalanmasında genellikle alkali bir çözeltinin asidik gaz ile tersinir tepkimesinden yararlanır. Tipik bir karbon dioksit soğurma prosesinin akım şeması Şekil 1'de görülebilir [29].



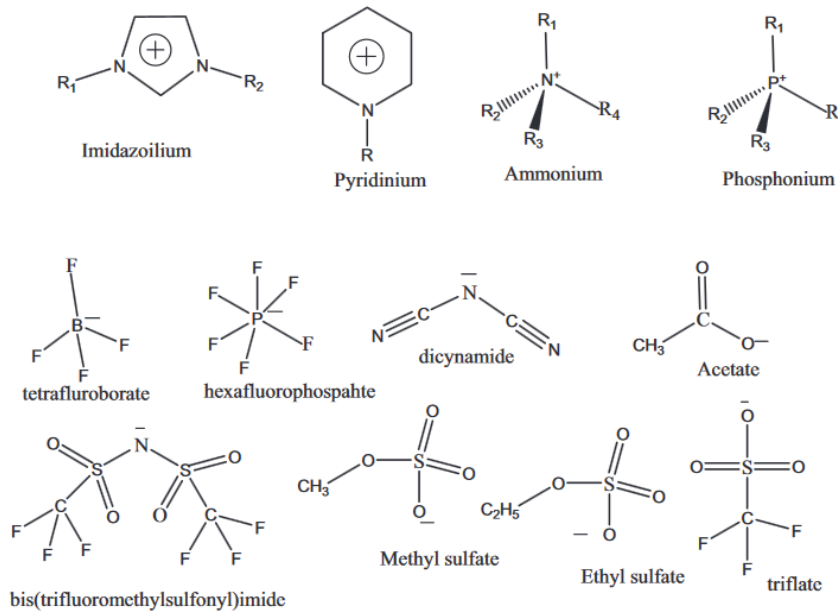
Şekil 2.5 CO₂ yakalama ve ayırma prosesi

Bu sistem iki ayrı üniteden oluşmaktadır. Birisi, CO₂ miktarının derişimce düşük olduğu çözücünün 40-60°C sıcaklıklarında baca gazı ile reaksiyona girdiği absorpsiyon kolondur. Diğeri ise, yoğun miktarda CO₂ içeren sıvının yüksek sıcaklıkta ve atmosfer basıncında CO₂ den ayrıldığı desorpsiyon kolonudur. Bu evreye sıvının rejenerasyonu adı verilir. Rejenere olmuş yani CO₂ miktarı düşürülmüş ve absorpsiyon kapasitesi yeniden yükseltilmiş olan bu sıvı

absorpsiyon kolonuna tekrar kullanım amacı ile geri gönderilir. Böylece desorpsiyon işlemleri sonucu saf halde elde edilen CO₂, sıkıştırılarak sistemden uzaklaştırılıp depolanabilir [30].

2.3.3.1 İyonik Sıvılar

Son 15 yıldır, iyonik sıvılar moleküler yapılarında buldukları anyon, kation ve fonksiyonel gruplar sayesinde CO₂ yakalama ve ayırma çalışmalarında önem taşımaktadır. Termal stabilitesinin, CO₂ çözünürlüğü ve seçiciliğinin yüksek olması da iyonik sıvıların CO₂ yakalama çalışmalarında geniş bir yere sahip olmasının sebeplerindendir [31-34]. Kuvvetli iyon-iyon etkileşimleri sayesinde az uçucu yapılar olmaları sebebiyle, iyonik sıvılarca yakalanan CO₂'in doymuş çözücünden kolayca ayrılabilmesi enerji tüketimini azaltmaktadır. Bu sebeplerden dolayı iyonik sıvılar düşük enerji ve maliyet ile tasarlanabilen CO₂ yakalama çözücüleridir [35].



Şekil 2.6 Yaygın Kullanılan İyonik Sıvıların İçerdiği Anyon ve Katyon Yapıları

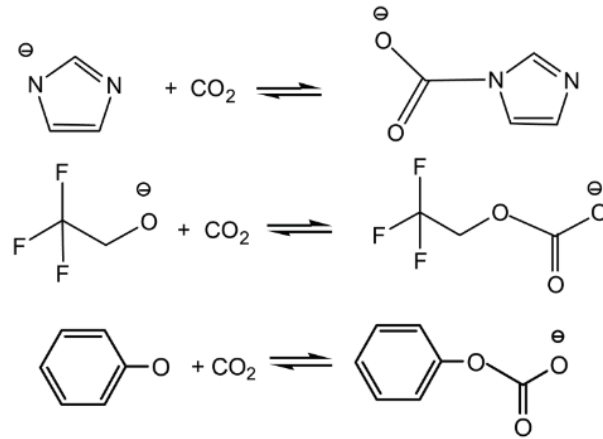
1999 yılında CO₂'in iyonik sıvı içerisinde 25°C'de çözünebildiği keşfedildikten sonra bu alandaki çalışmalar önem kazanmıştır [36]. Endüstriyel ölçekteki CO₂ yakalama sistemlerinde düşük pompalama gücü ve yüksek kütle transferi elde edebilmek için düşük viskoziteli sıvılar

ile çalışmak istenilmektedir [37]. İyonik sıvıların karmaşık üretim ve saflaştırma yöntemleri sebebiyle diğer çözücülere göre daha yüksek viskoziteye sahip olması CO₂ yakalama çalışmalarındaki performansını kısıtlamaktadır [38]. Yapılan çalışmalar, iyonik sıvıların içerdiği anyon ve katyonların farklı dizilimlerinin oluşturulması ile viskoz özelliklerinin değiştirilebildiğini göstermiştir [39]. İyonik sıvıların viskozitesi eş-çözücü ekleme yöntemiyle de CO₂ yakalama sistemleri için daha uygun olabilecek seviyelere getirilmektedir. Su gibi polar çözücüler benzen, tolüen gibi apolar çözücülere göre daha düşük viskoziteye sahiptir [37].

Yapılan çalışmalar, iyonik sıvıların CO₂ çözünürlüğü değerlerinin içerdikleri anyona göre büyük oranda farklılaşabildiğini göstermiştir. İyonik sıvıların CO₂ yakalama sistemlerinde kullanımıyla ilgili yapılan çalışmaların birçoğu, [BF₄]⁻ ve [PF₆]⁻ iyonları içeren imidazolyum türevi iyonik sıvıların CO₂ yakalama kapasitesi üzerine yapılmaktadır [40, 41]. Moleküler dinamik simülasyonları, Tf₂N anyonu içeren iyonik sıvıların CO₂ yakalama kapasitesinin aynı katyona sahip ve fosfat yapılı anyon (PF₆) içeren iyonik sıvılara göre daha yüksek olduğunu kanıtlamıştır [42]. Bu sistemlerin Henry sabitleri de tıpkı CO₂ çözünürlüğü gibi anyon çeşidine göre değişmektedir. farklı anyon ve katyon dizilimlerine sahip bazı iyonik sıvıların CO₂ çözünürlüğü ve Henry sabiti değerleri Tablo 2.1’de gösterilmiştir [37].

Tablo 2.1 Farklı İyonik Sıvılar İçin CO₂ Çözünürlüğü ve Henry Sabiti Katsayıları

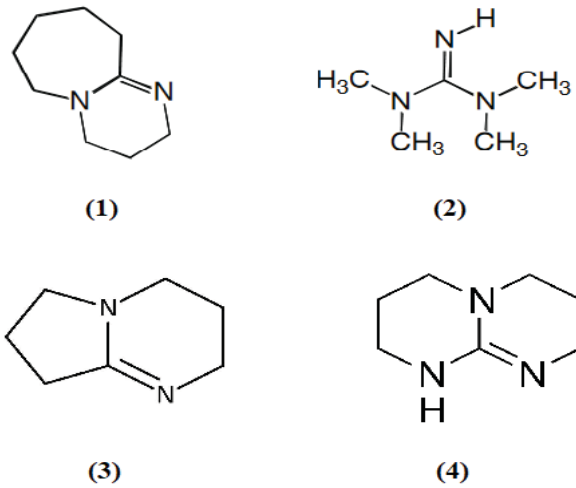
İyonik Sıvı	IUPAC Adı	H (bar)	CO ₂ Çözünürlüğü
1- <i>n</i> -Hexyl-3-methylimidazolium Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate	[hmim][FEP]	18.5	0.517
1-butyl-3-metilimidazolium hekzafluorofosfat	[bmim][PF ₆]	53.4	0.555
1-butil-3-metilimidazolyum tetrafluoroborat	[bmim][BF ₄]	38	0.364
1-butil-3-metilimidazolyum bis(trifluorometilsulfonyl)imid	[bmim][Tf ₂ N]	33.2	0.681
1-hekzil-3-metilpyrinium bis(trifluorometilsulfonyl)imid	[hmpy][Tf ₂ N]	25.8	0.2
1-metil-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,6nonafluorohekzil) imidazolyum bis(trifluorometilsulfonyl)imid	[C ₆ H ₄ F ₉ mim][Tf ₂ N]	28.7	0.833
1-metil-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8tridecafluoro octyl)imidazolyumbis(trifluorometilsulfonyl)imid	[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][Tf ₂ N]	27.3	0.845
1-ethyl-3-metilimidazolyum bis(trifluorometilsulfonyl)imid	[emim][Tf ₂ N]	35.5	0.657

**Şekil 2.7** Bazı Anyonların CO₂ ile Etkileşim Mekanizması

İyonik sıvılar, anyon-kasyon çiftlerinin değiştirilmesiyle CO₂ absorpsiyonu için daha verimli hale getirilebilse de aminler gibi ticari çözücülere göre daha düşük CO₂ yakalama kapasitesine sahiptir [40]. Uygun amin yapılarıyla bir araya getirilen iyonik sıvılar, geleneksel iyonik sıvılardan 3-4 kat daha fazla CO₂ yakalama kapasitesine sahiptir. İyonik sıvılar yüksek CO₂ yakalama kapasitelerine sahip olsalar da, viskozite özelliklerinden dolayı yavaşlayan absorpsiyon hızının artırılması gerekmektedir.

2.3.3.2 Organik Sıvılar

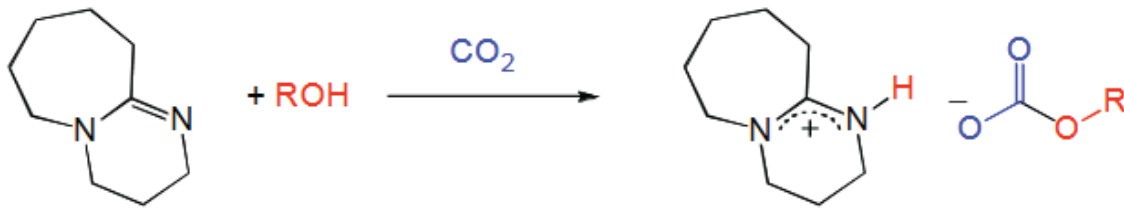
CO₂ tutan organik sıvılar (KD-TOS) yanma sonrası CO₂ yakalama işlemleri için kullanılabilen ve son yıllarda önem kazanmış olan bir diğer çözücü alternatifidir. CO₂ tutan organik sıvılar güçlü organik amidin ve ya guadinin bazı ve alkolden oluşan sıvı karışımlardır. Baz ve alkol tipi değiştirilerek istenilen hacimsel ve kütleli kapasite değerleri gibi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip CO₂ tutan organik sıvılar elde etmek mümkündür. Bütün lineer alkoller, birçok ikincil alkoller ile amidin, guanidin, fosfazinler ve bazı aminler baz yapıları olarak CO₂ tutan organik sıvı elde etmek için uygundur. Yaygın kullanılan bazların kimyasal yapıları şekilde gösterilmiştir [43].



Şekil 2.8 (1) DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) (2) TMG (1,1,3,3-Tetrametilguanidin) (3) DBN (1,5Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en) (4) TBD (1,5,7Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en)

DBU, TMG, DBN ve TBD ile CO₂ yakalama mekanizmasına dair kinetik data eldesi üzerine ayrıntılı incelemeler yapılmıştır [44].

Şekil 2.9’da gösterildiği üzere, organik sıvıların CO₂ yakalaması, alkole CO₂ eklenmesiyle amidinyum ve guadinyum alkil karbamat tuzlarının oluşturulması mekanizmasıyla gerçekleşmektedir. İlk kez 2005 yılında CO₂ tutan organik sıvılar üzerine yapılan çalışmada, 1 mol DBU:1 Hekzanol organik çözücü ile 1 atm basınçta 1.3 mol CO₂ tutulmuştur [45].



Şekil 2.9 Amidin (DBU) ve Alkol ile CO₂ Tutarak Amidinyum Tuzu Sentezi Mekanizması

Absorpsiyon işleminden sonucunda oluşan karbamat tuzunu kaynama noktasının altında bir sıcaklıkta ısıtarak ve ya azot gazıyla süpürme işlemine tabi tutarak desorpsiyon gerçekleştirmek mümkündür. Baz ve alkol karışımından elde edilen organik sıvıların kaynama noktaları yüksek olduğundan sıvı amin çözeltilerinde olduğu gibi desorpsiyon işlemi sırasında çözücü kaybı yaşanmamaktadır. Fakat, alkol molekülünün uçucu özelliği ile az miktarda da olsa çözücü kaybı oluşmaktadır. Ayrıca, karbamat tuzlarının CO₂ ile kuvvetli hidrojen bağı kurabilmesi CO₂ yakalama işleminin entalpisini yani tepkime için gerekli enerji miktarını yükseltmektedir [45].

2.3.3.3 Aminler

CO₂ yakalama sistemleri için pek çok yöntem ve çözücüler üzerine çalışmalar yürütülmesine rağmen, yüksek enerji verimliliği ile çalışabilen sistem henüz tasarlanamamıştır. Günümüzde CO₂'in bir gaz karışımından ayrıştırılabilmesi için kullanılacak en yaygın, en

gelişmiş ve en düşük maliyetli yöntem, ilk kez 1930'lu yıllarda kullanılmaya başlanan, gaz karışımından karbon dioksiti amin çözeltilerine tersinir bir reaksiyonla absorplamaktır [46-49].

Aminler azot atomuna bağlı hidrojen atomu sayısına göre 3 gruba ayrılırlar:

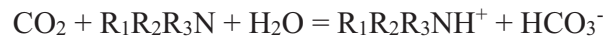
- Primer aminler (RNH₂): azot atomuna bağlı olan 2 hidrojen atomu içerir.
- Sekonder aminler (R₂NH): azot atomuna bağlı olan 1 hidrojen atomu içerir.
- Tersiyer aminler (R₃N): azot atomuna bağlı olan hidrojen atomu içermez.

Primer ve sekonder aminler CO₂ ile reaksiyonu esnasında zayıf baz gibi davranır ve karbamat iyonu oluştururlar. Primer amin ve CO₂ etkileşimi için net reaksiyon aşağıdaki gibidir [46].



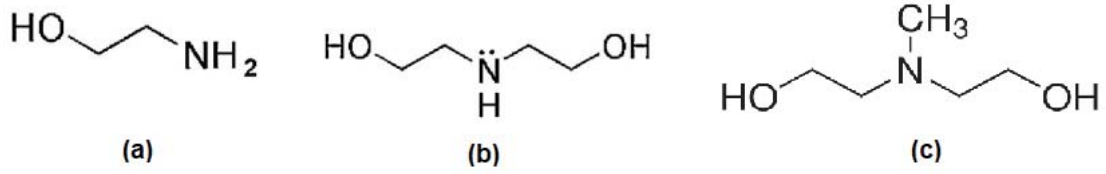
Stokiyometrik açıdan incelendiğinde, 2 mol aminin 1 mol CO₂ ile reaksiyona girmesi sonucu CO₂ yakalama oranı 0.5 mol CO₂/mol amin olmaktadır. Primer ve sekonder aminlerin CO₂ ile reaksiyonu yüksek hıza ve yüksek reaksiyon ısısına sahiptir [46].

Tersiyer aminlerin CO₂ ile reaksiyonu sonucu bikarbonat iyonu oluşur ve net reaksiyon aşağıdaki gibidir.

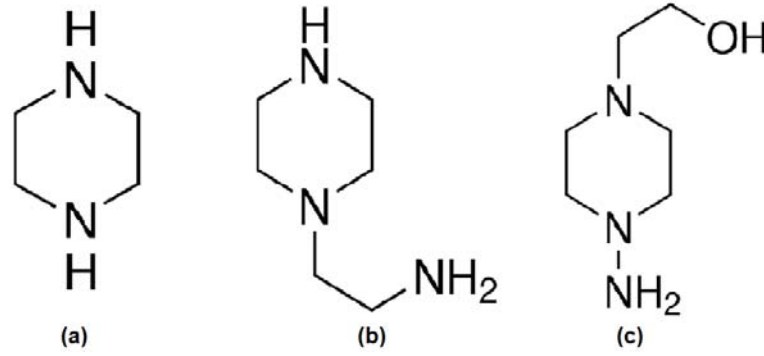


Stokiyometrik açıdan incelendiğinde, 1 mol tersiyer aminin 1 mol CO₂ ile reaksiyona girmesi sonucu CO₂ yakalama oranı 1 mol CO₂/mol amin olmaktadır. Teorik olarak tersiyer aminler primer ve sekonder aminlere göre 2 kat fazla CO₂ yakalamaktadır. Fakat tersiyer aminler düşük CO₂ absorpsiyon hızına ve düşük absorpsiyon ısısına sahiptirler [50]. CO₂ absorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalarda en çok kullanılan primer amin Monoetanolamin

(MEA), sekonder amin Dietanolamin (DEA), tersiyer amin ise Metildietanolamin (MDEA)'dir [51].



Şekil 2.10 (a) Monoetanolamin (MEA) (b) Dietanolamin (DEA) (c) Metildietanolamin (MDEA)



Şekil 2.11 (a) Piperazine (PZ) (b) 1-(2-Aminoethyl)piperazine (AEPZ) (c) 1-(2-Hydroxyethyl)piperazine (NHEPZ)

Sekonder bir amin olan Piperazine (PZ) ve türevleri 1-(2-Aminoethyl)piperazine (AEPZ), 1-(2-Hydroxyethyl)piperazine (NHEPZ) düşük termal degradasyon hızı, düşük korozivitesi ve halkalı yapılarından dolayı düşük sterik engelle sahip olmaları sebepleriyle CO₂ absorpsiyonu için önerilen alternatif aminlerdir [52-55].

Amin yapılarının CO₂ ile reaksiyonu sırasında hidrojen atomunun etrafındaki radikal gruplar sebebiyle sahip olduğu sterik engel, CO₂'in amine bağlanma hızını yavaşlatmaktadır. Daha yüksek reaksiyon hızı ve daha az enerji gerektiren sistemlerin geliştirilmesi için pek çok çalışma yapılmaktadır. Amin karışımları ve reaksiyonu hızlandırma amacıyla katalizör kullanımı bu çalışmaların temelini oluşturmaktadır. Yapılan çalışmalar, birden fazla aminin

kariştırılmasıyla elde edilen çözücünün CO₂ yakalama performansının tek başına reaksiyona giren aminlere göre daha yüksek olduğunu göstermiştir [56-58].

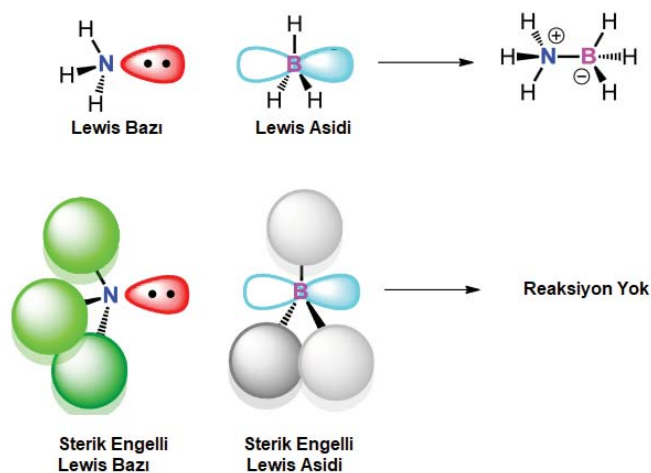
Çözücü degradesyonu CO₂ yakalama maliyetinin %10'unu oluşturmaktadır. Sulu amin çözeltileriyle CO₂ yakalama sistemlerinde degradesyon termal ve oksidatif olmak üzere 2 şekilde gerçekleşmektedir. Termal degradesyon genellikle yüksek sıcaklıklarda CO₂'in amin çözeltilisinden geri kazanımı işlemi sırasında meydana gelmektedir [59, 60]. Piperazin yapılarının termal degradesyonu sırasında formik asit, asetik asit ve piperazin türevlerini oluşturmaktadır [60]. Oksidatif degradesyon genellikle absorpsiyon esnasında ortamdaki oksijen miktarından kaynaklanmaktadır ve amonyak, aseton, formik asit, glikolat yapılarının oluşmasına sebep olmaktadır [61-64]. Absorpsiyon sıcaklığının düşürülmesiyle termal degradesyon önlenirken oksidatif degradesyon amin sistemleri için önlenemeyen bir problemdir. Degredasyonları önlemek için inhibitör kullanımı olumlu sonuç verirken, sistemlerin maliyetini arttırdığı için verimli bir çözüm sunmamaktadır.

Amin çözeltileri ile CO₂ yakalama işlemlerinin toplam maliyetinin %70'ini amin rejenerasyonu oluşturmaktadır. Düşük maliyetlerle rejenerasyon işlemi yapılabilen MEA gibi primer aminlerin CO₂ yakalama performanslarının düşük olması yeni çalışmaların çıkış noktası olmuştur. Tepkime hızının artırılması için katalizör kullanımı, sorbent yüzeylerinin amin çözeltilerince zenginleştirilmesi ve hibrit sistemlerin tasarımı üzerine yapılan çalışmalar, amin yapılarının var olan CO₂ yakalama kapasitesini en yüksek performansta ve en düşük maliyette ortaya koyma hedefiyle yürütülmektedir.

2.3.3.4 Sterik Engelli Lewis Çiftleri

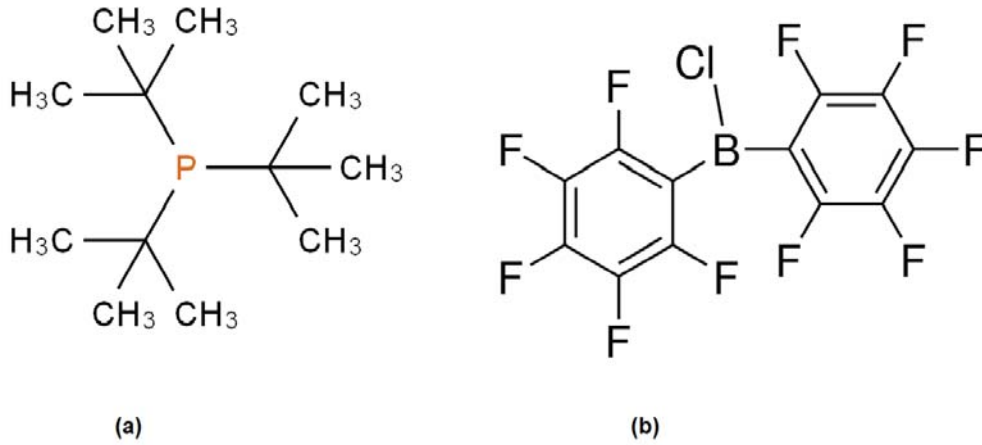
1923 yılında Gilbert N. Lewis, bileşiklerindeki elektron çiftleri bağlayabilme ve verebilme eğilimlerine göre Lewis asit ve bazı olarak sınıflandırmıştır [65, 66]. Lewis bazı elektron nokta yapısında ortaklanmamış elektron çifti bulunduran ve dolayısıyla elektron çifti verebilen maddeler iken, Lewis asidi bileşiklerindeki elektron nokta yapısında elektron boşluğu bulunduran ve dolayısıyla elektron çifti bağlayabilen maddelerdir [66, 67].

Moleküllerin Lewis asit-baz davranışı modern kimyanın en temel konularındandır. Bir çok element grubunun ve geçiş elementlerinin yapısı ve koordinasyonları Lewis asit-baz davranışı teorisiyle açıklanabilmektedir [67, 68]. Yüzey kimyası, katı hal kimyası gibi pek çok alanda adsorpsiyon işlemlerinin verimliliği Lewis asit-baz teorisiyle geliştirilmektedir [69]. Lewis asit ve bazları bir araya gelerek nötrleşme tepkimesi oluştururlar. Büyük hacimli gruplarla süstitüye olmuş Lewis asitleri ve bazları ise sterik engellerinden dolayı birbirleriyle nötralizasyon reaksiyona giremezler, ancak asidik ve bazik özelliklerini korurlar [70, 71]. Bu moleküler yapıya sahip Lewis asit-baz çiftlerine 'Frustrated Lewis Pairs (FLP)' adı verilmiştir. Elektron ilgileri halen devam etmekte fakat sterik engelden dolayı düşük reaktivite göstermektedirler. Ortama sterik bariyeri aşabilecek, CO₂, N₂O, H₂ gibi küçük moleküllerin eklenmesi durumunda ise, bu moleküller asit baz çiftiyle etkileşime girerek, kararsız ara ürünler oluşturacak şekilde aktive olabilmektedir [65].



