

**İYONİK SIVI - AMİN İKİLİ SİSTEMİNİN CO<sub>2</sub>  
ABSORPSİYONU KİNETİĞİ**

**KINETICS OF CO<sub>2</sub> ABSORPTION OF IONIC LIQUID -  
AMINE DUAL SYSTEM**

**MERVE ÖZKUTLU**

**Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN**

**Tez Danışmanı**

**Prof. Dr. Erdoğan ALPER**

**İkinci Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

olarak hazırlanmıştır.

2014

**MERVE ÖZKUTLU**'nun hazırladığı “**İyonik Sıvı - Amin İkili Sisteminin CO<sub>2</sub> Absorpsiyonu Kinetiği**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ahmet Rifat ÖZDURAL

Başkan

.....

Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN

Danışman

.....

Prof. Dr. Zümriye AKSU

Üye

.....

Prof. Dr. Süleyman Ali TUNCEL

Üye

.....

Doç. Dr. Selim SANİN

Üye

.....

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

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ

Fen Bilimleri Enstitü Müdürü

## ETİK

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

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

beyan ederim.

--- / --- / 2014

MERVE ÖZKUTLU

## ÖZET

# İYONİK SIVI - AMİN İKİLİ SİSTEMİNİN CO<sub>2</sub> ABSORPSİYONU KİNETİĞİ

**Merve Özkutlu**

**Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü**

**Danışman: Prof.Dr.Hülya Yavuz ERSAN**

**İkinci Tez Danışmanı: Prof. Dr. Erdoğan ALPER**

**Ağustos 2014, 126 sayfa**

Karbon dioksitin yakalanmasında kullanılan ticari alkanol amin proseslerinin yüksek rejenerasyon enerjisi gerektirmesi, çözücü kayıpları, korozif etki gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu dezavantajları indirgemek için farklı çözücülerin avantajlarının birleştirilmesini hedefleyen ikili sistemler geliştirilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında hekzanol ortamında iyonik sıvı - DEA ve iyonik sıvı - DBU ikili sistemlerinin kinetik performansları incelenmiştir.

Bu çalışmada iyonik sıvı olarak düşük viskoziteli, CO<sub>2</sub> çözünürlüğü ve seçiciliği yüksek olan 1-butil-3-metil imidazolyum bis(triflorometilsulfonil)imid ([bmim][Tf<sub>2</sub>N]) tercih edilmiştir. Amin olarak dietanol amin (DEA) ve organik tutucu olarak 1.8-diazabicyclo 5.4.0 undec-7-ene (DBU) tercih edilmiştir. Gaz-sıvı temas reaktöründe gerçekleştirilen çalışmalarla farklı kütlece yüzdelere sahip ikili sistemlerin absorpsiyon kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri hesaplanmıştır. Gerçekleştirilen ardışık absorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri sonrasında gözlemlenen performans kayıpları değerlendirilmiştir.

Termal gravimetrik analiz yöntemiyle ikili sistemlerin en uygun desorpsiyon sıcaklıkları belirlenmiş, yapılan FT-IR analizleriyle de ikili sistemler karbon dioksit arasında gerçekleşen tepkimelerin tersinir olduğu tespit edilmiştir.

Son olarak durdurulmuş akış reaktörü ile farklı derişim ve sıcaklıklarda ikili sistemlerin birinci derecemi tepkime hız sabitleri ölçülmüştür. Bu hız

sabitlerinden yararlanarak ve üç moleküllü tepkime mekanizması eşitlikleri kullanılarak ileri yöndeki tepkime hız sabitleri hesaplanmıştır. DBU'nun DEA'ya göre daha hızlı tepkimeye girdiği tespit edilmiştir.

Çalışma sonucunda artan DEA ve DBU miktarının çözeltilerin absorpsiyon kapasitesi ve hızını arttırdığı, artan iyonik sıvı miktarının çözeltilerin termal kararlılığını arttırdığı tespit edilmiştir. 1 mol amin başına 0.76 mol CO<sub>2</sub> yakalayan iyonik sıvı - DBU ikili sisteminin literatürdeki çalışmalara göre daha üstün absorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulundu.

**Anahtar kelimeler:** CO<sub>2</sub>, amin, organik tutucu, iyonik sıvı, ikili sistem, DEA, DBU, absorpsiyon kapasitesi, başlangıç absorpsiyon hızı, reaksiyon kinetiği

## **ABSTRACT**

### **KINETICS OF CO<sub>2</sub> ABSORPTION OF IONIC LIQUID AMINE DUAL SYSTEM**

**Merve Özkutlu**

**Master Program, Hacettepe University, Chemical Engineering Department.**

**Advisor: Prof.Dr.Hülya Yavuz ERSAN**

**Co-advisor: Prof.Dr. Erdoğan ALPER**

**August 2014, 126 pages**

Commercial alkanol amine processes which used for carbon dioxide capture, have some disadvantages such as high regeneration energy requirement, solvent losses and corrosiveness. Dual system that aims to combine advantages of different solutions has been developed in order to reduce this disadvantages. In this study, kinetic performances of ionic liquid – DEA and ionic liquid – DBU dual systems in hexanol media has been studied.

In this study, 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([bmim][Tf<sub>2</sub>N]) has been preferred as an ionic liquid for its low viscosity, high CO<sub>2</sub> solubility and selectivity. Diethanol amine (DEA) and 1.8-diazabicyclo 5.4.0 undec-7-ene (DBU) has been preferred as an amine and CO<sub>2</sub> binding organic liquid. Absorption capacity and initial absorption rate of dual systems with different weight percent have been calculated from the works on gas-liquid contact reactor. Performance loses after cyclic absorption - desorption processes have been evaluated.

Optimum desorption temperatures of dual system have been determined by thermal gravimetric analysis. Also by FT-IR analysis, It has been determined that the reaction between carbon dioxide and dual system is reversible.

Finally, pseudo first order reaction rate of dual systems have been measured at stop flow reactor at different concentrations and temperatures. By using termolecular reaction mechanism equations, constants of the forward reaction had been calculated. The rate constant of DBU was found higher than the rate constant of DEA.

In this study it has been reached that increasing of DEA and DBU amount leads to increasing absorption capacity and absorption rate, increasing ionic liquid amount leads to increasing thermal stability. It has been found that ionic liquid - DBU dual system has higher absorption capacity than literature with a capacity of 0.76 mol CO<sub>2</sub> per 1 mole amine.

**Keywords:** CO<sub>2</sub>, amine, CO<sub>2</sub> binding organic liquids, ionic liquids, dual system, DEA, DBU, absorption capacity, initial absorption rate, reaction kinetics

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının gerçekleşmesinde doğrudan ya da dolaylı katkıları olan,

Emeğini, zamanını ve desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen, hem mühendislik hem de kültürel bilgi birikimime çok şey katan, değerli tez danışmanım Prof. Dr. Hülya Yavuz Ersan'a;

Bu tez çalışmasının planlanmasında ve yürütülmesinde ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, değerli tez danışmanım Prof. Dr. Erdoğan Alper'e;

013D11602003 No'lu proje kapsamında gerçekleşen bu tez çalışmasına verdikleri destek ve sağladıkları imkanlardan dolayı Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi'ne;

Tez çalışmamın her aşamasında yanımda olan, hakkını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim, değerli hocam ve arkadaşım Özge Yüksel Orhan'a;

Karşılaştığım tüm zorlukları atlatmamda bana verdiği güç için biricik Şirin'e;

Her zaman yardımına koşan, laboratuvarımızın neşe kaynağı, sevgili arkadaşım İlkay'a;

Sundukları destek ve bana olan inançlarından dolayı sevgili arkadaşlarım Emine, Zeynep, Ayşe, Gülşah ve Aslı'ya;

Değerli çalışma arkadaşlarım Özge, Berrak, Cihan ve İrem'e,

Çalışmada sunulan özel analizlerin gerçekleştirilmesi için büyük özveri ve ilgi gösteren Belgin Arslan'a;

Yaptığım her işte beni destekleyen ve bana inanan, benimle birlikte gecesini gündüzüne katan, canım babam Ali Ferhat Özkutlu'ya;

Üzerimdeki hakkını kelimelerle ifade edemeyeceğim, tartışmasız annelerin en güzeli Gülseren Özkutlu'ya;

Biricik kardeşim Feridun Can'a ve kocaman ailemin tüm güzel insanlarına;

bu tez çalışmasının başarıyla tamamlanmasına katkılarından dolayı teşekkür ve minnetlerimi sunarım.



# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

## Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>iii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>v</b>
<b>İÇİNDEKİLER DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>xvii</b>
<b>SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>xivi</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER</b> .....	<b>4</b>
2.1. Karbon Dioksit Emisyonu .....	4
2.2. Karbon Dioksit Tutma Sistemleri .....	5
2.3. Karbon Dioksit Tutma Yöntemleri.....	6
2.3.1. Sorbentler.....	6
2.3.2. Membranlar .....	7
2.3.3. Kriyojenik Yöntemler .....	7
2.3.4. Solventler .....	8
2.3.4.1. Aminler.....	8
2.3.4.2. İyonik Sıvılar.....	10
2.3.4.3. Organik Tutucular.....	13
2.3.4.4. İkili Sistemler .....	15
2.4. Amin-Karbon Dioksit Tepkime Mekanizmaları.....	16
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>20</b>
3.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar .....	20
3.2. Çalışmada Kullanılan Ekipmanlar .....	20
3.2.1. Gaz-Sıvı temas reaktörünün çalışma prensibi.....	20
3.2.2. Gaz-sıvı temas reaktöründe elde edilen verilerin değerlendirilme yöntemi .....	25
3.2.3. Durdurulmuş akış reaktörünün çalışma prensibi .....	28
3.2.4. Durdurulmuş akış reaktöründe elde edilen verilerin değerlendirilme yöntemi .....	31
3.2.5. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi Analizleri .....	32

3.2.6. Termal Gravimetrik Analizler .....	33
<b>4. DENEYSEL BULGULAR.....</b>	<b>34</b>
4.1. Gaz-Sıvı Temas Reaktörü Deney Sonuçları .....	34
4.1.1. İyonik sıvı - DEA ikili sisteminin absorpsiyon davranışı .....	34
4.1.1.1. Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DEA ikili sisteminin absorpsiyon davranışı .....	34
4.1.1.2. Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin absorpsiyon davranışı .....	39
4.1.1.3. Kütlece %10 iyonik sıvı - %12.5 DEA ikili sisteminin absorpsiyon davranışı .....	43
4.1.1.4. Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DEA ikili sisteminin absorpsiyon davranışı .....	47
4.1.1.5. Kütlece %5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin absorpsiyon davranışı .....	50
4.1.1.6. Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin absorpsiyon davranışı .....	54
4.1.1.7. Kütlece %15 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin absorpsiyon davranışı .....	57
4.1.2. İyonik Sıvı - DBU ikili sisteminin absorpsiyon davranışı .....	61
4.1.2.1. Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DBU ikili sisteminin absorpsiyon davranışı .....	61
4.1.2.2. Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin absorpsiyon davranışı .....	65
4.1.2.3. Kütlece %10 iyonik sıvı - %12.5 DBU ikili sisteminin absorpsiyon davranışı .....	69
4.1.2.4. Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DBU ikili sisteminin absorpsiyon davranışı .....	72
4.1.2.5. Kütlece %5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin absorpsiyon davranışı .....	76
4.1.2.6. Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin absorpsiyon davranışı .....	80
4.1.2.7. Kütlece %15 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin absorpsiyon davranışı .....	83

4.1.3. İkili sistemlerde artan DBU, DEA ve iyonik sıvı miktarlarının absorpsiyon davranışına etkisi .....	87
4.2. Durdurulmuş Akış Reaktörü Deney Sonuçları .....	90
4.2.1. İyonik sıvı – DEA ikili sistemi ile yapılan çalışmalar .....	90
4.2.2. İyonik sıvı – DBU ikili sistemi ile yapılan çalışmalar .....	97
<b>5. SONUÇLAR .....</b>	<b>104</b>
<b>KAYNAKLAR DİZİNİ .....</b>	<b>108</b>
<b>EKLER .....</b>	<b>112</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>126</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

Çizelge 2.1 Sektörlere göre karbondioksit emisyonları .....	5
Çizelge 2.2 Anyon ve katyon gruplarının karbon dioksit çözünürlüğüne etkisi .	11
Çizelge 3.1 Tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasallar ve özellikleri ....	20
Çizelge 4.1 Farklı iyonik sıvı – DEA derişimlerinde ikili sistemler.....	34
Çizelge 4.2 Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DEA ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri.....	39
Çizelge 4.3 Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri.....	43
Çizelge 4.4 Kütlece %10 iyonik sıvı - %12.5 DEA ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri.....	46
Çizelge 4.5 Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DEA ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri.....	50
Çizelge 4.6 Kütlece %5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri.....	53
Çizelge 4.7 Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri.....	57
Çizelge 4.8 Kütlece %15 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri.....	60
Çizelge 4.9 Farklı iyonik sıvı – DBU derişimlerinde ikili sistemler.....	61
Çizelge 4.10 Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DBU ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri.....	64
Çizelge 4.11 Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri.....	68
Çizelge 4.12 Kütlece %10 iyonik sıvı - %12.5 DBU ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri.....	72
Çizelge 4.13 Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DBU ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri.....	75
Çizelge 4.14 Kütlece %5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri.....	79
Çizelge 4.15 Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri.....	83

Çizelge 4.16 Kütlece %15 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri.....	86
Çizelge 4.17 Sabit iyonik sıvı miktarında artan DEA miltarının ikili sistemin absorpsiyon davranışına etkisi.....	87
Çizelge 4.18 Sabit iyonik sıvı miktarında artan DBU miltarının ikili sistemin absorpsiyon davranışına etkisi.....	87
Çizelge 4.19 Sabit DEA miktarında artan iyonik sıvı miltarının ikili sistemin absorpsiyon davranışına etkisi.....	89
Çizelge 4.20 Sabit DBU miktarında artan iyonik sıvı miltarının ikili sistemin absorpsiyon davranışına etkisi.....	89
Çizelge 4.21 İyonik sıvı - DEA ikili sistemlerinde farklı DEA derişimlerinde elde edilen $k_0$ değerleri .....	91
Çizelge 4.22 İyonik sıvı - DEA ikili sistemlerinin DEA'ya bağlı tepkime parametreleri.....	92
Çizelge 4.23 İyonik sıvı - DEA ikili sistemlerinde farklı iyonik sıvı derişimlerinde elde edilen $k_0$ değerleri.....	94
Çizelge 4.24 İyonik sıvı - DEA ikili sistemlerinin iyonik sıvıya bağlı tepkime parametreleri.....	94
Çizelge 4.25 İyonik sıvı - DEA ikili sistemlerine ait farklı sıcaklıklardaki $k_0$ değerleri .....	96
Çizelge 4.26 İyonik sıvı - DEA ikili sistemlerinin aktivasyon enerjileri.....	97
Çizelge 4.27 İyonik sıvı - DBU ikili sistemlerinde farklı DBU derişimlerinde elde edilen $k_0$ değerleri .....	98
Çizelge 4.28 İyonik sıvı - DBU ikili sistemlerinin DBU'ya bağlı tepkime parametreleri.....	99
Çizelge 4.29 İyonik sıvı - DBU ikili sistemlerinde farklı iyonik sıvı derişimlerinde elde edilen $k_0$ değerleri.....	100
Çizelge 4.30 İyonik sıvı - DBU ikili sistemlerinin iyonik sıvıya bağlı tepkime parametreleri.....	101
Çizelge 4.31 İyonik sıvı - DBU ikili sistemlerine ait farklı sıcaklıklardaki $k_0$ değerleri .....	102
Çizelge 4.32 İyonik sıvı - DBU ikili sistemlerinin aktivasyon enerjileri .....	103

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1 Yıllara göre kümülatif küresel karbon dioksit emisyonu .....	4
Şekil 2.2 Primer ve tersiyer aminlerin karbon dioksit reaksiyon mekanizması ...	8
Şekil 2.3 Karbon dioksitin DBU ve birincil alkol ile olası tersinir tepkimesi .....	13
Şekil 2.4 90 °C'de 5 defa tekrarlanan DBU:1-Hekzanol çözeltisinden CO <sub>2</sub> sıyırılması.....	14
Şekil 2.5 Üç molekülle tepkime mekanizması .....	18
Şekil 3.1 Gaz-Sıvı temas sisteminin toplu görünümü .....	21
Şekil 3.2 I) Kütleli Akış Ölçer (KAÖ) II) Kütleli akış denetleyici (KAD) .....	22
Şekil 3.3 Gaz-sıvı temas sisteminde karbon dioksitin absorpsiyonu için tasarlanan ekipman dizilimi .....	22
Şekil 3.4 Absorpsiyon deneyi için zamanla karbon dioksit gazı akış hızı değişimi grafiği .....	23
Şekil 3.5 Gaz-sıvı temas sisteminde karbon dioksitin desorpsiyonu için tasarlanan ekipman dizilimi .....	24
Şekil 3.6 Desorpsiyon deneyi için zamanla karbon dioksit gazı akış hızı değişimi grafiği .....	25
Şekil 3.7 KAD ve KAÖ arasındaki alanın dikdörtgen alanlarına parçalanması .	26
Şekil 3.8 Zamanla absorplanan karbon dioksit miktarı grafiği .....	26
Şekil 3.9 Başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması .....	27
Şekil 3.10 Durdurulmuş akış reaktörü ve ekipmanları .....	28
Şekil 3.11 Durdurulmuş akış cihazında akımın şematik gösterimi.....	29
Şekil 3.12 Zamanla iletkenlik değişimi grafiği .....	30
Şekil 3.13 Derişime karşı k sabiti grafiği.....	31
Şekil 3.14 Arrhenius grafiği .....	32
Şekil 4.1 Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği .....	35
Şekil 4.2 Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DEA ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi .....	36
Şekil 4.3 Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması .....	37

Şekil 4.4 Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DEA ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği	38
Şekil 4.5 Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği	40
Şekil 4.6 Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi	41
Şekil 4.7 Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması	41
Şekil 4.8 Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği	42
Şekil 4.9 Kütlece %10 iyonik sıvı - %12.5 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği	44
Şekil 4.10 Kütlece %10 iyonik sıvı - %12.5 DEA ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi	44
Şekil 4.11 Kütlece %10 iyonik sıvı - %12.5 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması	45
Şekil 4.12 Kütlece %10 iyonik sıvı - %12.5 DEA ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği	46
Şekil 4.13 Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği	47
Şekil 4.14 Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DEA ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi	48
Şekil 4.15 Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması	49
Şekil 4.16 Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DEA ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği	49
Şekil 4.17 Kütlece %5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği	51
Şekil 4.18 Kütlece %5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi	51
Şekil 4.19 Kütlece %5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması	52
Şekil 4.20 Kütlece %5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği	53

Şekil 4.21 Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği .....	54
Şekil 4.22 Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi .....	55
Şekil 4.23 Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması .....	56
Şekil 4.24 Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği .....	56
Şekil 4.25 Kütlece %15 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği .....	58
Şekil 4.26 Kütlece %15 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi .....	58
Şekil 4.27 Kütlece %15 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması .....	59
Şekil 4.28 Kütlece %15 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği .....	60
Şekil 4.29 Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği .....	62
Şekil 4.30 Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DBU ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi .....	62
Şekil 4.31 Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması .....	63
Şekil 4.32 Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği .....	64
Şekil 4.33 Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği .....	66
Şekil 4.34 Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi .....	66
Şekil 4.35 Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması .....	67
Şekil 4.36 Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği .....	68
Şekil 4.37 Kütlece %10 iyonik sıvı - %12.5 DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği .....	69



Şekil 4.38 Kütlece %10 iyonik sıvı - %12.5 DBU ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi .....	70
Şekil 4.39 Kütlece %10 iyonik sıvı - %12.5 DBU ikili ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması .....	70
Şekil 4.40 Kütlece %10 iyonik sıvı - %12.5 DBU ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği .....	71
Şekil 4.41 Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği .....	73
Şekil 4.42 Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DBU ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi .....	73
Şekil 4.43 Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması .....	74
Şekil 4.44 Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DBU ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği .....	75
Şekil 4.45 Kütlece %5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği .....	77
Şekil 4.46 Kütlece %5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi .....	77
Şekil 4.47 Kütlece %5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması .....	78
Şekil 4.48 Kütlece %5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği .....	79
Şekil 4.49 Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği .....	80
Şekil 4.50 Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi .....	81
Şekil 4.51 Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması .....	81
Şekil 4.52 Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği .....	82
Şekil 4.53 Kütlece %15 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği .....	84
Şekil 4.54 Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi .....	84

Şekil 4.55 Kütlece %15 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması .....	85
Şekil 4.56 Kütlece %15 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin 1. desorpsiyon..	86
Şekil 4.57 DEA miktarının absorpsiyon kapasitesine etkisi .....	88
Şekil 4.58 DBU miktarının absorpsiyon kapasitesine etkisi .....	88
Şekil 4.59 %10 İyonik Sıvı - %10 DEA ikili sistemine ait durdurulmuş akış grafiği .....	91
Şekil 4.60 İyonik sıvı – DEA ikili sistemi için tepkime hız sabitinin DEA ile ilişkisi .....	92
Şekil 4.61 Sabit iyonik sıvı miktarında artan DEA derişimleri için tepkime derecesi grafiği .....	93
Şekil 4.62 İyonik sıvı – DEA ikili sistemi için tepkime hız sabitinin iyonik sıvı ile ilişkisi.....	94
Şekil 4.63 Sabit DEA miktarında artan iyonik sıvı derişimleri için tepkime derecesi grafiği .....	95
Şekil 4.64 Kütlece %10 iyonik sıvı ve %10 DEA ikili sistemi için Arrhenius grafiği .....	96
Şekil 4.65 Kütlece %12.5 iyonik sıvı ve %10 DEA ikili sistemi için Arrhenius grafiği .....	97
Şekil 4.66 %10 İyonik Sıvı - %10 DBU ikili sistemine ait durdurulmuş akış grafiği .....	98
Şekil 4.67 İyonik sıvı – DBU ikili sistemi için tepkime hız sabitinin DBU ile ilişkisi .....	99
Şekil 4.68 Sabit iyonik sıvı miktarında artan DBU derişimleri için tepkime derecesi grafiği .....	100
Şekil 4.69 İyonik sıvı – DBU ikili sistemi için tepkime hız sabitinin iyonik sıvı ile ilişkisi.....	101
Şekil 4.70 Sabit DBU miktarında artan iyonik sıvı derişimleri için tepkime derecesi grafiği .....	102
Şekil 4.71 Kütlece %10 iyonik sıvı ve %10 DBU ikili sistemi için Arrhenius grafiği .....	103
Şekil 4.72 Kütlece %12.5 iyonik sıvı ve %10 DBU ikili sistemi için Arrhenius grafiği .....	103

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

°C	Santigrat derece
K	Kelvin
Barg	Geyç basıncı
k (m <sup>3</sup> /kmol.s)	İleri Yöndeki Tepkime Hız Sabiti
D <sub>a</sub>	CO <sub>2</sub> Yayınırılık Hız Sabiti (m <sup>2</sup> /s)
A*	CO <sub>2</sub> Arayüzey Derişimi (kmol/m <sup>3</sup> )
Rpm	Devir/dakika
k <sub>0</sub> (s <sup>-1</sup> )	Ölçülen birinci derecemsi tepkime hız sabiti
k <sub>DEA</sub> (m <sup>6</sup> /kmol <sup>2</sup> .s)	Üç moleküllü tepkime mekanizmasına göre DEA'ya bağlı ileri yöndeki tepkime hız sabiti
k <sub>DBU</sub> (m <sup>6</sup> /kmol <sup>2</sup> .s)	Üç moleküllü tepkime mekanizmasına göre DBU'ya bağlı ileri yöndeki tepkime hız sabiti
k <sub>İL</sub> (m <sup>6</sup> /kmol <sup>2</sup> .s)	Üç moleküllü tepkime mekanizmasına göre iyonik sıvıya bağlı ileri yöndeki tepkime hız sabiti
k <sub>1</sub> ,k <sub>3</sub> (m <sup>3</sup> /kmol.s)	Zwitteriyon mekanizmasına göre ileri yöndeki tepkime hız sabiti

### Kısaltmalar

e.n.	Erime noktası
KAD	Kütlesel Akış Denetleyici (Mass Flow Controller)
KAÖ	Kütlesel Akış Ölçer (Mass Flow Meter)
MEA	Monoetanol Amin
[bmim][Tf <sub>2</sub> N]	1-bütil, 3-metil imidazoliyum bis(triflorometilsülfonil)imid
DBU	1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en
DEA	Dietanol Amin
MDEA	Metildietanol Amin

# 1. GİRİŞ

21. yüzyılın en önemli çevre sorunları arasında yer alan küresel ısınma; atmosfere verilen gazların sera etkisi yaratması sonucunda, atmosferin ortalama sıcaklığında belirlenen artış olarak tanımlanmaktadır. Küresel ısınmanın temelinde ise sera gazları yatmaktadır. Başlıca sera gazları; karbon dioksit (CO<sub>2</sub>), metan (CH<sub>4</sub>), diazotmonooksit (N<sub>2</sub>O), kloroflorokarbonlar (CFCs) hidroflorokarbonlar (HFC), perflorokarbonlar (PFC) ve kükürtheksaflorid (SF<sub>6</sub>) olmakla birlikte, %74'lük payıyla karbon dioksit küresel ısınmanın temel nedenidir [1]. Artan karbon dioksit emisyonuyla birlikte, en gelişmiş iklim modelleri, küresel ortalama yüzey sıcaklıklarında 1990-2100 dönemi için 1.4 ile 5.8 °C arasında bir artış olacağını öngörmektedir [2]. Şehir ve dağlık bölgelerde değişmek üzere atmosfer havasında ortalama %0,03-0,04 oranında karbon dioksit bulunmaktadır [3]. Bu karbon dioksit gazı, enerji üretmek için fosil yakıtların yanması, çeşitli sanayi işletmeleri, yanardağ püskürmeleri, orman yangınları ve canlıların solunumlarından kaçınılmaz olarak atmosfere salınmaktadır. Bir yandan fosil yakıt kullanımının hızla artışı, öte yandan fotosentez için tonlarca karbon dioksit harcayan ormanların ve bitkisel planktonların tahrip edilmesi, atmosferdeki karbon dioksit miktarını arttırmıştır. Üretilen karbon dioksitin atmosfere emisyonu, sera gazı etkisi nedeniyle uluslararası bir konu olup, kontrolsüz emisyon Kyoto Protokolü'yle sınırlandırılmak istenmektedir.

Karbon dioksit emisyonlarının azaltılması için bazı stratejiler geliştirilmiştir. Bunlar arasında yakıt verimliliği sağlayan araçlar, enerji tasarruflu elektronik cihazlar, bina izolasyonu gibi enerji verimliliği uygulamaları, enerji tasarrufu uygulamaları, yenilenebilir enerji kullanımı ve karbon yakalama ve depolama uygulamaları önde gelmektedir [2].

Yakalama işlemi, karbon dioksit gazının kimyasal ya da fiziksel olarak diğer gaz ürünlerinden ayrılmasıdır. Yakalanan karbon dioksit gazı basınç altında sıkıştırılarak yoğunluğu artırılır, okyanus ve derin deniz diplerine, tuz yataklarına, petrol, doğal gaz, kömür yataklarına ve yeraltında geçirgen olmayan kayalara enjeksiyonla gönderilir. Belirli bir karbon dioksit kaynağının yakalama işlemi için uygunluğu, hacmine, konsantrasyonuna, kısmi basıncına, entegre sistemine ve uygun bir depoya olan yakınlığına bağlıdır. Elektrik üretimi ve endüstriyel

sektörlerde kaynakların çoğunluğu, karbon dioksit yakalama teknolojisi eklenmesine uygun büyük emisyon hacimlerine sahiptir [4].

Karbon dioksit başlıca; gazlı içeceklerde, kurubuz üretiminde, yiyeceklerin dondurulmasında, yangın söndürme sistemlerinde, amonyum bikarbonat, potasyum bikarbonat, kalsiyum karbonat gibi tuzların presipitasyonunda, penisilin üretiminde ve asitliği düzenlemede kullanılmaktadır. Bu nedenle atmosfere salınan karbon dioksit gazının yakalanması, sera gazı etkisinin azaltılmasının yanı sıra bu sektörlere de hammadde sağlayacaktır [5].

Elektrik sektörü, endüstri sektörü ile birlikte şu anki karbon dioksit emisyonlarında yaklaşık %60 emisyon ile en önemli kaynağı oluşturmaktadır [4]. Fosil yakıt yakan elektrik üretim tesislerine entegre olarak kurulacak yakma öncesi ve yakma sonrası karbon dioksit tutma tesislerinde %85-90 oranında yakalama verimine erişilmektedir. Ancak söz konusu teknolojilerden hiçbirisi halen ekonomik olarak makul bir çözüm sunamamıştır [6].

Karbon dioksiti baca gazından ayırmak için geliştirilmiş birçok sistem vardır. Bunlardan başlıcaları amin bazlı solventler, karbonat prosesi, sulu amonyak prosesi, katı absorbentler, membranlar, metal organik çatılar ve iyonik sıvılardır [1]. Bu sistemler arasında en yaygını, yüksek kapasiteli endüstrilere uyarlanabilen alkanolamin prosesleridir. Alkanolamin çözeltileri düşük oranda karbon dioksit içeren gaz karışımlarından, karbon dioksiti etkili olarak soğurmaktadırlar. Ancak alkanolamin proseslerinin kimyasal reaksiyonu tersine çevirmek için çok yüksek miktarda enerji gerektirmeleri ve kullanılan solventlerin bozunabilen, uçucu ve korozif olmasından kaynaklanan olumsuz ekonomik ve çevresel etkileri vardır [1]. Aminler korozif etkileri nedeniyle sulu çözeltilerinde %15-30 oranında kullanılabilmekte bu da sirküle edilen suyun işletme ve rejenerasyon maliyetini arttırmasına neden olmaktadır [2].

Karbon dioksit absorplamada etkili solventlerden biri de iyonik sıvılardır. Görece büyük organik katyonların, organik veya inorganik anyonlar ile zayıfça birbirlerine bağlanmalarından meydana gelen iyonik sıvılar, iyi bir çözücü olmaları sayesinde birçok proste kullanılabilirler [2]. Geniş seçenek aralıkları, düşük erime sıcaklıkları, hem polar hem apolar sistemlerdeki yüksek çözünürlükleri, rejenerasyon sırasında solvent kaybını önleyen yüksek termal sabitlikleri ve ihmal edilebilir uçuculukları iyonik sıvıların önemli özelliklerindedir. Ancak iyonik

sıvıların özellikle düşük basınçlarda karbon dioksit absorplama kapasiteleri ve hızları düşüktür [3].

Bu problemi aşmak için iyonik sıvıların yapısına amin fonksiyonel grupları eklenerek hem fiziksel hem de kimyasal absorpsiyon yapabilen "fonksiyonlu" iyonik sıvılar geliştirilmiştir. Böylelikle yüksek absorpsiyon kapasitelerine ulaşılmış ancak artan viskozite özellikle rejenerasyon işlemi için işletim problemleri yaratmıştır [4]

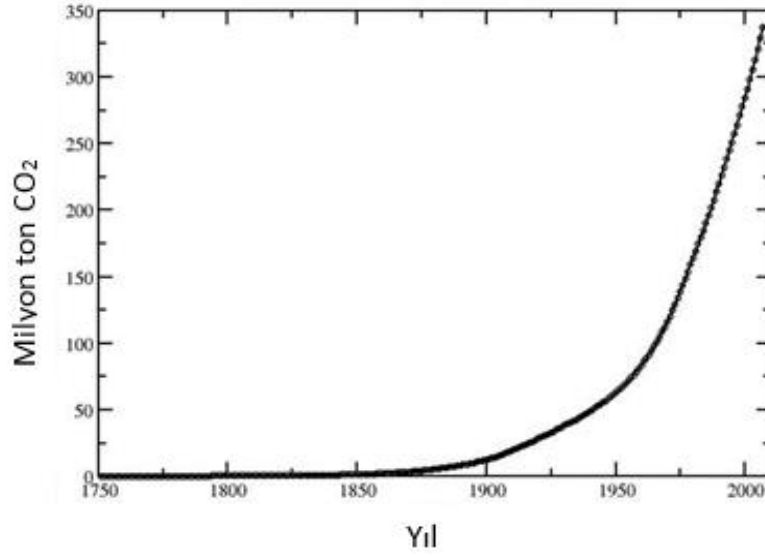
Bu nedenle gelişmiş karbon dioksit absorpsiyonu sistemleri yeni solventlere ihtiyaç duymaktadır. Ticari olarak elde edilebilir ve pahalı olmayan iyonik sıvıların amin çözeltilerinde çözünebilir olması iyonik sıvı - amin çözeltisi karışımlarının absorpsiyonda kullanılması fikrini ortaya çıkarmıştır [5]. Düşük buhar basınçları ve yüksek kaynama noktaları ile iyonik sıvıların aminlerin neden olduğu yüksek rejenerasyon enerjisi, çözücü kayıpları ve korozif etki problemlerini en aza indirgeyeceği düşünülmüştür [6]

Bu tez çalışmasının amacı aminler ile iyonik sıvı karışımlarının karbon dioksit absorpsiyonu kinetiğinin incelenmesi ve bu sayede enerji gereksinimi düşük ekonomik bir sistem geliştirerek endüstrideki karbon dioksit salınımının azaltılmasıdır. Amin - iyonik sıvı ikili sistemlerinin hız değerlerinin elde edilebilmesi, etkin bir biçimde kullanılabilmesi ve geliştirilebilmesi için reaksiyon mekanizmalarının anlaşılması gerekmektedir. Bu amaçla bu tez çalışmasında durdurulmuş akış reaktörü ve gaz-sıvı temas reaktörü ile ikili sistemlerin kinetik davranışları incelenmiştir. Çalışmada iyonik sıvı olarak düşük viskoziteli, karbon dioksit çözünlüğü ve seçiciliği yüksek olan imidazolyum temelli 1-butil-3-metil imidazolyum bis(triflorometilsulfonyl)imid ([bmim][Tf2N]) tercih edilmiştir. Amin olarak ise Dietanol amin (DEA) ve 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) kullanılmıştır. Gaz-sıvı temas reaktöründe gerçekleştirilen çalışmalarda zamana karşı absorplanan karbon dioksit gazı değerleri ölçülmüştür. Bu değerlerden yararlanarak toplam absorplanan karbon dioksit mol miktarı ve başlangıç absorpsiyon hızı ifadeleri belirlenmiştir. Ardışık yapılan absorpsiyon-desorpsiyon performansları incelenerek sistemin performans kaybı gözlemlenmiştir. Durdurulmuş akış sisteminde yapılan çalışmalarda ise ikili sistemlerin karbon dioksit ile olan tepkime parametreleri elde edilebilmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Karbon Dioksit Emisyonu

Karbon dioksit (CO<sub>2</sub>) karbon çevriminin bir parçası olarak atmosferde belirli bir oranda yer almaktadır. Karbon dioksitin atmosferdeki oranının artmasında insan kaynaklı emisyonlar etkilidir. Sanayi devriminden bu yana, insan aktiviteleri karbon çevrimine hem daha çok karbon dioksit ekleyerek, hem de ormanlar gibi doğal kaynakları yok ederek etki etmektedir. Bunun sonucu olarak atmosferdeki karbon dioksit miktarı son 160 bin yılın en yüksek düzeyine ulaşmıştır [7].



Şekil 2.1 Yıllara göre kümülatif küresel karbon dioksit emisyonu [8]

Karbon dioksit emisyonuna sebep olan temel insan aktivitesi; kömür, petrol, doğal gaz gibi fosil yakıtların yakılmasıdır. 2012 yılında fosil yakıtların yanmasıyla toplam karbon dioksit emisyonu 32 milyar ton miktarına ulaşmış ve bunun çoğunluğu büyük tesislerden atmosfere salınmıştır [9]. Yılda 0,1 milyon tondan fazla karbon dioksit emisyonu yaratan kaynaklar üzerinde yapılan çalışmada, 10 milyar ton karbon dioksit emisyonu salınımı ile termik santraller açık ara başta gelmektedir.

Çizelge 2.1 Sektörlere göre karbon dioksit emisyonları [6]

Sektör/Kirlilik yaratıcı kaynak sayısı	Milyon ton karbon dioksit emisyonu
Termik Santraller / 4942	10,539
Çimento Sanayi / 1175	932
Rafineriler / 638	798
Demir çelik sanayi / 269	646
Petro Kimya Sanayi / 470	379
Biyokütle, Biyoenerji, Biyoetonol/303	91

2012 yılında Dünya karbon dioksit emisyonunun %29'unu Çin tek başına oluşturmuştur. Birleşik devletler %16, Avrupa Birliği ise %11'lik payıyla Çin'i takip eden ülkeler arasında yer almıştır [10]. Çin ve Hindistan gibi ekonomik büyüme hızları yüksek olan ülkelerde karbon dioksit emisyonlarının artış hızları ekonomik büyümeyle paralellik göstermektedir. Hızla endüstrileşmekte olan ikinci dünya ülkeleri, endüstri devrimini tamamlama sürecinde karbon dioksit emisyonlarını da arttıracaktır. Bu durum mevcut sera gazı etkisinin daha da artmasına ve beraberinde birçok probleme sebep olacaktır [11].

## 2.2. Karbon Dioksit Tutma Sistemleri

Sanayi tesisi ya da elektrik üretim tesisinden atık olarak atmosfere salınan baca gazından karbon dioksit tutma işlemi için mevcut tesise entegre bir tutma sistemi gerekmektedir. Bu sistemler üç ana başlık altında toplanabilir; yakma öncesi, yakma sonrası ve yakıtı oksitlendirme [12].

Yakma öncesi karbon dioksit tutma sisteminde yakıtın yüksek basınç altında oksijen ve buhar ile reaksiyona sokulmasıyla karbon monoksit (CO) ve hidrojen gazı (H<sub>2</sub>) elde edilir. Buradan alınan karbon monoksit yakılarak karbon dioksit elde edilir. Hidrojen ise kombine çevrim santrallerinin gaz türbinlerinde yakılır. Bu sistemde yanma gazındaki karbon dioksit kısmi basıncı yüksek olduğu için, yakalama işleminde fiziksel absorpsiyon mümkün olmaktadır [13].

Yakma sonrası karbon dioksit tutma sistemi en basit karbon dioksit yakalama stratejisidir. Kimyasal yakama tekniği kullanarak baca gazından karbon dioksit giderimi yapılmaktadır. Yakma işleminin tamamlanması sonrasında oluşan baca gazı içindeki karbon dioksit kısmi basıncı düşük olduğu için, yakalama işleminde kimyasal absorpsiyon gerektirmektedir [13].



Yakıtı oksitlendirme sistemi, hava yerine zenginleştirilmiş oksijen ya da saf oksijen kullanarak yakma ile baca gazındaki karbon dioksit konsantrasyonunun artırılması esasına dayanan bir sistemdir. Hava yerine oksijen kullanılmasında amaç hava içinde büyük oranda bulunan azotun bertaraf edilmesidir. Sistemin dezavantajı ise saf oksijen elde etmenin maliyetidir [13].

Kullanılacak karbon dioksit tutma sistemine göre çeşitli tutma yöntemleri geliştirilmiştir. Yakma sonrası karbon dioksit tutma sistemleri için genel olarak amin bazlı solventler, karbonat prosesi, sulu amonyak prosesi, katı absorbentler, membranlar, metal organik çatılar, enzim temelli sistemler ve iyonik sıvılar kullanılmaktadır. Yakma öncesi karbon dioksit tutma sistemlerinde ise gaz çevrim modelleri, fiziksel solventler ve membranlar kullanılmaktadır [14].

### **2.3. Karbon Dioksit Tutma Yöntemleri**

Tutma işlemi atık karbon dioksitin gaz akımı içerisinde seçici olarak ayrılmasıdır. Bu amaçla geliştirilen teknolojiler temel olarak solventler, sorbentler ve membranlardır.

#### **2.3.1. Sorbentler**

Gözenekli katılar baca gazından karbon dioksiti fiziksel adsorpsiyonla yakalamak için kullanılmaktadırlar. Bu işlem temel olarak yüksek basınçta karbon dioksitin gözeneklere adsorplanması ve düşük basınçta tekrar desorplanmasına dayanmaktadır [15]. Bu yöntemde sorbent ve karbon dioksit kovalent bağ oluşturmadığı için, rejenerasyon işlemi için gerekli enerji ihtiyacı diğer yöntemlere göre çok daha düşük olmaktadır [16]. Birçok malzeme karbon dioksiti fiziksel adsorplamak için kullanılabilir. Bunlar arasında sodyum ve potasyum karbonatlar, gözenekli metaller, alimüna, silika, aktif karbon, zeolitler ve metal organik çatılar (MOFs) yer almaktadır. Zeolitler, aktif karbon ve metal organik çatılar geniş yüzey alanları sayesinde yüksek karbon dioksit yakalama kapasitesine sahiptirler. Ancak adsorpsiyon işlemi yüksek basınç gerektirmektedir [14]. Zeolitlerin ve aktif karbonun karbon dioksit/azot seçicilikleri incelendiğinde, karbon dioksit seçiciliklerinin daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bunun yanında su buharıyla temas etmeleri halinde bozunmaya uğramaları, baca gazından karbon dioksitin ayrılması işlemi için dezavantaj oluşturmaktadır [17]. Sorbentler günümüzde uçak, denizaltı ve uzay araçlarında ortam havasından karbon dioksitin

giderilmesi için kullanılmaktadırlar [18]. Yüksek maliyetle elde edilen sorbentlerin geniş çaplı sanayi uygulamalarında kullanılmaları ekonomik açıdan elverişsizdir [19]. Sorbenter çok geniş yüzey alanları gerektirmeleri, basınç düşmesi yaratmaları ve ısı aktarım zorlukları gibi nedenlerle büyük çaplı emisyonların yakalanmasında tercih edilmemektedirler [14].

### **2.3.2. Membranlar**

Membran yöntemiyle karbon dioksitin yakalanmasında membran, baca gazı ve absorbent arasında ara yüz görevi görür. Genellikle baca gazı membran içerisindeki tüp demetlerinden geçerken, karbon dioksit seçici solvent ceket kısmından geçmektedir. Karbon dioksit solvent tarafından absorplandıktan sonra desorpsiyon için bir sıyırıcıya veya başka bir membrana gider. Burada desorbe olan solvent tekrar kullanılmak üzere membrana beslenir [20].

Membranların farklı gazlara seçiciliği, materyalinin türü ile yakından ilişkilidir. Karbon dioksit gazının ayrılması için kullanılan membran malzemeler polimerik, metalik ve seramik olarak sınıflandırılabilir. Membranlardan gaz akımının geçişi basınç farkı ile sağlandığı için, genellikle yüksek basınçlı gaz akımlarından karbon dioksitin yakalanmasında membranlar kullanılır. Membran sistemlerinde gaz akımı ve absorbent arasındaki temas yüzeyinin artması ekipman boyutlarının oldukça küçülmesini sağlamıştır. Seçiciliğin artması ve buharlaşma nedeniyle çözücü kayıplarının azalması da yöntemin diğer avantajlarından [21].

Membran yönteminin günümüzde endüstriyel uygulamaları bulunmasına rağmen, büyük ölçekli karbon dioksit emisyonları için bir uygulama yoktur. Membranların rejenerasyonu için gerekli yüksek enerji ve kullanılan malzemelerin maliyeti yöntemi pahalı kılmaktadır [17].

### **2.3.3. Kriyojenik yöntemler**

Kriyojenik yöntemde karbon dioksitin sıvılaştırılarak taşıma ve depolama kolaylığı sağlanması amaçlanmıştır. Bu yöntemde ilk olarak yanma sonrası oluşan baca gazı 100-130 °C'ye soğutulur. Bu sıcaklıkta desüblimleşen karbon dioksit, katı halde gaz akımından ayrılır. Katı karbon dioksit baca gazının soğutulmasında kullanılır. Sonrasında 100-200 atm'ye sıkıştırılan karbon dioksit sıvı hale geçer ve doğrudan depolama sahasına gönderilebilir hale gelir [22]. Bu yöntemde karbon dioksit yüksek saflıkta elde edilmekte, kolaylıkla taşınıp depolanabilmektedir.

Ancak yöntem yalnızca karbon dioksit oranı yüksek baca gazlarına uygulanabilir olması ve gerektirdiği yüksek enerji ihtiyacı nedeniyle endüstriyel çapta kullanılamamaktadır.

#### 2.3.4. Solventler

Kimyasal veya fiziksel absorpsiyon yapabilen bir sıvı yardımıyla karbon dioksitin yakalanması için kullanılan kimyasallardır. Bu yöntemde baca gazı bir absorpsiyon kolonuna gelerek burada karbon dioksite seçici solventle temas eder ve karbon dioksit diğer baca gazı bileşenlerinden ayrılmış olur. Daha sonrasında karbon dioksitçe zengin çözelti desorpsiyon kulesine gelerek burada ısıtma yardımıyla karbon dioksit gazı ayrılır. Bu şekilde yüksek saflıkta elde edilebilen karbon dioksit depolanır, rejenere olmuş solvent ise tekrar kullanılmak üzere absorpsiyon kolonuna gönderilir. Günümüzde yüksek kapasiteli karbon dioksit absorpsiyonu için en yaygın olarak kullanılan yöntem, karbon dioksitin bir solvent yardımıyla baca gazından ayrılması yöntemidir [13].