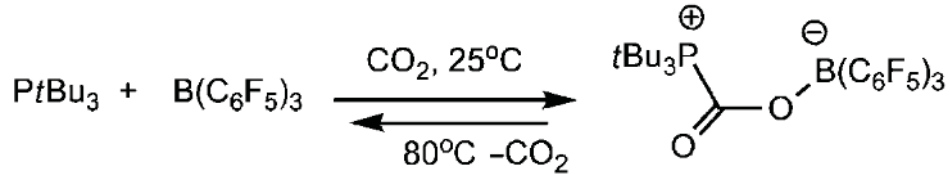
Stephan ve çalışma arkadaşları, Lewis çiftlerinin reaktivitesi ve kullanım alanlarıyla ilgili çalışmalara ilk kez 2006 yılında başlamışlardır [69, 73, 74]. FLP'ler genellikle heterolitik hidrojen aktivasyonu ve olefin, alkin, disulfid içeren küçük moleküllerin, B–H ve C–H bağlarının, CO₂, N₂O gibi çeşitli moleküllerin aktivasyonunda kullanılırlar. Akrlat polimerizasyonları ve stirenlerin radikal polimerizasyonları FLP sistemlerinin en yeni uygulama alanları arasındadır [75]. Varolan bir çok sistemin yanı sıra, FLP kullanımı CO₂ yakalama için önerilen en yeni alternatiflerdendir. FLP sistemlerinin CO₂ ile reaksiyonundaki reaktivitesi Lewis asit ve bazının asitlik ve bazlığına göre değişmektedir [70].

Stephan ve grubu tarafından geliştirilen mikroakışkan reaktör platformu kullanarak FLP reaktantlarının CO₂ ile reaksiyonunun değişik sıcaklıklardaki denge sabitleri, Gibbs enerjileri, entalpi ve entropi değerleri belirlenmiştir [70]. Ancak bu çalışmalarda absorber/desorber tasarımı için gerekli olan CO₂ ile reaksiyon hızı, çözücünün CO₂ kapasitesi, CO₂ nin çözeltideki çözünürlüğü ve yayınlığı hiçbir biçimde incelenmemiştir. Bu çalışmada, tBu₃P/CIB(C₆F₅)₂ sterik engelli Lewis çiftinin CO₂ ile reaksiyon kinetiği ve absorpsiyon/desorpsiyon performansı incelenecektir.



Şekil 2.13 (a) tBu₃P (tri-tert-bütül-fosfin) , (b) ClB(C₆F₅)₂ (klorobis(pentaflorofenil boran))

Şekilde Lewis asidi ve Lewis bazının kimyasal yapıları gösterilmiştir. Her iki molekülün de sahip olduğu kalabalık radikal gruplar birbirleri ile nötrleşme tepkimesi vermelerini zorlaştırmaktadır. Sterik engelli Lewis çiftinin nötrleşme reaksiyonu CO₂ molekülü ile katalizlendiğinde reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibi olmaktadır.



Şekil 2.14 Karbon dioksit-sterik engelli Lewis çiftleri reaksiyon mekanizması [56]

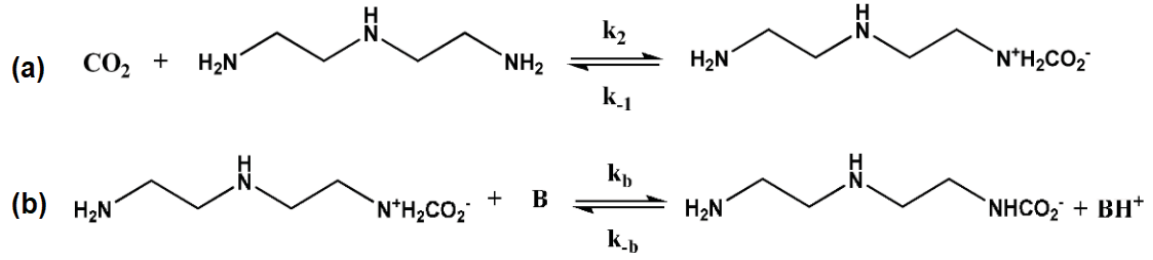
Boran ve fosfinlerden oluşan Lewis asit ve bazlarının substitüentleri Şekil 5'te görüldüğü gibi heksil, sikloheksil, fenil vb. gruplarıyla türevlendirilebilirler.

2.4 FLP-Karbon Dioksit Reaksiyonları İçin Önerilen Tepkime Mekanizmaları

Durdurulmuş-akış sistemiyle yapılan reaksiyon kinetiği çalışmalarımızda FLP-CO₂ reaksiyonunun derecesi, çözülmüş CO₂ ye göre 1. , amidin'e göre 1 ile 2 arasında bulunmuştur ve sonuçlar iki farklı mekanizma ile açıklanabilir. Bunlar sırasıyla 'iki yüklü iyon-zwitteriyon' ara ürün ve 'termolekül reaksiyon' mekanizmalarıdır. Aşağıdaki eşitlikler, bu iki mekanizmaya göre muhtemel reaksiyonları önermektedir.

2.4.1 İki Yüklü İyon (Zwitteriyon) Mekanizması

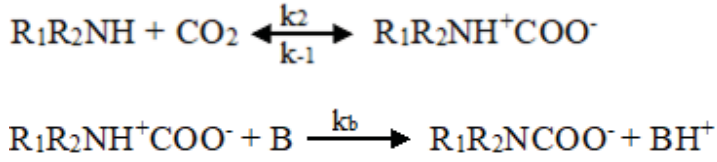
Zwitteriyon (iki yüklü iyon) mekanizması ilk kez 1968 yılında Caplow tarafından tanımlanmış ve 1979 yılından Danckwerts tarafından üzerinde çalışılıp literatüre kazandırılmıştır [76]. Amin çözücüler ve CO₂ arasında gerçekleşen reaksiyonun mekanizmasını açıklayan bu model 2 temel aşamadan oluşmaktadır.



Şekil 2.15 (a) Zwitteriyon mekanizması-1.aşama (b) Zwitteriyon mekanizması-2.aşama

Birinci aşamada amin yapısı ve CO_2 reaksiyona girerek iki yüklü iyonu meydana gelirken ikinci aşamada iki yüklü iyon molekülünün bir bazla tepkimeye girerek protonunu baza vermesiyle meydana gelmektedir. Oluşan son ürün amin karbamat iyonu olup, baz yapısı su ve ya alkol olabilmektedir.

En genel haliyle ifade edilecek olunursa zwitteriyon mekanizması aşağıdaki gibidir.



Bu reaksiyonun hız ifadesi aşağıda gösterildiği şekildedir.

$$r = k_2[\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}][\text{CO}_2] - k_{-1}[\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}^+\text{COO}^-] \quad (2.1)$$

Son durumda oluşan iki iyonlu molekülün konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi eşitlik 2.2'de ifade edilmiştir.

$$\frac{d(\text{R}_1\text{R}_2\text{NCOO})}{dt} = k_2[\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}][\text{CO}_2] - k_{-1}[\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}^+\text{COO}^-] - k_b[\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}^+\text{COO}^-][\text{B}] \quad (2.2)$$

Reaksiyonun yataştık durumda gerçekleştiği kabul edilmektedir ve bu durumda eşitlik 2.2'nin sol tarafı sifıra eşit olmaktadır. Eşitliğin son hali aşağıdaki gibidir.

$$k_2[R_1R_2NH][CO_2] = k_{-1}[R_1R_2NH^+COO^-] + k_b[R_1R_2NH^+COO^-][B] \quad (2.3)$$

Eşitlik 2.3'te zwitteriyon molekülü yalnız bırakıldığında eşitlik 2.4 elde edilir.

$$[R_1R_2NH^+COO^-] = \frac{k_2[R_1R_2NH][CO_2]}{k_{-1} + \sum k_b[B]} \quad (2.4)$$

Elde edilen bu ifade eşitlik 2.1'de yerine yazıldığında eşitlik 2.5 elde edilir.

$$r = \frac{k_2[R_1R_2NH][CO_2]}{1 + \frac{k_{-1}}{\sum k_b[B]}} \quad (2.5)$$

Reaksiyonda, ikinci aşama olan proton verme aşaması çok hızlı gerçekleşirse birinci aşama tepkimenin yavaş adımı olur ve reaksiyon hızı bu adıma göre belirlenir. Bu durumda, reaksiyon hız ifadesi eşitlik 2.6'da belirtildiği gibi olmaktadır. Bu ifadeye göre reaksiyon amin ve CO₂ için birinci dereceden gerçekleşmektedir.

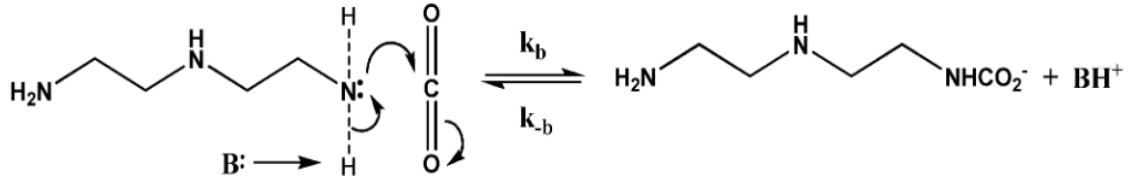
$$r = k_2[R_1R_2NH][CO_2] \quad (2.6)$$

Reaksiyonda yavaş adım proton verme adımı yani 2. aşama olursa ve 1. Aşamada amin ve CO₂ hızlı harcanırsa bu reaksiyonun hız ifadesi eşitlik 2.7'deki gibi olmaktadır.

$$r = k_2[R_1R_2NH][CO_2] \frac{\sum k_b[B]}{k_{-1}} \quad (2.7)$$

2.4.2 Üç Moleküllü (Termoleküler) Reaksiyon Mekanizması

3 moleküllü (termoleküler) reaksiyon mekanizması ilk kez 1989 yılında Crooks ve Donnellan tarafından öne sürülmüştür [77]. Bu mekanizmada amin ve CO₂'in reaksiyonu ve oluşan iyonun bir başka baza proton vermesi tek aşamada yani eş zamanlı gerçekleşmektedir.



Şekil 2.16 Termoleküler Reaksiyon Mekanizması Gösterimi [77]

Tepkimenin genel denklemi eşitlik 2.8'de ifade edildiği gibidir.



Bu mekanizma için geçerli olan hız ifadesi eşitlik 2.9 ve eşitlik 2.10'da ifade edildiği gibidir.

$$r = k[CO_2] \quad (2.9)$$

$$r = \{k_{RNH_2}[RNH_2][RNH_2] + k_{H_2O}[H_2O][RNH_2] + k_{OH}[OH^-][RNH_2]\}[CO_2] \quad (2.10)$$

Eşitlik 2.9 ve Eşitlik 2.10 kullanılarak ölçülebilir birinci derecemsi reaksiyon hız sabiti k_0 (s^{-1}) değeri eşitlik 2.11 ile ifade edilebilir.

$$k_0 = \{k_{RNH_2}[RNH_2] + k_{H_2O}[H_2O] + k_{OH}[OH^-]\} [RNH_2] \quad (2.11)$$

İfade edilen tepkime mekanizmasında tepkimede kullanılan amin yapısına göre tepkime derecesinin 1 ve 2 değerleri arasında değişmesi beklenilmektedir [77].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışması kapsamında, sterik engelli asit olan Kloro-bis(pentaflorofenil)boran ve sterik engelli baz olan tri-tert-bütül fosfinin bir araya gelmesiyle oluşan “Sterik Engelli Lewis çifti” (“Frustrated Lewis Pair, FLP”) sistemlerinin CO₂ ile reaksiyonun kinetiği ilk kez detaylı olarak incelenmiştir. Öncelikle, temin edilmesi mümkün olmayan sterik engelli asit klorobis(pentaflorofenil)boran (B(C₆F₅)₂Cl) sentezlenmiştir.

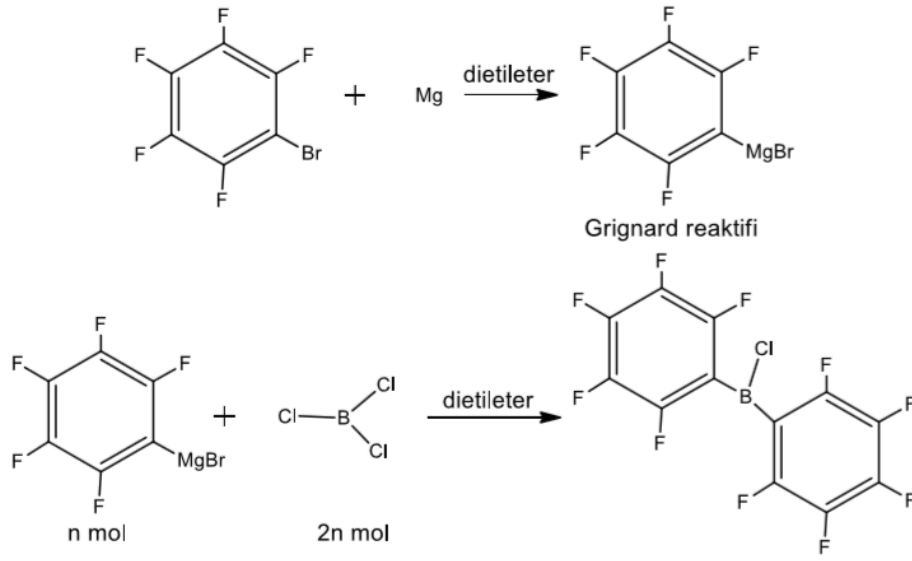
Çalışmanın ilk kısmında, bromobenzenin çözücü olarak kullanıldığı ortamda sterik engelli Lewis çiftlerinden tBu₃PB(C₆F₅)₂Cl oluşturulmuş ve CO₂ ile reaksiyon kinetiği “durdurulmuş akış” tekniğiyle deneysel olarak detaylı incelenmiştir. Deneysel çalışmalar boyunca sulu CO₂ çözeltisi kullanılan çözücüden gaz fazındaki CO₂ 10 dakika boyunca geçirilmesiyle hazırlanmıştır. Literatürde tepkime kinetiği incelenmemiş olan sterik engelli Lewis asit ve sterik engelli Lewis bazı çiftlerinin CO₂ ile reaksiyonlarının birinci derecesli tepkime hız sabitleri durdurulmuş akış yöntemi ile farklı derişim ve sıcaklıklarda ölçülmüştür. Elde edilen bu veriler, üç molekülle tepkime mekanizması eşitlikleri kullanılarak incelenmiş ve böylece ileri yöndeki tepkime hız sabitleri belirlenmiştir. Aynı derişimde fakat farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde, elde edilen birinci derecesli tepkime hız sabitlerinden Arrhenius grafikleri çizilmiş, buradan da tepkimelerin aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve yorumlanmıştır. Daha sonra oldukça düşük olan reaksiyon hızını arttırabilmek adına FLP çözeltisine 3 farklı kimyasal eklenip hibrit çözeltiler hazırlanmıştır. Bromobenzenli ortamda hazırlanan FLP çözeltilerine ayrı ayrı eklenen kimyasallar piperazin türevi olan AEPZ, iyonik sıvı olan [emim][Tf₂N] ve son yıllarda CO₂ yakalama reaksiyonlarında katalizör olarak kullanımı üzerine pek çok çalışma bulunan ve insan kanından CO₂ uzaklaştırılmasını sağlayan biyolojik bir enzim olan karbonik anhidraz (CA) enzimidir. FLP yapısına eklenen bu 3 farklı sistemle CO₂'in tepkimesinin olası mekanizmaları anlatılacaktır.

Çalışmanın bir diğer kısmında sentezlenen Lewis asidine alternatif olarak ve ticari olarak elde edilen Tris(pentaflorofenil)boran kullanılarak aynı baz ile yeni FLP yapısı oluşturulmuştur. 3 farklı FLP konsantrasyonunun CO₂ ile reaksiyonlarının birinci derecesli tepkime hız sabitleri durdurulmuş akış yöntemiyle farklı sıcaklıklarda ölçülmüştür. Çalışmanın ilk aşamasında da olduğu gibi elde edilen bu veriler, üç molekülle tepkime mekanizması kullanılarak incelenmiş ve ileri yöndeki tepkime hız sabitleri ile Arrhenius bağıntısı kullanılarak reaksiyonlar için gerekli olan aktivasyon enerjileri belirlenmiştir. Ticari asit ile sentezlenen asidin kinetik verileri karşılaştırılmıştır.

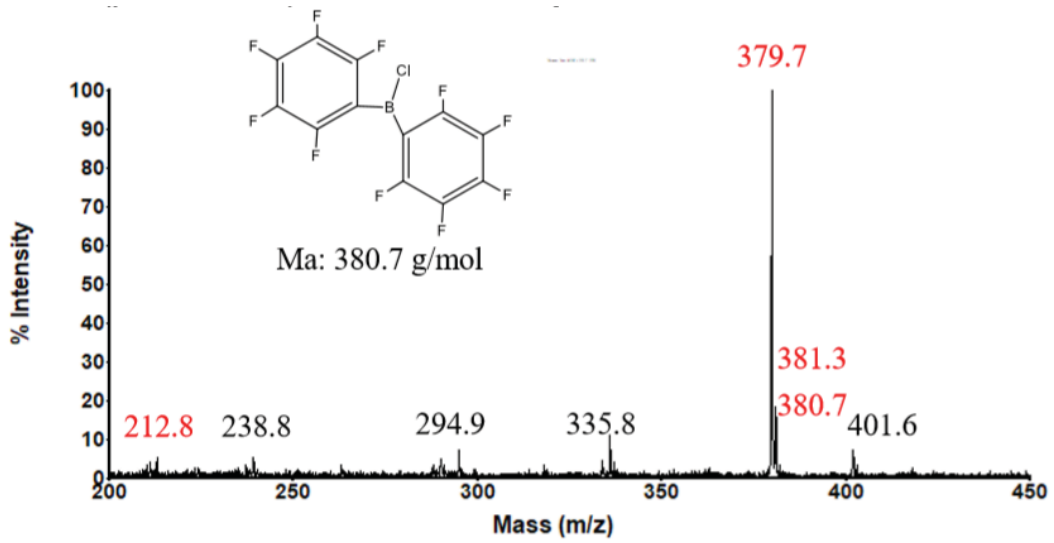
Tez çalışmasının son kısmında, bromobenzen ortamına alternatif olabilecek toksik olmayan çözücü sistemi kurabilmek için Siklofenil Metil Eter (CPME) ve Tert-Bütül Metil Eter (MTBE) kullanılmıştır. 2 farklı çözücü ortamında hazırlanmış olan FLP çözeltilerinin CO₂ yakalama performansları ve reaksiyon kinetiği verileri hesaplanmış ve bromobenzen ortamı ile karşılaştırılmıştır.

3.1.Kloro-bis(pentaflorofenil)boran'ın Sentezi

0.292 g (0.012 mol) magnezyum ve 10 mL susuz dietileter geri soğutucuya bağlı üç boyunlu bir balon içerisinde azot gazı geçişi eşliğinde karıştırılır. 2.469 g (0.01 mol) pentaflorofenilbromürün 10 mL susuz dietileter içerisindeki çözeltisi Mg süspansiyonu üzerine eklenir. Bu karışım 30 dakika ger soğutucu altında kaynatılarak Grignard reaktifi oluşturulur. Damlatma hunisine bağlı üç boyunlu başka bir balon içerisinde 3.7 g (0.05 mol) bortriklorür çözeltisi eklenmiştir. Bu balon buzlu suya daldırılarak, azot geçişi eşliğinde, üzerine grignard reaktifi (C₆F₅-MgBr) damla damla eklenerek manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Ekleme işlemi bittikten 10 dakika sonra balon buz banyosundan alınarak, geri soğutucu altında 24 saat karıştırılmıştır. Elde edilen karışım 20 mL dietileterle sereltilir, 1 M NH₄Cl ile söndürülür. 40 mL petroleteri eklenen karışımda ürün petrol eteri içerisinde çökerek ayrılır. Filtre edilerek ayrılan ürün 50 °C'de kurutulur. %76 verimle saf klorobis(pentaflorofenil)boran elde edilmiştir. Anlatılan reaksiyon basamaklarında elde edilen ürünler Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Kloro-bis(pentaflorofenil)boran'ın sentez basamaklarının şematik gösterimi



Şekil 3.2. Kloro-bis(pentaflorofenil)boran'a ait MALDİ-TOF-MS Spektrumu

Grignard reaksiyonuyla sentezlenen kloro-bis(pentaflorofenil)boran Lewis asitine ait MALDI-TOFMS (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization-Time of Flight-Mass Spectrometer) analizi sonucu ve molekül yapısı Şekil 2’de görülmektedir. Molekülden 1 elektron kopmasıyla oluşan moleküler iyon piki (m/z: 379.7) spektrumdaki en yüksek şiddetli sinyaldir. Klor elementinin 34.97 ve 36.50 akb kütleli iki izotopunun doğal bolluğu sırasıyla %75.53 ve %24.77 dir. Karbon atomunun ise 12 ve 13 akb kütleli izotopları sırasıyla %90 ve %10 doğal bolluğa sahiptir. Bor elementinin 11B ve 10B izotopları %80 ve 20 doğal bolluğa sahipken flor elementinin başlıca izotopu 19F olduğu bilinmektedir. Molekül yapısını oluşturan elementlerin izotoplarının doğal bolluğuyla orantılı olarak kırmızı renkte işaretlenmiş olan, m/z; 380.7 sinyali 13C ve 34.97Cl izotoplarını, m/z; 381.3 12C ve 36.53Cl izotoplarını taşıyan moleküllere aittir. 212.8 m/z değerindeki sinyal ise klorobis(pentaflorofenil)boran molekülünden bir adet pentaflorofenil grubu kopmasıyla oluşan parçalanma ürününe aittir. Spektrumda görülen, m/z değerleri siyah renkte işaretlenmiş diğer sinyaller analizde kullanılan matrikse aittir. Kütle spektrumu ürün molekülün bir adet klor ve iki adet pentaflorofenil grubu taşıdığını göstermektedir. Kütle analizi Voyager De PRO MALDI-TOF-MS marka model cihazla, suda çözülmüş örnek, içerisinde 10 mg α -CHCA (α -siyano-4-hidroksisiamikasıit) çözülmüş olan ACN:H₂O:TFA (Asetonitril:Su:Trifloroasetikasit) = 50:50:0.1 olarak hazırlanan matriks çözeltisi ile karıştırılıp (VÖRNEK:VMATRİKS=1:10) plaka üzerine spotlanmasıyla lineer moda gerçekleştirilmiştir.

3.2 Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Sterik engelli asit, B(C₆F₅)₂Cl, proje danışmanının bulunduğu H.Ü. Kimya bölümünde sentezlenmiş; diğer kimyasallar ticari olarak temin edilmiştir. Bu kimyasallara ek bir saflaştırma uygulanmamıştır.

Tablo 3.1 Çalışmada kullanılan kimyasallar

Kimyasalın Adı	Kısaltma	K.N. (°C)	Yoğunluk (g/ml)	Üretici Firma	Cas Numarası
Bromobenzen		156	1.49	Sigma- Aldrich	108-86-1
Tri-Tert-Bütilfosfin, 98%	P(t-Bu) ₃	102	0.834	Aldrich	13716-12-6
Bromopentaflorobenzen, 99%		137	1.981	Sigma- Aldrich	344-04-7
Magnezyum (toz)	Mg	1090	1.738	Aldrich	7439-95-4
Dietil Eter, ≥99.5% (GC)		34.6	0.706	Sigma- Aldrich	60-29-7
Boron triklorit, 1.0M		12.5	1.318	Aldrich	10294-34-5
1-(2-Aminoetil)piperazine, %99	AEPZ	218	0.985	Sigma- Aldrich	111-27-3
1-Etil-3-metilimidazoliyum bis(triflorometilsülfonil)imid, %99	[emim] [Tf ₂ N]		1.53	Merck	174899-82- 2
Karbonik Anhidraz, ≥95%	CA			Sigma- Aldrich	9001-03-0
Siklofenil Metil Eter, ≥99.9%	CPME	106	0.86	Sigma- Aldrich	5614-37-9
Tris(pentaflorofenil)boran, %95	TPFB			Aldrich	1109-15-5
Tert-Bütil metil eter, 99.8%	MTBE	55	0.74	Sigma- Aldrich	1634-04-4
Karbondioksit, %99	CO ₂			Linde	124-38-9
Azot, %99.99	N ₂			Linde	7727-37-9

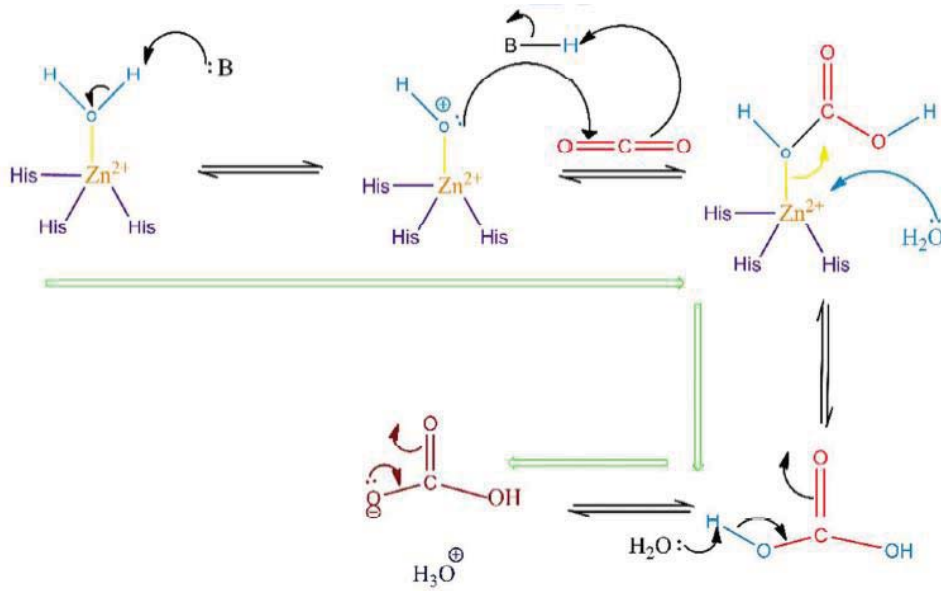
Tablo 3.2 Çalışmada optimizasyonu gerçekleştiren yapılar

Optimizasyonu Gerçekleşen Yapıların İsimleri	Optimizasyonu Gerçekleşen Yapıların 3 Boyutlu Geometrileri
Tri-tert-bütilfosfin $t\text{Bu}_3\text{P}$	
Klorobis(pentaflorofenil) boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}$	
Tris(pentaflorofenil) boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (Alternatif sterik engelli asit)	
Bromobenzen $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	
Karbon dioksit CO_2	

Reaksiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılması için çalışmada kullanılan Tri-tert-bütilfosfin (tBu₃P), Klorobis(pentaflorofenil) boran (B(C₆F₅)₂Cl), Tris(pentaflorofenil)boran (B(C₆F₅)₃), reaksiyon ortamı olan bromobenzen (C₆H₅Br) ve karbon dioksit (CO₂) Density Functional Theory (DFT) tekniği kullanılarak, geometri optimizasyonu PBE1PBE hibrit fonksiyonu, Def2SVP temel kümesi ile incelenmiştir. Bu incelemeler ve hesaplamalar Gaussian 16 paket programı kullanılarak yapılmıştır. Optimizasyonu biten yapıların bulguları GaussView 6.0 ile incelenmiştir. CO₂ yüklenmemiş saf reaktantların IR spektralleri DFT yöntemi ile yapılmıştır, optimizasyonu gerçekleşen reaktantların IR spektrumları Ek 1’de görüldüğü gibidir.