##### 2.3.4.1. Aminler

Gaz akımındaki asidik bir gazın sulu alkonolamin çözeltilerine absorplandığı sistem ilk olarak 1930'da R. R. Bottoms tarafından patentlenmiştir [23]. Trietanol amin (TEA) ticari olarak gaz iyileştirme ünitelerinde kullanılan ilk amindir. Daha sonraları yüksek eşdeğer ağırlığından kaynaklanan düşük absorpsiyon kapasitesi, düşük reaktivitesi ve zayıf termal sabitliği nedeniyle trietanolamin çözeltilerinden vazgeçilmiştir [24]. Günümüzde karbon dioksit absorplamada ticari olarak kullanılan başlıca aminler; monoetanol amin (MEA), dietanol amin (DEA) ve metildietanol amindir (MDEA).

Aminler temel olarak primer ( $\text{RNH}_2$ ), sekonder ( $\text{R}_2\text{NH}$ ) ve tersiyer ( $\text{R}_3\text{N}$ ) olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Teoride primer ve sekonder aminler 1 mol amin başına 0.5 mol karbon dioksit absorplarken, tersiyer aminler 1 mol amin başına 1 mol karbon dioksit absorplamaktadırlar [25].



Şekil 2.2 Primer ve tersiyer aminlerin karbon dioksit reaksiyon mekanizması

Sulu amin bazlı çözeltilerle karbon dioksit yakalama sistemlerinde işletme ve malzeme maliyeti göz önünde bulundurulan temel etmendir. Bu maliyet absorpsiyon/desopsiyon sıcaklığı, uçuculuk kaynaklı çözücü kayıpları, çözücünün termal ve oksidatif bozunması, kullanılan ekipmanın çözücü kaynaklı korozyonu ve çözücünün özelliklerine bağlı olarak kullanılan ekipmanın boyutları ve işletiminden kaynaklanmaktadır. Amin çözeltilerinin absorpsiyon hızı işletme maliyetini etkilerken kimyasal bağ enerjisi de rejenerasyon maliyetini etkilemektedir [24]. Bu nedenle amin çözeltilerinin absorpsiyon kapasitesi, absorpsiyon hızı ve korozif etkilerinin iyileştirilmesi üzerine birçok çalışma yürütülmektedir.

Aminler korozif etkileri nedeniyle sulu çözeltilerde %15-20 oranında kullanılabilir. Bu da düşük absorpsiyon kapasitesi ve yüksek işletim maliyetine neden olmaktadır. Sulu amin çözeltilerine korozyon ve oksidasyon inhibitörlerinin eklenmesiyle amin oranının %30'a kadar çıkarıldığı Fluor Daniel prosesi de amin çözeltilerinin gerektirdiği yüksek enerji ihtiyacına çözüm değildir [14]. Bunun yanısıra eklenen inhibitörler maliyeti arttırmanın yanı sıra toksisiteye neden olmaktadır [26].

Enerji ihtiyacını düşürmek için daha yüksek absorpsiyon kapasitesi olan sterik engelli aminler geliştirilmiştir. Monoetanolaminin (MEA) sterik engelli versiyonu olan 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), 1 mol amin başına 1 mol karbon dioksit absorplayabilmektedir [27]. Bu gibi sterik engelli amin sistemlerinde, reaksiyon sonucu oluşan karbamat iyonunun kararsız olması serbest amin oluşmasına neden olmaktadır. Yüksek absorpsiyon kapasitesine sahip serbest aminlerin absorpsiyon kapasiteleri yüksek olmasına rağmen, sterik engel nedeniyle reaksiyon hızları düşüktür [28]. Sterik engelli aminlerin özellikle düşük karbon dioksit kısmi basıncında düşük reaksiyon hızları nedeniyle piperazin ya da alkilpiperazin gibi aktivatörlerle birlikte kullanılarak reaksiyon hızlarının arttırılması gerekmektedir [29].

Amin çözeltilerinin rejenerasyon işlemi toplam işletme enerjisinin %70'ini oluşturmaktadır [30]. Bu enerji girdisini azaltmak için farklı aminlerin bir arada kullanıldığı karışım sistemler geliştirilmiştir. Monoetanol amin (MEA) düşük maliyetli bir primer amin olması ve yüksek reaksiyon hızı nedeniyle endüstriyel uygulamalarda tercih edilir. Ancak monoetanol aminin maksimum absorpsiyon kapasitesi 1 mol amin başına 0.5 mol karbon dioksittir. Tersiyer bir amin olan

metildietanol aminin (MDEA) maksimum absorpsiyon kapasitesi 1 mol amin başına 1 mol karbon dioksit olmasına rağmen reaksiyon hızı çok daha düşüktür [31]. Son yıllarda farklı aminlerin karıştırılmasıyla elde edilen solventler üzerinde yapılan çalışmalar; MEA ve MDEA, DEA ve MDEA, MDEA ve AMP gibi amin karışımlarının; tersiyer ve engelli aminlerin yüksek denge kapasitesi, primer ve sekonder aminlerin ise yüksek reaksiyon hızı özelliklerinin kombinasyonuna sahip olduğunu göstermiştir [32].

#### **2.3.4.2. İyonik Sıvılar**

Karbon dioksit yakalamada en etkili solventlerden biri de iyonik sıvılardır. Benzersiz kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle çok ilgi gören iyonik sıvıların çok çeşitli uygulama alanları bulunmaktadır [2]. Geniş seçenek aralıkları, düşük erime sıcaklıkları, hem polar hem apolar çözücülerdeki yüksek çözünürlükleri, rejenerasyon sırasında solvent kaybını önleyen yüksek termal sabitlikleri ve ihmal edilebilir uçuculukları, iyonik sıvıların birçok proste kullanılmasına olanak tanımıştır [3]. İyonik sıvıların karbon dioksit absorpsiyonu çalışmalarında, monoetanol amin prosesiyle kıyaslandığında iyonik sıvıların enerji kayıplarını %16 azalttığı, %11 daha az yatırım maliyeti gerektirdiği ve %12 daha az ekipman alanı gerektirdiği gözlenmiştir [8].

Tamamen iyonlardan meydana gelen bileşikler iyonik sıvı olarak adlandırılır. Sodyum klorür (e.n:801 °C), potasyum klorür (e.n:770 °C) ve magnezyum klorür (e.n:714 °C) gibi yüksek sıcaklıklarda eriyerek sıvı oluşturan tuzlar ve oda sıcaklığında sıvı olan tuzlar da iyonik sıvı tanımına uymaktadır. Daha genel bir tanımla organik katyonların, organik veya inorganik anyonlar ile zayıfça birbirlerine bağlanmalarından meydana gelen tuzlardır [33]. Karbon dioksitin iyonik sıvılarda yüksek çözünürlüğünün olduğu keşfedilmiştir. Bu çözünürlükte anyon ve katyon gruplarının seçimi etkilidir [34]. Karbon dioksit çözünürlüğünde anahtar rolü anyon grupları oynamaktadır. İyonik sıvılar ile karbon dioksit arasındaki etkileşim Lewis asit-baz çifti gibi düşünülmüştür. Anyon grubu Lewis bazı iken karbon dioksit Lewis asidi olarak kabul edilmiştir. Karbon dioksit, anyon grubunun serbest hacim mekanizmasına göre yapısında bulundurduğu boşluklara tutunmaktadır. Bu nedenle yapısında daha çok boşluk bulunduran florlu anyonların absorpsiyon kapasitesi daha yüksek olmaktadır [8]. Anyon grupları karbon dioksit çözünürlüğünü etkilemenin yanı sıra iyonik sıvıların ticari solventlerde

çözünürlüğü, yoğunluğu, hidrofobluğu, hidrojen bağlama kapasitesi, Lewis asitliği ve viskozitesi gibi birçok özelliğini de belirlemektedir [35].

İmidazolyum bazlı iyonik sıvıların karbon dioksit çözünürlüğü ve seçiciliğinin yüksek olduğu gözlemlenmiştir [5]. İmidazolyum bazlı iyonik sıvılarda anyon gruplarında alkil gruplarının zincir uzunluğunun karbon dioksit çözünürlüğüne etkisi azken, katyon gruplarında alkil grubunun zincir uzunluğunun artmasıyla karbon dioksit çözünürlüğünün arttığı gözlemlenmiştir [36].

Çizelge 2.2 Anyon ve katyon gruplarının karbon dioksit çözünürlüğüne etkisi [8]

<b>Anyon gruplarında CO<sub>2</sub> çözünürlüğü sıralaması</b>	[BF <sub>4</sub> ] < [TfO] < [TfA] < [PF <sub>6</sub> ] < [Tf <sub>2</sub> N] < [methide] < [C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> CO <sub>2</sub> ] < [eFAP] < [bFAP]
<b>Katyon gruplarında CO<sub>2</sub> çözünürlüğü sıralaması</b>	[omim] > [hmim] > [pmim] > [bmim] > [emim]

Amin bazlı solventlerle kıyaslandığında iyonik sıvılar daha düşük absorpsiyon kapasitesine sahiptir. Özellikle yakma sonrası yakalama sistemlerinde karbon dioksit kısmi basıncının düşük olması nedeniyle iyonik sıvıların absorpsiyon oranı %5 molen düşük olmaktadır. İyonik sıvıların karbon dioksit absorplama performansı yapılarına bir amin fonksiyonu eklenmesiyle büyük oranda artmaktadır [37]. Böylelikle iyonik sıvılara yüksek kısmi basınç gerektiren fiziksel soğurma yeteneğinin yanı sıra kimyasal absorpsiyon yeteneği de kazandırılmış olur [4]. Fonksiyonlu iyonik sıvılar adı verilen bu iyonik sıvılar iki şekilde elde edilebilir. Klasik yöntem katyon gruplarına amin içeren bir zincirin eklenmesidir. [bmim][BF<sub>4</sub>] ve [bmim][DCA] iyonik sıvılarıyla yapılan çalışmada karbon dioksit çözünürlüğünün düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu iyonik sıvılara primer ve tersiyer aminlerin eklendiği çalışmalarda ise düşük basınçlarda dahi karbon dioksit çözünürlüğünün yüksek oranda arttığı görülmüştür. Bu şekilde elde edilen iyonik sıvılarda rejenerasyon sıcaklığı ise 80 °C civarında olmuştur [38]. Tersiyer amin eklendiği durum ile primer amin eklendiği durum kıyaslandığında karbon dioksit çözünürlüğünde büyük bir farklılık gözlenirse de tersiyer aminlerin düşük reaktifliği nedeniyle tersiyer amin bağlanan fonksiyonlu iyonik sıvılarda reaksiyon hızı çok düşük olmuştur [8].

Katyon gruplarına amin zinciri eklenmesiyle elde edilen fonksiyonlu iyonik sıvılarda absorpsiyon oranı 1 mol iyonik sıvı başına 0.5 mol karbon dioksit kapasitesindedir.

Bu düzey sulu amin çözeltileriyle yarışabilecek seviyede olsa da bu oranı arttırmak için anyon gruplarına amin zinciri eklenmesi üzerine çalışılmıştır. Bu şekilde elde edilen iyonik sıvılarda 1:1 oranında karbon dioksit absorpsiyonu kapasitesi elde edilmiştir ancak reaksiyon entalpisindeki artış, iyonik sıvının rejenerasyonu sırasındaki enerji ihtiyacını da arttırmıştır [39].

Fonksiyonlu iyonik sıvılarda rejenerasyon işlemi sonrasında karbon dioksit absorpsiyon kapasitesinde bir azalma gözlenmemiştir. Tekrarlanabilirlik performansı yüksek olan bu solventin en büyük problemi 20 kata kadar artan viskozitedir. Özellikle absorpsiyon sonrası jelleşme gösterebilen bu iyonik sıvıların endüstride absorpsiyon ve desorpsiyon kolonlarında kullanılması birçok probleme neden olacaktır. Artan viskozite işletme maliyetini arttıracaktır. Bunun yanında viskoz sıvının düşük difüzyon yeteneği kütle aktarım kısıtlamaları meydana getirecek, bu durum çok kademeli absorpsiyon kolonu ihtiyacı doğuracak ve toplam maliyeti arttıracaktır [40].

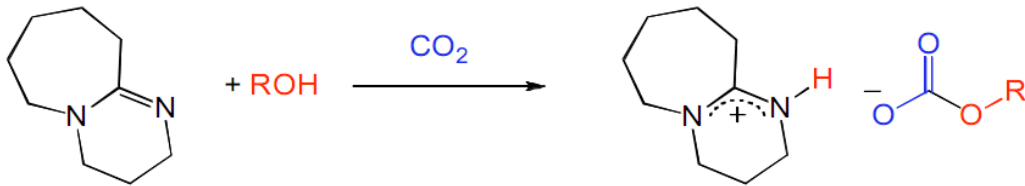
Yüksek viskozite problemleri nedeniyle fonksiyonlu iyonik sıvıların kullanılması yerine, oda sıcaklığı iyonik sıvılarının absorpsiyon kapasitesini arttırmaya yönelik bir eğilim oluşmuştur. Ticari olarak elde edilebilir ve pahalı olmayan iyonik sıvıların amin çözeltilerinde çözünebilir olması iyonik sıvı-amin çözeltisi karışımlarının absorpsiyonda kullanılması fikrini ortaya çıkarmıştır [5]. Bu şekilde elde edilen çözeltilerde iyonik sıvıların absorpsiyon kapasitesinin artmasının yanı sıra, iyonik sıvıların düşük buhar basıncı nedeniyle amin çözeltilerindeki kayıplar da azaltılmıştır [6]. İyonik sıvı-primer amin ve iyonik sıvı-terciyer amin karışımlarının absorpsiyon kapasitesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Molce %50 monoetanolamin (MEA) içeren iyonik sıvıların 2 mol MEA başına 1 mol karbon dioksit absorpladığı bulunmuştur. Viskozitenin fonksiyonlu iyonik sıvılara göre daha düşük olmasının yanı sıra MEA içeriği nedeniyle reaksiyon hızı çok daha fazla olmuştur [5]. Karbon dioksit absorpsiyon oranını daha da arttırmak için fonksiyonlu iyonik sıvıların amin çözeltilerinin karışımları çalışılmış ve bu şekilde düşük basınçlarda dahi 1.2 mol CO<sub>2</sub>/toplam reaktant molü değerine ulaşılmıştır. Yüksek basınçlarda ise bu değer 1.68'e kadar çıkmaktadır [41]. Sistem her ne kadar amin prosesleriyle kıyaslandığında çok daha yüksek absorpsiyon kapasitesi sağlamış ve enerji tasarrufu yönünden avantajlı olsa da absorpsiyon hızlarının iyileştirilmesi gerekmektedir.

### 2.3.4.3. Organik Tutucular

Karbon dioksit tutan organik sıvılar bir alkolün amidin veya guanidin bazı ile karışımından oluşmaktadır. Bu karışım karbon dioksit ile tepkimeye girerek sıvı amidinyum veya guanidinyum alkilkarbonat tuzlarını oluşturur [42].

Karbon dioksit tutan organik sıvılar karbon dioksit ile reaksiyona girdikten sonra iyonik sıvı formunu oluştururlar. İyonik sıvılar gibi karbon dioksit tutan organik sıvılar da alkol veya baz bileşenlerinin değiştirilmesiyle özgül ağırlık, hacimsel kapasite, sıyırma sıcaklığı gibi istenilen özelliklerde elde edilebilirler. Bütün doğrusal alkoller ve bazı ikincil alkoller karbon dioksit tutan organik sıvı elde edilmesinde kullanılabilir. Baz olarak ise amidin, guanidin, fosfazin ve bazı aminler kullanılabilir [43].

DBU:-1-Hekzanol sistemi kimyasal olarak 1 mol DBU başına 1 mol CO<sub>2</sub> yakalarken (kütlece %15), ek olarak fiziksel absorpsiyonla 1 mol DBU başına 0.3 mol CO<sub>2</sub> yakalayabilmektedir (kütlece %4). Teorik olarak kütlece %19 'luk CO<sub>2</sub> yakalama kapasitesi ve 147 g.CO<sub>2</sub>/L sıvı kapasitesine sahip organik tutucular, %30'luk sulu MEA proseslerine göre iki kat daha fazla karbon dioksit yakalarken, çözeltinin volumetrik kapasitesinde de %36 azalma sağlamıştır (%7 g.CO<sub>2</sub>/g çözelti yakalama kapasitesi, 108 gCO<sub>2</sub>/L) [43].



Şekil 2.3 Karbon dioksitin, DBU ve birincil alkol ile olası tersinir tepkimesi [43]

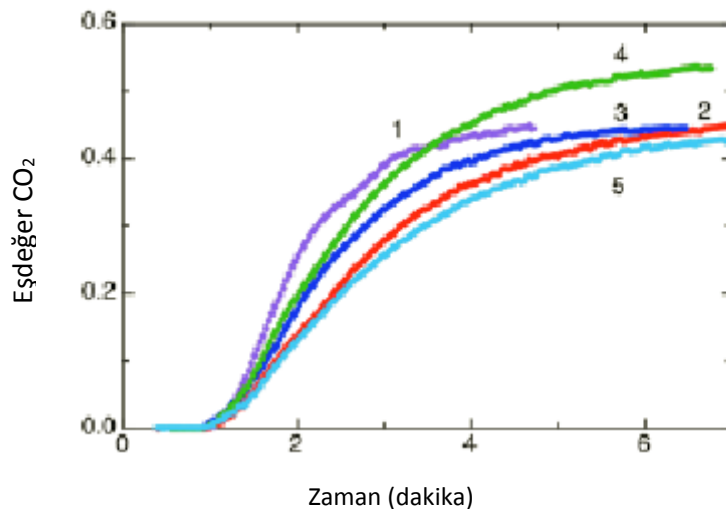
Alkanol amin proseslerinin aksine katı bikarbonat veya karbonat tuzları yerine daha az hidrojen bağı içeren sıvı alkil karbonat tuzlarının oluşması karbon dioksit yüklenme entalpisini düşürmektedir. Bu da sıyırma işleminin daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmesini, yani enerji girdisinin azalmasını sağlamaktadır. Bunun yanında karbon dioksit tutan organik sıvıların bir çözücüye ihtiyaç duymaması onları sulu alkanolamin çözeltilerine kıyasla çok daha enerji etkin kılmaktadır [43]. Alkanol amin proseslerinde yakalama işlemi için gerekli enerjinin %70'i sıyırma işlemi için kullanılmaktadır. Bu durum suyun yüksek ısı kapasitesinden kaynaklanmaktadır



(4,18 J/g °C). Organik tutucuların ısı kapasiteleri henüz belirlenmemesine rağmen, iyonik sıvıların ısı kapasitelerinden yola çıkılarak (3-etil-1-metil-imidazolyum tetrafloroborat için 1.28 J/g°C, 3-bütül-1-metil-imidazolyum tetrafloroborat için 1.66 J/g °C) ısı kapasitelerinin 1.2 ile 2 J/g°C arasında değişeceği tahmin edilmektedir. Bu nedenle benzer sıcaklıklarda çalışıldığında dahi organik tutucular sulu alkanolamin proseslerine göre en az %50 daha enerji etkin olacaktır [44]. Bunun yanında organik tutucularda düşük ısılarla veya basit inert gaz geçirilmesiyle dahi dekarboksilasyon işlemi gerçekleştirilebilmektedir [45].

Alkanol amin proseslerinin bir problemi de sıyırma işlemi için solventin kaynama noktasının üzerine ısıtılmasından kaynaklanan çözücü kayıplarıdır. Organik tutucularda ise alkol ve bazı kaynama noktası sıyırma sıcaklığından yüksek olduğu için (Hekzanol için 159 °C, DBU için 256 °C) çözücü kaybı problemi yaşanmayacaktır [44].

Karbon dioksit yakalama işlemlerinde bir önemli unsur da solventin absorpsiyon-desorpsiyon döngüsünün tekrarlanabilirliğidir. DBU:-1Hekzanol çözeltisiyle yapılan çalışmalarda bu sistemin 5 defa denenen absorpsiyon - desorpsiyon döngüsünde performans kaybı yaşamadığı gözlenmiştir [43]. Bu da organik tutucuların bozunmadan uzun süre kullanılabileceğini göstermektedir. Ancak alkollerin uçuculuğu nedeniyle oluşabilecek muhtemel çözücü kayıplarının önüne geçilmelidir.



Şekil 2.4 90 °C'de 5 defa tekrarlanan DBU:1-Hekzanol çözeltisinden CO<sub>2</sub> sıyırılması

#### 2.3.4.4. İkili Sistemler

Karbon dioksit yakalamada kullanılan solventlerin birçok dezavantajı bulunmaktadır. Bu problemleri çözümlen, ekonomik açıdan makul bir sistem henüz geliştirilememiştir. Bu nedenle gelişmiş karbon dioksit absorpsiyonu sistemleri yeni solventlere ihtiyaç duymaktadır. Son yıllarda trend farklı solventlerin avantajlarının birleştirildiği ikili sistemlerdir.

Bu amaçla yapılan ilk çalışmalar ticari olarak kullanılan alkanol amin çözeltilerinin geliştirilmesi üzerine olmuştur. Absorpsiyon hızı ve rejenerasyon kapasitesini artırmak için amin çözeltilerine tetrahidrofuril alkol, piperazin ve imidazolyum gibi aktivatörler eklenmiştir. Bir diğer ikili karışım yaklaşımı da farklı aminlerin karıştırılması olmuştur. Amin karışımlarında temel prensip farklı amin reaksiyon mekanizmalarının avantajlarını bir araya getirmektir. Primer ve sekonder aminler düşük maliyetleri ve yüksek reaksiyon sabitleri nedeniyle endüstride sıkça tercih edilen aminlerdir. Ancak rejenerasyon sırasında yüksek ısı gerektirmesi ve 1 mol amin başına 0.5 mol CO<sub>2</sub> absorplaması gibi dezavantajları vardır. Bu dezavantajlar tersiyer aminlerin 1 mol amin başına 1 mol CO<sub>2</sub> absorplaması ve düşük reaksiyon ısısı nedeniyle rejenerasyonda daha az enerji gerektirmesi gibi özellikleriyle dengelenebilir. Yapılan çalışmalarda sulu MDEA çözeltisine MEA eklenmesiyle absorpsiyon hızının arttığı gözlemlenmiştir [46].

Ticari olarak elde edilebilir ve pahalı olmayan iyonik sıvıların amin çözeltilerine eklenmesiyle elde edilen çözeltilerde iyonik sıvılar absorpsiyon kapasitesini arttırmanın yanı sıra, düşük buhar basıncı nedeniyle amin çözeltilerindeki kayıplar da azaltmıştır [6]. İyonik sıvı-primer amin ve iyonik sıvı-tersiyer amin karışımlarının absorpsiyon kapasitesi üzerine yapılan çalışmalarda molce %50 monoetanol amin (MEA) içeren iyonik sıvıların 1 mol karışım başına 1 mol CO<sub>2</sub> absorpladığı bulunmuştur [47]. Viskozitenin fonksiyonlu iyonik sıvılara göre daha düşük olmasının yanı sıra MEA içeriği nedeniyle reaksiyon hızı çok daha fazla olmuştur [5]. Karbon dioksit absorpsiyon oranını daha da arttırmak için fonksiyonlu iyonik sıvıların amin çözeltilerinin karışımları çalışılmış ve bu şekilde düşük basınçlarda dahi yüksek absorpsiyon kapasitesi elde edilebilmiştir [38]. Sistem her ne kadar amin prosesleriyle kıyaslandığında çok daha yüksek absorpsiyon kapasitesi sağlamış olsa da fonksiyonlu iyonik sıvıların viskozite problemi aşılammıştır [23].

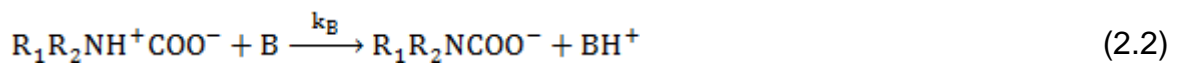
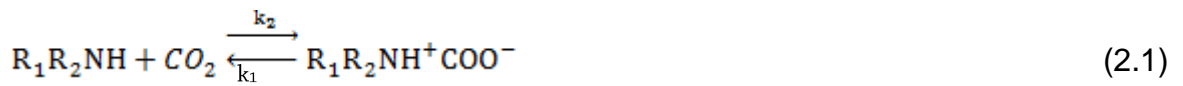
İkili sistemlere bir diğer yaklaşım da organik tutucular ile iyonik sıvıların karıştırılmasıdır. Absorpsiyon kapasitesi ve hızı açısından başarılı performans sergileyen organik tutuculara iyonik sıvı eklenmesiyle uçuculuğun azaltılarak çözelti kayıplarını en aza indirmek ve artan CO<sub>2</sub> çözünürlüğü ile reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesini sağlamak amaçlanmıştır. DBU-Hekzanol-İyonik Sıvı ve TMG-Hekzanol-İyonik Sıvı ile yapılan çalışmalarda 10 ardışık tekrar yapılan absorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde çözücü kaybının yok denecek kadar az olduğu gözlemlenmiştir [48].

Yapılan çalışmalar incelendiğinde farklı solventlerin bir araya getirilmesiyle elde edilen bu ikili sistemlerin, enerji verimliliği, absorpsiyon kapasitesi ve absorpsiyon hız performansları açısından tekli sistemlere göre çok daha üstün olduğu gözlemlenmiştir. Ancak yine de kapasite ve hız performanslarının geliştirilmesi gerekmektedir.

#### 2.4. Amin - Karbon Dioksit Tepkime Mekanizmaları

Aminler ve karbon dioksit arasında gerçekleştiği düşünülen üç temel tepkime mekanizması önerilmiştir. Bunlar; zwitteriyon mekanizması, üç moleküllü tepkime mekanizması ve baz katalizli hidrasyon mekanizmasıdır.

Zwitteriyon tepkime mekanizması ilk olarak 1968'de Caplow tarafından önerilmiş [49] ve 1979'da Danckwerts tarafından kimya mühendisliği literatürüne sunulmuştur [50]. Monoetanol amin ve dietanol aminin karbon dioksit ile tepkimesini açıklayan zwitteriyon tepkimesi iki basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamakta amin karbon dioksit ile tepkimeye girerek kararsız bir zwitteriyon oluşturmaktadır. İkinci basamakta ise zwitteriyon her hangi bir bazla nötralize olmakta ve amin karbamat ürünü oluşmaktadır. Burada baz; amin, su veya alkol olabilmektedir [51].



Bu reaksiyonun hız ifadesi eşitlik 2.3'te gösterilmiştir.

$$r = k_2[R_1R_2NH][CO_2] - k_1[R_1R_2NH^+COO^-] \quad (2.3)$$

Oluşan zwitteriyonun zamanla konsantrasyon değişimi eşitlik 2.4'de verilmiştir.

$$\frac{d[R_1R_2NCOO^-]}{dt} = k_2[R_1R_2NH][CO_2] - k_1[R_1R_2NH^+COO^-] - k_B[R_1R_2NH^+COO^-][B]$$

(2.4)

Zwitteriyon için yatışkınlımsı durum kabul edilir ve konsantrasyon değişimi sıfıra eşit olur. Eşitliğin sol tarafındaki terim sıfır olursa denklem 2.5'deki halini alır.

$$k_2[R_1R_2NH][CO_2] = k_1[R_1R_2NH^+COO^-] + k_B[R_1R_2NH^+COO^-][B] \quad (2.5)$$

Burada zwitteriyon ifadesi yalnız bırakılırsa eşitlik 2.6 elde edilir.

$$[R_1R_2NH^+COO^-] = \frac{k_2[R_1R_2NH][CO_2]}{k_1 + \sum k_B[B]} \quad (2.6)$$

Eşitlik 2.6, eşitlik 2.3'de yerine yazılır ve hız ifadesi eşitlik 2.7'deki halini alır.

$$r = \frac{k_2[R_1R_2NH][CO_2]}{1 + \frac{k_1}{\sum k_B[B]}} \quad (2.7)$$

Eğer tepkimede proton kaybı ani olarak gerçekleşirse, zwitteriyon oluşumunun gerçekleştiği birinci basamak yavaş basamak olur ve hız ifadesi buna göre türetilir. Bu durumda hız ifadesi eşitlik 2.8'deki halini alır. Bu hız ifadesine göre tepkime amin ve karbon dioksit için birinci derecedendir.

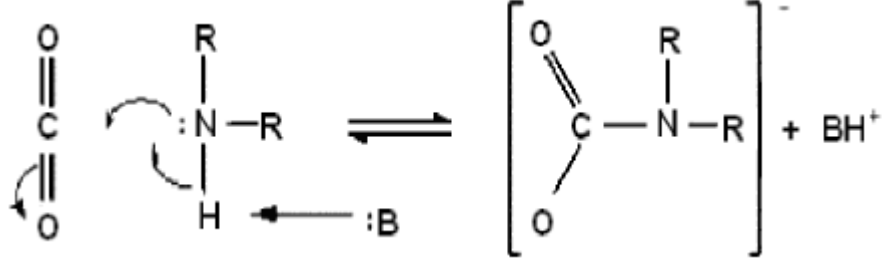
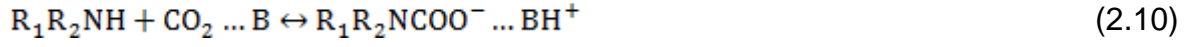
$$r = k_2[R_1R_2NH][CO_2] \quad (2.8)$$

Eğer tepkimede amin ve karbon dioksit ani olarak tükenirse, tepkimenin yavaş basamağı ikinci basamak olacaktır. Bu durumda hız ifadesi eşitlik 2.9'daki gibi olur.

$$r = k_2[R_1R_2NH][CO_2] \frac{\sum k_B[B]}{k_1} \quad (2.9)$$

Crooks ve Donnellan [52] deneysel hız sabiti verilerini incelediklerinde Danckwerts'in mekanizmasına uyum sağlamadığını gözlemlemişlerdir. Bu mekanizma yerine tek basamaklı üç molekülle tepkime mekanizmasını önermişlerdir. Mekanizmadan bağımsız olarak karbamat ve protonlanmış baz reaksiyonun ürünleridir. Bu mekanizmaya göre amin bir karbon dioksit ve bir baz

molekülü ile aynı anda tepkimeye girmektedir [53] . Eşitlik 2.10'da mekanizmanın denklemi, Şekil 2.5'te ise mekanizmanın görsel ifadesi görülebilir.



Şekil 2.5 Üç moleküllü tepkime mekanizması

Bu mekanizma için geçerli hız ifadesi eşitlik 2.11'de verilmiştir.

$$r = k_o [CO_2] \quad (2.11)$$

Burada  $k_o$  eşitlik 2.12'deki gibidir.  $k_o$  terimi etki eden tüm bazları içermektedir. Bu tepkime mekanizması mertebesi 1 ile 2 arasında olan tepkimeleri açıklamak için kullanılmaktadır.

$$k_o = \{k_{R_1R_2NH} [R_1R_2NH] + k_{OH^-} [OH^-]\} [R_1R_2NH] \quad (2.12)$$

Alkol ortamında hazırlanan ikili bir sistem için etki eden iki bazın  $A_1$  ve  $A_2$  olduğu durumda eşitlik, 2.13'deki halini alır.

$$k_o = k_{OH^-} [OH^-] [A_1] + k'_{OH^-} [OH^-] [A_2] + k_{A_1} [A_1]^2 + k_{A_2} [A_2]^2 + k_{A_1A_2} [A_1] [A_2] \quad (2.13)$$

$$k = k_{OH^-} [OH^-] \quad (2.14)$$

$$k^* = k'_{OH^-} [OH^-] \quad (2.15)$$

$$k_o = k [A_1] + k^* [A_2] + k_{A_1} [A_1]^2 + k_{A_2} [A_2]^2 + k_{A_1A_2} [A_1] [A_2] \quad (2.16)$$

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan ikili sistem bileşenleri iyonik sıvı, DEA ve DBU için eşitlik 2.19'daki halini alır.

$$A_1 \rightarrow IL \quad (2.17)$$

$$A_2 \rightarrow DEA \quad (2.18)$$

$$k_o = k [IL] + k^* [DEA] + k_{IL} [IL]^2 + k_{DEA} [DEA]^2 + k_{IL-DEA} [IL] [DEA] \quad (2.19)$$

Sabit iyonik sıvı derişimi için denklem 2.23'deki halini alır.

$$k_o = [\text{IL}](k + k_{\text{IL}}[\text{IL}]) + [\text{DEA}](k^* + k_{\text{IL-DEA}}[\text{IL}]) + k_{\text{DEA}}[\text{DEA}]^2 \quad (2.20)$$

$$k_2 = [\text{IL}](k + k_{\text{IL}}[\text{IL}]) \quad (2.21)$$

$$k_1 = k^* + k_{\text{IL-DEA}}[\text{IL}] \quad (2.22)$$

$$k_o = k_2 + k_1[\text{DEA}] + k_{\text{DEA}}[\text{DEA}]^2 \quad (2.23)$$

DBU cinsinden yazılırsa eşitlik 2.24'teki halini alır.

$$k_o = k_2 + k_1[\text{DBU}] + k_{\text{DBU}}[\text{DBU}]^2 \quad (2.24)$$

Sabit DEA veya DBU miktarı için ise eşitlik aşağıdaki gibi olur.

$$k_o = [\text{DEA}](k^* + k_{\text{DEA}}[\text{DEA}]) + [\text{IL}](k + k_{\text{IL-DEA}}[\text{DEA}]) + k_{\text{IL}}[\text{IL}]^2 \quad (2.25)$$

$$k_4 = [\text{DEA}](k^* + k_{\text{DEA}}[\text{DEA}]) \quad (2.26)$$

$$k_3 = k + k_{\text{IL-DEA}}[\text{DEA}] \quad (2.27)$$

$$k_o = k_4 + k_3[\text{IL}] + k_{\text{IL}}[\text{IL}]^2 \quad (2.28)$$

Tersiyer amin, zwitteriyonun deprotonasyonuna katkısının yanı sıra, karbon dioksit ile doğrudan tepkimeye girebilir. Karbon dioksit ile tersiyer amin arasındaki tepkime baz-katalizli hidrasyon mekanizmasıyla açıklanmaktadır [54]. Bu mekanizma eşitlik 2.29'da görülebilir.



Bu tepkimeye ait hız ifadesi eşitlik 2.30'da verilmiştir.

$$r = \{k'[\text{R}_3\text{N}] + k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-]\}[\text{CO}_2] = k_o[\text{CO}_2] \quad (2.30)$$

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışmasında kullanılan tüm kimyasalların listesi ve özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Kimyasal	Kaynama Noktası (°C)	Viskozite (cp)	Yoğunluk (g/ml)	Üretici Firma
1-Hekzanol	157	4.59 (25 °C)	0.8136	Aldrich
Dietanol Amin (DEA)	271	387 (30 °C)	1.097	Aldrich
1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en (DBU)	256	-	1.019	Fluka
1-Butil-3-metil imidazoliyum bis(triflorometilsülfonil)imid	-	49.6 (25 °C)	1.44	Aldrich
Karbon Dioksit (CO <sub>2</sub> )	- 57	-	-	Linde
Azot (N <sub>2</sub> )	- 195.8	-	-	Linde

#### 3.2. Çalışmada Kullanılan Ekipmanlar

##### 3.2.1. Gaz-sıvı temas reaktörünün çalışma prensibi

Gaz-sıvı temas reaktör sistemi özgün olarak tasarlanmış ve yerel bir firmaya imal ettirilmiş karıştırılmalı bir reaktördür. Bu reaktörde birbirini takip eden absorpsiyon ve desorpsiyon deneyleri yapılarak ikili sistemin absorpsiyon performansı belirlenmeye çalışılmıştır. Uygulama açısından birçok kolaylık sağlayan bu sistemin en önemli özelliği gaz giriş ve çıkış hızlarının anlık olarak ölçülebilmesidir. Sistem temel olarak paslanmaz çelik bir reaktör, karıştırıcı, reaktörde sıcaklık kontrolünü sağlayan ısıtmalı bir ceket ve karıştırıcı ile ısıtmalı cekete güç sağlayan güç ünitesinden oluşmaktadır. Şekil 3.1’de gaz-sıvı reaktör sistemi toplu olarak gösterilmiştir.



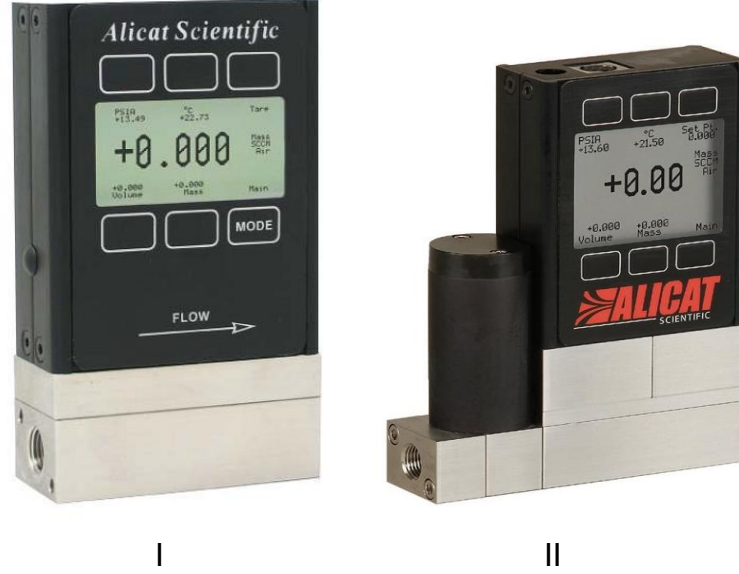
Şekil 3.1 Gaz-sıvı temas sisteminin toplu görünümü

Güç ünitesine bağlı entegre denetleyici yardımı ile PID kontrolü yapılabilmektedir. Reaktör sıcaklığını kontrol eden ısıtılmalı ceket ise on/off kontrol ile denetlenebilmektedir. Reaktöre entegre yerleştirilmiş bir adet termočift ve bir adet basınç sensörü bulunmaktadır. Bu iki sensör sayesinde deney süresince reaktör içerisindeki sıcaklık ve basınç değerleri anlık olarak bilgisayara aktarılmakta ve gözlemlenebilmektedir. Bu da istenilen koşulların sağlanmasına olanak tanımaktadır.

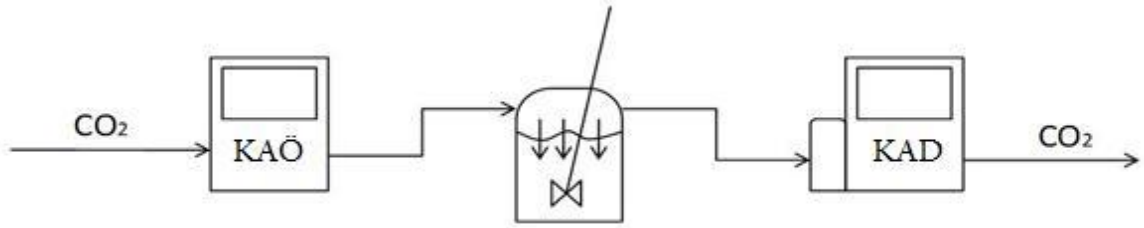
Gaz - sıvı temas reaktörünün çalışma prensibi giren ve çıkan akış hızlarının ölçülebilmesi ve kontrol edilebilmesi temeline dayanmaktadır. Bu amaçla reaktöre ek olarak iki adet akış ölçer bağlanmıştır. Bu akış ölçerler anlık olarak hacimsel akış hızlarını ölçüp, hafızasında bulunan veri tabanından yararlanarak standart hacimsel akış hızına dönüştürebilmektedirler. Bu standart hacimsel hızın deneysel koşullara (sıcaklık ve basınç) bağlı olmadığını vurgulamak amacıyla akış ölçerler, kütleli akış ölçer (KAÖ) olarak adlandırılacaktır. Ayrıca reaktöre bağlı bir de PID kontrollü kütleli akış denetleyicisi (KAD) bulunmaktadır. Bu denetleyici sayesinde reaktöre beslenen veya reaktörden çıkan gaz akımının miktarı kontrol



edilebilmekte ve bu sayede diğer akımdaki değişiklikler KAÖ vasıtasıyla ölçülebilmektedir. Bu akış ölçerler Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



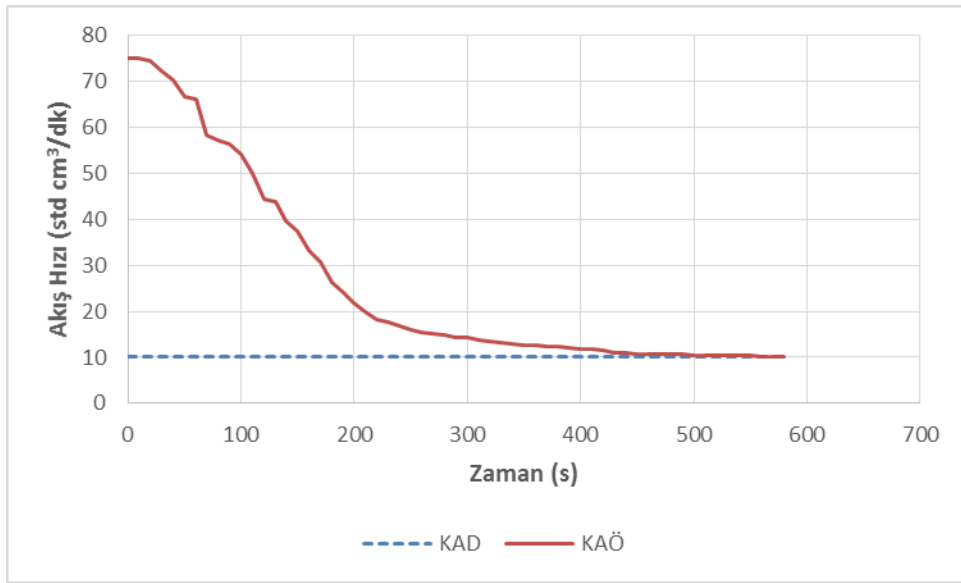
Şekil 3.2 I) Kütlesel Akış Ölçer (KAÖ) II) Kütlesel akış denetleyici (KAD) Gaz-sıvı temas reaktöründe döngüsel absorpsiyon ve desorpsiyon performansları incelenirken bu iki işlem için farklı reaktör sistem dizilimleri uygulanmıştır. Bunun nedeni iki işlem için de kontrol edilmek istenen gaz akımının farklı olmasıdır. Karbon dioksit absorpsiyonu işlemi sırasında kullanılan dizilim Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Gaz-sıvı temas sisteminde karbon dioksit absorpsiyonu için tasarlanan ekipman dizilimi

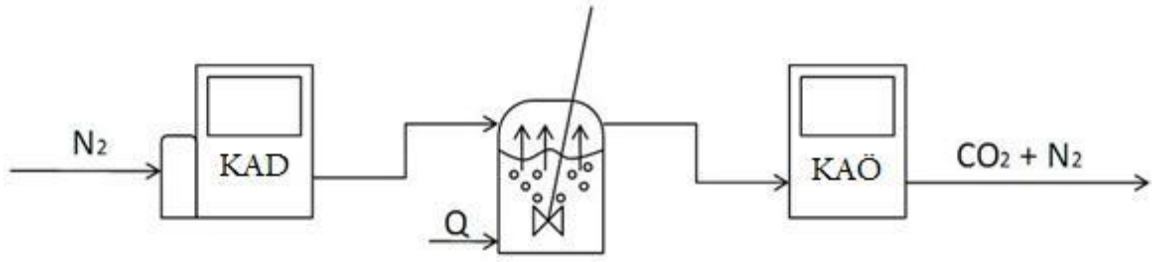
Absorpsiyon işlemi için kullanılan dizilimde yüksek saflıktaki karbon dioksit tüpünden gelen karbon dioksit KAÖ'ye girer ve buradan reaktöre beslenir. Karıştırmalı reaktörde absorpsiyon işlemi gerçekleştirilir ve reaktörü terk edecek gaz KAD'ye girer. KAD gaz akımının daha önceden belirlenen değerde çıkışını sağlar. Bu çalışma kapsamında KAD'nin akış hızı 10 standart  $\text{cm}^3/\text{dk}$  olarak belirlenmiştir. Başlangıçta yüksek akış hızında reaktöre giren karbon dioksit gazı

miktarı çözeltili doygunluğa ulaştıkça azalmaktadır. İki akış ölçerin gösterdiği değerler arasındaki fark absorplanan karbon dioksit miktarını vermiş olur. Giren gaz akımı miktarı, çıkan gaz akımı miktarına eşit olduğu durumda, absorpsiyon işlemi tamamlanmış olur. Anlık olarak kaydedilen gaz giriş ve çıkış akış hızları arasındaki farkın zamana karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen örnek bir absorpsiyon grafiği Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Bu işlem sıcaklık ve basınç koşullarının sabit tutulduğu durumda gerçekleştirilir. Absorpsiyon işlemi için sıcaklık 30 °C olarak belirlenmiştir. Bunun nedeni absorpsiyon işleminin düşük sıcaklıklarda daha etkin gerçekleşmesidir.