3.3 FLP-AEPZ/CA/[emim][Tf₂N] Sistemlerinin Olası Reaksiyon Mekanizmaları

İlk olarak aktivatör arayışına enzimatik bir sistemle çözüm getirilmesi önerilmektedir. Reaksiyon hızları düşük olan bu sterik engelli Lewis çiftinin hızlarını radikal bir düzeyde arttırabilmek amacıyla çinko iyonu içeren ve insan vücudunda kandan CO₂ uzaklaştırılmasında kritik rolü olan karbonik anhidraz (CA) enziminin katalizör olarak kullanımı ilk kez bu proje kapsamında detaylı incelenmiştir.



Şekil 3.3 Karbonik anhidraz (CA) ile katalize edilen CO₂ hidrasyon mekanizması

Çinko-protein gruplarını içeren CA enzimi, CO₂ hidrasyon tepkimesini katalizleyerek reaksiyon kinetiği parametrelerini olumlu yönde etkilemektedir. Karbonik anhidraz (CA) ile katalize edilen CO₂ hidrasyon mekanizması şematik olarak Şekilde verilmiştir.

Bromobenzen derişiminde hazırlanmış olan 3 farklı konsantrasyondaki FLP+CA karışımının CO₂ ile reaksiyon girmesi sonucu tepkime hızı aşağıda ifade edilen şekilde olacaktır.

$$k_0 = k_{BB} [BB] [A] + k'_{BB} [BB][CA] + k_A [A][A] + k_{CA}[CA][CA] + k_{A-CA} [A][CA] \quad (3.1)$$

Eşitlik 3.1'de BB olarak ifade edilen molekül Bromobenzen, A ile ifade edilen molekül FLP, CA ile ifade edilen molekül ise karbonik anhidraz olarak tanımlanmıştır. Deneysel çalışmalar boyunca bromobenzen reaksiyon hızını sınırlandırıcı molekül olmadığı, sabit konsantrasyonlarda ve diğer moleküllere göre fazla miktarda kullanıldığı için $k = k_{BB} [BB]$ ve $k^* = k'_{BB} [BB]$ sabit olarak Kabul edilebilir. Böylece eşitlik 3.2 elde edilmektedir.

$$k_0 = (k + k_A [A])[A] + (k^* + k_{CA} [CA]) [CA] + k_{A-CA}[A][CA] \quad (3.2)$$

Durdurulmuş akış deneyleri için CA miktarı sabit tutulup FLP konsantrasyonu değiştirilmiştir. Bu deney sisteminde CA konsantrasyonuna $[CA]_0$ denilecek olursa kinetik ifadesi için eşitlik 3.3 elde edilmektedir.

$$k_0 = (k + k_{CA} [CA]_0)[CA]_0 + (k^* + k_A [A])[A] + k_{CA-A} [CA]_0[A] \quad (3.3)$$

ya da

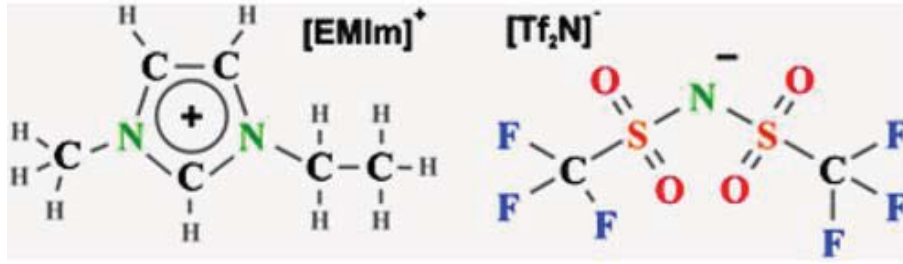
$$k_0 = k_1 + k_2 [A] + k_A[A][A] \quad (3.4)$$

Burada,

$$k_1 = (k + k_{CA} [CA]_0)[CA]_0 \quad (3.5)$$

$$k_2 = k^* + k_{CA-A}[CA]_0 \quad (3.6)$$

Daha önce gerçekleştirilmiş durdurulmuş-akış deneylerinde FLP-CO₂ reaksiyonunun oldukça düşük hızlara sahip olması nedeniyle önerilen diğer çözelti karışımları; 1-etil-3-metilimidazolium ([emim][Tf₂N]) ve amino etil piperazin (AEPZ) ilaveli FLP hibrit çözeltileridir.



Şekil 3.4 [emim][Tf₂N]'in kimyasal yapısı

Karbondiyoksit absorpsiyonu için en uygun özelliklere sahip olan bir iyonik sıvı ([emim][Tf₂N]) (ve piperazin türevi halkalı amin (AEPZ)) ile bromobenzen ortamda FLP ile karıştırılmasından oluşan hibrit sistemlerin termoleküler tepkime mekanizmasına göre görünür birincimsi dereceden hız sabiti için aşağıdaki eşitlik geçerlidir:

$$k_o = k_{OH}[OH] [B] + k'_{OH}[OH][A] + k_B[B][B] + k_A[A][A] + k_{A-B}[B][A] \quad (3.7)$$

Burada [A] FLP yapısını, [B] ise AEPZ veya [emim][Tf₂N] molekülünü ifade etmektedir. Alkol konsantrasyonunun sabit kaldığı düşünülüp, $k = k_{OH} [OH]$ ve $k^* = k'_{OH}[OH]$ alınırsa Eşitlik 3.8 elde edilir.

$$k_o = (k + k_B [B])[B] + (k^* + k_B [A]) [A] + k_{A-B}[B][A] \quad (3.8)$$

Durdurulmuş-akış tekniği ile yapılan deneylerde ya [B] sabit tutulmuş, [A] değiştirilmiştir.

[B], [B]₀ 'da sabit tutulduğunda aşağıdaki eşitlikler elde edilir:

$$k_o = (k + k_B [B]) [B] + (k^* + k_A [A]_0) [A]_0 + k_{A-B}[B][A]_0 \quad (3.9)$$

$$k_o = k_4 + k_3[A] + k_A[A][A] \quad (3.10)$$

Burada $k_4 = (k^* + k_B [B]_0)[B]_0$ ve $k_3 = k + k_{A-B}[B]_0$ olup, deney şartlarında sabittirler.

Bu çalışmada, eşitlik 3.10 ile hibrit karışımların hız sabitleri elde edilmiştir.

Aktivatör konsantrasyonunun sabit tutulduğu bir tepkimenin FLP'ye göre derecesi 1.00 ise, termoleküler tepkime mekanizması esas alınarak elde edilen, gözlenen birinci derecemi hız sabiti eşitliği;

$$k_o = k [A] \quad (3.11)$$

ifadesine dönüşür. Bu eşitliğe göre, eğer k_o (s^{-1}), A konsantrasyonuna göre grafiğe geçirilirse lineer regresyonla eğimden k ($m^3/kmol.s$) hız sabiti elde edilir.

Tepkimenin FLP'ye göre derecesi 1.00 ile 2.00 arasında ise, üç moleküllü tepkime mekanizmasına göre etki eden $[A]$ ya da alkol olabilir ve gözlenen birinci derecemi hız sabiti eşitliği;

$$k_o = k [A] + k_A [A]^2 \quad (3.12)$$

ifadesindedir. Eğer k_o (s^{-1}), $[A]$ konsantrasyonuna göre grafiğe geçirilirse polinom regresyonu ile eğri denkleminde k ($m^3/kmol.s$) ve k_A ($m^6/kmol^2.s$) hız sabitleri elde edilir.

Tepkimenin FLP'ye göre derecesi 2 kabul edilirse, termoleküler ve iki yüklü iyon mekanizmalarına göre, etki eden büyük oranla FLP olduğu sonucunu vermektedir. Bromobenzenin tepkimeye etkisi FLP yanında ihmal edilebilir düzeydedir. Termoleküler tepkime mekanizması esas alınarak elde edilen, gözlenen birinci derecemi hız sabiti eşitliği Eşitlik 3.13'teki ifadeye dönüşür.

$$k_o = k_A [A]^2 \quad (3.13)$$

Bu ifadeye göre k_o , A konsantrasyonunun karesine ($[A]^2$) göre grafiğe geçirilirse lineer regresyonla eğimden k_A ($m^6/kmol^2.s$) elde edilir.

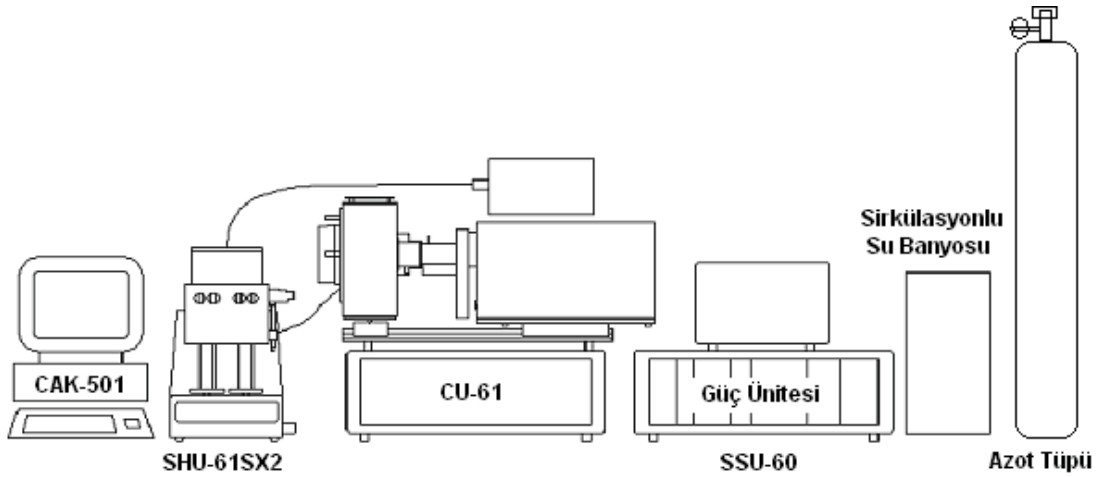
3.4 Çalışmada Kullanılan Ekipmanlar

3.4.1 Durdurulmuş Akış Reaktörü Sistemi

Tez çalışmaları sırasında FLP-CO₂ ve hazırlanan FLP içerikli hibrit çözeltilerin CO₂ ile reaksiyonunun birinci derecemi hız sabitlerini (k_0, s^{-1}) elde edebilmek için durdurulmuş-akış reaktörü kullanılmıştır.



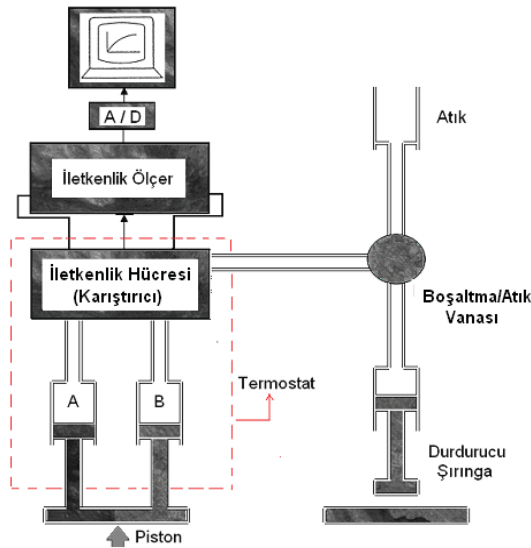
Şekil 3.5 Durdurulmuş-akış Reaktörü Sisteminin Toplu Görünüşü



Şekil 3.6 Durdurulmuş-akış Reaktörü ve Yardımcı Ekipmanları

Şekil 3.5'te durdurulmuş akış sisteminin laboratuvar ortamındaki hava tüpü ile bağlantılı olarak kurulmuş düzeni ve şekil 3.6'da genel konfigürasyonu gösterilmiştir. Hi-Tech Scientific Ltd. (UK) firması tarafından üretilen durdurulmuş-akış reaktörü sistemi 4 temel kısımdan oluşmaktadır. Bu kısımlar sırasıyla karıştırma ünitesi (SHU-61SX2), iletkenlik ünitesi, iletkenlik kontrol ünitesi (CAK-501) ve A/D dönüştürücüdür. Şekil 3.6'da gösterilmiş olan C-61 absorpsiyon ünitesi ve SSU-60 ile gösterilmiş olan kısım ise güç ünitesidir. Şekilde gösterilen sisteme ek olarak reaksiyon sıcaklığının kontrol edilebilmesi amacıyla sisteme bağlı su banyosu ve reaktantların reaktöre itilmesi için hareket eden pistonu itici güç olarak kullanılan hava tüpü bulunmaktadır. Kuru hava tüpünün kullanımı reaksiyonu kimyasal olarak etkilememekte olup, yalnızca pistonların hareketi için fiziksel güç kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Durdurulmuş-akış reaktörü sistemi çok kısa zaman diliminde gerçekleşen reaksiyonların tepkime hız sabitlerini sinyal değişimi verilerini ölçerek belirleyebilmek amacıyla tasarlanan bir reaktör sistemidir. Karıştırma sisteminin şırıngalarına doldurulmuş olan CO₂ çözeltisi ve yakalama işlemi için kullanılan çözücünün uygun konsantrasyonlarda hazırlanmış çözeltisi (reaktant) aynı anda pistonların itilmesiyle akış sistemine verilir ve iletkenlik hücrelerinde yani reaktörde karışırlar. Durdurulmuş-akış sisteminin karıştırma kısmının şematik görüntüsü şekil 3.7'de gösterilmiştir.

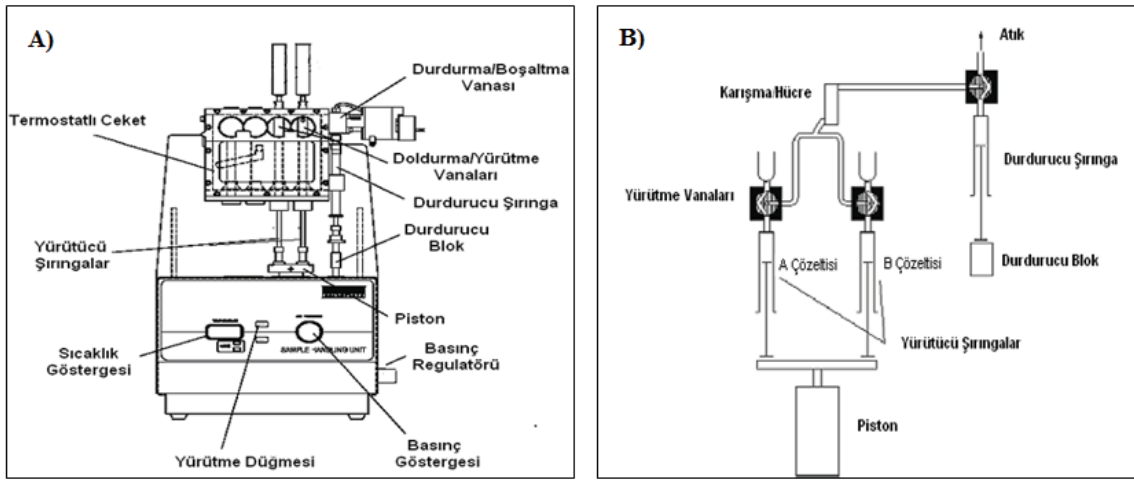


Şekil 3.7 Durdurulmuş-akış Sisteminde Piston-Reaktör Düzeninin Şematik Görüntüsü

Pistonlardan itilen reaktant ve CO₂ çözeltilisinin reaktöre alınması için öncelikle bir önceki reaksiyondan kalan atıklar yine pistonlar ile boşaltım vanası üzerinden atığa gönderilir.

3.4.1.1 Karıştırma Ünitesi (SHU-61SX2)

Karıştırma ünitesi sistemde sulu CO₂ çözeltilisiyle yakalama işlemi için seçilen çözücünün karşılaştığı ve karışarak reaksiyona girdiği tamamı paslanmaz çelikten oluşan kısımdır.

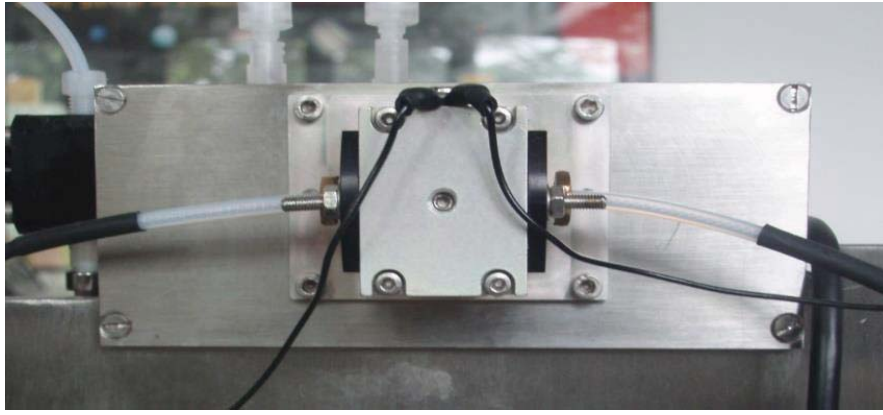


Şekil 3.8 Karıştırma Ünitesinin (A) Bileşenleri (B) Çalışma Mekanizması

Ünitenin ön yüzeyinde reaksiyonun gerçekleştiği basınç ve sıcaklık verilerinin göstergesi, içine sulu CO₂ çözeltilisi ve reaktantın doldurulmuş olan şırıngalar, eş zamanlı çalışmakta olan doldurma/boşaltma vanaları ve durdurucu şırınga bloğu bulunmaktadır. Reaksiyonun istenilen sıcaklıkta gerçekleştirilmesi için ünitenin arka yüzeyine bağlanmış olan su banyosu sistemi ve piston hareketlerini sağlamak için üniteye bağlı kuru hava borusu bulunmaktadır. Karıştırma ünitesi 6 bar basınçta sabit tutulmaktadır. Pistonlar tarafından itilen CO₂ çözeltilisi ve reaktant çözeltili 10'ar µl'lik eşit hacimlerde karıştırılmaktadırlar. Karıştırma ünitesinin durması ve yürütülmesi bağlı olduğu bilgisayar sistemi yardımıyla ayarlanabilmekte ve kontrol edilmektedir.

3.4.1.2 İletkenlik Kontrol Ünitesi (CAK-501)

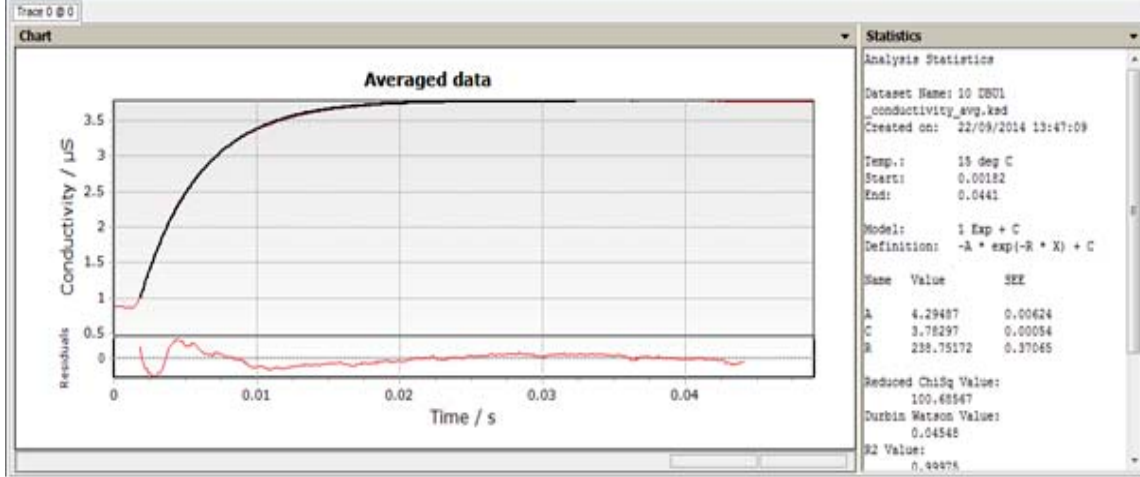
Tepkime sonucu oluşan iyonik yapıların sebep olduğu iletkenlik değişimi reaksiyon hızı ve gerçekleşebilirliği hakkında bilgi vermektedir. Durdurulmuş-akış sisteminin temel çalışma prensibi de iletkenlik ölçümü verileriyle birinci derecemsi hız sabitlerine ulaşabilmektir. Reaksiyon süresince iletkenlik değişiminin saptandığı bölüm iletkenlik hücresi kısmıdır. İletkenlik hücresi, boyu ve çapı 3 mm, hacmi 21 µl olan ve iki ucundan platin elektrotlar ile kapatılan silindirik bir yapıdır.



Şekil 3.9 İletkenlik Hücresinin Görünümü

İletkenlik hücresine iki ucundan bağlı olan platin elektrotların diğer uçları iletkenlik kontrol ünitesine bağlıdır. Karıştırma ünitesinde karışan reaktant ve sulu CO₂ çözeltisinin oluşturduğu iletkenlik hücreye bağlanmış olan elektrotlar tarafından ölçülerek elde edilen veriler cihazın bağlı olduğu bilgisayar sistemine aktarılır. Verilerin iletilmesiyle Kinetic Studio yazılımı zamana karşı iletkenlik grafiğini oluşturur.

Durdurulmuş-akış sistemiyle karıştırma yani reaksiyona girmelerini sağlama işlemi 10-15 kez tekrarlanır ve her bir karıştırma için KinetAsyst© yazılımı yardımıyla iletkenlik verileri grafik gösterimleriyle elde edilir. KinetAsyst©, bünyesinde tanımlanmış olan regresyon yöntemiyle gerçekleştirilen tepkimenin hız sabitini hesaplamaktadır. Elde edilen zamana karşı iletkenlik grafiği ve regresyonla hesaplanmış tepkime hız sabiti örneği Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10 Durdurulmuş-akış Sistemi Çıktısı Örneği

Şekil 3.10’da organik çözücü olan DBU-Hekzanol Sistemi için durdurulmuş akış grafiği verilmiştir. Yazılım aracılığıyla yapılan regresyon işlemi sonucunda birinci derecemsi k_0 hız sabitinin 238.75 (R) olarak bulunduğu görülmektedir.

3.4.1.3. Durdurulmuş-akış Reaktörü Sistemiyle Elde Edilen Verilerin Analizi

Durdurulmuş-akış sisteminden tepkimelerin farklı derişimlerde ve farklı sıcaklıklardaki birinci derecemsi hız sabitleri elde edilmektedir. Elde edilen k_0 değerleriyle tepkimelerin diğer kinetik verilerine ulaşabilmek mümkündür. Farklı derişim değerlerinde elde edilen k_0 verilerinin reaktant derişimine göre grafiği çizdirildiğinde doğrunun $Ax^2 + Bx + C$ şeklindeki denklemleri kullanılmaktadır. Bu denklemde A ve B katsayıları hız sabiti değerlerini temsil etmektedir.

Tepkimelerin aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi için de yine durdurulmuş-akış çıktıları ve Arrhenius bağıntısı kullanılmaktadır. Arrhenius bağıntısı eşitlik 3.14’te gösterilmiştir.

$$k_0 = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.14)$$

Eşitlik 3.14'te A ile gösterilen terim Arrhenius sabiti, R ile gösterilen terim gaz sabiti, E_a ile gösterilen terim tepkime için gerekli olan aktivasyon enerjisi ve T ile gösterilen terim tepkimenin gerçekleştiği mutlak sıcaklıktır. Bu eşitlik lineerleştirilirse eşitlik 3.15 elde edilmektedir.

$$\ln k_0 = \ln A - \frac{E_a}{R} \ln \frac{1}{T} \quad (3.15)$$

Bu eşitliğe göre, $\ln(1/T)$ verilerine karşılık $\ln k_0$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi $-E_a/R$ değerine eşittir.