Şekil 3.4 Absorpsiyon deneyi için zamanla karbon dioksit gazı akış hızı değişimi grafiği

Desorpsiyon işleminde karbon dioksit doymuş ve tam kapasiteye ulaşmış olan çözeltiden azot gazı geçirilmesiyle karbon dioksitin çözeltiden ayrılması sağlanmaktadır. Bu işlem ısıtmalı ceket yardımıyla çözeltilerin absorpsiyon sıcaklığından başlayarak istenilen desorpsiyon sıcaklığına gelene kadar ısıtılması yardımıyla gerçekleştirilir. Desorpsiyon işlemi ekipman diziliminin değiştirilmesiyle, reaktörün açılmasına gerek kalmadan gerçekleştirilebilmektedir. Desorpsiyon işlemi için gerekli olan dizilim Şekil 3.5'te gösterilmiştir.

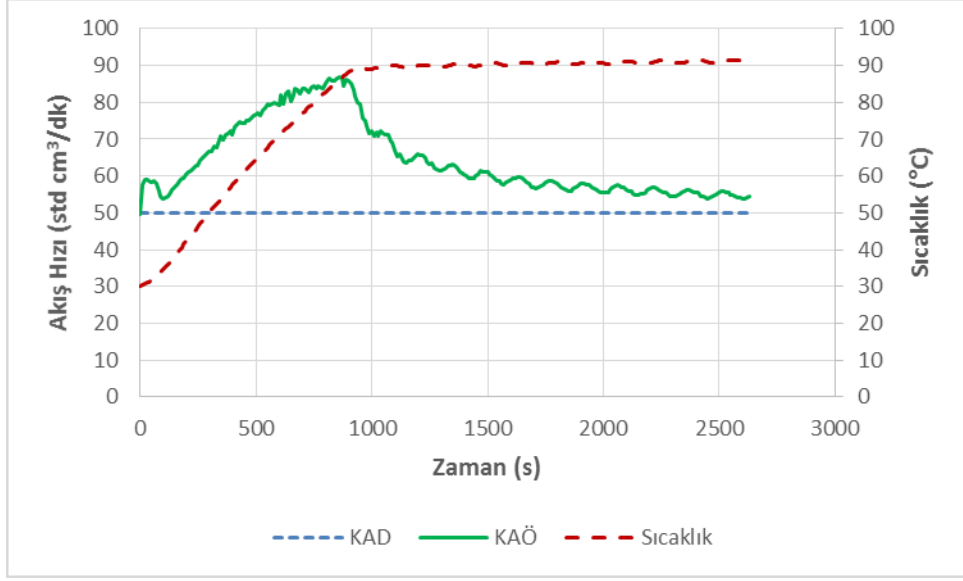


Şekil 3.5 Gaz-sıvı temas sisteminde karbon dioksitin desorpsiyonu için tasarlanan ekipman dizilimi

Bu dizilimde yüksek saflıktaki azot gazı KAD'ye gelerek istenilen akış hızı değerine getirilir ve buradan reaktöre gönderilir. Reaktöre giren azot gazı süpürücü etkisiyle desorpsiyon işlemi sırasında açığa çıkan karbon dioksit gazının reaktörde birikmeden uzaklaştırılmasını sağlar. Bu sayede karbon dioksit gazı reaktörde ek bir basınç oluşturmaz, bu da desorpsiyon işleminin daha kolay gerçekleşmesini sağlar. Reaktörden çıkan karbon dioksit ve azot gazı karışımı KAÖ'ye giderek burada akış hızı belirlenir. Giren ve çıkan akış hızı değerleri birbirine eşit olduğu anda desorpsiyon işlemi tamamlanmış olur.

Desorpsiyon işleminde azot gazı geçirilmesine ek olarak çözeltiliye ısıl işlem uygulanmaktadır. Isıl işlem reaktörün ısıtılmalı ceketi yardımıyla çözeltilinin istenilen sıcaklığa ulaşana kadar ısıtılmasıdır. Bu çalışma için en uygun desorpsiyon sıcaklığı 90 °C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklığın seçilme nedeni "Termal Gravimetrik Analizler" bölümünde anlatılacaktır. Reaktöre beslenen azot gazı hızının artırılmasıyla desorpsiyon performansı da artmaktadır. Ancak akış ölçerin çalışma aralığı 0-128 standart  $\text{cm}^3/\text{dk}$  olduğundan çok yüksek azot gazı akış hızlarında çıkış akımını analiz etmek mümkün olmamaktadır. Bu çalışma kapsamında desorpsiyon analizleri için KAD'nin akış hızı için en uygun hız 50 standart  $\text{cm}^3/\text{dk}$  olarak belirlenmiştir.

Desorpsiyon başlangıcında çıkan gaz hacmi 50 standart  $\text{cm}^3/\text{dk}$  iken, artan ısının etkisiyle karbon dioksit gazı da açığa çıkmakta ve akış hızı değeri giderek artmaktadır. En yüksek akış hızı değerine ise çözeltilinin en uygun desorpsiyon sıcaklığında ulaşılır. Bu aşamadan sonra akış hızı zamanla azalmaya başlar ve çıkış hızı 50 standart  $\text{cm}^3/\text{dk}$  olduğunda ise desorpsiyon işlemi tamamlanmış olur. Şekil 3.6'da örnek bir desorpsiyon grafiği gösterilmiştir.

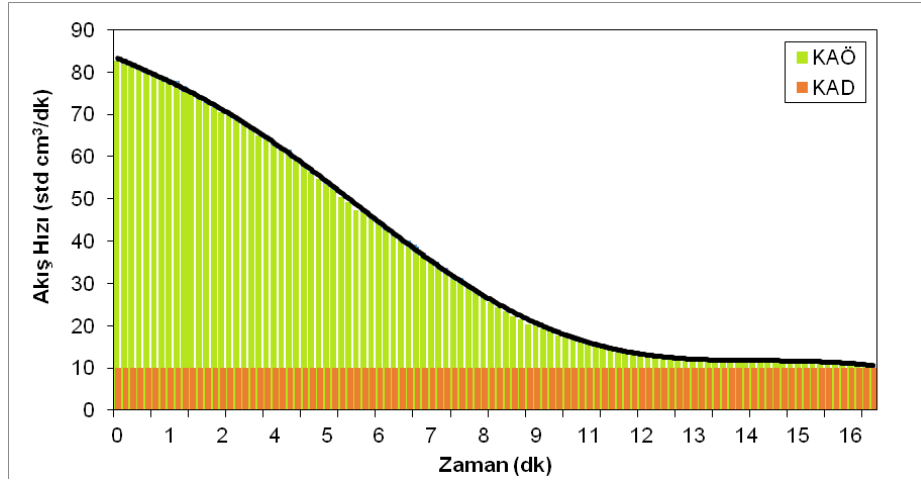


Şekil 3.6 Desorpsiyon deneyi için zamanla karbon dioksit gazı akış hızı değişimi grafiği

### 3.2.2. Gaz-sıvı temas reaktöründe elde edilen verilerin değerlendirilme yöntemi

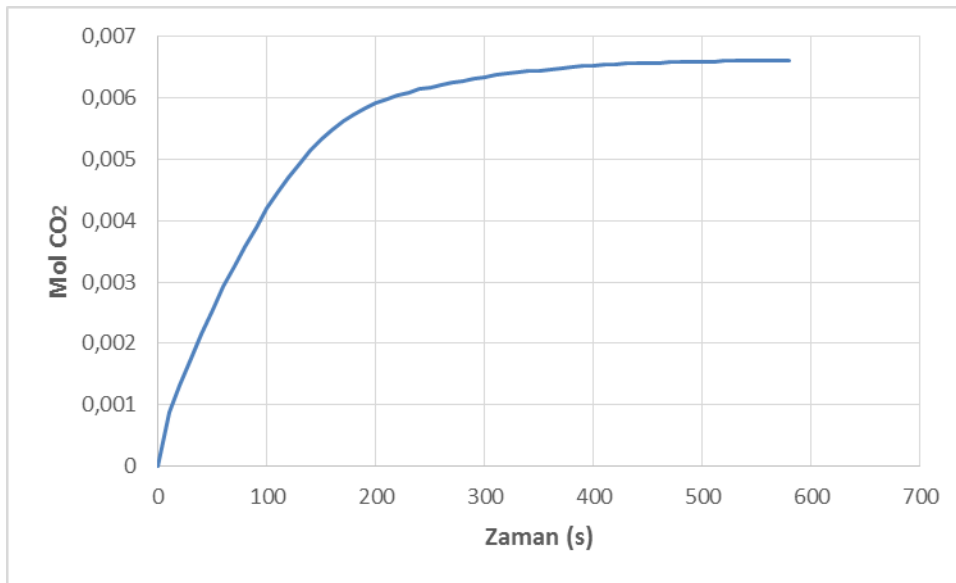
Gaz-sıvı temas reaktöründe gerçekleştirilen deneylerden ikili sistemlerin karbon dioksit tutma kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızları elde edilebilir. Bunun yanısıra ardışık gerçekleştirilen absorpsiyon-desorpsiyon döngüleri incelenerek ikili sistemlerin tekrarlanabilirlik performansları değerlendirilebilir.

Absorpsiyon işlemi sırasında anlık olarak gözlemlenebilen iki akış ölçer arasındaki fark, çözeltiliye absorplanan karbon dioksit miktarını vermektedir. Karbon dioksit tutma kapasitelerinin hesaplanması için absorpsiyon grafiklerinde KAÖ ve KAD eğrilerinin arasında kalan alanın hesaplanması gerekmektedir. Bunun için sayısal integrasyon yöntemi kullanılır. Akış ölçerinin her bir veri alma aralığı olan 10 saniye zaman aralıklarındaki küçük dikdörtgen alanların toplanmasıyla çözeltilinin absorpladığı toplam karbon dioksit miktarı hesaplanabilmektedir. Örnek bir absorpsiyon grafiği üzerinde bu küçük dikdörtgenlerin eğrilerin altında kalan alanı temsil biçimi Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



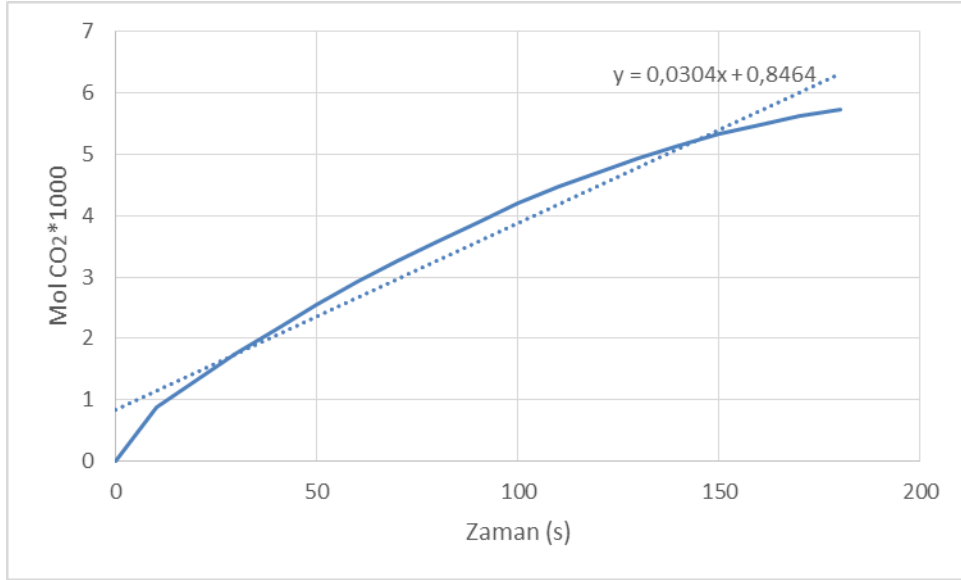
Şekil 3.7 KAD ve KAÖ arasındaki alanın dikdörtgen alanlarına parçalanması

10 saniyelik bu zaman aralıklarındaki alanların her biri o süre boyunca tutulan karbon dioksit miktarını vermektedir. Bu yöntem deneyin başlangıç anından itibaren istenilen herhangi bir zamana kadar absorplanan karbon dioksit miktarının hesaplanmasına olanak sağlamaktadır. Akış ölçerlerden okunan karbon dioksit miktarı standart hacimsel akış hızında ( $\text{cm}^3/\text{dk}$ ) olduğundan, molce karbon dioksit miktarına geçerken karbon dioksitin fiziksel özelliklerinden yararlanılarak gerekli birim değişiklikleri yapılmalıdır. Molce yüklenen bu karbon dioksitin zamana karşı değişimi hem çözelti kapasitesinin belirlenmesi hem de başlangıç absorpsiyon hızının bulunmasına olanak sağlamaktadır. Örnek bir karbon dioksit yükleme grafiği Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8 Zamanla absorplanan karbon dioksit miktarı grafiği

Grafikten de görülebileceği gibi absorpsiyon başlangıcından itibaren belli bir süre boyunca karbon dioksit yükleme hızı sabit kalmaktadır. Bu durum yüklenen karbon dioksit miktarının zamanla doğrusal değişim gözlemlendiği bölge için geçerlidir. Bu doğrusal bölgenin eğimi karbon dioksitin başlangıç absorpsiyon hızını ifade etmektedir. Bu tez çalışması kapsamında başlangıç absorpsiyon hızlarının elde edildiği grafik için zamanla absorplanan karbon dioksit miktarı grafiklerinin aynı eğimle devam ettiği ilk 180 saniyesi dikkate alınmıştır. Eğim değerinin daha çok basamakta ve net olarak elde edilebilmesi için absorplanan karbon dioksit miktarları 1000 ile çarpılmıştır. Grafiğin eğim denkleminde yararlanarak elde edilen başlangıç absorpsiyon hızı ifadesi bilinen reaktör kesit alanına bölünerek genel absorpsiyon başlangıç hızı olan ( $\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ ) ifadesine ulaşılır. Şekil 3.9'da başlangıç absorpsiyon hızının hesaplandığı grafiklere bir örnek gösterilmiştir.



Şekil 3.9 Başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Elde edilen başlangıç absorpsiyon hızı, Danckwerts'in aminler için önerdiği birinci derecemsi reaksiyon eşitliğindeki hız değeridir [55].

$$R a = a [A^*] \sqrt{k_2 D_A B^0} \quad (3.1)$$

Burada R ( $\text{kmol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ ) absorpsiyon hızını,  $[A^*]$  ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ ) karbon dioksit gazının gaz-sıvı arayüzeyindeki derişimini,  $k_2$  ( $\text{m}^3/\text{kmol s}$ ) tepkime hız sabitini,  $D_A$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) karbon dioksitin yayınma hızı sabitini,  $a$  ( $\text{m}^2$ ) kütle transferinin gerçekleştiği yüzey alanını,  $B^0$  ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ ) da çözeltideki reaktant maddenin derişimini ifade etmektedir.

Karbon dioksit göre birinci dereceden kabul edilen bu eşitliğin geçerli olabilmesi için çözeltideki karbon dioksit derişimi, sistemde bulunan reaktant derişiminden çok daha düşük olmalıdır [56]. Bu nedenle bu deney çalışmasında da karbon dioksit çözünürlüğünün ikili sistemlerdeki reaktant miktarı yanında çok küçük olduğu varsayımı yapılmıştır.

### 3.2.3. Durdurulmuş akış reaktörünün çalışma prensibi

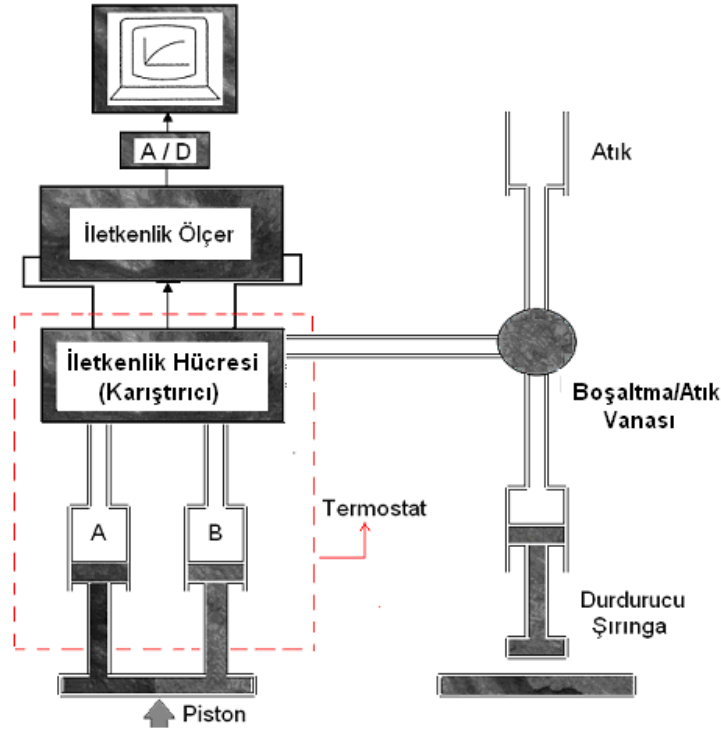
Tez çalışması kapsamında karbon dioksit ile ikili sistem arasındaki reaksiyonun hız sabitinin belirlenmesinde durdurulmuş akış reaktörü kullanılmıştır. Durdurulmuş akış reaktörü dört ana kısımdan oluşmaktadır. Bu kısımlar karıştırma ünitesi, iki adet elektronik işleme ünitesi ve iletkenlik ünitesidir. Tepkimenin sabit sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlayan ısı kontrollü su banyosu ve karıştırma ünitesinin pistonuna hareket gücünü sağlayan azot ya da hava tüpü de yardımcı ekipmanlardır. Şekil 3.10'da durdurulmuş akış reaktörü ve ekipmanları gösterilmiştir.



Şekil 3.10 Durdurulmuş akış reaktörü ve ekipmanları

Karbon dioksit ve ikili sistemden oluşan reaksiyon bileşenlerinin bir araya gelmesi durdurulmuş akış sisteminin karıştırma ünitesinde gerçekleşmektedir. Bu bölüm paslanmaz çelikten yapılmış olup sıcaklık değişimlerinden etkilenmeyecek şekilde tasarlanmıştır. Tepkimenin gerçekleşeceği ortam sıcaklığı termostatlı ceket içerisinde yer alan Pt100 termočift sayesinde anlık olarak ve 0.1 °C hassasiyetle

ölçülebilmektedir. Karıştırma işleminin gerçekleşebilmesi için piston yürütücü şırıngalara basınç uygular. Karıştırma ünitesinin yürütücü şırıngalarında ayrı ayrı bulunan çözünmüş karbon dioksit ve reaktant çözelti aniden akış sistemine sürülür ve iletkenlik hücrelerinde karışır. Aynı anda, bir önceki deneyden kalan karışım hücreden atılır. Burada akış miktarını belirleyen durdurucu şırınga pistonunun önceden ayarlanmış seviyesidir. Tamamen bilgisayar kontrolü ile çalışabilen durdurucu şırınga reaktantların vanalar yardımı ile yürütücü şırıngalara doldurulmasını sağlar. Piston durdurucu bloğa denk geldiğinde ise karıştırma işlemi biter ve veri alma işlemi başlar. Şekil 3.11’de durdurulmuş akış cihazında akımın şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 3.11 Durdurulmuş akış cihazında akımın şematik gösterimi

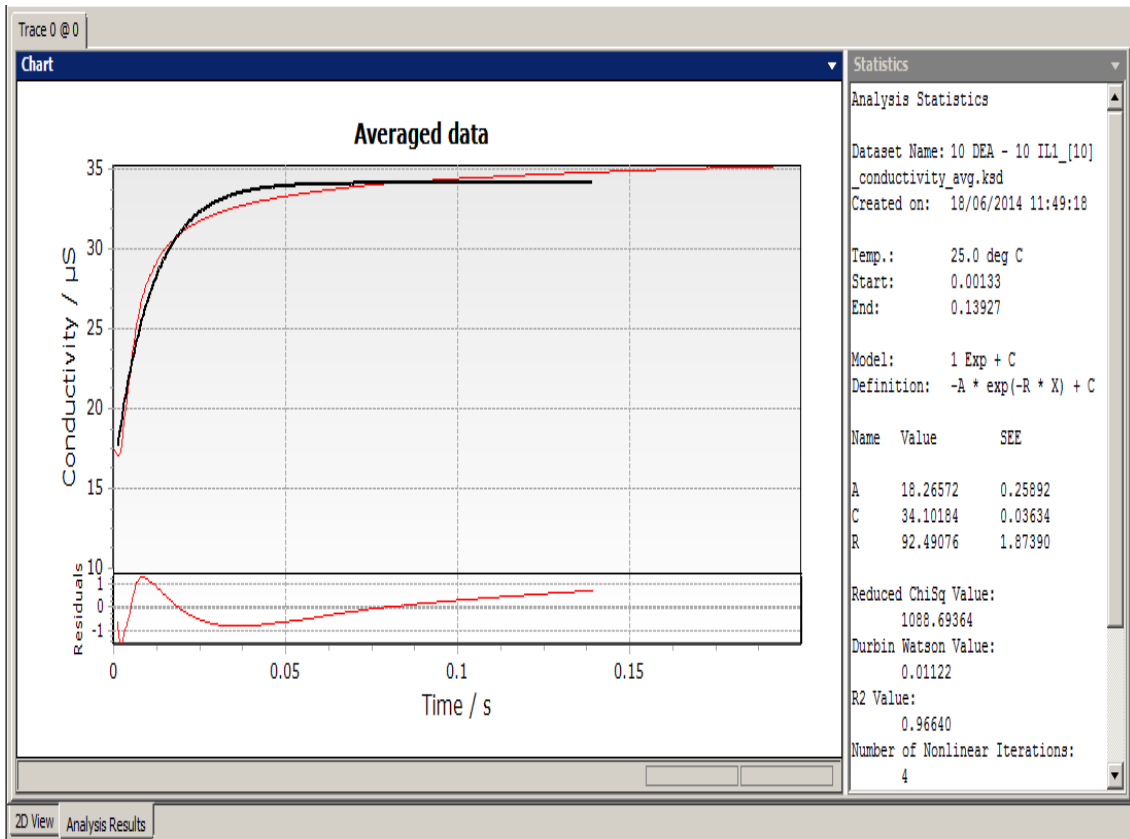
Tepkime sırasında tepkimedeki iyonik yapıların sayısının değişmesi tepkimenin durdurulmuş akış yöntemiyle kolayca incelenmesine olanak tanımaktadır. Bu değişimin analiz edildiği kısım iletkenlik hücresidir. İletkenlik hücresi, iki ucu platin elektrotlarla kapatılmış, 3 milimetre çapında ve 3 milimetre boyunda silindirik bir boşluktur. Tepkime sırasında değişen iletkenlik, hücreye bağlı elektrotlarca ölçülür ve iletkenlikle orantılı olarak bir sinyal üretilir. Ölçülen veriler elektronik ortama aktarılır ve zamana karşı iletkenlik grafiği yazılım yardımıyla oluşturulur. Bu



grafikteki verilere yine yazılım yardımıyla bir polinom regresyon gerçekleştirilir ve tepkimenin hız sabiti belirlenmiş olur.

Durdurulmuş akış cihazın ile yapılan çalışmalarda tepkimelerin amine ve iyonik sıvıya bağlı değişiminin gözlemlenmesi için amin sabitken farklı iyonik sıvı derişimlerinde ve iyonik sıvı sabitken farklı amin derişimlerinde çözeltiler hazırlanmıştır. Durdurulmuş akış reaktöründe karbon dioksit doyurulmuş karbon dioksit çözeltisi ile reaktant çözelti eşit hacimlerde birbirine karışmaktadır. Bu nedenle çözünmüş karbon dioksit çözeltisinin hazırlanmasında ikili sistemin çözücü olan hekzanol kullanılmıştır. Hekzanolün içerisinde 5 dakika süre ile karbon dioksit gazı geçirilmiş ve böylece karbon dioksitin sıvı ortama geçmesi sağlanmıştır.

Hazırlanan çözeltiler durdurulmuş akış reaktöründe tepkimeye girdiğinde zamanla iletkenlik değişir. Yaklaşık 15 tekrar yapılarak elde edilen zamana karşı iletkenlik grafiklerinin KinetAsyst© yazılımı ile ortalaması alınır ve polinom regresyon gerçekleştirilerek tepkimelerin hız sabiti değerleri elde edilir. Şekil 3.12'de örnek bir durdurulmuş akış çıktısı gösterilmiştir.



Şekil 3.12 Zamanla iletkenlik değişimi grafiği

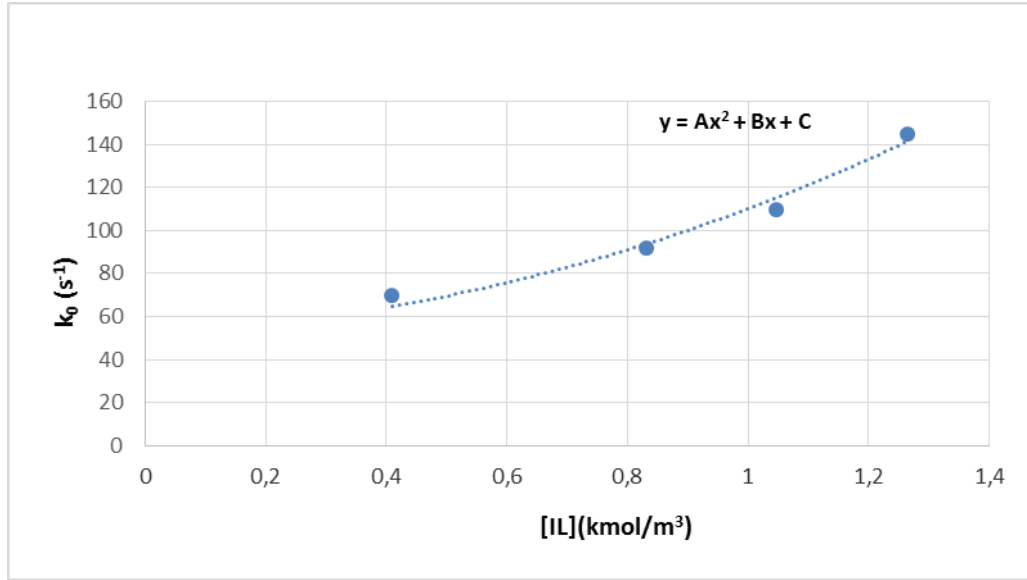
Şekil 3.12'de görüldüğü gibi zamana karşı iletkenlik grafiklerinin ortalamasının alınmasıyla elde edilen grafiğin regresyonu sonucunda örnek çözeltinin hız sabiti 92.49076 olarak elde edilmiştir.

### 3.2.4. Durdurulmuş akış reaktöründe elde edilen verilerin değerlendirilme yöntemi

Durdurulmuş akış reaktörüyle elde edilen farklı derişimlerdeki hız sabiti değerlerinden yararlanarak tepkimelerin kinetik parametreleri belirlenebilir. Bunun için farklı derişimlerde elde edilen hız sabiti değerlerinin derişime karşı grafikleri çizdirilmiş ve bu noktalardan geçen eğrinin denkleminde yararlanılmıştır. Denklemin katsayıları üç molekülle tepkime mekanizmasının hız parametrelerini vermektedir. Amin miktarının sabit tutularak iyonik sıvı derişiminin artırıldığı bir deney seti için geçerli üç molekülle tepkime mekanizması eşitlik 2.28'deki gibidir.

$$k_o = k_4 + k_3[IL] + k_{1L}[IL]^2 \quad (2.28)$$

Bu denklemin k sabitlerinin elde edildiği derişime karşılık hız sabiti değerlerinin çizdirildiği örnek bir grafik Şekil 3.13'te gösterilmiştir.



Şekil 3.13 Derişime karşı k sabiti grafiği

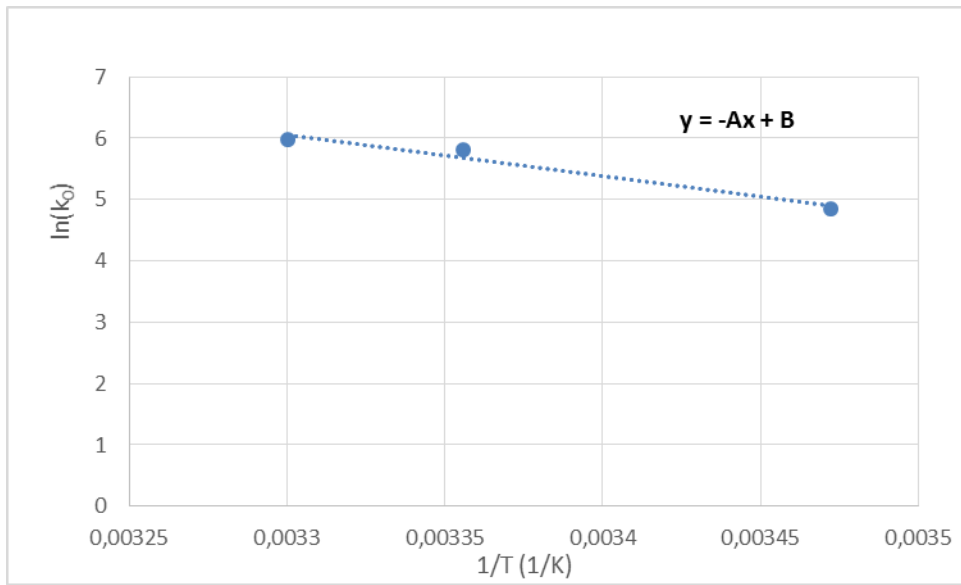
Bu denklemden A, B, C katsayıları sırasıyla  $k_{1L}$ ,  $k_1$  ve  $k_2$  değerlerini ifade etmektedir. İkili sistemlere ait aktivasyon enerjisi değerinin belirlenmesi için de Arrhenius eşitliğinden yararlanılmıştır. Arrhenius denklemini eşitlik 3.2'de gösterilmiştir.

$$k_0 = Ae^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (3.2)$$

Eşitlik 3.2'nin doğrusallaştırılmasıyla eşitlik 3.3 elde edilmiştir.

$$\ln k_0 = \left(\frac{-E_A}{R}\right) \frac{1}{T} + \ln A \quad (3.3)$$

Dudurulmuş akış cihazında farklı sıcaklıklarda elde edilen hız sabiti değerlerinin doğal logaritmasına karşı sıcaklığın tersi grafiğinin eğimi eğimi  $(-E_A/R)$  terimini ifade etmektedir. Şekil 3.14'te aktivasyon enerjisinin hesaplandığı örnek bir grafik gösterilmiştir.



Şekil 3.14 Arrhenius grafiği

### 3.2.5. Fourier transform infrared spektroskopisi analizleri

FT-IR analizlerinin yapılmasındaki amaç döngüsel absorpsiyon - desorpsiyon işlemleri sırasında absorplanan karbon dioksitin desorpsiyon işlemi sonrası başarılı bir şekilde giderilip giderilmediğinin değerlendirilmesidir. Bu amaçla sırasıyla hiçbir işleme maruz bırakılmamış ikili sistem, absorpsiyon sonrası ikili sistem ve desorpsiyon sonrası ikili sistemin FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir.

%10 iyonik sıvı- %10 DBU ve %10 iyonik sıvı - %15 DEA sistemlerinin analizi Thermo Scientific marka ve NICOLET 6700 model FT-IR cihazıyla Kimya Mühendisliği Merkezi Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır. Bu analiz sonucunda elde edilen piklerde karbon dioksit yüklenmiş çözeltilde, saf çözeltilen farklı olarak C=O bağının karakteristik pikleri 1500-1600 dalga boyunda gözlemlenmiştir. Daha

sonra gaz-sıvı temas reaktöründe desorpsiyon işlemi gerçekleştirilen ikili sistelerin FT-IR analizleri yapılmış ve oluşan C=O bağına ait piklerinin kaybolduğu gözlenmiştir.

Bu işlemler sonrasında ikili sistem ile karbon dioksit arasındaki reaksiyonun tersinir olduğu kanıtlanmıştır. Bu verilerin elde edilmesinde kullanılan FT-IR analiz sonuçları Ek 1 ve Ek 2'de sunulmuştur.

### **3.2.6. Termal Gravimetrik Analizler**

Termal gravimetrik analizlerin (TGA) gerçekleştirilmesindeki amaç ikili sistemlerin en uygun desorpsiyon sıcaklıklarının belirlenmesidir. TGA cihazında karbon dioksite maruz bırakılmamış çözelti ile absorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiş çözeltilerin analizleri gerçekleştirilmiştir. SETERAM TG/DTA6300 marka ve model TGA cihazda gerçekleştirilen analizlerde, azot gazı ortamında 10 °C/dk ısıtma hızında 250 °C sıcaklığına kadar çıkılmıştır. TGA analizleri sonucu elde edilen grafikler ekler kısmında sunulmuştur.

%10 iyonik sıvı- %15 DBU ikili sistemine ait TGA analizleri sonucu elde edilen saf ikili sistem grafiğinden farklı olarak absorpsiyon sonrası karbon dioksitin çözülden ayrıldığı düşünülmesi 115 °C sıcaklığında bir kütle kaybı piki bulunmaktadır. Bu pikten yararlanarak desorpsiyon sıcaklığının 115 °C olduğu düşünülmüştür. Ancak bu tez çalışması kapsamında yapılan gaz-sıvı temas reaktörü çalışmalarında çözelti kayıplarının azaltılması için desorpsiyon işleminde 90 °C sıcaklığına kadar çıkılmıştır.

%10 iyonik sıvı- %15 DEA ikili sistemine ait grafiklerde ise karbon dioksitin çözülden ayrıldığı düşünülmesi kütle kaybı sıcaklığı 75 °C olmuş ve yine bu çözelti için de desorpsiyon işleminde 90 °C'ye kadar ısıtma yapılmıştır. Bunun nedeni desorpsiyon işleminin daha etkin bir şekilde gerçekleştirilmek istenmesidir.

TGA analizleri sonucunda elde edilen bir diğer bilgi de ikili sistemlerin desorpsiyon sıcaklıklarının çözeltilerin kaynama noktasının çok altında olduğudur. Bu durum ikili sistemlerin endüstride kullanılan sulu alkanolamin proseslerine göre çok daha düşük enerji ihtiyacı gerektirmesi anlamına gelmektedir. Çözeltinin kaynaması söz konusu olmayacağından, kazan gerektirmeyen desorpsiyon kolonlarının büyük enerji tasarrufu sağlayacağı düşünülmüştür.

## 4. DENEYSEL BULGULAR

### 4.1. Gaz-Sıvı Temas Reaktörü Deney Sonuçları

Gaz-sıvı temas reaktöründe gerçekleşen deneyler için 25 ml hacminde çözeltiler hazırlanmıştır. Tüm absorpsiyon deneyleri 30 °C ve 1 barg'da gerçekleştirilmiştir. Absorpsiyon işleminin ardından 90 °C ve 0.1 barg'da desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon işlemi sırasında karbon dioksitin süpürülmesi için inert azot gazı geçirilmiştir. Tüm deneyler sırasında 500 rpm değerinde karıştırma işlemi uygulanarak, çözeltilerin çok iyi karıştığı varsayımı yapılmıştır. Çözeltiler reaktör dışına çıkarılmadan ekipman diziliminin değiştirilmesi yardımıyla ardışık olarak 6 absorpsiyon ve 5 desorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

#### 4.1.1. İyonik sıvı - DEA ikili sisteminin absorpsiyon davranışı

İyonik sıvı ve DEA ikili sistemlerinde farklı iyonik sıvı ve DEA derişimlerinin karbon dioksit adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Hekzanol ortamında hazırlanan 7 farklı derişimde ikili sistem Çizelge 4.1'de verilmiştir.

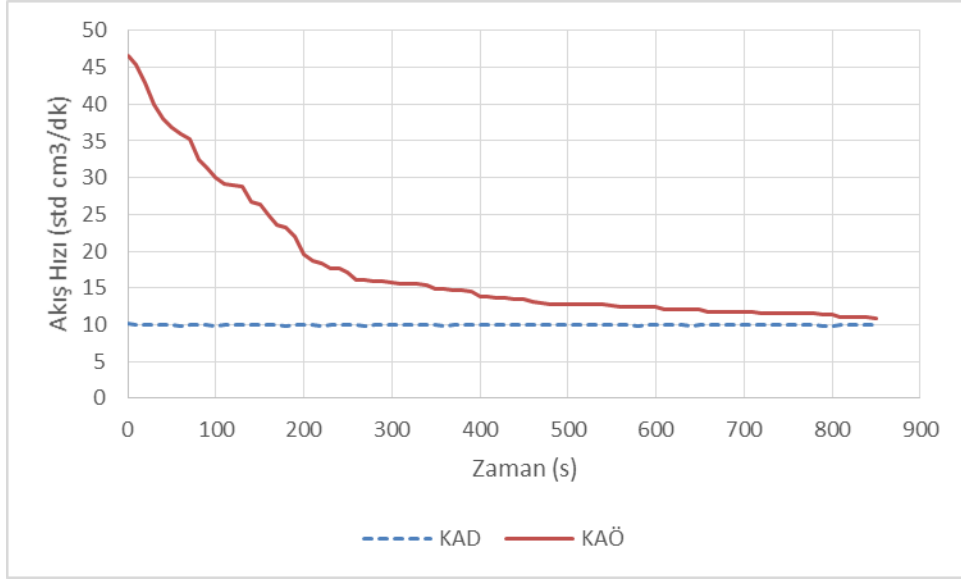
Çizelge 4.1 Farklı iyonik sıvı – DEA derişimlerinde ikili sistemler

<b>Kütlece İyonik sıvı</b>	<b>%</b>	10	10	10	10	5	12.5	15
<b>Kütlece DEA</b>	<b>%</b>	5	10	12.5	15	10	10	10

##### 4.1.1.1. Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DEA ikili sisteminin absorpsiyon davranışı

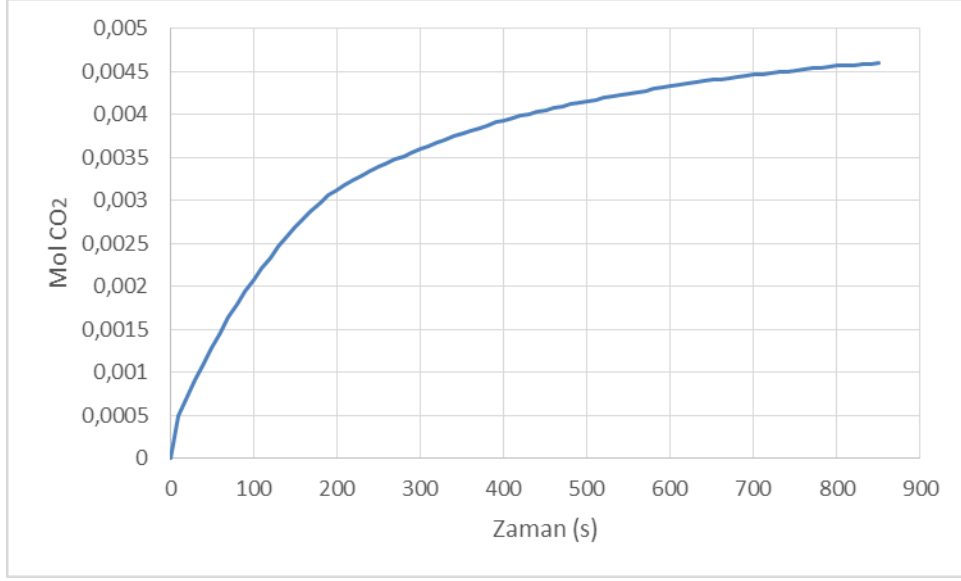
Hekzanol ortamında 25 ml olarak hazırlanan kütlece %10 iyonik sıvı - % 5 DEA çözeltisi 0.0051 mol iyonik sıvı ve 0.0102 mol DEA içermektedir. Hekzanol miktarı ise diğer bileşenlere göre çok daha yüksek tutulmuştur. Bunun nedeni hekzanolün bu sistemde çözücü ortam olarak kullanılmasıdır. Böylelikle absorpsiyon davranışına amin ve iyonik sıvının etkisi gözlemlenebilmiştir. Deneyler süresince akış ölçerler yardımıyla giren ve çıkan standart gaz akış hızları gözlemlenmiştir. Absorpsiyon deneyleri reaktöre giren ve çıkan standart gaz akış hızları birbirine eşit olana dek sürdürülmüştür. Her 10 saniyede bir standart gaz akış hızı değerleri program yardımıyla kaydedilmiş ve zamana karşı standart gaz akış hızı grafikleri elde edilmiştir. Absorpsiyon işlemi 30 °C ve 1 barg'da gerçekleştirilmiştir. Şekil

4.1'de küttelece %10 iyonik sıvı - %5 DEA ikili sistemine ait 1. absorpsiyon işlemi için karbon dioksit gaz akış hızının zamanla değişim grafiği gösterilmiştir.



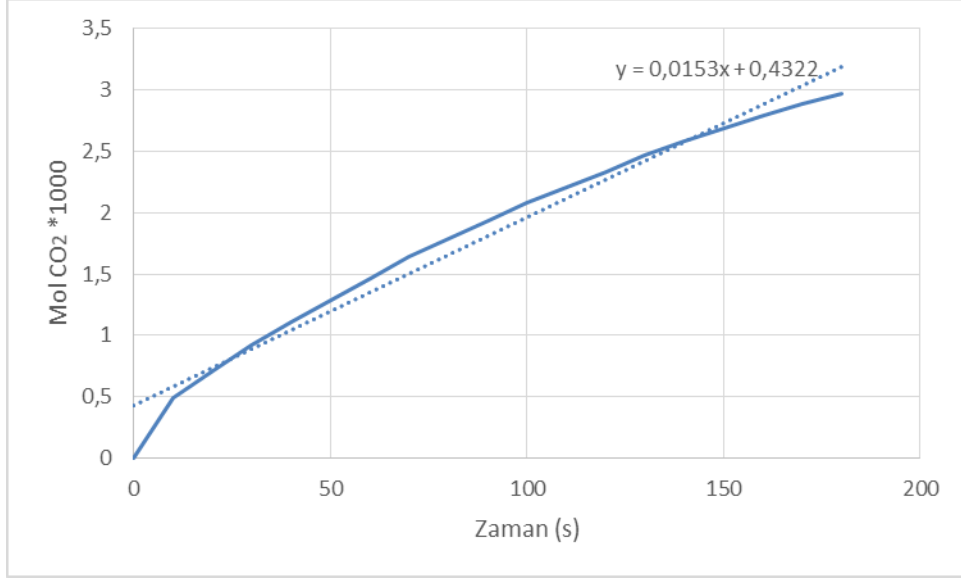
Şekil 4.1 Küttelece %10 iyonik sıvı - %5 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği

Grafik incelendiğinde 46.6 standart cm<sup>3</sup>/dk ile başlayan karbon dioksit akış hızının deneyin ilk 200 saniyesinde hızlı bir şekilde azaldığı görülmektedir. Daha sonra bu azalış ivmesi küçülmüş ve çözelti daha yavaş bir şekilde doygunluğa ulaşmıştır. Bu beklenen bir durumdur çünkü çözelti karbon dioksit absorpladıkça absorplama kapasitesi ve hızı azalmaktadır. Reaktöre giren ve reaktörden çıkan gaz akış hızları 10 standart cm<sup>3</sup>/dk değerinde birbirine eşitlendiğinde, yani denge anında deney bitirilmiştir. Materyal ve yöntem bölümünde bahsedildiği üzere şekil 4.1'deki grafikte giren ve çıkan gaz akış hızları arasında kalan alan deney süresince tutulan karbon dioksit miktarını vermektedir. Bu alan sayısal integrasyon yöntemi ile hesaplanmış ve zamana karşı absorplanan karbon dioksit miktarı grafiği elde edilmiştir. Şekil 4.2'de küttelece %10 iyonik sıvı ve %5 DEA ikili sistemine ait 1. absorpsiyon için zamanla absorplanan karbon dioksit miktarı grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.2 Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DEA ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi

Bu grafikten 1. absorpsiyon için çözeltinin karbon dioksit absorplama kapasitesi 0.0046 mol CO<sub>2</sub> olarak bulunmuştur. Bu değere 850 saniye süren absorpsiyon işleminden sonra ulaşılmıştır. Daha sonrasında ise çözelti karbon dioksit doymuş ve absorpsiyon işlemi tamamlanmıştır. Grafiğin eğiminden yararlanarak çözeltinin başlangıç absorpsiyon hız değeri belirlenmiştir. Bunun için grafiğin aynı eğimle devam ettiği ilk 180 saniyesi dikkate alınmıştır. Başlangıç absorpsiyon hızlarının birbiriyle kıyaslanabilmesi için bütün ikili sistemlerde ilk 180 saniyelik kısmın eğimi hesaplanmıştır. Şekil 4.3'te başlangıç absorpsiyon hızı değerinin hesaplandığı eğim grafiği gösterilmiştir.