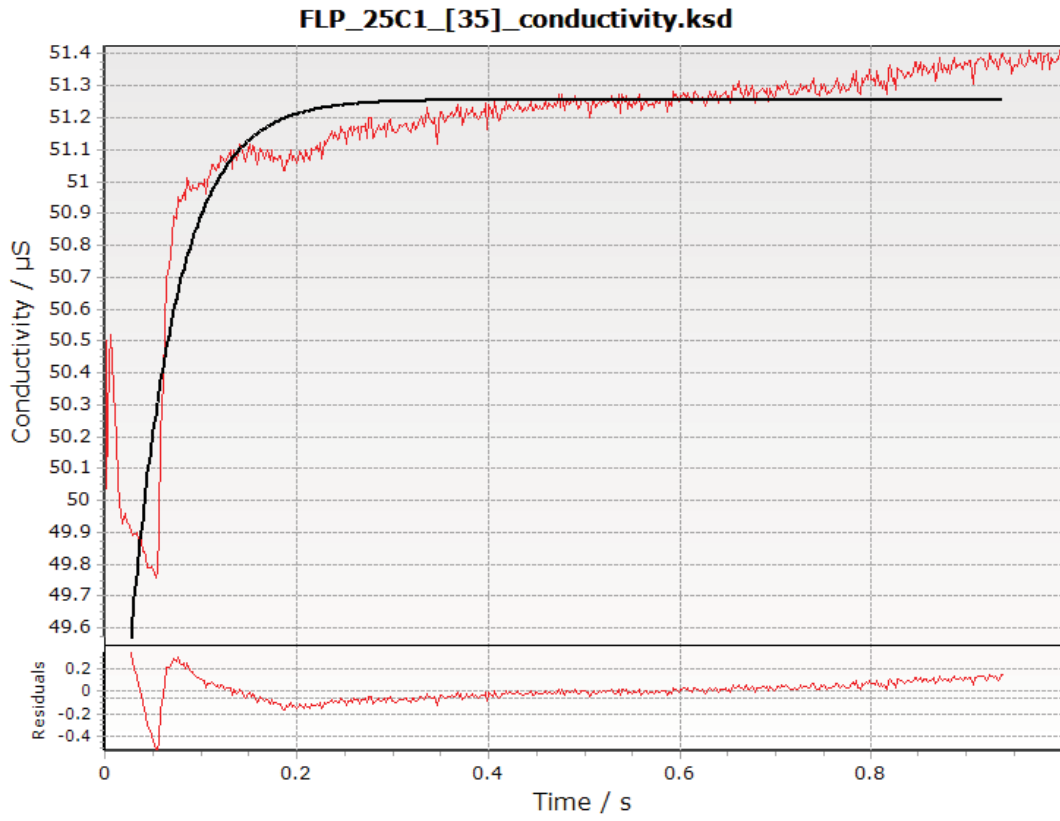
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Durdurulmuş-Akış Deneilerinin Bulguları

Durdurulmuş-akış sistemiyle yapılan deneyler 6 bar sabit basınç değeriyle ve su banyosu sistemi sayesinde en az 4 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Her bir reaksiyon yaklaşık olarak 15 kez tekrarlanarak elde edilen k_0 değerlerinin ortalaması alınmıştır. Tasarlanan her bir reaksiyon sisteminin bulguları ayrı ayrı incelenmiştir. Elde edilen verilerin ışığında gerçekleştirilmiş olan tepkimelerin dereceleri ve aktivasyon enerjilerine ulaşılmıştır.

4.1.1 FLP: Bromobenzen: CO₂ Sistemi için Kinetik Bulgular

Çalışmanın ilk kısmında Lewis asidi olarak Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü tarafından sentezlenmiş olan klorobis(pentaflorofenil)boran (B(C₆F₅)₂Cl) ve Lewis bazı olarak Tri-Tert-Bütilfosfin (P(t-Bu)₃) kullanılarak 0.02 M, 0.027 M, 0.035 M olmak üzere 3 farklı konsantrasyonda bir FLP molekülü olan tBu₃PB(C₆F₅)₂Cl hazırlanmıştır. FLP yapısını oluşturmak için kullanılan asit yüksek konsantrasyonlarda bromobenzen içinde homojen olarak çözünemediği için düşük konsantrasyonlu FLP:bromobenzen çözeltileri hazırlanmıştır. FLP yapısı ve CO₂ çözültisi hazırlanırken çözücü ortamı olarak bromobenzen kullanılmıştır.



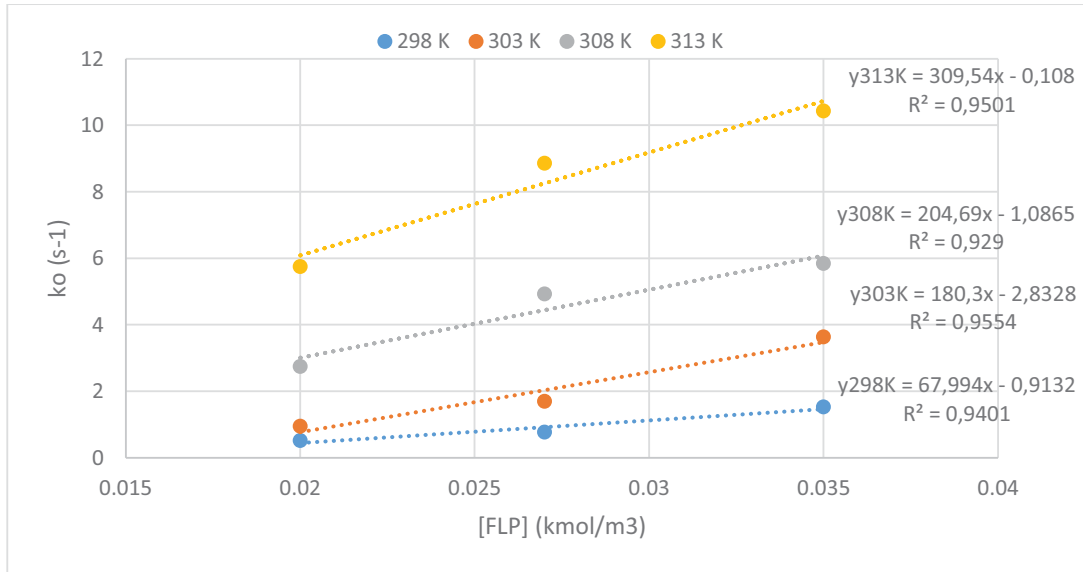
Şekil 4.1 FLP:Bromobenzen:CO₂ reaksiyonunun durdurulmuş-akış deneyi çıktısı

Üç farklı FLP:Bromobenzen derişiminde hazırlanan karışımların 298, 303, 308 ve 313 K'de CO₂ ile tepkimesi sonucu durdurulmuş-akış sisteminin çıktılarında elde edilen birinci derecemsi hız sabitleri k_0 (s-1) Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Değişik sıcaklıklarda CO₂-FLP:Bromobenzen tepkimesinde ölçülen hız sabitleri

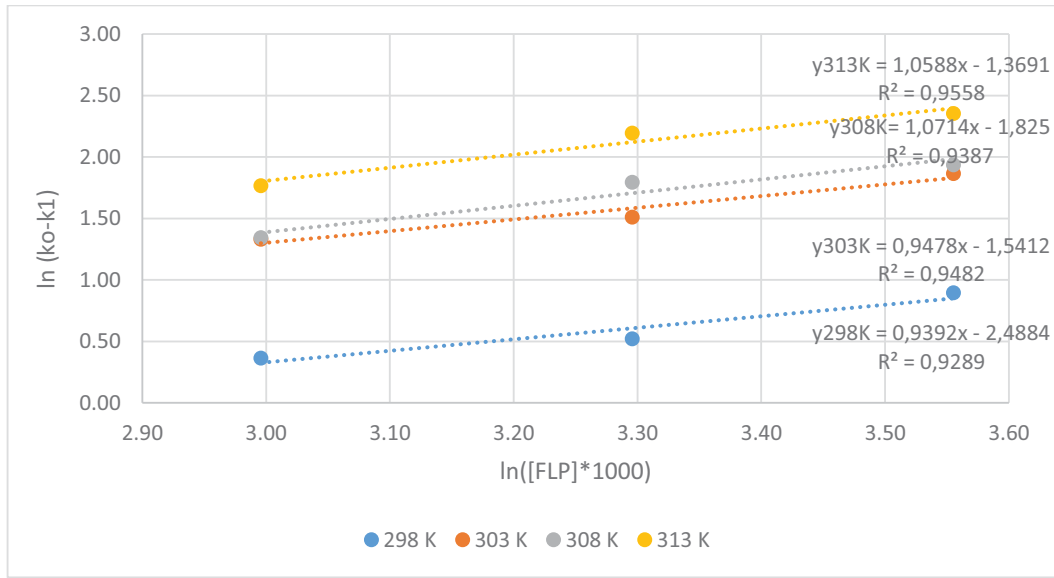
	k₀ (s⁻¹)		
[FLP](kmol/m³)	0,02	0,027	0,035
298 K	0,526	0,774	1,536
303 K	0,953	1,698	3,635
308 K	2,746	4,93	5,849
313 K	5,755	8,864	10,439

Tablo 4.1’de görüldüğü üzere, k₀ değerleri sıcaklık ve konsantrasyon arttıkça artış göstermektedir. Düşük konsantrasyonlu FLP:bromobenzen:CO₂ reaksiyonları sonucu oda sıcaklığında elde edilen birinci derecemsi hız sabitleri 0,5 (s⁻¹) değerlerindeyken sıcaklık ve konsantrasyon arttıkça 10 (s⁻¹)’a kadar çıkarılabilmıştır.



Şekil 4.2 Bromobenzen ortamında, CO₂-FLP tepkimesi ölçülen hız sabitlerinin FLP konsantrasyonu ile değişimi

Şekil 4.2’de 3 farklı konsantrasyondaki FLP çözeltilerinin 4 farklı sıcaklıktaki davranışları grafiksel olarak ifade edilmiştir. Birinci derecesli tepkime hız sabitlerinin artışına ait grafikte, bu artışın hangi matematiksel eğilimde olduğunu ve buna göre de tepkimenin derecesini belirlemek gerekmektedir. Bu amaçla birinci derecesli tepkime hız sabitinin doğal logaritmasına karşılık, ilgili derişimlerin doğal logaritması grafiğe geçirilebilir. Burada, logaritmanın negatif çıkmasını önlemek amacıyla derişimler 1000 ile çarpılmıştır.



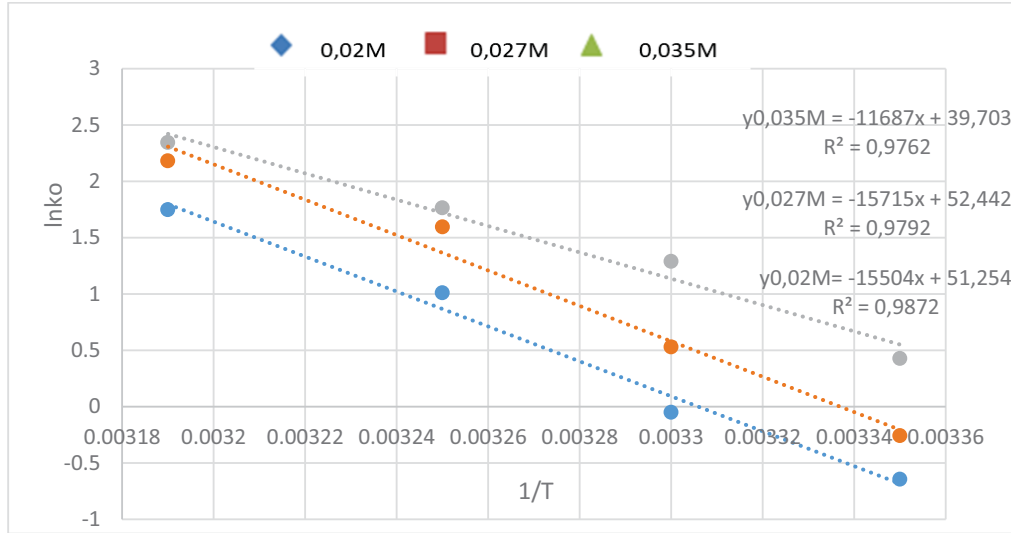
Şekil 4.3 Bromobenzen ortamında, farklı sıcaklıklarda CO₂-FLP tepkimesinin FLP’ye göre derecelerinin belirlenmesi

Şekil 4.3’te görülen doğru uydurma yöntemi kullanıldığında elde edilen denklemde x’in katsayısı tepkimenin derecesini verecektir. Bu grafiğe göre doğruların regresyon değerleri 0.95-0.98 aralığında elde edilirken ve 298K’de FLP:Bromobenzen sistemi için tepkimenin derecesi 0,94; 303 K’de FLP:Bromobenzen sistemi için tepkimenin derecesi 0.95; 308 K’de FLP:Bromobenzen sistemi için tepkimenin derecesi 1,07 ve 313 K’de FLP:Bromobenzen sistemi için tepkimenin derecesi 1,06 olarak belirlenmiştir. Buna göre, tepkimelerin FLP’ye göre birinci dereceden olduğu söylenebilir.

Ölçülen birinci derecesli hız sabitleri k_0 (s^{-1}) kullanılarak, Arrhenius grafikleri oluşturulabilir ve buradan tepkimenin aktivasyon enerjisi belirlenebilir. Eşitlik 3.14 ve eşitlik 3.15 temel alınarak birinci derecesli tepkime hız sabitlerinin doğal logaritmasına karşılık

mutlak sıcaklığın tersinin logaritması grafiğe geçirilir ve bu verilere bir doğru uydurulursa, bu doğrunun eğimi ($-E_A/R$) terimini verecektir.

Tablo 4.1’de gösterilen ilgili verilere bahsedilen işlemler uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.4’te gösterilmiştir.



Şekil 4.4 Bromobenzen ortamında, CO₂-FLP sistemi için Arrhenius grafiği

Şekil 4.4’ten görülebileceği üzere, veriler uygun şekilde grafiğe geçirildiğinde beklendiği gibi doğrusal bir dizilim göstermektedir. Bu grafiklerdeki verilere yapılan doğru uydurma sonucu elde edilen denklemlerin eğimleri tepkimelerin aktivasyon enerjilerini vermektedir. Hazırlanan değişik oranlardaki FLP:Bromobenzen sistemleri için aktivasyon enerjileri sırasıyla, 128,9 kJ/mol, 130,65 kJ/mol ve 97,17 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.2 Bromobenzen Ortamında, FLP Sistemi ve Karbon Dioksit Tepkimesinin Hesaplanan Aktivasyon Enerjileri

FLP (kmol/m ³)	E _A (kJ/mol),
0.02	128,9
0.027	130,65
0.035	91,17
ORT:	116.90

4.1.2 Hibrit FLP:CO₂ Sistemleri için Kinetik Bulgular

Tez çalışmasının ilk kısmında daha önce literatürde tepkime kinetiği incelenmemiş olan sterik engelli Lewis asit ve sterik engelli Lewis bazı çiftlerinin CO₂ ile reaksiyonları birinci derecemi tepkime hız sabitleri durdurulmuş akış yöntemi ile farklı derişim ve sıcaklıklarda ölçülmüştür. Elde edilen bu veriler, üç moleküllu tepkime mekanizması eşitlikleri kullanılarak incelenmiş ve böylece ileri yöndeki tepkime hız sabitleri belirlenmiştir. Ancak, çalışılan sterik engelli Lewis çiftinin (*t*Bu₃PB(C₆F₅)₂Cl) CO₂ ile reaksiyon hızlarının oldukça düşük olduğu ve buna bağlı olarak yüksek aktivasyon enerjisi değerlerinin elde edildiği gözlenmiştir. Bu sebeple, bu proje raporu kapsamında düşük olan reaksiyon hızlarının aktivatör ilavesi ile hızlandırılması amaçlanmıştır. Üç farklı FLP derişiminde ve altı farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde, elde edilen birinci derecemi tepkime hız sabitlerinden Arrhenius grafikleri çizilmiş, buradan da tepkimelerin aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve yorumlanmıştır.

Çalışmanın bu kısmında, aktivatör ilaveli sezgisel olarak kurguladığımız sterik engelli Lewis çözücü sisteminin (*t*Bu₃PB(C₆F₅)₂Cl) bromobenzende çözülmüş CO₂ ile homojen fazda reaksiyon kinetiği kantitatif olarak ilk kez detaylı incelenmiştir.

FLP-CO₂ reaksiyon mekanizmasını hızlandırmak amacıyla;

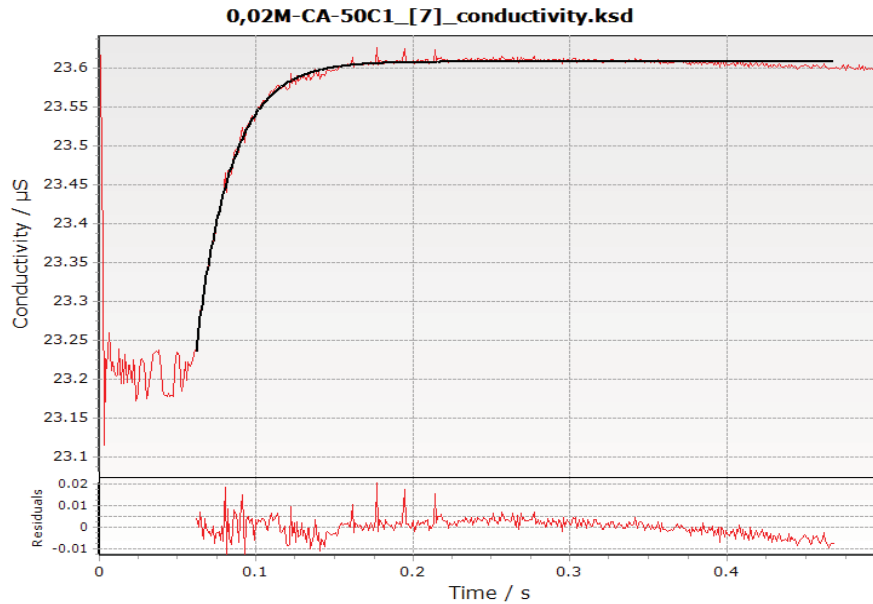
- Amino Etil Piperazin (**AEPZ**),
- Karbonik Anhidraz (**CA**) enzimi
- 1-etil-3-metil imidazolium bis(triflorometilsulfonyl)imid (**[emim][Tf₂N]**)

aynı oranlarda üç farklı derişimdeki FLP çözeltilere eklenmiş ve altı farklı sıcaklıkta üç moleküllu reaksiyonun kinetik verileri detaylı incelenmiştir.

4.1.2.1 FLP: CA: Bromobenzen:CO₂ Sistemini için Kinetik Bulgular

İlk olarak aktivatör arayışına enzimatik bir sistemle çözüm getirilmesi önerilmektedir. Elk, Versteeg et al., N-metildietanolamin (MDEA) ve monoetanolamin (MEA) aminleri ile CA enzimli ve CA enzimsiz ortamlarda CO₂ absorpsiyon-desorpsiyonu üzerine çalışmış, enzimli ortamda absorpsiyon hızının arttığını ve enerjinin daha verimli kullanıldığını gözlemlemiştir [78]. Deckwer ve Alper, karbonik anhidraz tampon çözeltisinin CO₂ absorpsiyonu üzerine etkilerini incelemiştir [79, 80]. Elk, Versteeg et al. N,N-dietiletanolamin (DEMEA), N,N-dimetiletanolamin (DMMEA), monoetanolamin (MEA), trietanolamin (TEA) and triisopropanolamin (TIPA) çözeltileri ile yine CA enzimli ortamda CO₂ absorpsiyonu ve enzim varlığının reaksiyon pKa değerine etkileri üzerine çalışmış ve yine absorpsiyon kinetiği verimi ile ilgili olumlu sonuçlar elde etmiştir [81, 82].

Çalışmanın bu kısmında, CA miktarı 100 g/m³ olarak sabit tutulup, 0.02 M, 0.027 M ve 0.035 M olmak üzere 3 farklı konsantrasyondaki FLP+CA çözeltisinin CO₂ ile 298 K, 303 K, 308 K, 313 K, 318 K ve 323 K olmak üzere 6 farklı sıcaklıkta reaksiyon kinetiği incelenmiştir. Yapılan durdurulmuş-akış deneylerine ait çıktılardan biri örnek olarak Şekil 4.5'te verilmiştir.



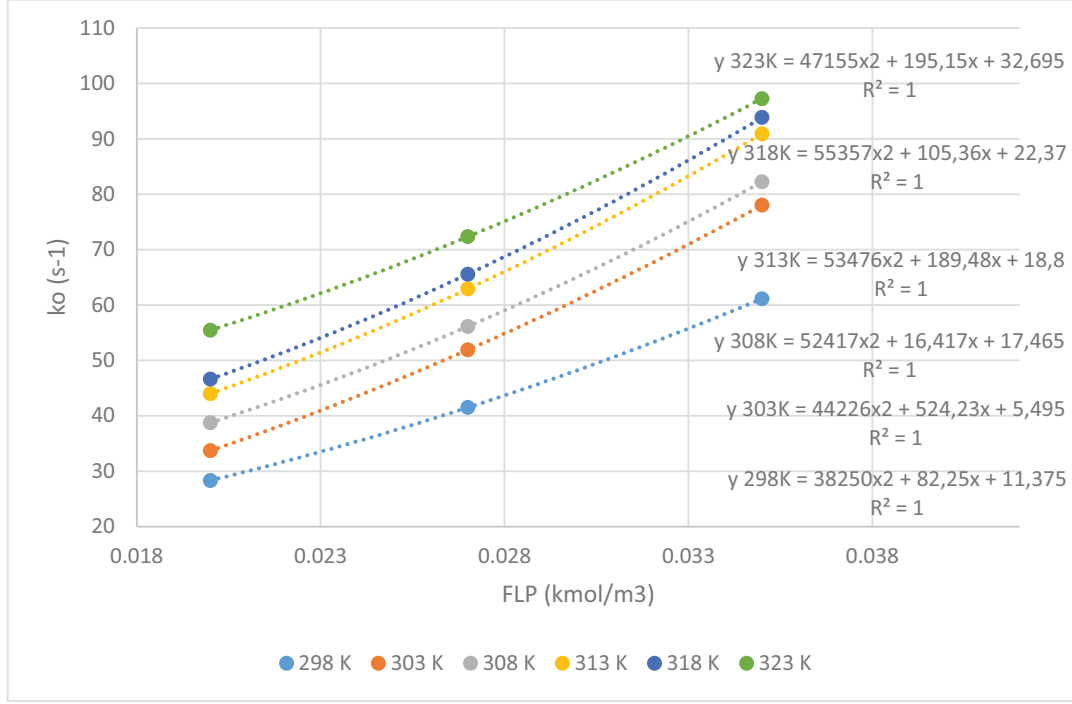
Şekil 4.5 FLP:CA:CO₂ reaksiyonunun durdurulmuş-akış deneyi çıktısı

Durdurulmuş-akış sisteminden elde edilen ölçülen birinci derecemsi hız sabitleri k_0 (s^{-1}) Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3 Değişik sıcaklıklarda CO₂:FLP:CA: Bromobenzen tepkimesinde ölçülen hız sabitleri

FLP-CA (kmol/m ³)	k_0 (s^{-1})		
	0.02	0.027	0.035
298 K	28.32	41.48	61.11
303 K	33.67	51.89	78.02
308 K	38.76	56.12	82.25
313 K	43.98	62.9	90.94
318 K	46.62	65.57	93.87
323 K	55.46	72.34	97.29

Bromobenzen ortamda, 6 farklı sıcaklıkta ve 3 farklı FLP konsantrasyonuna eklenen 100 g/m³ CA enzimi (yaklaşık olarak 2 mg) ile elde edilen çözeltinin CO₂ ile reaksiyon sonucu ölçülen, birinci derecemsi hız sabitleri k_0 (s^{-1}) beklenildiği gibi, FLP konsantrasyonu ve sıcaklıkla artış göstermiştir. Elde edilen kinetik datalar aynı konsantrasyonlarda CA eklemeksizin gerçekleştirilen deney sonuçları ile karşılaştırıldığında, 0.5 s⁻¹ ile 10 s⁻¹ arasında değişen k_0 değerlerinin 97 s⁻¹ değerine kadar yükseldiği görülmektedir. CA enziminin öngörüldüğü üzere FLP:CO₂ reaksiyonunu büyük ölçüde hızlandırdığı görülmektedir.



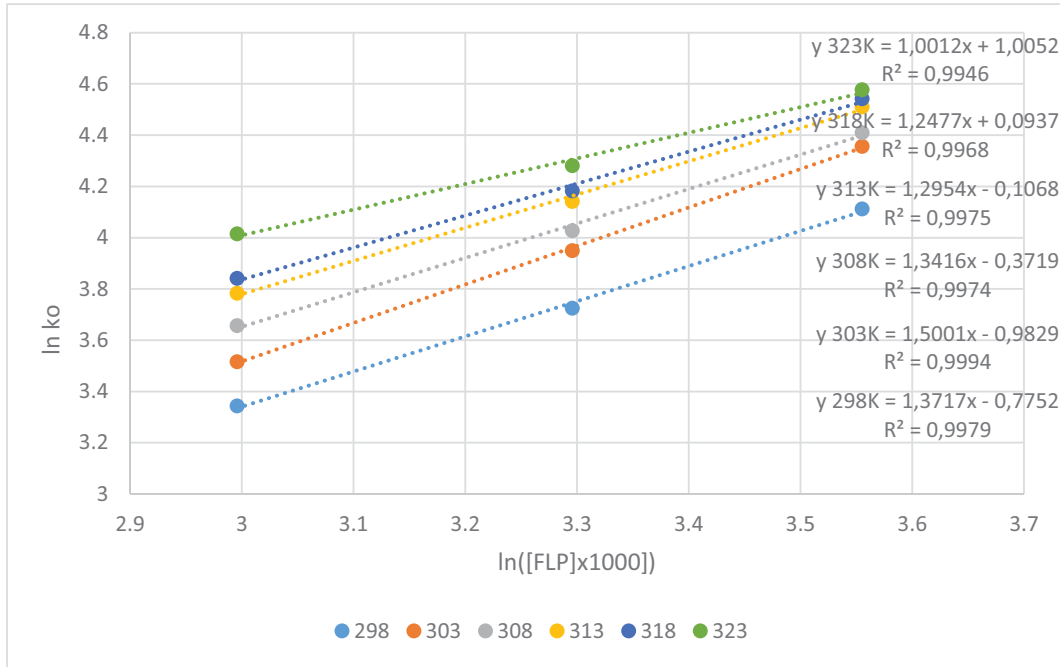
Şekil 4.6 Bromobenzen ortamında, CO₂-FLP-CA tepkimesi ölçülen hız sabitlerinin FLP konsantrasyonu ile değişimi

Şekil 4.5'te elde edilen birinci derecemsi tepkime hız sabitlerinin konsantrasyon ve sıcaklık artışına bağlı olarak artışına ait grafikte, bu artışın hangi matematiksel eğilimde olduğunu ve buna göre de tepkimenin derecesini belirlemek gerekmektedir. Reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak, k_0 değerleri polinomal artış göstermiştir ve 2.dereceden matematiksel ifadeler elde edilmiştir.

Tablo 4.4 100 g/m³ CA içeren FLP:CA Karışımının CO₂ ile Reaksiyonu Sonucu Elde Edilen İleri Yöndeki Reaksiyon Hız Sabitleri

T (K)	k _A (m ⁶ /kmol ² .s)	k ₂ (m ³ /kmol.s)	k ₁ (s ⁻¹)
298	38250	82.25	11.375
303	44226	524.23	5.495
308	52417	16.417	17.465
313	53476	189.48	18.8
318	55357	105.36	22.37
323	47155	195.15	32.695

Tepkime derecelerini belirlemek amacıyla birinci derecesli tepkime hız sabitinin doğal logaritmasına karşılık, ilgili derişimlerin doğal logaritması grafiğe geçirilmiştir. Burada, logaritmanın negatif çıkmasını önlemek amacıyla derişimler 1000 ile çarpılmıştır.

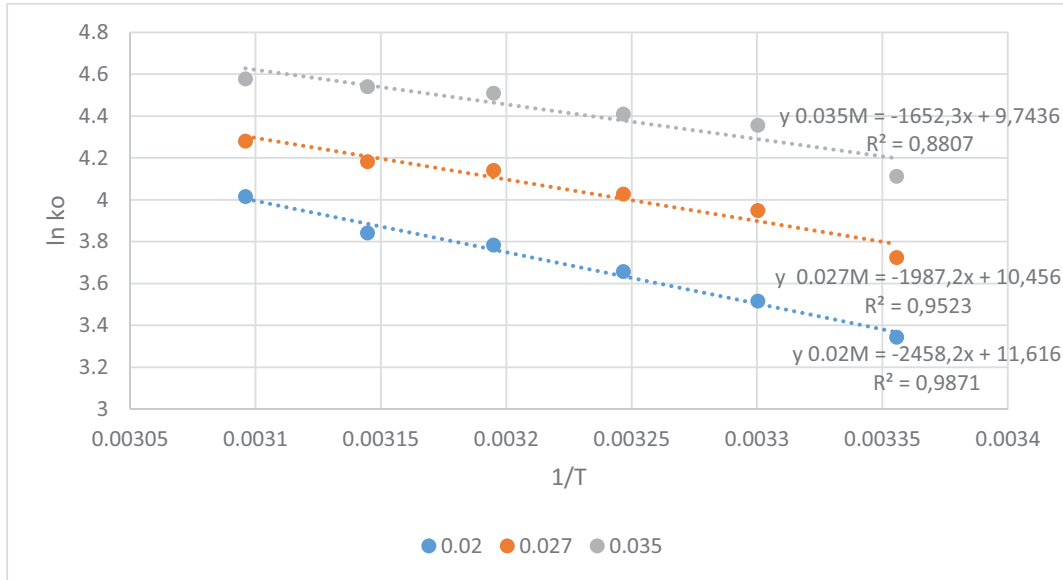


Şekil 4.7 Bromobenzen ortamda, farklı sıcaklıklarda CO₂-FLP-CA tepkimesinin FLP'ye göre derecelerinin belirlenmesi

Şekil 4.7’de görülen doğru uydurma yöntemi kullanıldığında elde edilen denklemde x’in katsayısı tepkimenin derecesini vermektedir. Buna göre bromobenzen ortamda FLP:CA:CO₂ sisteminin 298K’de tepkime derecesi 1.37; 303 K’de tepkime derecesi 1.50; 308 K’de tepkime derecesi 1.34, 313 K’de tepkime derecesi 1.34; 318 K’de tepkime derecesi 1.25; 323 K’de tepkime derecesi 1.00 olarak belirlenmiştir.

Eşitlik 3.14 ve eşitlik 3.15 temel alınarak birinci derecesli tepkime hız sabitlerinin doğal logaritmasına karşılık mutlak sıcaklığın tersinin logaritması grafiğe geçirilir ve bu verilere bir doğru uydurulursa, bu doğrunun eğimi ($-E_A/R$) terimini verecektir.

Tablo 4.3’te gösterilen ilgili verilere bahsedilen işlemler uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



Şekil 4.8 Bromobenzen ortamında, CO₂:FLP:CA sistemi için Arrhenius grafiği

Şekil 4.8’den görülebileceği üzere, veriler uygun şekilde grafiğe geçirildiğinde beklendiği gibi doğrusal bir dizilim göstermektedir. Bu grafiklerdeki eğim değerleri Arrhenius eşitliğinde kullanılarak; 3 farklı FLP konsantrasyonuna ait aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 3’te verilmiştir.

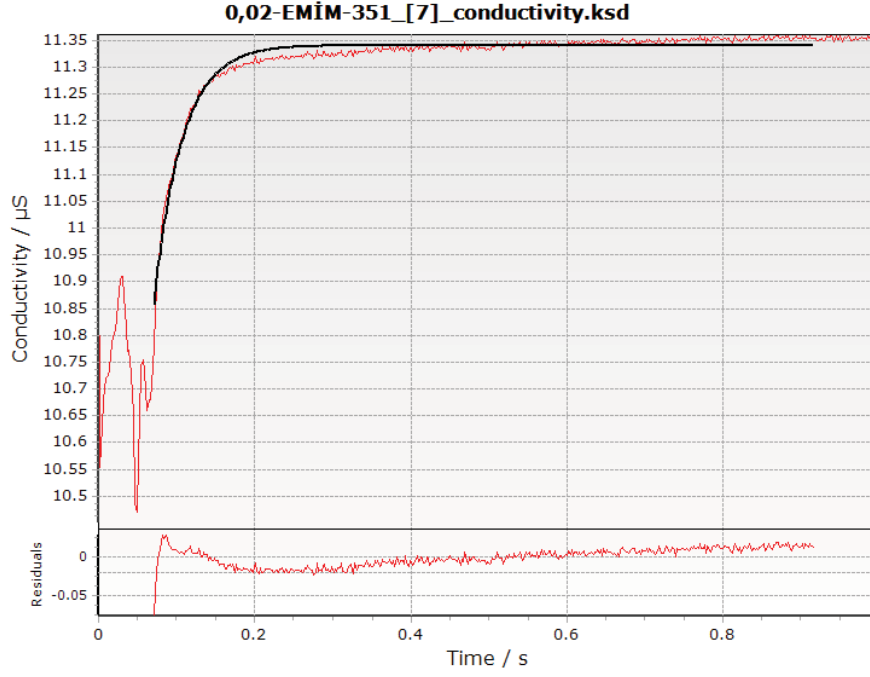
Tablo 4.5 Bromobenzen Ortamında, FLP-CA Sistemi ve Karbon Dioksit Tepkimesinin Hesaplanan Aktivasyon Enerjileri

FLP (kmol/m³)	E_A (kJ/mol),
0.02	20.44
0.027	16.52
0.035	13.74
ORT:	16.90

Tablo 4.5'te görüldüğü üzere, aktivasyon enerjisi değerleri değişik konsantrasyon değerleri için benzer şekilde hesaplanmıştır. Daha önce yapılmış olan FLP-CO₂ sistemlerinin aktivasyon enerjileri yaklaşık olarak 100-120 kJ/mol iken, CA eklenmesi ile aktivasyon enerjisi yaklaşık 15 kJ/mol seviyelerine kadar düşürülmüştür.

4.1.2.2 FLP: [emim][Tf₂N]: Bromobenzen Sistemini için Kinetik Bulgular

CO₂ ile reaksiyon hızları düşük olan sterik engelli Lewis çiftini aktive etmesi için detaylı bir literatür araştırması yapılmış ve Dyson ve araştırma grubu tarafından yapılan yayından esinlenerek radikal bir yaklaşım olarak iyonik sıvı fikri önerilmiştir [83]. Çalışmanın bu kısmında, [emim][Tf₂N] miktarı 20 ml'lik çözeltilerde 100 g/m³ olarak sabit tutulup, 0.02 M, 0.027 M ve 0.035 M olmak üzere 3 farklı konsantrasyondaki FLP- [emim][Tf₂N] çözeltilisinin CO₂ ile 298 K, 303 K, 308 K, 313 K, 318 K ve 323 K olmak üzere 6 farklı sıcaklıkta reaksiyon kinetiği incelenmiştir. Örnek bir FLP-[emim][Tf₂N]-CO₂ sisteminin KineticStudio çıktısı şekildeki gibidir.



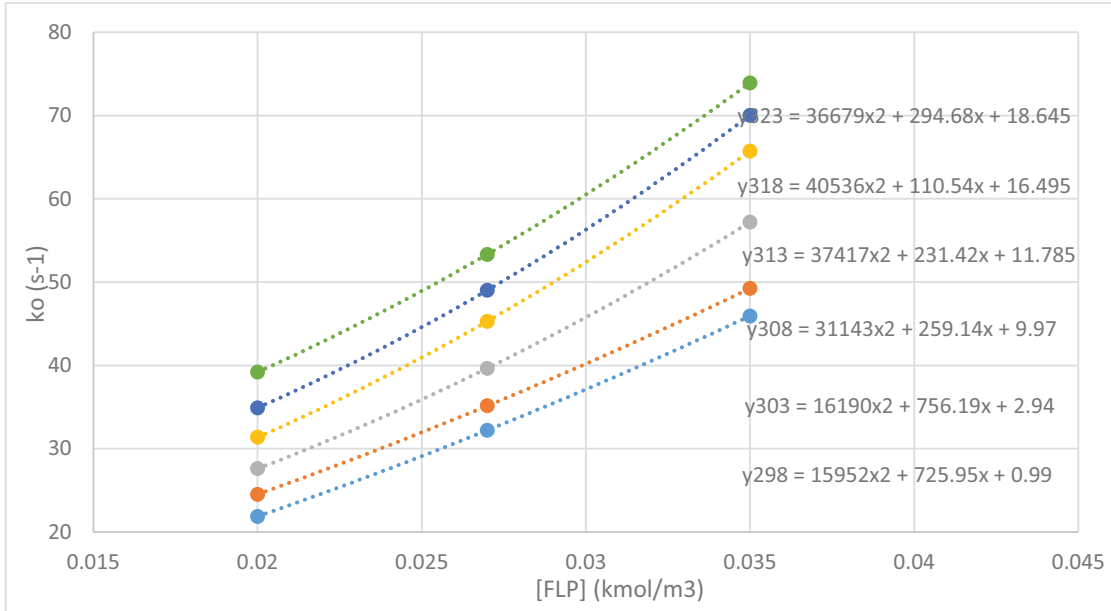
Şekil 4.9 FLP-[emim][Tf2N]-CO₂ reaksiyonunun durdurulmuş-akış deneyi çıktısı

Durdurulmuş-akış sisteminde ölçülen birinci derecemsi hız sabitleri k_0 (s⁻¹) Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6 Değişik sıcaklıklarda CO₂-FLP-[emim][Tf2N]: Bromobenzen tepkimesinde ölçülen hız sabitleri

	k_0 (s ⁻¹)		
FLP (kmol/m³)	0.02	0.027	0.035
298 K	21.89	32.22	45.94
303 K	24.54	35.16	49.24
308 K	27.61	39.67	57.19
313 K	31.38	45.31	65.72
318 K	34.92	49.03	70.02
323 K	39.21	53.34	73.89

3 farklı FLP konsantrasyonuna eklenen 100 g/m^3 $[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ile elde edilen çözeltinin CO_2 ile 6 farklı sıcaklıkta girdiği reaksiyon sonucu elde edilen hız sabitleri çizelge 4'te gösterilmiştir. Elde edilen kinetik datalar aynı konsantrasyonlarda $[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ eklemeksizin gerçekleştirilen deney sonuçları ile karşılaştırıldığında, 0.5 s^{-1} ile 10 s^{-1} arasında değişen k_0 değerlerinin 74 s^{-1} değerine kadar yükseldiği görülmektedir. $[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ eklenilerek oluşan $\text{FLP}+[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ karışımının öngörüldüğü üzere $\text{FLP}-\text{CO}_2$ reaksiyonunu büyük ölçüde hızlandırdığı görülmektedir. Fakat, birinci derecesli hız sabitleri $\text{FLP}+\text{CA}$ karışımı çözelti ile karşılaştırıldığında, CA enziminin reaksiyon hızını 97 s^{-1} değerlerine kadar çıkarabildiği görülmektedir.



Şekil 4.10 Bromobenzen ortamında, $\text{CO}_2:\text{FLP}:[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ tepkimesi için ölçülen hız sabitlerinin FLP konsantrasyonu ile değişimi

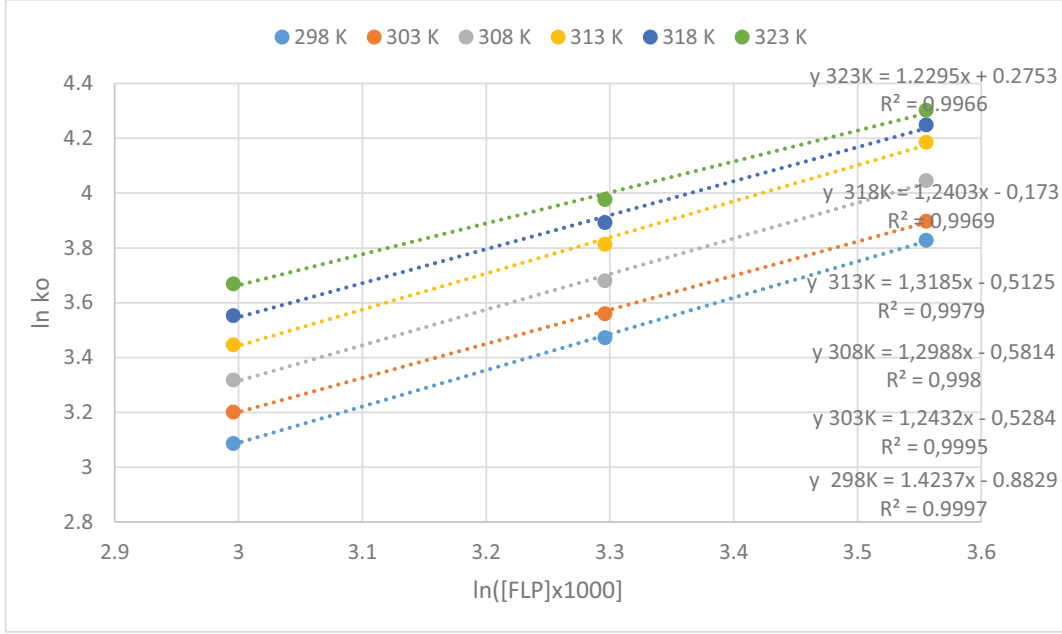
Şekil 4.10'da elde edilen birinci derecesli tepkime hız sabitlerinin konsantrasyon ve sıcaklık artışına bağlı olarak artışını ifade eden grafikte, bu artışın hangi matematiksel eğilimde olduğunu ve buna göre de tepkimenin derecesini belirlemek gerekmektedir. Reaksiyon

mekanizmasından da öngörüldüğü üzere, k_0 değerleri polinomal artış göstermiştir ve 2.dereceden matematiksel ifadeler 6 farklı sıcaklık için elde edilmiştir. Eşitlik 3.10'da ifade edilen tepkimenin ileri yöndeki hız sabitleri k_A ($m^6/kmol^2.s$), k_3 ($m^3/kmol.s$) ve k_4 (s^{-1}) değerleri Şekil 4.9'dan polinom regresyonu ile elde edilmiştir. Şekil 8'de verilerin uydurulan 2. dereceden polinom ile gösterdiği uyumluluk açıkça görülmektedir. Sonuçlar Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7 100 g/m³ [emim][Tf2N] içeren, FLP-[emim][Tf2N] Karışımının CO₂ ile Reaksiyonu Sonucu Elde Edilen İleri Yöndeki Reaksiyon Hız Sabitleri

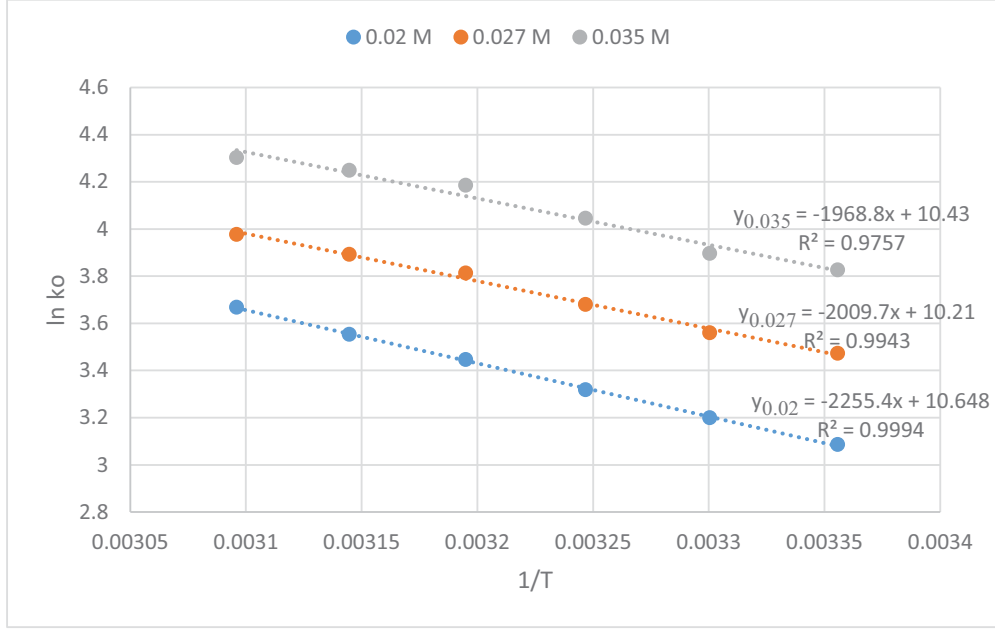
T (K)	k_A ($m^6/kmol^2.s$)	k_3 ($m^3/kmol.s$)	k_4 (s^{-1})
298	15952	725.95	0.99
303	16190	756.19	2.94
308	31143	259.14	9.97
313	37417	231.42	11.785
318	40536	110.54	16.495
323	36679	294.68	18.645

Yapılan üç moleküllü tepkime mekanizması varsayımının doğruluğunun tespiti için tepkime derecesi belirlenmiştir. Bu amaçla, birinci derecesli tepkime hız sabitinin (k_0 (s^{-1})) doğal logaritmasına karşılık, ilgili derişimlerin doğal logaritması grafiğe geçirilmiştir. Şekil 9'da üç farklı derişimde ve altı farklı sıcaklıkta CO₂:FLP:[emim][Tf2N]:Bromobenzen sistemi için çizilmiş tepkime derecesi grafiği görülmektedir.



Şekil 4.11 Bromobenzen ortamında, farklı sıcaklıklarda CO₂-FLP-[emim][Tf₂N] tepkimesinin FLP'ye göre derecelerinin belirlenmesi

Şekil 4.10'a göre FLP-[emim][Tf₂N] sistemi için 6 farklı sıcaklıkta gerçekleşen tepkimelerde tepkime dereceleri beklenildiği gibi 1.00 ile 2.00 arasında olduğu görülmektedir. Buna göre bromobenzenli ortamda FLP:[emim][Tf₂N]:CO₂ sisteminin 298 K'de tepkime derecesi 1.42; 303 K'de tepkime derecesi 1.24; 308 K'de tepkime derecesi 1,30, 313 K'de tepkime derecesi 1.32; 318 K'de tepkime derecesi 1.24; 323 K'de tepkime derecesi 1.23 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.12 Bromobenzen ortamında, [emim][Tf2N]:CO₂:FLP sistemi için Arrhenius grafiği

Şekil 4.12'den görülebileceği üzere, veriler uygun şekilde grafiğe geçirildiğinde beklendiği gibi doğrusal bir dizilim göstermektedir. 3 farklı konsantrasyon için elde edilen doğrusal dataların eğimi Arrhenius eşitliğinde yerine yazıldığında, her bir konsantrasyon için aktivasyon enerjisi verileri elde edilmiştir.

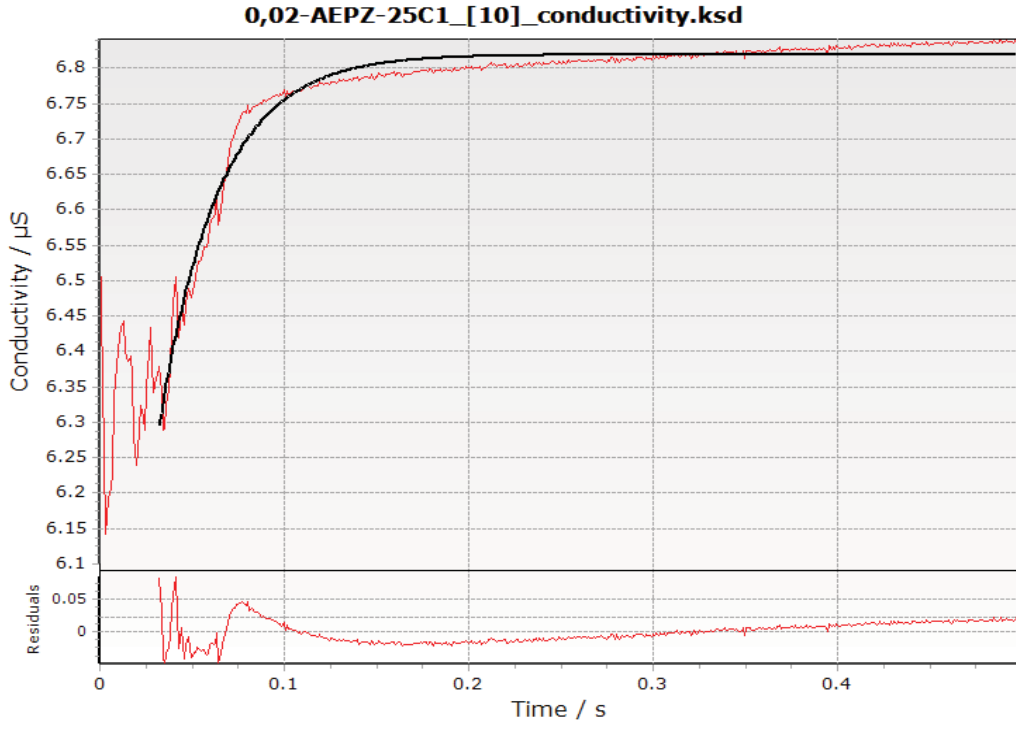
Tablo 4.8 Bromobenzen Ortamında, FLP:[emim][Tf2N] Sistemi ve Karbon Dioksit Tepkimesinin Hesaplanan Aktivasyon Enerjileri

FLP (kmol/m ³)	E _A (kJ/mol),
0.02	18.75
0.027	16.71
0.035	16.37
ORT:	17.28

Tablo 4.8’de verilerden yola çıkarak, farklı derişimlerdeki aktivasyon enerjisi değerlerinin benzer olduğu söylenebilir. Daha önce yapılmış olan FLP:CO₂ sistemlerinin aktivasyon enerjileri yaklaşık olarak 100-120 kJ/mol iken, [emim][Tf₂N] eklenmesi ile aktivasyon enerjisi yaklaşık 17 kJ/mol seviyelerine kadar düşürülmüştür. FLP:CA:CO₂ sistemi ile karşılaştırıldığında, CA enzimi eklenmesi durumunda aktivasyon enerjisinin benzer değerlerle elde edildiği görülmektedir.

4.1.2.3 FLP: AEPZ: Bromobenzen Sistemini için Kinetik Bulgular

Tez çalışmasının bu kısmında, Karbon dioksit ile tepkime hızları nispeten düşük olan FLP sisteminin reaksiyon hızının arttırmak için bir piperazin türevi olan halkalı yapıya ve birden fazla amino grubuna sahip amino etil piperazin (AEPZ) kullanılmıştır. FLP-CA ve FLP-emim karışımlarında olduğu gibi FLP-AEPZ sisteminde de AEPZ miktarı 20 ml’lik çözeltide 100 g/m³ olarak sabit tutulup, 0.02 M, 0.027 M ve 0.035 M olmak üzere 3 farklı konsantrasyondaki FLP-AEPZ çözeltisinin CO₂ ile 298 K, 303 K, 308 K, 313 K, 318 K ve 323 K olmak üzere 6 farklı sıcaklıkta reaksiyon kinetiği incelenmiştir. Örnek bir FLP-AEPZ-CO₂ sisteminin KineticStudio çıktısı şekildeki gibidir.