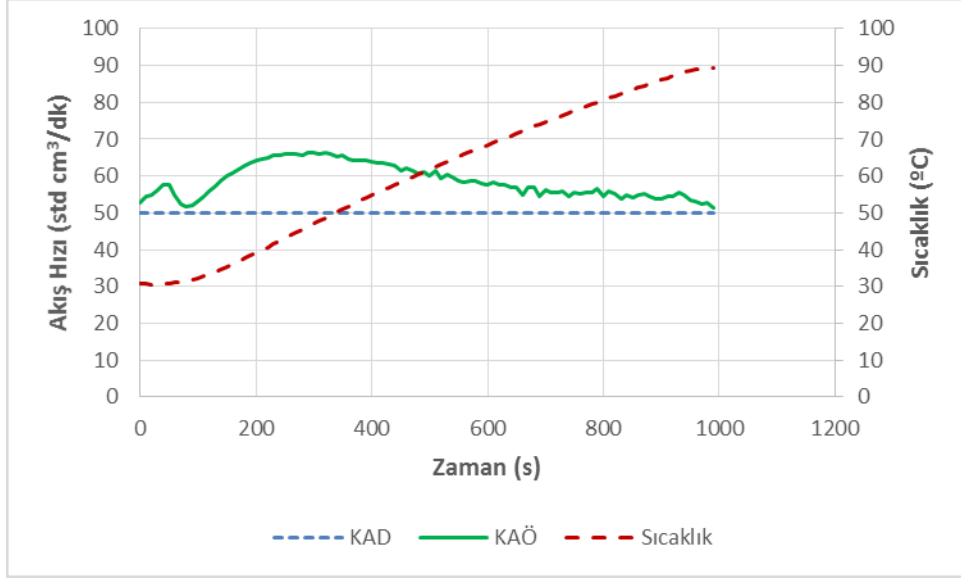


Şekil 4.3 Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Bu grafiğin eğimi  $0.0153 \times 10^{-3}$  mol/s biriminde başlangıç absorpsiyon akısını vermektedir. Bu değer reaktörün kesit alanına bölünerek ve gerekli birim değişiklikleri yapılarak reaksiyonun başlangıç absorpsiyon hızı değeri  $0.6955 \times 10^{-5}$  kmol/m<sup>2</sup>.s olarak bulunmuştur. Diğer ikili sistemlerle karşılaştırma yapılabilmesi için bütün zamana karşı absorplanan karbon dioksit miktarı grafiklerinin ilk 180 saniyesi dikkate alınmıştır.

Absorpsiyon işlemi gerçekleştirildikten sonra ikili sistemin tekrarlanabilirlik performansının anlaşılabilmesi için kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DEA içeren çözelti desorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Reaktöre giren ve çıkan azot gazı hızlarının eşit olduğu ana kadar desorpsiyon işlemi sürdürülmüştür. Şekil 4.4'te kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DEA ikili sistemine ait 1. desorpsiyon işlemi için için azot gazı akış hızının zamanla değişim grafiği gösterilmiştir.





Şekil 4.4 Kütlice %10 iyonik sıvı - %5 DEA ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği

Grafikte görüldüğü gibi azot gazı geçirilmesinin etkisiyle desorpsiyon işlemi hemen başlamıştır. Sıcaklığın artmasıyla gaz çıkış hızı değeri de artmıştır. Gaz çıkışının en yüksek değeri olan 66.3 standart  $\text{cm}^3/\text{dk}$  değerine 47 °C sıcaklığında ulaşılmıştır. Buna göre desorpsiyon işleminin 50 °C civarında gerçekleştirilmesi uygun olacaktır. Bu değer ticari olarak kullanılan solventlerin desorpsiyon sıcaklığından düşüktür ve prosesin enerji ihtiyacını büyük ölçüde azaltacaktır. Tez çalışması kapsamında desorpsiyon işleminin daha etkin gerçekleştirilmesi amacıyla çözeltiler 90 °C sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta dahi çözeltilerin kaynama sıcaklığına ulaşmaması, ticari alkanol amin proseslerine kıyasla çok daha düşük enerji girdisine neden olacaktır. Desorpsiyon işlemi gaz çıkış hızı, giriş hızı olan 50 standart  $\text{cm}^3/\text{dk}$  değerine yaklaştığında deney sonlandırılmıştır.

Kütlice %10 iyonik sıvı - %5 DEA ikili sistemi için ardışık olarak 6 absorpsiyon ve 5 desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiş ve 1. absorpsiyon işlemi için uygulanan hesaplama yöntemleri 6 absorpsiyon işlemi için de uygulanmıştır. Çizelge 4.2'de kütlice %10 iyonik sıvı ve %5 DEA ikili sistemi için döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç hız değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.2 Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DEA ikili sisteminin dögüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değeri

<b>%10 IL -%5 DEA</b>	<b>Mol CO<sub>2</sub></b>	<b>Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m<sup>2</sup>.s)x(10<sup>5</sup>)</b>
1. absorpsiyon	0,0046	0.6955
2. absorpsiyon	0,0045	0.6818
3. absorpsiyon	0,0044	0.6636
4. absorpsiyon	0,0042	0.6364
5. absorpsiyon	0,0042	0.6364
6. absorpsiyon	0,0042	0.6363

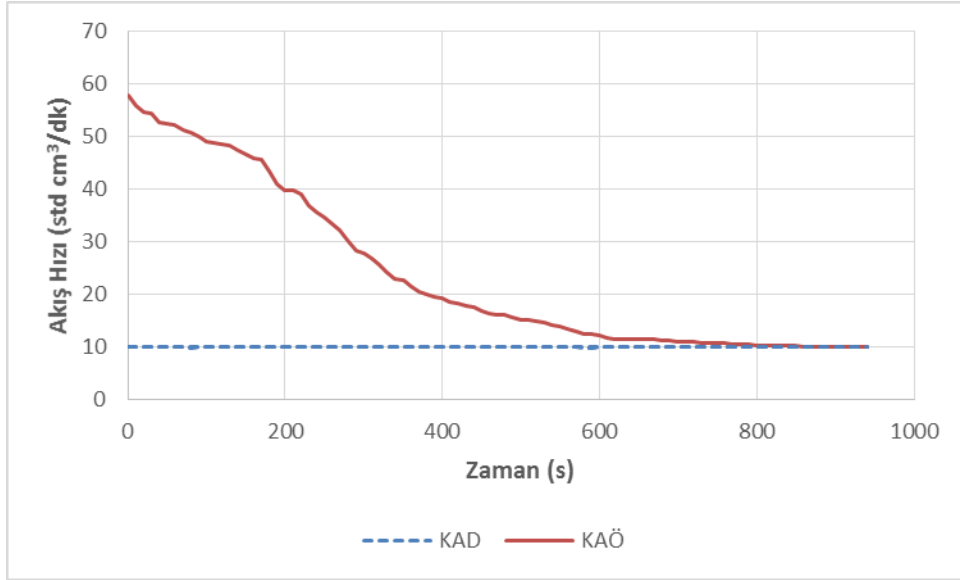
Çizelge 4.1'e göre en yüksek absorpsiyon kapasitesine 1. absorpsiyon işleminde ulaşılmıştır. Daha sonrasında 4. absorpsiyon işlemine kadar kapasitede düzenli bir düşüş gözlenmiştir. Absorpsiyon kapasitesindeki bu azalışın iki temel sebebi olduğu düşünülmüştür. Birinci neden ilk absorpsiyon işleminde iyonik sıvının karbon dioksiti yüksek oranda çözmesi fakat zamanla bu çözünürlükte bir azalış meydana gelmesidir. İkinci neden ise desorpsiyon işlemi sırasında absorplanan tüm karbon dioksitin uzaklaştırılmamış olmasıdır. 1. absorpsiyon ve 6. absorpsiyon kapasiteleri kıyaslandığında, iki kapasite arasında büyük bir farkın olmadığı gözlenmiştir. Bu durumdan çözeltinin sıcaklık etkisiyle kimyasal bozunmaya uğramadığı ve tekrarlanabilirliğin en az 6 absorpsiyon dögüsü için geçerli olduğu sonucu çıkarılmıştır.

Zamana karşı absorplanan karbon dioksit miktarı grafiklerinin başlangıç eğiminden hesaplanan hız değeri 6 absorpsiyon işlemi için de çizelge 4.1'de gösterilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi azalan absorpsiyon kapasitesi ile birlikte başlangıç absorpsiyon hız değeri de bir azalma gözlenmiştir. İlk absorpsiyonda en yüksek değeri ulaşan hız ikinci absorpsiyondan itibaren düşüş göstermiş, fakat çok büyük değişikliklere uğramamıştır. Bu azalış absorpsiyon kapasitesi ile doğrusal değişim gösterilmiştir. Başlangıçta daha çok karbon dioksit absorplayan taze çözelti, daha hızlı absorpsiyon gerçekleştirmiştir.

#### **4.1.1.2. Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin absorpsiyon davranışı**

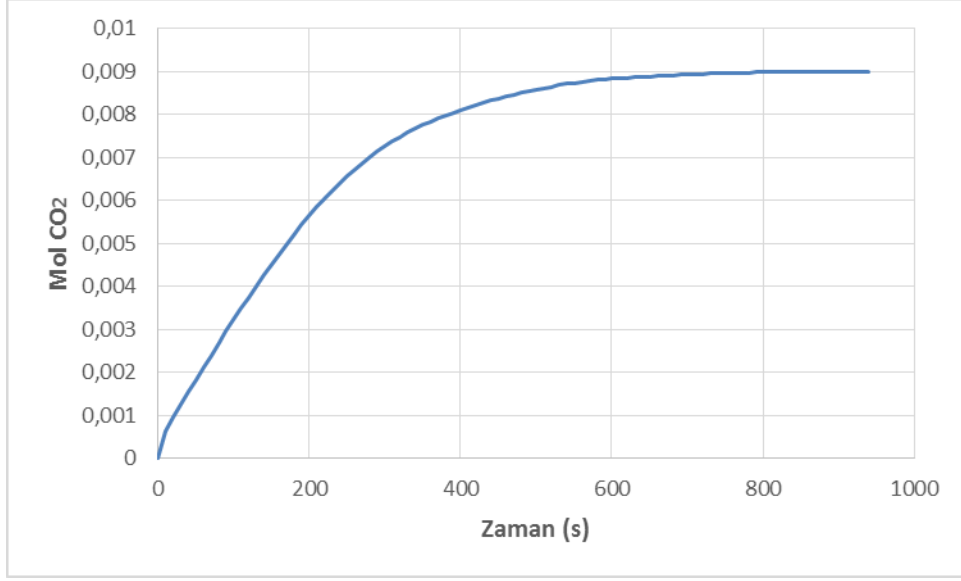
Hekzanol ortamında 25 ml olarak hazırlanan kütlece %10 iyonik sıvı ve % 10 DEA çözeltisi 0.0052 mol iyonik sıvı ve 0.0208 mol DEA içermektedir. Bu ikili sistemde iyonik sıvı miktarı sabit tutulup, DEA miktarı artırılarak DEA'nın absorpsiyon

kapasitesi ve hızına etkisini gözlemlemek amaçlanmıştır. Absorpsiyon deneyleri 30 °C ve 1 barg'da gerçekleştirilmiştir. Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sistemine ait 1. absorpsiyon işlemi için karbon dioksit gaz akış hızının zamanla değişim grafiği Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



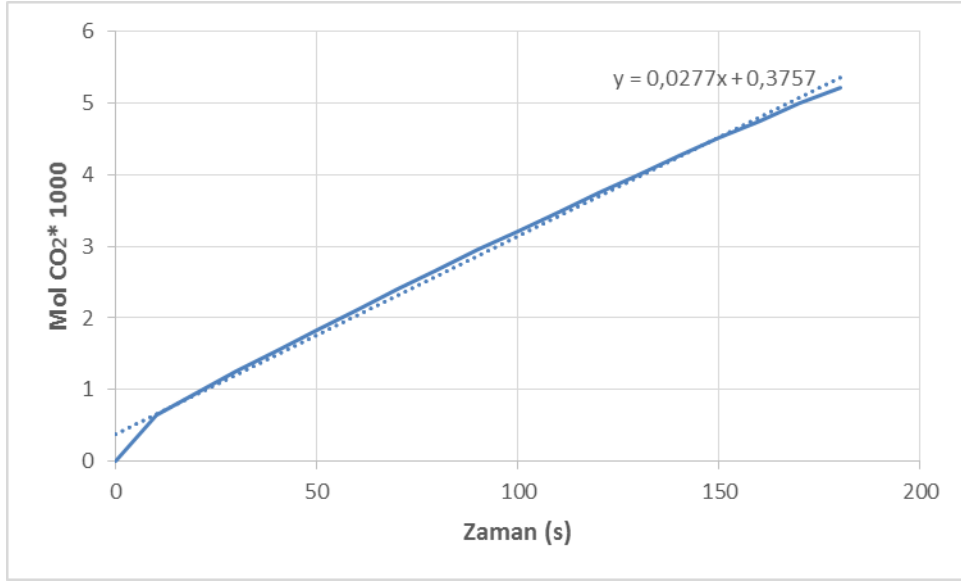
Şekil 4.5 Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği

Absorpsiyon işlemi 58 standart cm<sup>3</sup>/dk akış hızında başlamış ve 940 saniye boyunca devam etmiştir. Kütlece %10 iyonik sıvı ve %5 DEA ikili sisteminde olduğu gibi yine başlangıçta yoğun bir gaz absorpsiyonu gerçekleşmiş ve zaman ilerledikçe bu absorplama miktarı azalmıştır. Dengeye ulaşma süresi kütlece %10 iyonik sıvı ve %5 DEA ikili sistemine göre daha uzun sürmüştür. Bu durumun absorplanan karbon dioksit miktarının daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Grafikte iki eğri arasında kalan alan hesaplanmış ve Şekil 4.6'da kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sistemine ait 1. absorpsiyon için zamanla absorplanan karbon dioksit miktarı grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.6 Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi

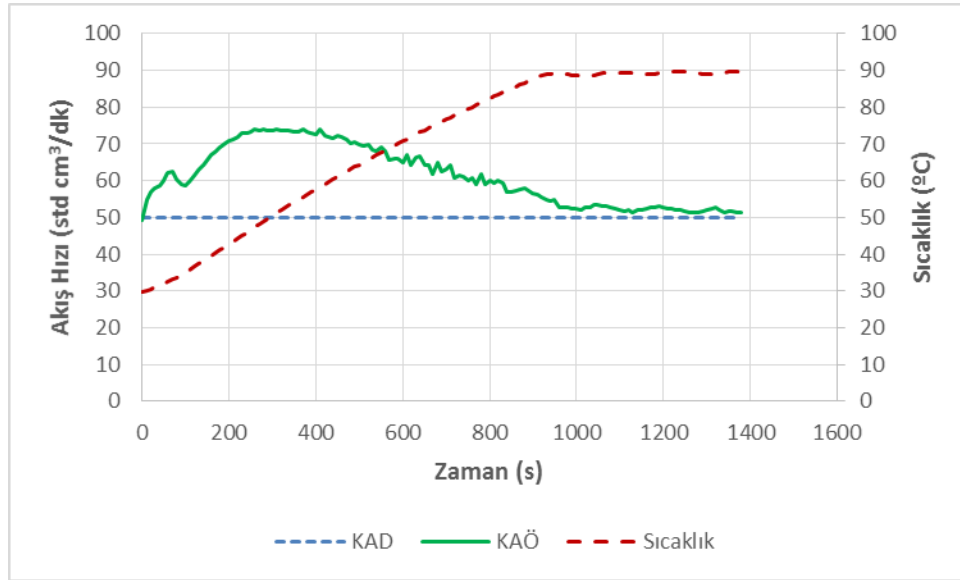
Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sistemi için 1. absorpsiyon kapasitesi 0.0090 mol CO<sub>2</sub> olarak hesaplanmıştır. Bu değer kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DEA ikili sisteminin yaklaşık iki katı değerindedir. DEA miktarının artması absorpsiyon kapasitesini de yüksek oranda arttırmıştır. Bu grafiğin başlangıç eğiminden daha önce bahsedilen yöntemle ikili sistemin başlangıç absorpsiyon hız değeri elde edilmiştir. Şekil 4.7'de başlangıç absorpsiyon hızı değerinin hesaplandığı grafik gösterilmiştir.



Şekil 4.7 Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Grafiğin eğiminden yararlanarak hesaplanan başlangıç absorpsiyon hızı değeri  $1.2591 \times 10^{-5}$  kmol/m<sup>2</sup>.s olarak bulunmuştur. Bu değer kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DEA ikili sisteminin başlangıç absorpsiyon hızı değerinin yaklaşık iki katıdır. Hız değeri de absorpsiyon kapasitesi ile benzer şekilde artmıştır. Buradan yola çıkarak çözeltideki DEA miktarının artırılmasının hem absorpsiyon kapasitesine hem de hızına doğrusal bir artış kazandırdığı söylenebilir.

Sistemin tekrarlanabilirlik performansının incelenebilmesi için karbon dioksit yüklenmiş çözelti desorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sistemine ait 1. desorpsiyon işlemi için azot gazı akış hızı grafiği şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.8 Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği

Grafik incelendiğinde kütlece %10 iyonik sıvı ve kütlece %5 DEA ikili sistemine benzer şekilde desorpsiyon işleminin hemen başladığı ve en yüksek gaz çıkış hızı değeri olan 74.1 standart cm<sup>3</sup>/dk değerine 47.5 °C derecede ulaşıldığı gözlemlenmiştir. En yüksek gaz çıkış hızı değeri kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DEA ikili sistemiyle kıyaslandığında daha yüksektir. Bunun sebebi daha fazla DEA içeren sistemin daha fazla karbon dioksit absorplamış olmasıdır.

Döngüsel olarak 6 absorpsiyon ve 5 desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 6 absorpsiyon işlemine ait absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızları Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin dögüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

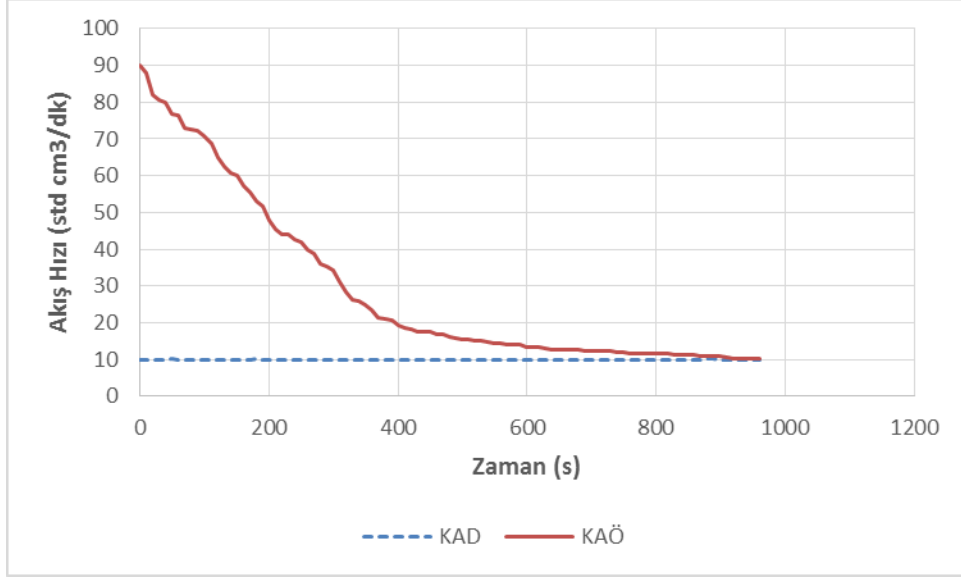
<b>%10 IL - %10 DEA</b>	<b>Mol CO<sub>2</sub></b>	<b>Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m<sup>2</sup>.s) x(10<sup>5</sup>)</b>
1. absorpsiyon	0,0090	1.2591
2. absorpsiyon	0,0089	1.1000
3. absorpsiyon	0,0089	1.2591
4. absorpsiyon	0,0089	1.2318
5. absorpsiyon	0,0086	1.0818
6. absorpsiyon	0,0085	1.0773

Çizelge 4.2 incelendiğinde en yüksek absorpsiyon kapasitesi ve dengeye ulaşma süresine 1. absorpsiyon işleminde ulaşıldığı görölmüştür. Daha sonraki absorpsiyon işlemlerinde kapasitede belirli bir düşüş gözlemlenmiştir. İlk ve son absorpsiyon işleminde ulaşılan kapasiteler arasında büyük bir fark yoktur. Bu durum kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sistemi için tekrarlanabilirlik performansının yüksek olduğunu göstermektedir.

Başlangıç absorpsiyon hız değerleri incelendiğinde ise yine en yüksek hız değerine 1. absorpsiyon işleminde ulaşıldığı ve her absorpsiyon işleminde bu hız değerinin bir miktar azaldığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada da hız değerleri ile absorpsiyon kapasiteleri arasında paralellik olduğu tespit edilmiştir. Tekrarlanan absorpsiyon işlemlerinde kapasitedeki ve hızdaki bu azalışın nedeninin desorpsiyon işlemi sırasında kararlı yapıda kimyasal bağlanmış olan karbon dioksitin tamamının uzaklaştırılmaması olduğu düşünölmüştür.