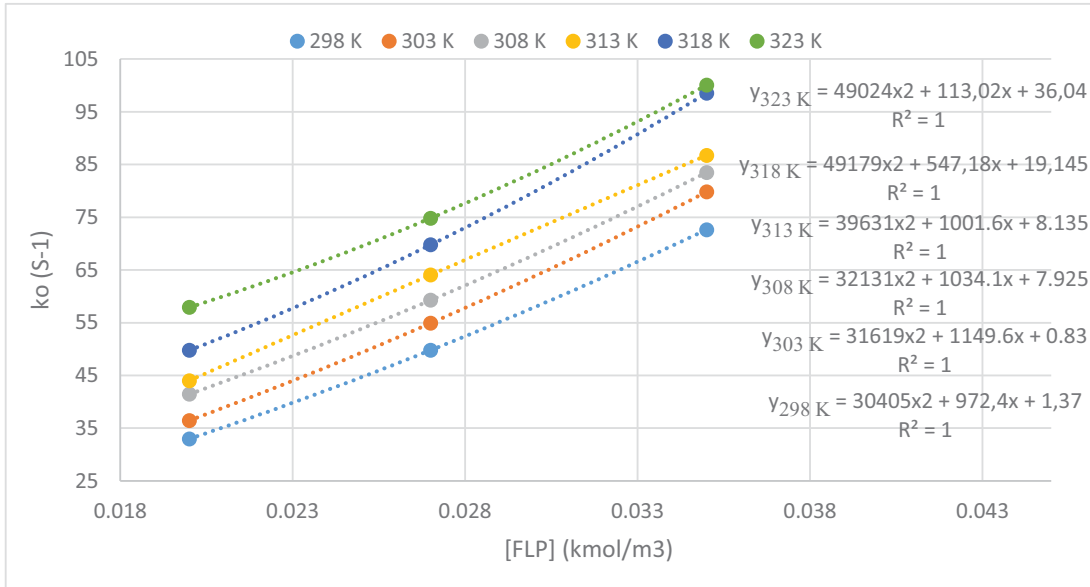


Şekil 4.13 FLP-AEPZ-CO₂ reaksiyonunun durdurulmuş-akış deneyi çıktısı

Tablo 4.9 Değişik sıcaklıklarda CO₂-FLP-AEPZ: Bromobenzen tepkimesinde ölçülen hız sabitleri

FLP - AEPZ (kmol/m ³)	k _o (s ⁻¹)		
	0.02	0.027	0.035
298 K	32.98	49.79	72.65
303 K	36.47	54.92	79.8
308 K	41.46	59.27	83.48
313 K	44.02	64.07	86.74
318 K	49.76	69.77	98.54
323 K	57.91	74.83	100.05

3 farklı FLP konsantrasyonuna eklenen 100 g/m³ AEPZ ile elde edilen çözeltinin CO₂ ile 6 farklı sıcaklıkta girdiği reaksiyon sonucu elde edilen hız sabitleri Tablo 4.9’da gösterilmiştir. Elde edilen kinetik datalar aynı konsantrasyonlarda AEPZ eklemeksizin gerçekleştirilen deney sonuçları ile karşılaştırıldığında, 0.5 s⁻¹ ile 10 s⁻¹ arasında değişen k₀ değerlerinin 100 s⁻¹ değerine kadar yükseldiği görülmektedir. AEPZ eklenmesinin öngörüldüğü üzere FLP-CO₂ reaksiyonunu büyük ölçüde hızlandırdığı görülmektedir. Daha önce aynı koşullarda gerçekleştirilmiş olan FLP:CA ve FLP:emim sistemleri ile karşılaştırıldığında k₀ değerlerinin FLP-CA sisteminin k₀ değerlerine oldukça yakın çıktığı ve yine FLP-[emim][Tf₂N] sistemine oranla daha yüksek k₀ (s⁻¹) değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

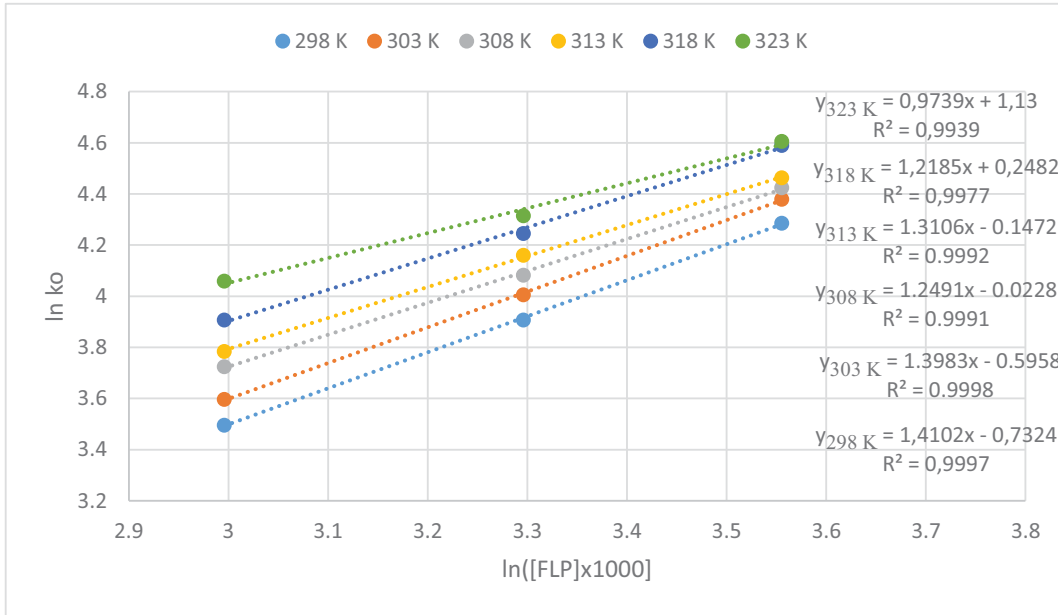


Şekil 4.14 Bromobenzen ortamında, CO₂-FLP-AEPZ tepkimesi için ölçülen hız sabitlerinin FLP konsantrasyonu ile değişimi

Şekil 4.14’te elde edilen birinci derecemsi tepkime hız sabitlerinin konsantrasyon ve sıcaklık artışına bağlı olarak artışını ifade eden grafikte, bu artışın hangi matematiksel eğilimde olduğunu ve buna göre de tepkimenin derecesini belirlemek gerekmektedir. Reaksiyon mekanizmasından da öngörüldüğü üzere, k₀ değerleri polinomal artış göstermiştir ve 2. dereceden matematiksel ifadeler 6 farklı sıcaklık için elde edilmiştir. Eşitlik 3.10’da ifade edilen k_A, k₃ ve k₄ değerleri bu denklemlerin katsayılarından elde edilmektedir.

Tablo 4.10 100 g/m³ AEPZ içeren FLP-AEPZ Karışımının CO₂ ile Reaksiyonu Sonucu Elde Edilen İleri Yöndeki Reaksiyon Hız Sabitleri

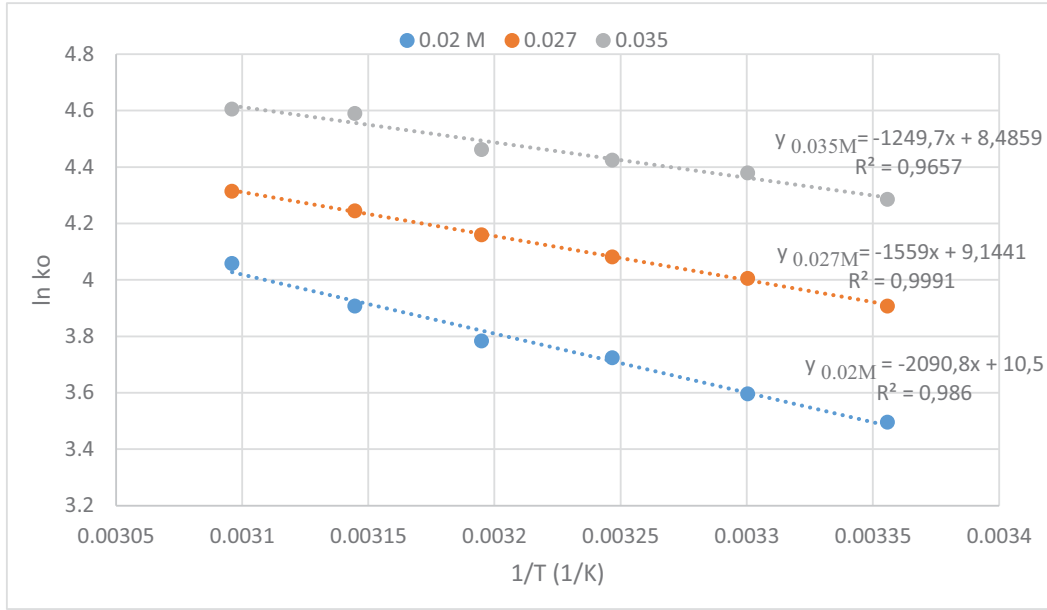
T (K)	k _A (m ⁶ /kmol ² .s)	k ₃ (m ³ /kmol.s)	k ₄ (s ⁻¹)
298	30405	972.4	1.37
303	31619	1149.6	0.83
308	32131	1034.1	7.925
313	39631	1001.6	8.135
318	49179	547.18	19.145
323	49024	113.02	36.04



Şekil 4.15 Bromobenzen ortamda, farklı sıcaklıklarda CO₂:FLP:AEPZ tepkimesinin FLP'ye göre derecelerinin belirlenmesi

Şekil 4.15'te görülen doğru uydurma yöntemi kullanıldığında elde edilen denklemlerin eğimi tepkimenin derecesini vermektedir. Değişik sıcaklıklarda gerçekleşen tepkimelerde tepkime dereceleri 1.00 ile 2.00 arasında olduğu belirlenmiştir. Buna göre bromobenzenli

ortamda FLP:AEPZ:CO₂ sisteminin 298K’de tepkime derecesi 1.41; 303 K’de tepkime derecesi 1.40; 308 K’de tepkime derecesi 1,25, 313 K’de tepkime derecesi 1.31; 318 K’de tepkime derecesi 1.21; 323 K’de tepkime derecesi 0.97 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.16 Bromobenzen ortamında, AEPZ-CO₂-FLP sistemi için Arrhenius grafiği

Tablo 4.9’da verilen birinci derecemsi hız sabitleri k₀ (s⁻¹) kullanılarak, Şekil 14’te gösterilen Arrhenius grafikleri oluşturulmuş ve bu grafiklerdeki verilere uygun doğrular uydurularak tepkimenin aktivasyon enerjisi üç farklı derişim için de elde edilmiştir.

Tablo 4.11 Bromobenzen Ortamında, FLP-AEPZ Sistemi ve Karbon Dioksit Tepkimesinin Hesaplanan Aktivasyon Enerjileri

FLP (kmol/m³)	E_A (kJ/mol)
0.02	17.38
0.027	12.96
0.035	10.39
ORT:	13.57

Tablo 4.11’de FLP-AEPZ-CO₂ reaksiyonu için 3 farklı konsantrasyona ait aktivasyon enerjisi değerleri verilmiştir. Diğer iki sistem ile karşılaştırıldığında (FLP:CA:CO₂ ve FLP:emim:CO₂), aktivasyon enerjisi değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir.

Tablo 4.12’de Bromobenzen ortamında, FLP:Aktivatör hibrit sistemler için hesaplanan tepkime dereceleri, ileri yöndeki hız sabitleri ve aktivasyon enerjilerinin genel bir özeti görülmektedir.

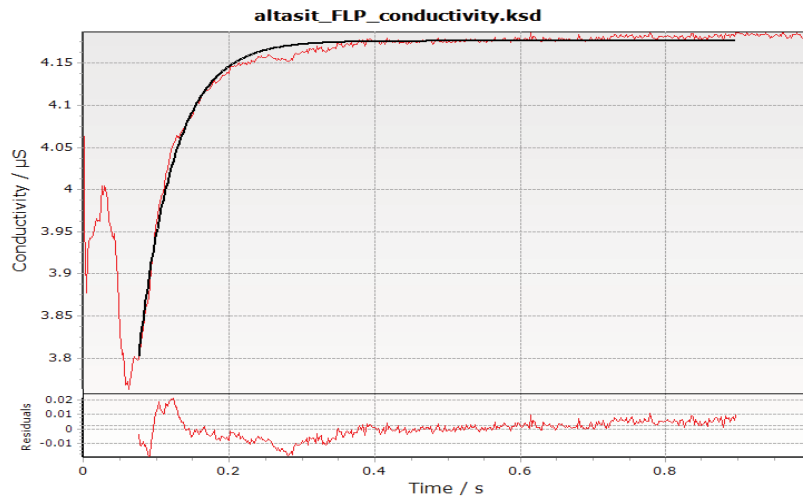
Tablo 4.12 Bromobenzen ortamında, FLP-Aktivatör hibrit sistemler için hesaplanan tepkime dereceleri, ileri yöndeki hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri

Hibrit Sistem	FLP: Bromobenzen	FLP-CA: Bromobenzen	FLP- [emim][Tf2N]: Bromobenzen	FLP-AEPZ: Bromobenzen
Tepkime Derecesi, n (298 K)	0,94	1,37	1,42	1,41
k (m ³ /kmol.s) (298 K)	67,99	82,25	725,95	972,4
k (m ⁶ /kmol ² .s) (298 K)	-	38250	15952	30405
Tepkime Derecesi, n (303K)	0,95	1,50	1,24	1,40
k (m ³ /kmol.s) (303 K)	180,3	524,23	756,19	1149,6
k (m ⁶ /kmol ² .s) (303 K)	-	44226	16190	31619
Tepkime Derecesi, n (308 K)	1,07	1,34	1,30	1,25
k (m ³ /kmol.s) (308 K)	204,69	16,42	259,14	1034,1
k (m ⁶ /kmol ² .s) (308 K)	-	52417	31143	32131
Tepkime Derecesi, n (313 K)	1,06	1,29	1,32	1,31
k (m ³ /kmol.s) (313 K)	309,54	189,48	231,42	1001,6
k (m ⁶ /kmol ² .s) (313 K)	-	53476	37417	39631
E _A (kJ/mol) (Aritmetik Ortalama)	118,907	16,90	17,28	13,57

Bu çalışmada, sterik engelli Lewis asit ve sterik engelli Lewis baz çiftinin CO₂ ile verdiği tepkimenin hızını artırabilmek adına önerilmiş 3 farklı hibrit çözelti karışımından elde edilen kinetik veriler detaylı incelenmiş, öngörüldüğü üzere önerilen sistemlerin tepkime hızlarını arttığı ve aktivasyon enerjilerinin düştüğü açıkça gözlenmiştir.

4.1.3 Alternatif Asit ile Hazırlanmış FLP:CO₂:Bromobenzen Sistemleri için Kinetik Bulgular

Tez çalışmasının ilk kısmında, Lewis asidi olarak Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü tarafından sentezlenmiş olan klorobis(pentaflorofenil)boran (B(C₆F₅)₂Cl) ve Lewis bazı olarak Tri-Tert-Bütilfosfin (P(t-Bu)₃) kullanılarak gerçekleştirilen nötrleşme reaksiyonunun kinetiği incelenmiştir. Ticari olarak temini mümkün olmayan B(C₆F₅)₂Cl asidine alternatif olarak proje kapsamında ticari olarak elde edilmiş olan sterik engelli Tris(pentafluorophenyl)borane (B(C₆F₅)₂Cl Lewis asidinin sterik engelli Lewis bazı olan P(t-Bu)₃ ile gerçekleştirdiği nötrleşme reaksiyonunun kinetik sonuçları durdurulmuş-akış reaktörü sistemiyle elde edilmiştir. Reaksiyon verilerinin eldesi için tıpkı çalışmanın diğer kısımlarında tekrarlandığı gibi 0.02 M, 0.027 M ve 0.035 M olmak üzere 3 farklı konsantrasyonda ve 6 farklı sıcaklıkta reaksiyon kinetiği üzerine çalışılmıştır ve örnek bir B(C₆F₅)₂Cl ile hazırlanmış FLP:CO₂:Bromobenzen sistemi için durdurulmuş akış deneyi çıktısı Şekil 4.17'deki gibidir.



Şekil 4.17 Alternatif Asit ile FLP:Bromobenzen:CO₂ reaksiyonunun durdurulmuş-akış deneyi çıktısı

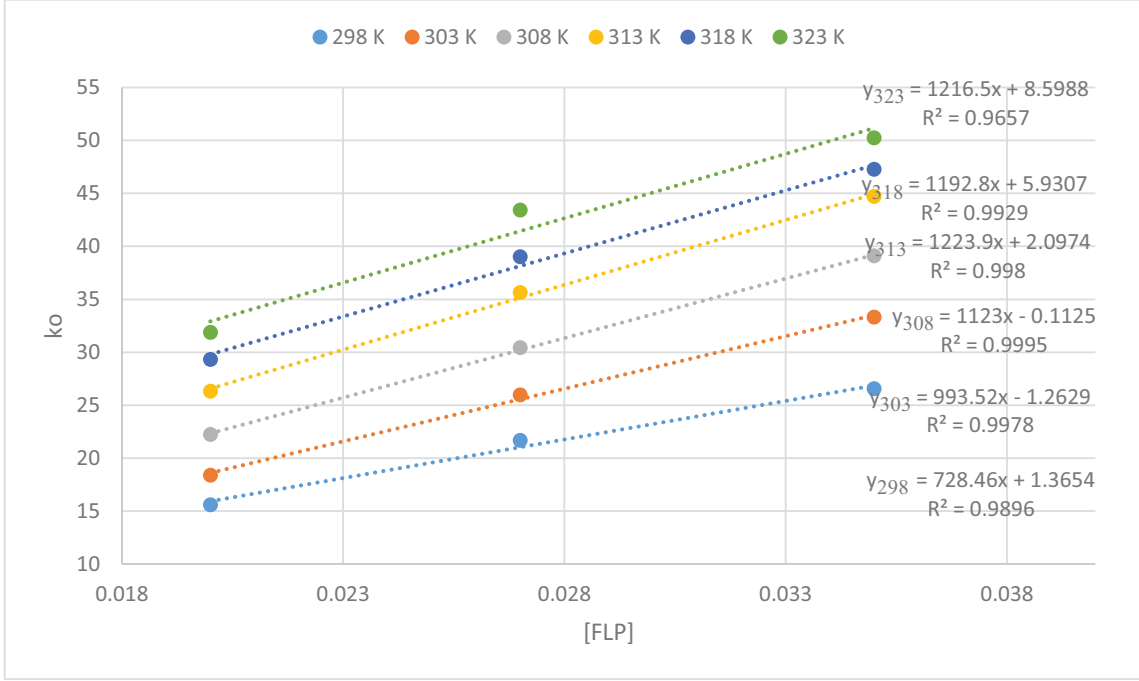
3 farklı konsantrasyon için 6 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonların sonucunda elde edilen birinci derecemsi k_0 (s-1) değerleri Tablo 4.13'te verilmiştir.

Tablo 4.13 Değişik Sıcaklıklarda Alternatif Asit ile Hazırlanmış FLP:CO₂:Bromobenzen tepkimesinde ölçülen hız sabitleri

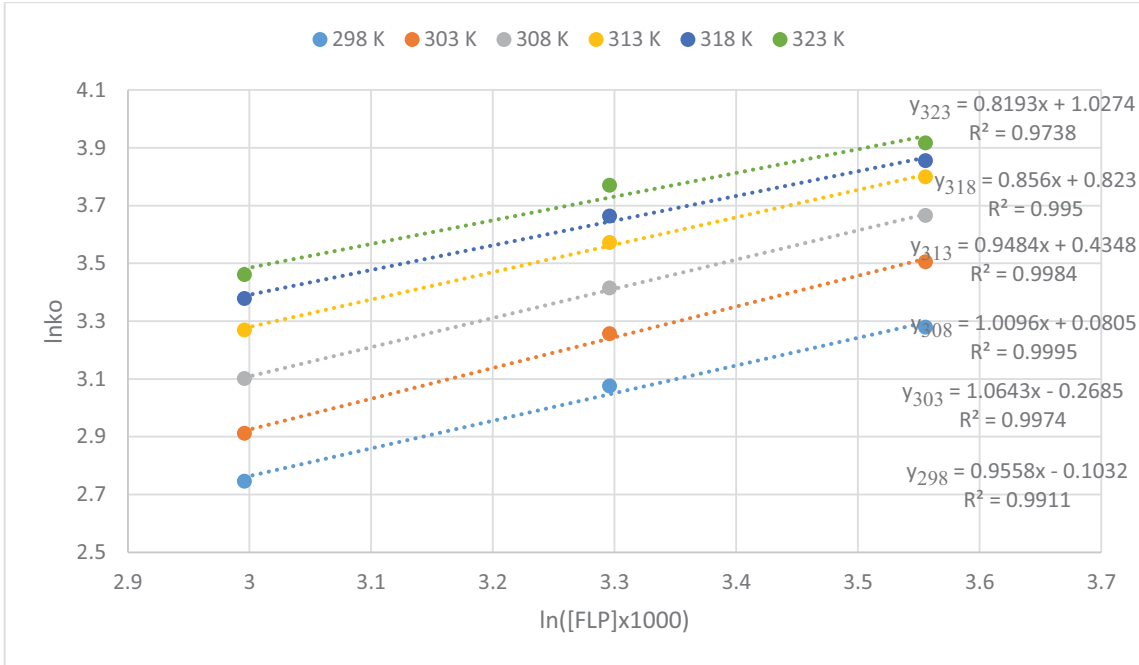
FLP [kmol/m ³]	k_0 (s-1)		
	0.02	0.027	0.035
298	15.59	21.68	26.56
303	18.39	25.97	33.32
308	22.23	30.43	39.09
313	26.32	35.62	44.71
318	29.32	39.01	47.27
323	31.87	43.43	50.25

Sentezlenmiş sterik engelli asitle hazırlanan FLP:CO₂ reaksiyonunun hız sabitlerinin ifade edildiği Tablo 4.1'deki verilere bakıldığında k_0 (s-1) değerlerinin aynı koşullarda 0.5 ve 10.5 değerleri arasında değiştiği görülmektedir. Ticari olarak elde edilen B(C₆F₅)₂Cl Lewis asidi ile gerçekleştirilen reaksiyonların k_0 (s-1) değerlerinin 50 s-1 seviyelerine ulaştığı görülmektedir.

Bromobenzen ortamında, ticari asit ile hazırlanmış 3 farklı FLP konsantrasyonlarının 6 farklı sıcaklıkta ölçülmüş olan birinci derecemsi hız sabitlerinin, FLP konsantrasyonu ile değişimi Şekil 4.18'de gösterilmektedir. Gerçekleştirilmiş olan tepkimelerin derecelerinin belirlenmesi amacıyla birinci derecemsi tepkime hız sabitinin doğal logaritmasına karşılık, ilgili derişimlerin doğal logaritması grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.19'da gösterilmiştir.



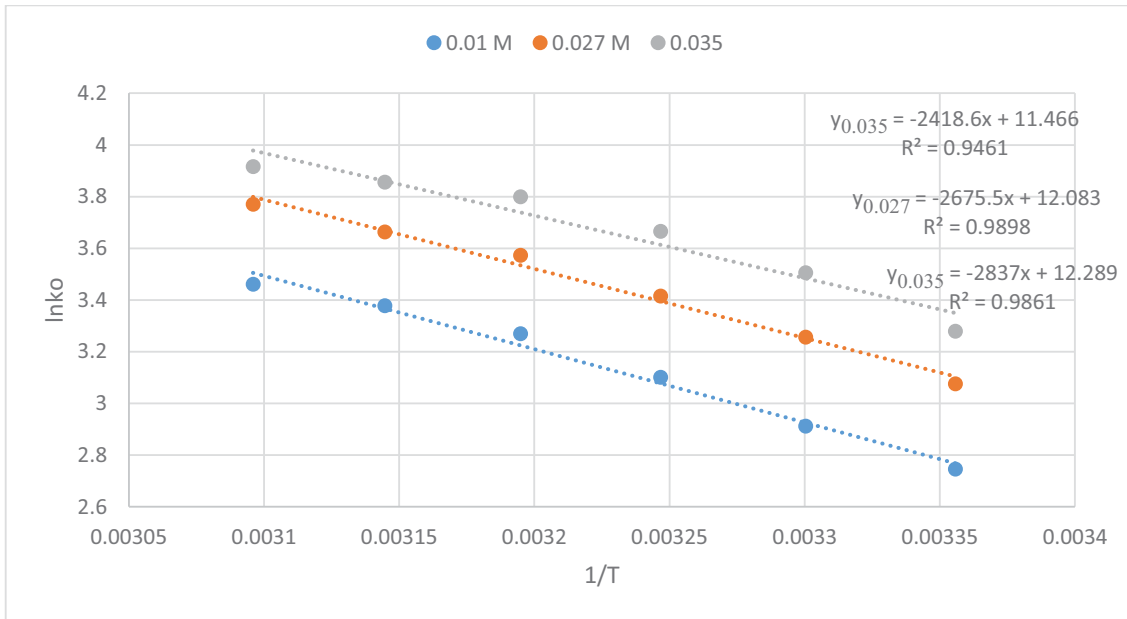
Şekil 4.18 Bromobenzen ortamında, Alternatif Asit ile Hazırlanmış CO₂-FLP tepkimesi için ölçülen hız sabitlerinin FLP konsantrasyonu ile değişimi



Şekil 4.19 Bromobenzen ortamında, farklı sıcaklıklarda Alternatif Asit ile Hazırlanmış CO₂-FLP tepkimesinin FLP'ye göre derecelerinin belirlenmesi

Tez çalışmasının önceki kısımlarında da ifade edildiği gibi Şekil 4.19’da elde edilen denklemlerde x’in katsayısı tepkimenin derecesini vermektedir. Buna göre ticari sterik engelli Lewis asidi olan Tris(pentafluorophenyl)borane (B(C6F5)2Cl sterik engelli Lewis bazı olan P(t-Bu)₃ yapılarının gerçekleştirdiği nötrleşme reaksiyonunun tepkime dereceleri öngörüldüğü şekilde 1 olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, tepkimenin hazırlanmış olan FLP yapılarına göre 1.dereceden olduğu görülmektedir.

Alternatif asit ile hazırlanmış FLP:CO₂:Bromobenzen sistemleri için eşitlik 3.14 ve eşitlik 3.15 kullanılarak 3 farklı FLP konsantrasyonuna ait aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Arrhenius bağıntısı kapsamında çözeltilerin lnko değerlerine karşılık 1/T değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.20’de gösterilmiştir.



Şekil 4.20 Bromobenzen ortamında, Alternatif Asit ile Hazırlanmış CO₂-FLP sistemi için Arrhenius grafiği

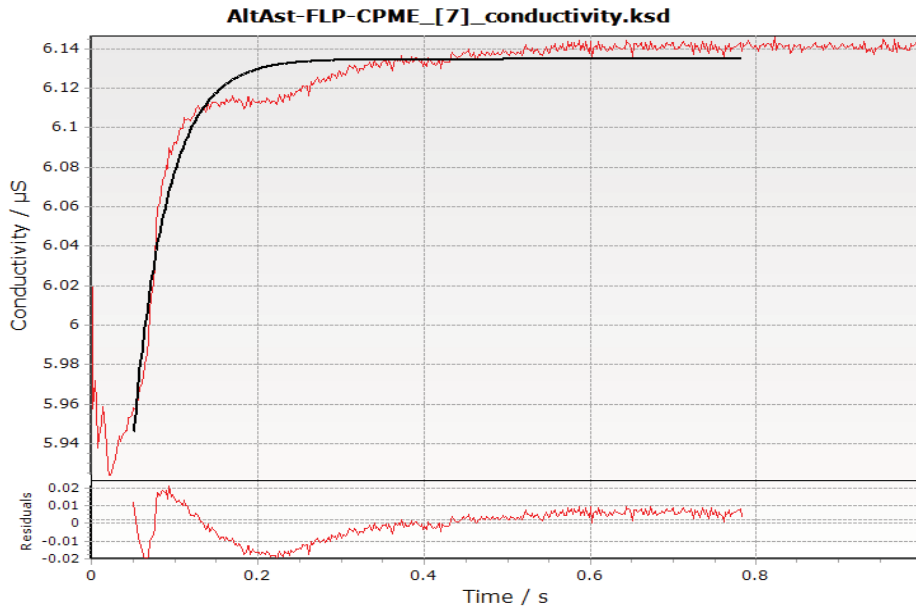
Şekil 4.20’de ifade edilmiş olan doğruların Arrhenius bağıntısı doğrultusunda eğimleri kullanılarak Bromobenzen ortamında, alternatif asit ile hazırlanmış CO₂-FLP sistemi için hesaplanan aktivasyon enerjileri 0.02 M, 0.027 M ve 0.035 M için sırasıyla 23.58 kJ/mol , 22.24 kJ/mol ve 20.11 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

4.1.4 Farklı Çözücü Ortamında FLP:CO₂ Sistemleri için Kinetik Bulgular

Çalışmanın son aşamasında, daha önce çözücü olarak kullanılmış olan bromobenzenin, MSDS özellikleri göz önünde bulundurularak daha çevreci ve toksik olmayan yeni çözelti alternatifleri incelenmiştir. Bu kapsamda Siklofenil Metil Eter (CPME) ve Tert-Bütül Metil Eter (MTBE) çözücüleri aynı konsantrasyon koşullarında çözücü ortamı olarak kullanılmıştır. Kullanılan iki farklı Lewis asidinin CO₂ yakalama performansları kıyaslanmıştır ve çalışmanın son kısmında ticari Lewis asidi olan B(C₆F₅)₂Cl kullanılarak FLP yapıları hazırlanmıştır.

4.1.4.1 FLP: CO₂ : CPME Sistemi için Kinetik Bulgular

Ticari Lewis asidi ile hazırlanan FLP: CO₂:CPME Sistemi için durdurulmuş-akış çıktısı örneği Şekil 4.21'deki gibidir. FLP:CO₂:CPME sistemi için 3 farklı konsantrasyon ile 6 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonların sonucunda elde edilen birinci derecemsi ko (s-1) değerleri Tablo 4.14'te verilmiştir.



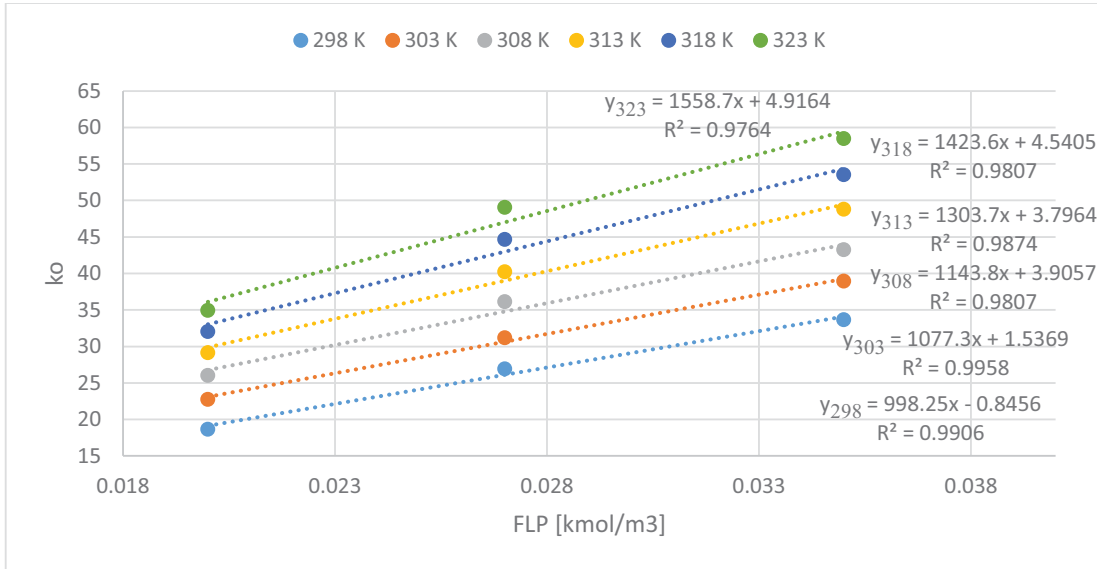
Şekil 4.21 FLP:CO₂:CPME Sisteminin durdurulmuş-akış çıktısı

Tablo 4.14 Değişik sıcaklıklarda FLP:CO₂:CPME tepkimesinde ölçülen hız sabitleri

FLP [kmol/m ³]	k _o (s ⁻¹)		
	0.02	0.027	0.035
298	18.67	26.95	33.7
303	22.76	31.23	38.96
308	26.04	36.18	43.29
313	29.19	40.27	48.83
318	32.09	44.71	53.56
323	34.97	49.1	58.49

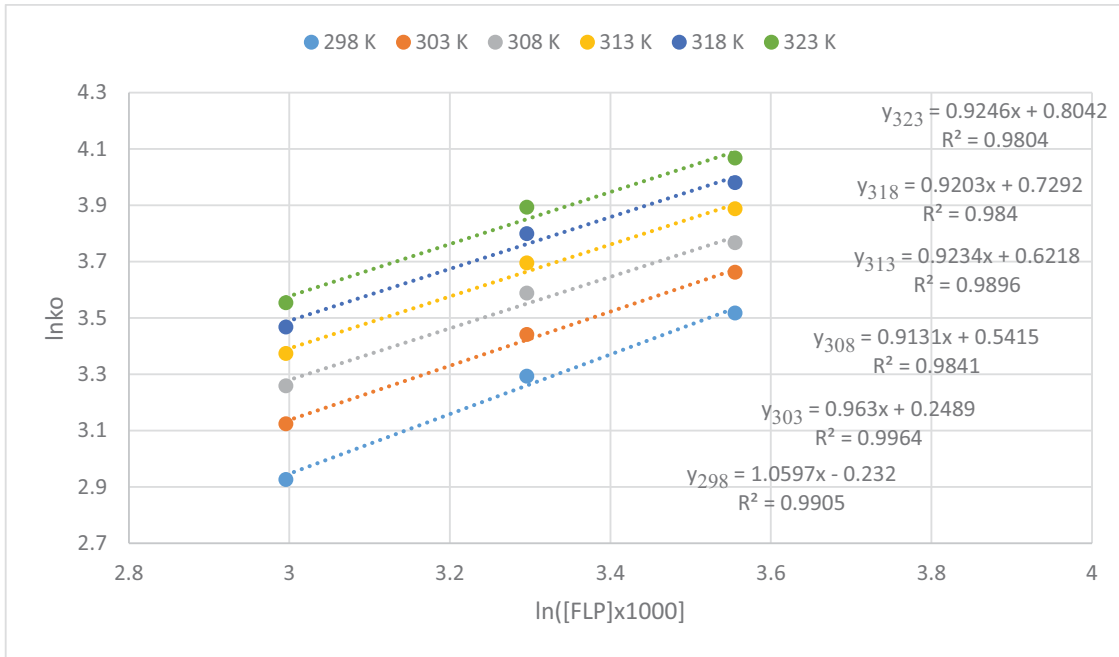
Tablo 4.14'te ifade edilen veriler Tablo 4.13'teki veriler ile karşılaştırıldığında, CPME ortamının FLP molekülünü homojen olarak çözebildiğine ve bromobenzen ortamına çevreci bir alternatif olarak kullanılabilceğine karar verilmiştir.

CPME ortamında, ticari asit ile hazırlanmış 3 farklı FLP konsantrasyonlarının 6 farklı sıcaklıkta ölçülmüş olan birinci derecemsi hız sabitlerinin, FLP konsantrasyonu ile değişimi Şekil 4.22'de gösterilmektedir.



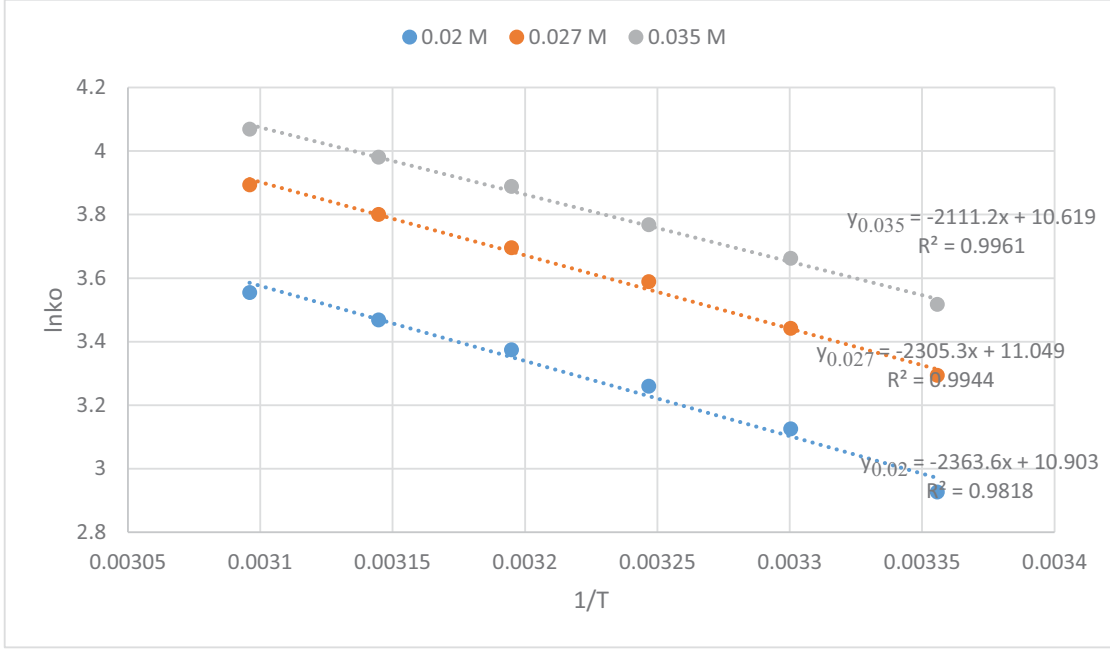
Şekil 4.22 CPME ortamında, CO₂-FLP tepkimesi ölçülen hız sabitlerinin FLP konsantrasyonu ile değişimi

Gerçekleştirilmiş olan tepkimelerin derecelerinin belirlenmesi amacıyla birinci derecesli tepkime hız sabitinin doğal logaritmasına karşılık, ilgili derişimlerin doğal logaritması grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.23'te gösterilmiştir.



Şekil 4.23 CPME ortamında, farklı sıcaklıklarda CO₂-FLP tepkimesinin FLP'ye göre derecelerinin belirlenmesi

Şekil 4.23'e bakıldığında, CPME ortamında hazırlanan FLP konsantrasyonunun CO₂ ile tepkimelerinin FLP yapısına göre dereceleri 0.9-1.05 aralığında belirlenmiştir. 3 farklı konsantrasyon için gerçekleştirilen tepkimelerin aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi amacıyla lnko değerlerine karşılık 1/T değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.24'te ifade edilmiştir.

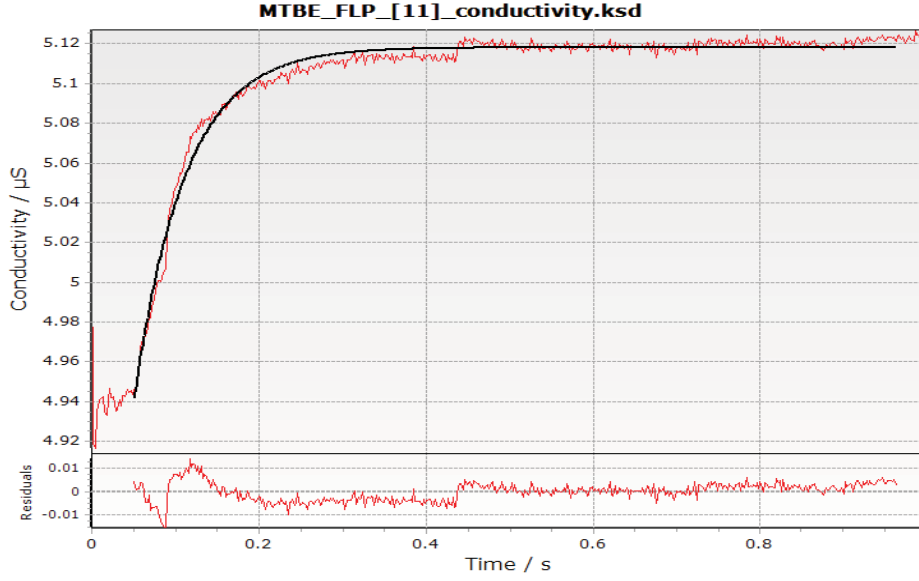


Şekil 4.24 CPME ortamında, CO₂-FLP sistemi için Arrhenius grafiği

Şekil 4.24'te ifade edilmiş olan doğruların Arrhenius bağıntısı doğrultusunda eğimleri kullanılarak CPME ortamında, alternatif asit ile hazırlanmış CO₂-FLP sistemi için hesaplanan aktivasyon enerjileri 0.02 M, 0.027 M ve 0.035 M için sırasıyla 19.88 kJ/mol , 19.39 kJ/mol ve 17.85 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

4.1.4.2 FLP:CO₂:MTBE Sistemi için Kinetik Bulgular

FLP:CO₂ reaksiyonuna çözücü ortamı olarak önerilen bir diğer çözücü alternatifi Tert-Bütül Metil Eter (MTBE)'dir. MTBE ortamının sahip olduğu düşük kaynama noktası sebebiyle reaksiyonlar 3 farklı konsantrasyonda ve 5 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. FLP:CO₂:MTBE sistemi için örnek bir durdurulmuş-akış deneyi çıktısı Şekil 4.25'teki gibidir.



Şekil 4.25 FLP:CO₂:MTBE sistemi için durdurulmuş-akış deneyi çıktısı

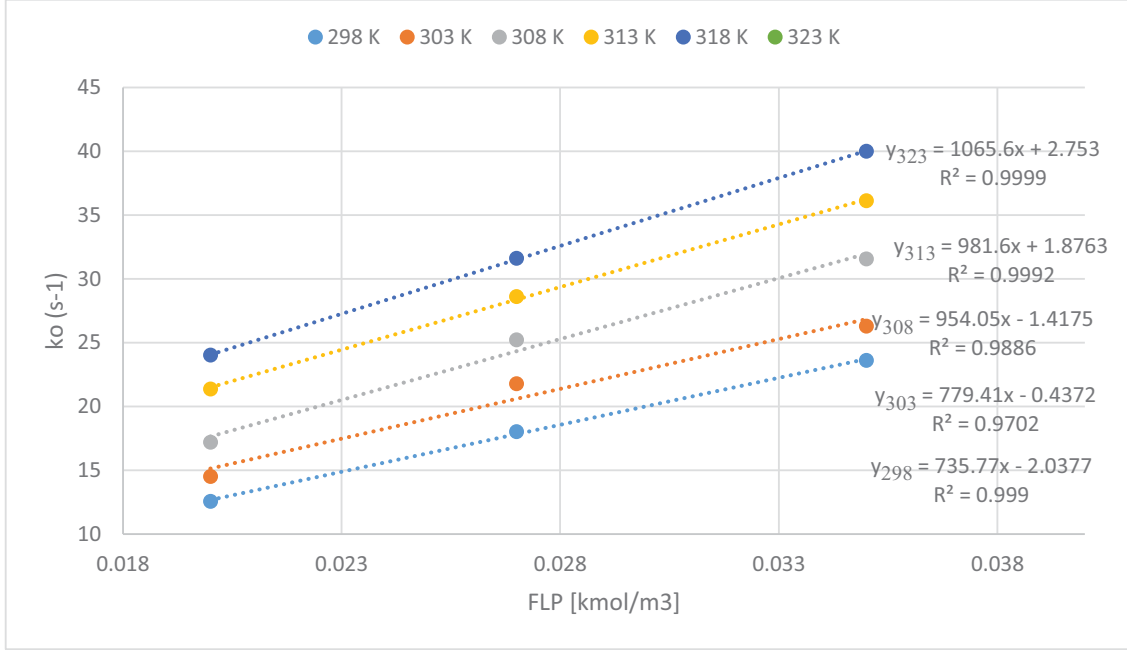
FLP:CO₂:MTBE sistemi için 3 farklı konsantrasyon ile 5 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonların sonucunda elde edilen birinci derecemi ko (s-1) değerleri Tablo 4.15'te verilmiştir.

Tablo 4.15 Değişik sıcaklıklarda FLP:CO₂:MTBE tepkimesinde ölçülen hız sabitleri

FLP [kmol/m ³]	ko (s-1)		
	0.02	0.027	0.035
298	12.57	18.03	23.62
303	14.52	21.79	26.29
308	17.19	25.23	31.56
313	21.38	28.62	36.12
318	24.02	31.61	40.01

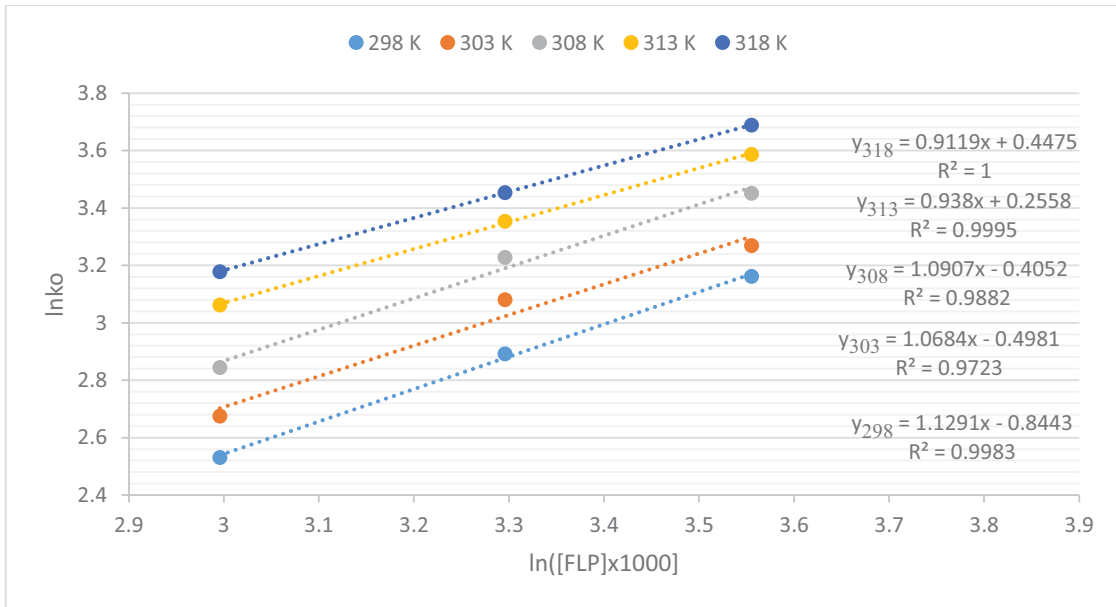
Tablo 4.15'te ifade edilen verilen Tablo 4.13'teki veriler ile kıyaslandığında, MTBE çözücüsünün CPME ortamına benzer şekilde FLP yapısını homojen olarak çözebildiği ve bromobenzen ortamına alternatif olarak kullanılabileceği sonucuna varılmaktadır. Elde edilen kinetik veriler CPME ortamı ile karşılaştırıldığında CPME ortamında gerçekleştirilen reaksiyonların birinci derecemi reaksiyon hız sabiti verilerinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

MTBE ortamında gerçekleştirilen FLP:CO₂ reaksiyonlarının hız sabiti verileri FLP konsantrasyonuna göre grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 4.26'da ifade edilmiştir.



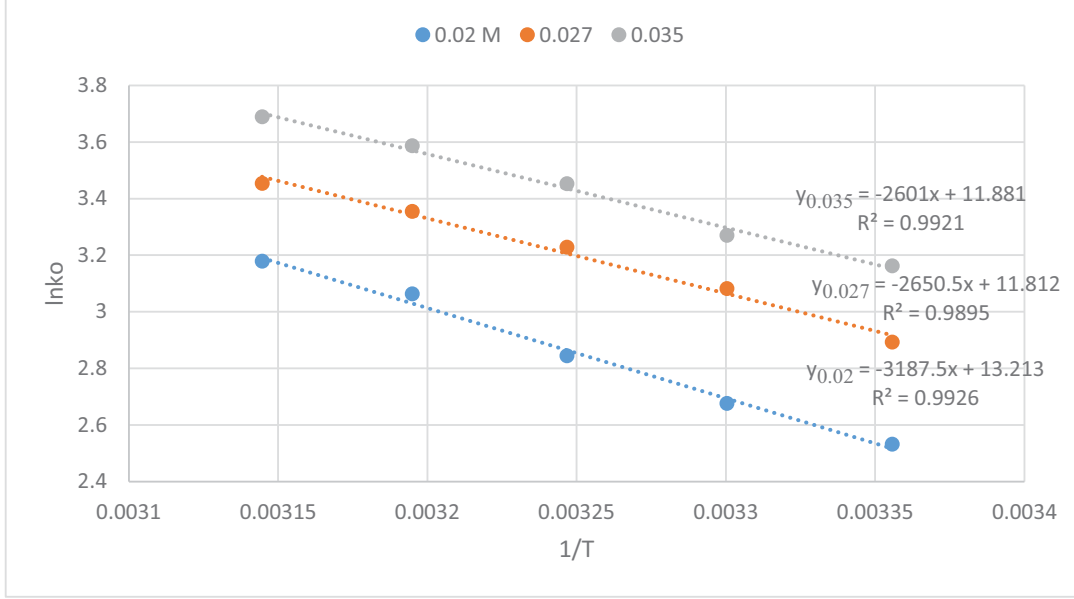
Şekil 4.26 MTBE ortamında, CO₂-FLP tepkimesi ölçülen hız sabitlerinin FLP konsantrasyonu ile değişimi

MTBE ortamında erçleştirilmiş olan tepkimelerin derecelerinin belirlenmesi amacıyla birinci derecesli tepkime hız sabitinin doğal logaritmasına karşılık, ilgili derişimlerin doğal logaritması grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.27’de gösterilmiştir.



Şekil 4.27 MTBE ortamında, farklı sıcaklıklarda CO₂-FLP tepkimesinin FLP'ye göre derecelerinin belirlenmesi

Şekil 4.27'de elde edilen doğruların eğimleri tepkimelerin FLP molekülüne göre derecelerini ifade etmektedir. Buna göre tepkimelerin 5 farklı sıcaklık koşullarında FLP'ye göre dereceleri öngörüldüğü üzere 0.9 ile 1.12 arasında değişmektedir.



Şekil 4.28 MTBE ortamında, CO₂-FLP sistemi için Arrhenius grafiği

3 farklı konsantrasyon için gerçekleştirilen tepkimelerin aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi amacıyla lnko değerlerine karşılık 1/T değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.28'de ifade edilmiştir. Buna göre MTBE ortamında gerçekleştirilmiş olan 0.02 M, 0.027 M ve 0.035 M FLP:CO₂ sistemi için aktivasyon enerjileri sırasıyla 26.49 kJ/mol 22.04 kJ/mol ve 21.62 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

5. SONUÇLAR

1. Tez çalışmasının ilk aşamasında, ticari kaynaklar ile eldesi mümkün olmayan sterik engelli Lewis asidi kloro-bis(pentaflorofenil)boran Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü tarafından sentezlenmiş ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.
2. Sahip oldukları radikal gruplar neticesinde birbirleriyle nötrleşme reaksiyonu gerçekleştirilemeyen sterik engelli Lewis asidi kloro-bis(pentaflorofenil)boran yapısının ve sterik engelli Lewis bazı Tri-tert-bütilfosfin yapısının, bromobenzen ortamında CO₂ ile etkileşimleri sonucu nötrleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve tBu₃PB(C₆F₅)₂Cl molekülü elde edilmiştir. Durdurulmuş-akış düzeneği ile kinetik parametreleri ilk kez literature sunulmuştur.
3. Tez çalışması boyunca FLP sistemleri 0.02 M, 0.027 M ve 0.035 M olmak üzere 3 farklı konsantrasyonda ve durdurulmuş-akış deneyleri 298 K, 303 K, 308 K, 313 K, 318 K ve 323 K olmak üzere 6 farklı sıcaklık koşulunda gerçekleştirilmiştir. Bromobenzen:FLP:CO₂ sisteminin birinci derecemi reaksiyon hız sabiti 0.5 s⁻¹ ile 10 s⁻¹ değerleri arasında konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı değişkenlik göstermiştir. Nötrleşme reaksiyonunun FLP molekülüne göre derecesi teorik olarak beklenildiği üzere yaklaşık 1 olarak elde edilmiştir. FLP molekülünün bromobenzen ortamında CO₂ ile reaksiyonu için gerekli aktivasyon enerjisi Arrhenius eşitliği kullanılarak ortalama 116.90 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
4. Tezin ikinci aşamasında düşük olan reaksiyon hızlarının artırılması amaçlanmış ve hazırlanmış olan çözeltilere aynı oranda AEPZ, CA ve emim[Tf₂N] eklenerek CO₂ absorpsiyonu için hibrit çözeltiler elde edilmiştir. FLP:CA:Bromobenzen:CO₂ sistemi için elde edilen birinci derecemi hız sabitleri 97.29 s⁻¹ değerine kadar artırılabilmişken, gerçekleşen reaksiyonun FLP molekülüne göre derecesinin 1.37 ile 1.5 arasında değiştiği saptanmıştır. CA enzimi varlığında tepkimenin gerçekleşmesi için gereken aktivasyon enerjisi 16.90 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

FLP:[emim][Tf₂N]:Bromobenzen:CO₂ sistemi için elde edilen birinci derecemsi hız sabitleri 73.89 s⁻¹ değerine kadar arttırılmıştır ve tepkimenin FLP molekülüne göre derecesi 1.24 ile 1.42 değerleri arasında hesaplanmıştır. Tepkime için gereken aktivasyon enerjisi ise 17.28 kJ/mol olarak elde edilmiştir.

FLP:AEPZ:Bromobenzen:CO₂ sistemi için elde edilen birinci derecemsi hız sabitleri 100.05 s⁻¹ değerine ulaşmıştır ve tepkimenin FLP molekülüne göre derecesi 1.21 ile 1.41 değerleri arasında hesaplanmıştır. Tepkime için gereken aktivasyon enerjisi ise 13.57 kJ/mol olarak elde edilmiştir. Elde edilmiş olan bu sonuçlar AEPZ varlığının reaksiyon hızı düşük olan FLP:Bromobenzen:CO₂ reaksiyonunun hızlandırılması için en iyi avantajlı olduğunu göstermiştir.

5. Sentezlenmiş olan sterik engelli Lewis asidine alternative olarak ticari kaynaklar ile elde edilen sterik engelli Lewis asidi Tris(pentafluorophenyl)boran'ın (B(C₆F₅)₂Cl, bromobenzen ortamında CO₂ ile reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve reaksiyon hızı sentezlenen asitle kıyasla oldukça yüksek olan 50.25 s⁻¹ seviyelerine ulaşmıştır. Tepkime derecesi FLP molekülüne göre yaklaşık olarak 1 olup, aktivasyon enerjisi ortalama 21.27 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Toksik bir çözücü ortamı olan bromobenzen yapısına çevreci alternatifler geliştirebilmek amacıyla FLP yapıları alternative asit kullanılarak CPME ve MTBE ortamında yeniden hazırlanmıştır. CPME ortamında gerçekleştirilen reaksiyonun hız sabiti 58.49 s⁻¹ değerlerine ulaşırken, reaksiyonun ortalama aktivasyon enerjisi 18.5 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. MTBE ortamında ise FLP molekülünün CO₂ ile gerçekleştirdiği reaksiyonun hız sabiti 40.01 s⁻¹ değerlerine ulaşırken, sistemin ortalama aktivasyon enerjisi 24.5 kJ/mol değerinde hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar MTBE ortamı daha avantajlı olmakla birlikte her iki çözücünün bromobenzene daha çevreci bir alternative olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

1. Jeong, K., T. Hong, and J. Kim, Development of a CO₂ emission benchmark for achieving the national CO₂ emission reduction target by 2030. *Energy and Buildings*, 2018. 158: p. 86-94
2. Peter, S.C., Reduction of CO₂ to Chemicals and Fuels: A Solution to Global Warming and Energy Crisis. *ACS Energy Letters*, 2018. 3: p. 1557-1561
3. Waheed, R., et al., Forest, agriculture, renewable energy, and CO₂ emission. *Journal of Cleaner Production*, 2018. 172: p. 4231-4238
4. Boden, T.A., R.J. Andres, and G. Marland, Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO₂ Emissions (1751-2010)(V. 2013). 2013, Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC), Oak Ridge National Laboratory (ORNL), Oak Ridge, TN (United States).
5. Hansen, J. and M. Sato, Regional climate change and national responsibilities. *Environmental Research Letters*, 2016. 11(3): p. 034009
6. TÜİK. Seragazi Emisyon İstatistikleri. 2016 Kasım 2018]; Available from: <http://www.tuik.gov.tr/PreHaberBultenleri.do?id=27675>.
7. Olajire, A.A., CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications—a review. *Energy*, 2010. 35(6): p. 2610-2628
8. Irons, R., et al., CO₂ capture ready plants. IEA Greenhouse Gas Programme, 2007
9. Leung, D.Y., G. Caramanna, and M.M. Maroto-Valer, An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014. 39: p. 426-443
10. Damen, K., et al., A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies. *Progress in energy and combustion science*, 2006. 32(2): p. 215-246
11. Feron, P. and C. Hendriks, CO₂ capture process principles and costs. *Oil & Gas Science And Technology*, 2005. 60(3): p. 451-459
12. David, J., Economic evaluation of leading technology options for sequestration of carbon dioxide. 2000, Massachusetts Institute of Technology.

13. Audus, H. Leading options for the capture of CO₂ at power stations. in Proceedings of the Fifth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Cairns, Australia. 2000. Citeseer
14. Ho, M.T., G. Allinson, and D.E. Wiley, Comparison of CO₂ separation options for geo-sequestration: are membranes competitive? *Desalination*, 2006. 192(1-3): p. 288-295
15. Ho, M.T., et al., Economics of CO₂ and mixed gas geosequestration of flue gas using gas separation membranes. *Industrial & engineering chemistry research*, 2006. 45(8): p. 2546-2552
16. Van Der Sluijs, J., C. Hendriks, and K. Blok, Feasibility of polymer membranes for carbon dioxide recovery from flue gases. *Energy Conversion and Management*, 1992. 33(5-8): p. 429-436
17. Stern, S.A., Polymers for gas separations: the next decade. *Journal of Membrane Science*, 1994. 94(1): p. 1-65
18. Illing, G., et al., Preparation and characterisation of polyaniline based membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 2001. 184(1): p. 69-78
19. Aguilar-Vega, M. and D. Paul, Gas transport properties of polycarbonates and polysulfones with aromatic substitutions on the bisphenol connector group. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1993. 31(11): p. 1599-1610
20. Lin, H. and B.D. Freeman, Gas solubility, diffusivity and permeability in poly (ethylene oxide). *Journal of Membrane Science*, 2004. 239(1): p. 105-117
21. Powell, C.E. and G.G. Qiao, Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases. *Journal of Membrane Science*, 2006. 279(1-2): p. 1-49
22. Bounaceur, R., et al., Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: a parametric study. *Energy*, 2006. 31(14): p. 2556-2570
23. Liu, J., et al., Progress in adsorption-based CO₂ capture by metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 2012. 41(6): p. 2308-2322
24. Samanta, A., et al., Post-combustion CO₂ capture using solid sorbents: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011. 51(4): p. 1438-1463
25. Ruthven, D.M., Principles of adsorption and adsorption processes. 1984: John Wiley & Sons.

26. Crittenden, B. and W.J. Thomas, Adsorption technology and design. 1998: Elsevier.
27. Fauth, D.J., et al., Eutectic salt promoted lithium zirconate: Novel high temperature sorbent for CO₂ capture. *Fuel Processing Technology*, 2005. 86(14-15): p. 1503-1521
28. Yu, C.-H., C.-H. Huang, and C.-S. Tan, A review of CO₂ capture by absorption and adsorption. *Aerosol Air Qual. Res*, 2012. 12(5): p. 745-769
29. MacDowell, N., et al., An overview of CO₂ capture technologies. *Energy & Environmental Science*, 2010. 3(11): p. 1645-1669
30. Alper, E. and O.Y. Orhan, CO₂ utilization: Developments in conversion processes. *Petroleum*, 2017. 3(1): p. 109-126
31. Yang, L. and H. Wang, Recent Advances in Carbon Dioxide Capture, Fixation, and Activation by using N-Heterocyclic Carbenes. *ChemSusChem*, 2014. 7(4): p. 962-998
32. D'Alessandro, D.M., B. Smit, and J.R. Long, Carbon dioxide capture: prospects for new materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010. 49(35): p. 6058-6082
33. Revelli, A.-L., F. Mutelet, and J.-N. Jaubert, High carbon dioxide solubilities in imidazolium-based ionic liquids and in poly (ethylene glycol) dimethyl ether. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010. 114(40): p. 12908-12913
34. Zhang, X., et al., Carbon capture with ionic liquids: overview and progress. *Energy & Environmental Science*, 2012. 5(5): p. 6668-6681
35. Giernoth, R., Task-specific ionic liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010. 49(16): p. 2834-2839
36. Blanchard, L.A., et al., Green processing using ionic liquids and CO₂. *Nature*, 1999. 399(6731): p. 28
37. Aghaie, M., N. Rezaei, and S. Zendehboudi, A systematic review on CO₂ capture with ionic liquids: Current status and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018. 96: p. 502-525
38. Ramdin, M., T.W. de Loos, and T.J. Vlugt, State-of-the-art of CO₂ capture with ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012. 51(24): p. 8149-8177
39. Krupiczka, R., A. Rotkegel, and Z. Ziobrowski, Comparative study of CO₂ absorption in packed column using imidazolium based ionic liquids and MEA solution. *Separation and Purification Technology*, 2015. 149: p. 228-236

40. Shannon, M.S. and J.E. Bara, Properties of alkylimidazoles as solvents for CO₂ capture and comparisons to imidazolium-based ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011. 50(14): p. 8665-8677
41. Kroon, M.C., et al., Modeling of the carbon dioxide solubility in imidazolium-based ionic liquids with the tPC-PSAFT equation of state. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006. 110(18): p. 9262-9269
42. Kilaru, P.K. and P. Scovazzo, Correlations of low-pressure carbon dioxide and hydrocarbon solubilities in imidazolium-, phosphonium-, and ammonium-based room-temperature ionic liquids. Part 2. Using activation energy of viscosity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008. 47(3): p. 910-919
43. Heldebrant, D.J., et al., Performance of single-component CO₂-binding organic liquids (CO₂BOLs) for post combustion CO₂ capture. *Chemical engineering journal*, 2011. 171(3): p. 794-800
44. Orhan, O.Y., et al., Kinetics of CO₂ capture by carbon dioxide binding organic liquids: experimental and molecular modelling studies. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2016. 49: p. 379-386
45. Heldebrant, D.J., et al., CO₂-binding organic liquids (CO₂ BOLs) for post-combustion CO₂ capture. *Energy Procedia*, 2009. 1(1): p. 1187-1195
46. Dutcher, B., M. Fan, and A.G. Russell, Amine-based CO₂ capture technology development from the beginning of 2013 □ A Review. *ACS applied materials & interfaces*, 2015. 7(4): p. 2137-2148
47. Phan, L., et al., Switchable-polarity solvents prepared with a single liquid component. *The Journal of organic chemistry*, 2008. 73(1): p. 127-132
48. Haynes, W.M., *CRC handbook of chemistry and physics*. 2014: CRC press.
49. Wilkes, J.S., Properties of ionic liquid solvents for catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004. 214(1): p. 11-17
50. Hartono, A., U.E. Aronu, and H.F. Svendsen, Liquid speciation study in amine amino acid salts for CO₂ absorbent with ¹³C-NMR. *Energy Procedia*, 2011. 4: p. 209-215
51. Zeng, S., et al., Ionic-liquid-based CO₂ capture systems: structure, interaction and process. *Chemical reviews*, 2017. 117(14): p. 9625-9673

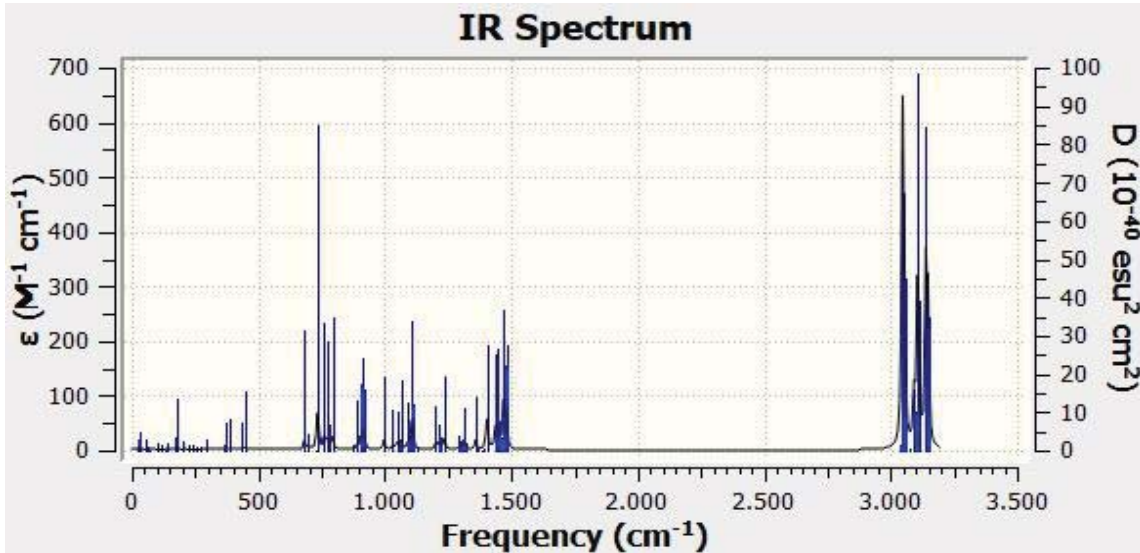
52. Stowe, H.M. and G.S. Hwang, Fundamental understanding of CO₂ capture and regeneration in aqueous amines from first-principles studies: recent progress and remaining challenges. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017. 56(24): p. 6887-6899
53. Freeman, S.A., et al., Carbon dioxide capture with concentrated, aqueous piperazine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010. 4(2): p. 119-124
54. Rochelle, G., et al., Aqueous piperazine as the new standard for CO₂ capture technology. *Chemical engineering journal*, 2011. 171(3): p. 725-733
55. Zheng, L., et al., Corrosion behavior of carbon steel in piperazine solutions for post-combustion CO₂ capture. *ECS Transactions*, 2014. 61(20): p. 81-95
56. Li, H., et al., Characterization of piperazine/2-aminomethylpropanol for carbon dioxide capture. *Energy Procedia*, 2013. 37: p. 340-352
57. Sherman, B., et al., Carbon capture with 4 m piperazine/4 m 2-methylpiperazine. *Energy Procedia*, 2013. 37: p. 436-447
58. Li, X., S. Wang, and C. Chen, Experimental study of energy requirement of CO₂ desorption from rich solvent. *Energy Procedia*, 2013. 37: p. 1836-1843
59. Davis, J. and G. Rochelle, Thermal degradation of monoethanolamine at stripper conditions. *Energy Procedia*, 2009. 1(1): p. 327-333
60. Gouedard, C., et al., Amine degradation in CO₂ capture. I. A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2012. 10: p. 244-270
61. Vevelstad, S.J., et al., Degradation of MEA; a theoretical study. *Energy Procedia*, 2011. 4: p. 1608-1615
62. Cloosmann, F. and G.T. Rochelle, Degradation of aqueous methyldiethanolamine by temperature and oxygen cycling. *Energy Procedia*, 2011. 4: p. 23-28
63. Lepaumier, H., D. Picq, and P. Carrette, New amines for CO₂ capture. II. oxidative degradation mechanisms. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009. 48(20)
64. Goff, G.S. and G.T. Rochelle, Monoethanolamine degradation: O₂ mass transfer effects under CO₂ capture conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004. 43(20): p. 6400-6408

65. Mukherjee, S. and P. Thilagar, Frustrated Lewis pairs: Design and reactivity. *Journal of Chemical Sciences*, 2015. 127(2): p. 241-255
66. Lewis, G.N., *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*. 1923: Chemical Catalog Com.; New York.
67. Lowry, T., The uniqueness of hydrogen. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 1923. 42(3): p. 43-47
68. Mayr, H. and M. Patz, Scales of nucleophilicity and electrophilicity: A system for ordering polar organic and organometallic reactions. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1994. 33(9): p. 938-957
69. Stephan, D.W., "Frustrated Lewis pairs": a concept for new reactivity and catalysis. *Organic & biomolecular chemistry*, 2008. 6(9): p. 1535-1539
70. Voicu, D., et al., Microfluidic studies of CO₂ sequestration by frustrated Lewis pairs. *Journal of the American Chemical Society*, 2014. 136(10): p. 3875-3880
71. Abolhasani, M., A. Günther, and E. Kumacheva, Microfluidic studies of carbon dioxide. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014. 53(31): p. 7992-8002
72. Welch, G.C., et al., Reversible, metal-free hydrogen activation. *Science*, 2006. 314(5802): p. 1124-1126
73. Mömning, C.M., et al., Reversible metal-free carbon dioxide binding by frustrated Lewis pairs. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009. 48(36): p. 6643-6646
74. Stephan, D.W., Frustrated Lewis pairs: from concept to catalysis. *Accounts of chemical research*, 2014. 48(2): p. 306-316
75. Stephan, D.W., Nothing frustrating about "Frustrated Lewis pairs". *Dalton Transactions*, 2012. 41(30): p. 9015-9015
76. Hartono, A., E.F. da Silva, and H.F. Svendsen, Kinetics of carbon dioxide absorption in aqueous solution of diethylenetriamine (DETA). *Chemical Engineering Science*, 2009. 64(14): p. 3205-3213
77. da Silva, E.F. and H.F. Svendsen, The chemistry of CO₂ absorption in amine solutions studied by computational chemistry, in *Greenhouse Gas Control Technologies 7*. 2005, Elsevier. p. 1891-1895.

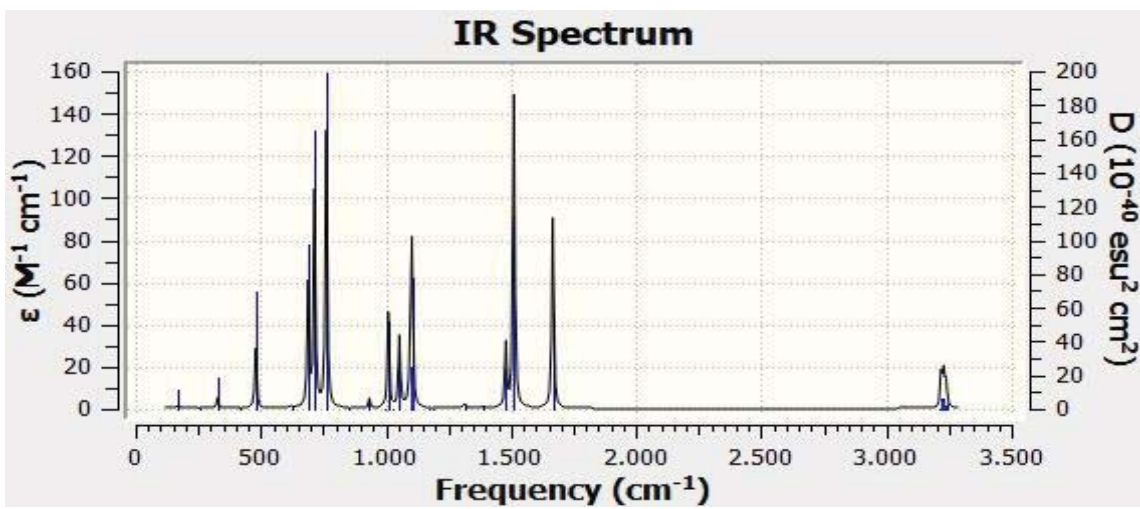
78. Versteeg, G. and W.P.M. van Swaaij, On the kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions—II. Tertiary amines. *Chemical engineering science*, 1988. 43(3): p. 587-591
79. Alper, E. and W.-D. Deckwer, Kinetics of absorption of CO₂ into buffer solutions containing carbonic anhydrase. *Chemical Engineering Science*, 1980. 35(3): p. 549-557
80. Alper, E., Comments on the effect of carbonic anhydrase on carbon dioxide absorption. *Chemical Engineering Science*, 1978. 33(10): p. 1399-1400
81. Penders-van Elk, N.J., et al., Kinetics of absorption of carbon dioxide in aqueous amine and carbonate solutions with carbonic anhydrase. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013. 12: p. 259-268
82. Penders-van Elk, N.J., S. Fradette, and G.F. Versteeg, Effect of pK_a on the kinetics of carbon dioxide absorption in aqueous alkanolamine solutions containing carbonic anhydrase at 298 K. *Chemical Engineering Journal*, 2015. 259: p. 682-691
83. Perrin, F.G., et al., Towards a frustrated Lewis pair-ionic liquid system. *Inorganica Chimica Acta*, 2018. 470: p. 270-274

EKLER

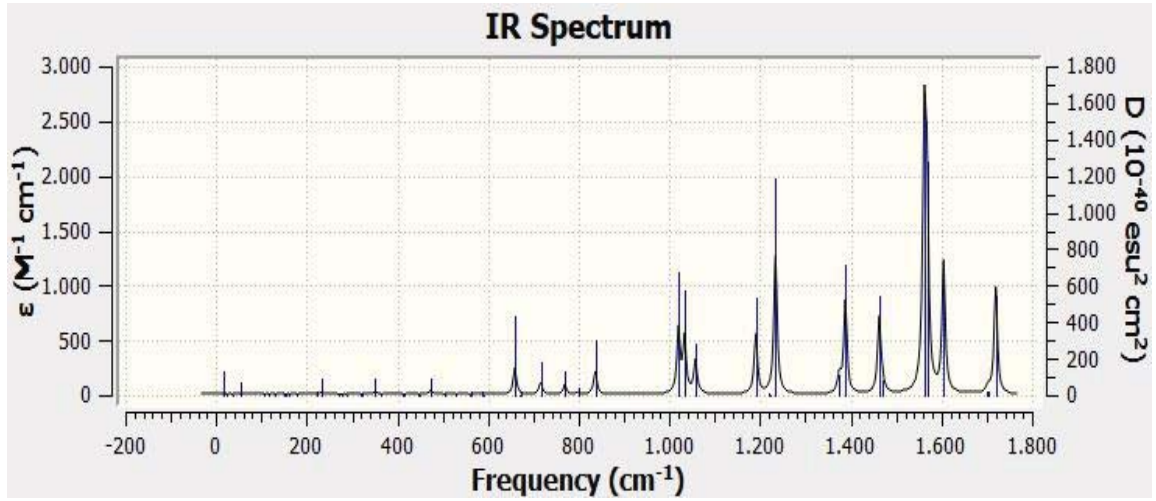
Ek 1. Tri-tert-butylphosphine ($t\text{Bu}_3\text{P}$) Reaktantının FTIR Analizi



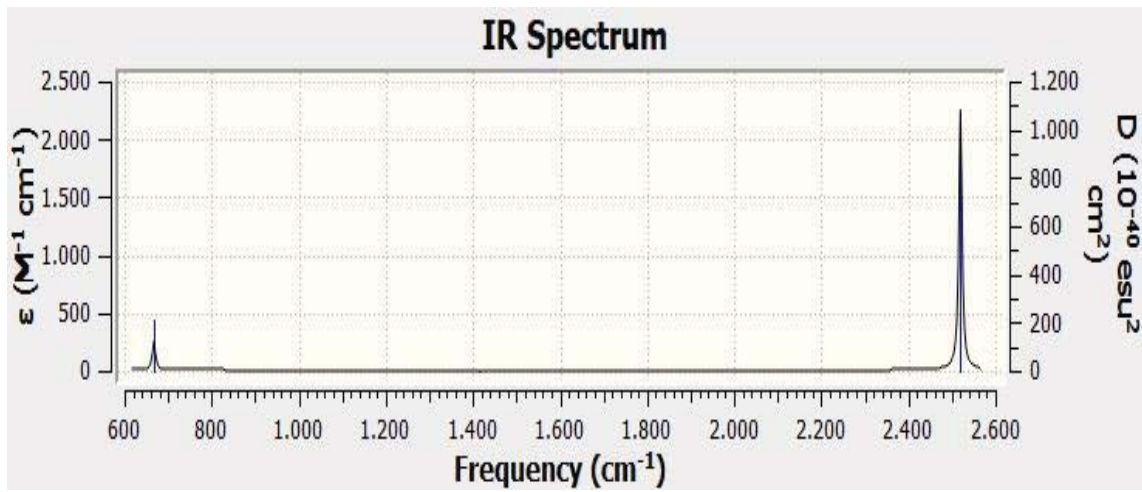
Ek 2. Bromobenzene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$) Reaktantının FTIR Analizi



Ek 3. Chlorobis(pentafluorophenyl) borane ($B(C_6F_5)_2Cl$) Reaktantının FTIR Analizi



Ek 4. CO₂ Reaktantının FTIR Analizi





HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/~~DOKTORA~~ TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 26/06/2019

Tez Başlığı / Konusu: Sterik Engelli Lewis Çiftlerinden Oluşan Çözücülere Absorpsiyonla Karbon Dioksitin Yakalanması

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 79 sayfalık kısmına ilişkin, 26/06/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 9 'dur.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/~~çalışma~~
- 3- 5 kelimededen daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Fatıma Neslişah CİHAN

Öğrenci No: N17130519

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Programı: Yüksek Lisans

Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

26.06.2019
N. Cihan

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN

(Unvan, Ad Soyad, İmza)

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Fatıma Neslişah CİHAN

Doğum Yeri: Trabzon

Medeni Hali: Bekar

e-posta: fatimaneslisahcihan@hacettepe.edu.tr

Adresi : Hacettepe Üniversitesi, Kimya Müh. Böl., Beytepe, ANKARA.

Eğitim Bilgileri

Lise: Kanuni Anadolu Lisesi (2012)

Lisans: Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Kimya Müh. Böl. (Haziran 2017)

Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Kimya Müh. Böl. (Haziran 2019)

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce : İleri düzey

İş Deneyimi

Araştırmacı: Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü (Haziran 2017-Mayıs 2019)

Araştırma Görevlisi: Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü (Mayıs 2019-)

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

'Sterik Engelli Lewis Çiftlerinden Oluşan Çözücülere Absorpsiyonla Karbon Dioksitin Yakalanması' TÜBİTAK 116M411 Numaralı 1001 Projesi – 360.000,000 TL