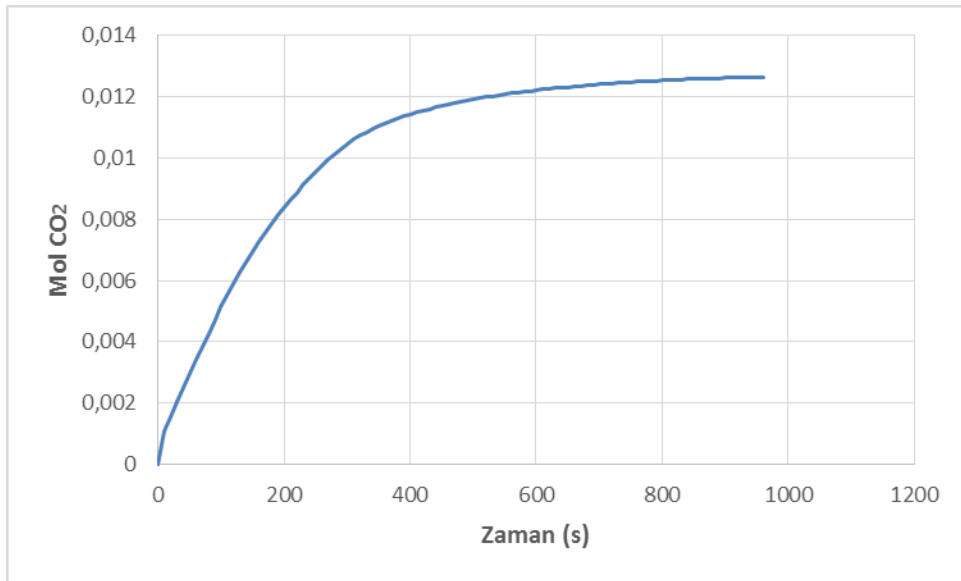
#### **4.1.1.3. Kütlece %10 iyonik sıvı - %12.5 DEA ikili sisteminin absorpsiyon davranışı**

İyonik sıvı - DEA ikili sistemlerinde DEA'nın absorpsiyon performansına etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için 0.0052 mol iyonik sıvı ve 0.0261 mol DEA içeren 25 ml'lik kütlece %10 iyonik sıvı - %12.5 DEA çözeltisi hazırlanmıştır. Bu ikili sisteme ait 1. absorpsiyon için karbon dioksit gaz akış hızının zamanla değişimi Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



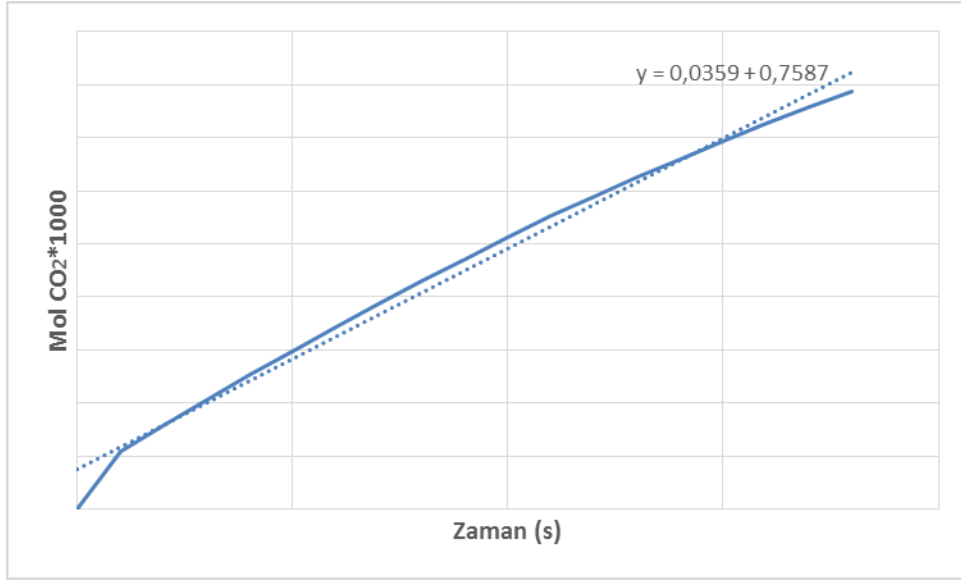
Şekil 4.9 Kütlece %10 iyonik sıvı - %12.5 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği

Absorpsiyon işlemi 90 standart  $\text{cm}^3/\text{dk}$ 'lık gaz akış hızıyla başlamış ve 960 saniye boyunca devam etmiştir. Diğer ikili sistemlere göre daha yüksek gaz akış hızında başlayan absorpsiyon deneyinde absorplanan karbon dioksit miktarının önceki bölümlerde anlatılan ikili sistemlere göre daha fazla olacağı düşünülmüştür. Şekil 4.10'da kütlece %10 iyonik sıvı ve %12.5 DEA ikili sistemine ait 1. absorpsiyon için zamanla absorplanan karbon dioksit miktarı grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.10 Kütlece %10 iyonik sıvı - %12.5 DEA ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi

Grafik yardımıyla hesaplanan toplam absorplanan karbon dioksit molü miktarı 0.0126 olmuştur. Bu değer kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin absorpsiyon kapasitesinden daha yüksektir. DEA miktarının artırılması bu sistem için de absorpsiyon kapasitesinin artmasını sağlamıştır. Absorpsiyon kapasitesinin kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sistemine göre artmasının yanında denge zamanının çok fazla değişmemesi başlangıç absorpsiyon hızı değerinin daha yüksek olabileceği fikrini doğurmuştur. DEA miktarının artırılmasının başlangıç absorpsiyon hız değerine etkisinin incelenebilmesi için, zamana karşı absorplanan karbon dioksit mol miktarı grafiğinin başlangıç eğimi elde edilmiştir. Eğim değerinin hesaplandığı grafik Şekil 4.11'de verilmiştir.

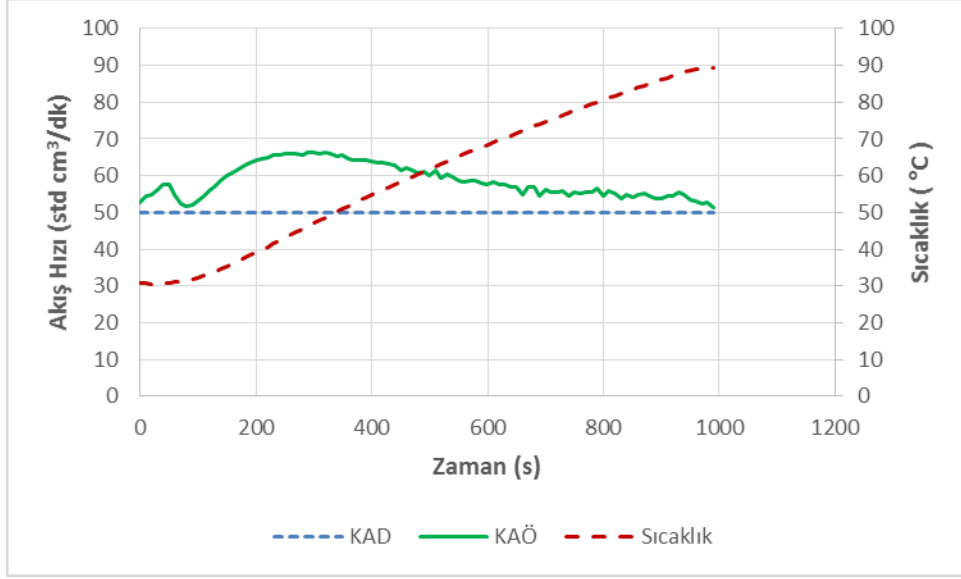


Şekil 4.11 Kütlece %10 iyonik sıvı - %12.5 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Bu eğimden yararlanarak kütlece %10 iyonik sıvı - %12.5 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyon için başlangıç hız değeri  $1.6318 \times 10^{-5}$  kmol/m<sup>2</sup>.s olarak hesaplanmıştır. Beklenildiği üzere bu değer DEA miktarının daha düşük olduğu ikili sistemlerden daha yüksektir. DEA miktarının artması absorpsiyon kapasitesi ve hızını arttırmıştır.

Absorpsiyon işlemi sonrasında ikili sistemin desorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın artırılması ve azot gazı geçirilmesiyle gerçekleştirilen desorpsiyon işlemine ait grafik Şekil 4.12'de gösterilmiştir.





Şekil 4.12 Küttelece %10 iyonik sıvı - %12.5 DEA ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği

Küttelece %10 iyonik sıvı - %12.5 DEA ikili sistemine ait 1. desorpsiyon grafiği incelendiğinde en yüksek akış hızı değeri olan 74.7 standart  $\text{cm}^3/\text{dk}$  hızına  $48.5\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklığında ulaşılmıştır. Bu değerden sonra azot gazı çıkış hızı giderek azalmış ve giriş hızı olan 50 standart  $\text{cm}^3/\text{dk}$  hızına yaklaştığında desorpsiyon işlemi tamamlanmıştır. Bu ikili sistemin desorpsiyon işleminde ulaştığı en yüksek gaz çıkış hızı değeri küttelece %10 iyonik sıvı - % 10 DEA ikili sisteminden bir miktar daha fazladır. Absorpsiyon işlemi sırasında daha fazla karbon dioksit absorplayan çözelti desorpsiyon işleminde de daha fazla karbon dioksit desorplamıştır.

İkili sistemin tekrarlanabilirlik performansını incelemek için yapılan döngüsel absorpsiyon işlemlerine ait absorpsiyon kapasitesi ve absorpsiyon hızı değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

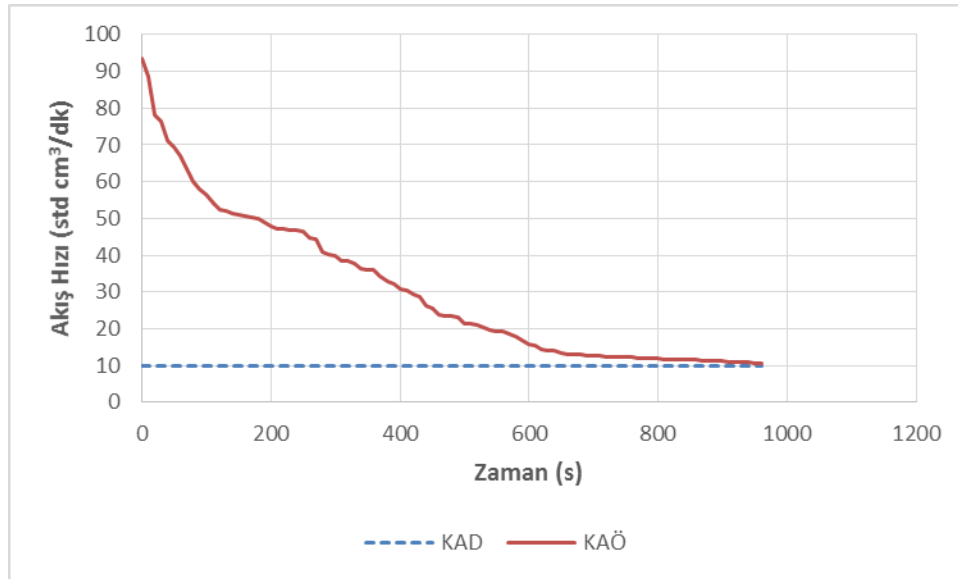
Çizelge 4.4 Küttelece %10 iyonik sıvı - %12.5 DEA ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

%10 IL - %12.5 DEA	Mol $\text{CO}_2$	Başlangıç Absorpsiyon Hızı ( $\text{kmol}/\text{m}^2.\text{s}$ )x( $10^5$ )
1. absorpsiyon	0,0126	1.6318
2. absorpsiyon	0,0123	1.4818
3. absorpsiyon	0,0122	1.4773
4. absorpsiyon	0,0124	1.5056
5. absorpsiyon	0,0122	1.4682
6. absorpsiyon	0,0116	1.3409

Çizelge 4.3 incelendiğinde absorpsiyon işleminin tekrar edilmesiyle absorpsiyon kapasitesinde ve hızında azalış gözlemlenmektedir. Ancak tüm absorpsiyon işlemlerinde birbirine yakın değerler gözlemlenmiştir. Buradan çözeltinin kararlı yapısını koruduğu ve tekrarlanabilirlik performansının yüksek olduğu sonucu çıkarılmıştır. Absorpsiyon işlemlerinde artan ve azalan kapasite ve hız değerlerinin davranışı desorpsiyon işleminde karbon dioksitin uzaklaştırılma başarısıyla ilişkilendirilmiştir.

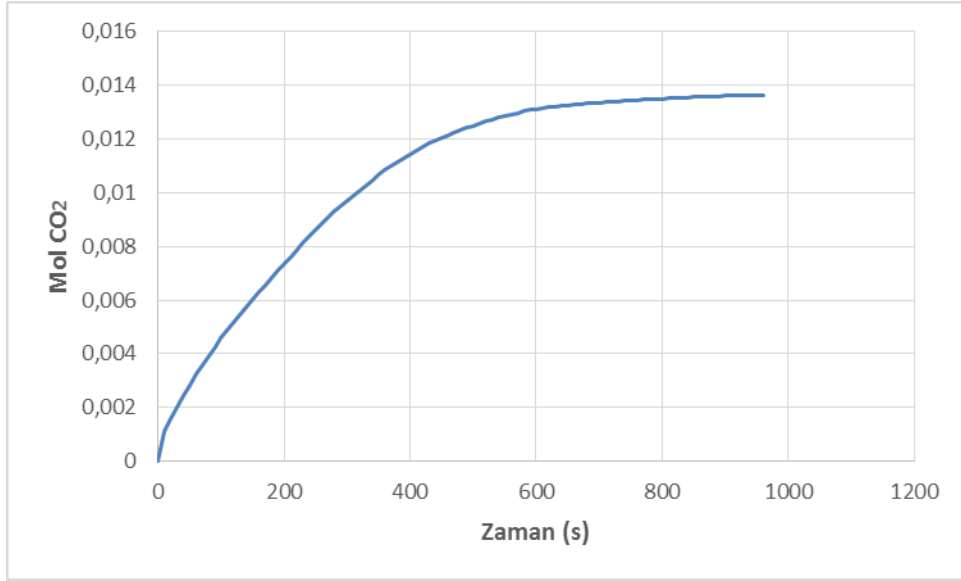
#### 4.1.1.4. Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DEA ikili sisteminin absorpsiyon davranışı

DEA'nın ikili sistemin absorpsiyon performansına etkisini inceleme amaçlı son olarak 0.00552 mol iyonik sıvı ve 0.0316 mol DEA içeren 25 ml'lik kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DEA çözeltisi hazırlanmıştır. Bu ikili sisteme ait 1. absorpsiyon için karbon dioksit gaz akış hızının zamanla değişimi Şekil 4. 13'de gösterilmiştir.



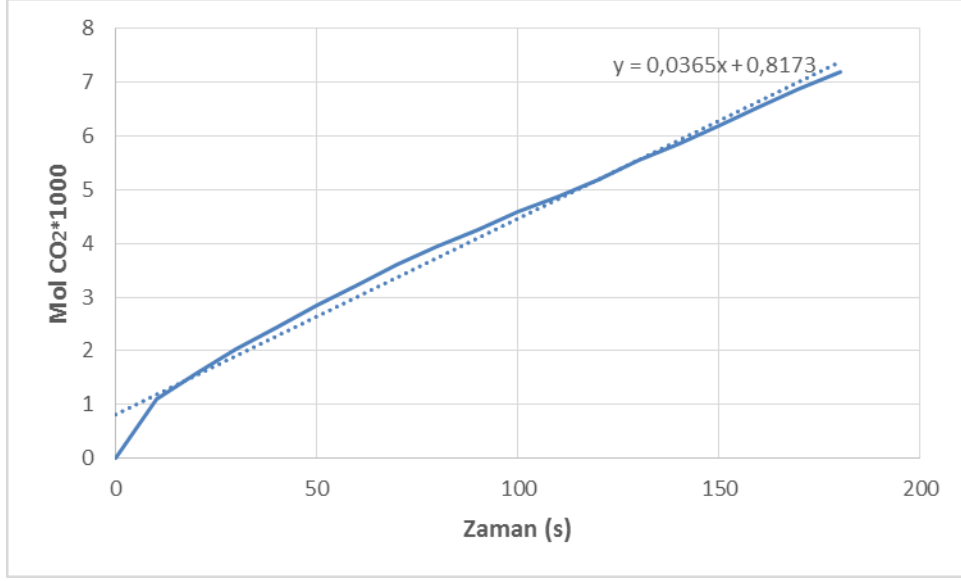
Şekil 4.13 Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği İkili sistem için absorpsiyon 93.4 standart cm<sup>3</sup>/dk akış hızında başlamış ve daha önce incelenen sistemlere benzer olarak başlangıçta yoğun bir absorpsiyon gerçekleşmiştir. Gaz akış hızı zamanla azalmış ve 970 saniye sonra 10 standart cm<sup>3</sup>/dk hızına erişmiştir. Bu aşamada absorpsiyon işlemi tamamlanmıştır. Başlangıç gaz akış hızı DEA miktarının daha az olduğu ikili sistemlere kıyasla daha yüksektir. Bu durumda absorplanan molce karbon dioksit miktarının da daha

yüksek olacağı düşünülmüştür. Şekil 4.14'te kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DEA ikili sistemine ait 1. absorpsiyon için zamanla absorplanan karbon dioksit miktarı grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.14 Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DEA ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi

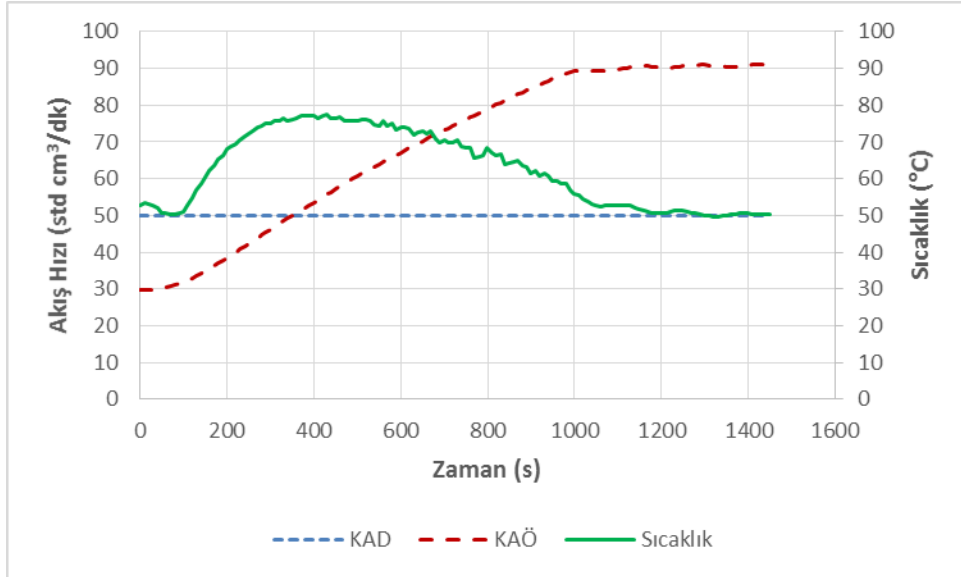
Şekil 4.14'te görüldüğü üzere kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyon kapasitesi 0.0136 olarak belirlenmiştir. Daha önce bahsedilen iyonik sıvı - DEA ikili sistemlerinde olduğu gibi DEA miktarının artmasıyla absorpsiyon kapasitesi de artmıştır. Kütlece %10 iyonik sıvı - %12.5 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyon için dengeye gelme süresiyle hemen aynı sürede dengeye gelen bu ikili sistem için başlangıç absorpsiyon hızının daha yüksek olması beklenmiştir. Şekil 4.15'te başlangıç hız değerinin hesaplandığı eğim grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.15 Kütlice %10 iyonik sıvı - %15 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Bu grafiğin eğiminden yararlanarak kütlice %10 iyonik sıvı - %15 DEA ikili sisteminin başlangıç absorpsiyon hızı  $1.6591 \times 10^{-5}$  kmol/m<sup>2</sup>.s olarak bulunmuştur. DEA miktarının en yüksek olduğu bu ikili sistemde başlangıç absorpsiyon hızı değeri de en yüksek değerini almıştır.

İkili sistemin 1. desorpsiyon işlemine ait grafik şekil 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.16 Kütlice %10 iyonik sıvı - %15 DEA ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği  
Desorpsiyon işleminde en yüksek gaz çıkış hızı değeri olan 77.6 standart cm<sup>3</sup>/dk hızına 55.8 °C sıcaklığında ulaşılmıştır. Diğer iyonik sıvı - DEA ikili sistemleriyle

kıyaslandığına en yüksek akış hızı değerinin elde edildiği olası desorpsiyon sıcaklığı daha yüksektir. Bunun nedeni kimyasal olarak daha fazla karbon dioksit absorplamış çözeltilinin desorpsiyon işlemi için daha fazla enerji gerektirmesidir. Yine aynı nedenle desorpsiyon işlemi diğer ikili sistemlere kıyasla daha uzun sürede tamamlanmıştır.

Sistemin tekrarlanabilirlik performansının incelenmesi için yapılan döngüsel absorpsiyon işlemlerine ait absorpsiyon kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5 Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DEA ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

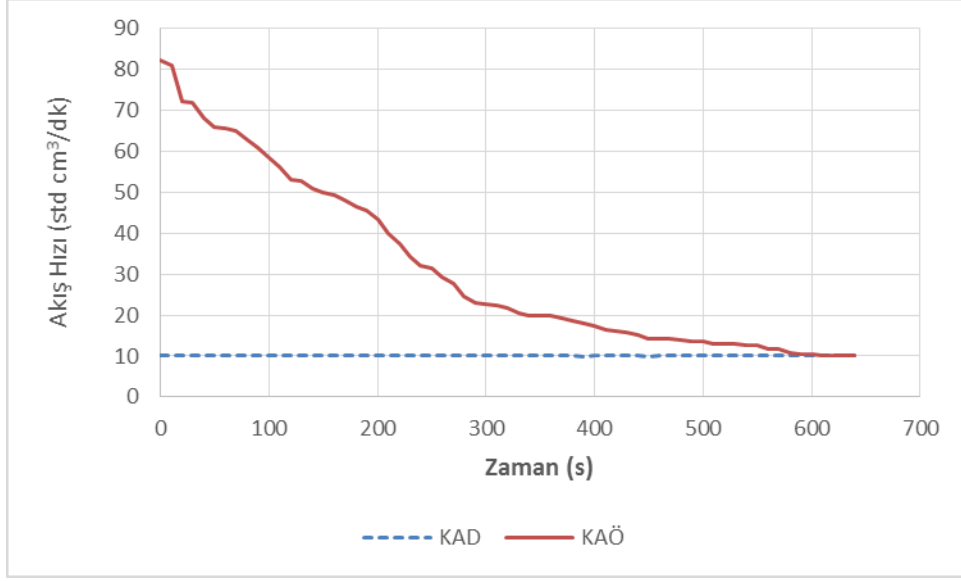
<b>%10 IL - %15 DEA</b>	<b>Mol CO<sub>2</sub></b>	<b>Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m<sup>2</sup>.s)x(10<sup>5</sup>)</b>
1. absorpsiyon	0,0136	1.6591
2. absorpsiyon	0,0136	1.6227
3. absorpsiyon	0,0128	1.5409
4. absorpsiyon	0,0126	1.4773
5. absorpsiyon	0,0126	1.4591
6. absorpsiyon	0,0121	1.4227

Çizelge 4.4 incelendiğinde diğer ikili sistemlerde olduğu gibi absorpsiyon işlemi tekrarlandıkça absorpsiyon kapasitesi ve hızında bir azalış görülmektedir. Ancak diğer ikili sistemlerde olduğu gibi ilk ve son absorpsiyon performansı arasında büyük bir değişim söz konusu değildir.

İyonik sıvı miktarının sabit tutulup DEA miktarının artırılmasıyla elde edilen çözeltilerin absorpsiyon performansları incelendiğinde, genel olarak amin miktarının artmasıyla absorpsiyon kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızının arttığı gözlemlenmiştir.

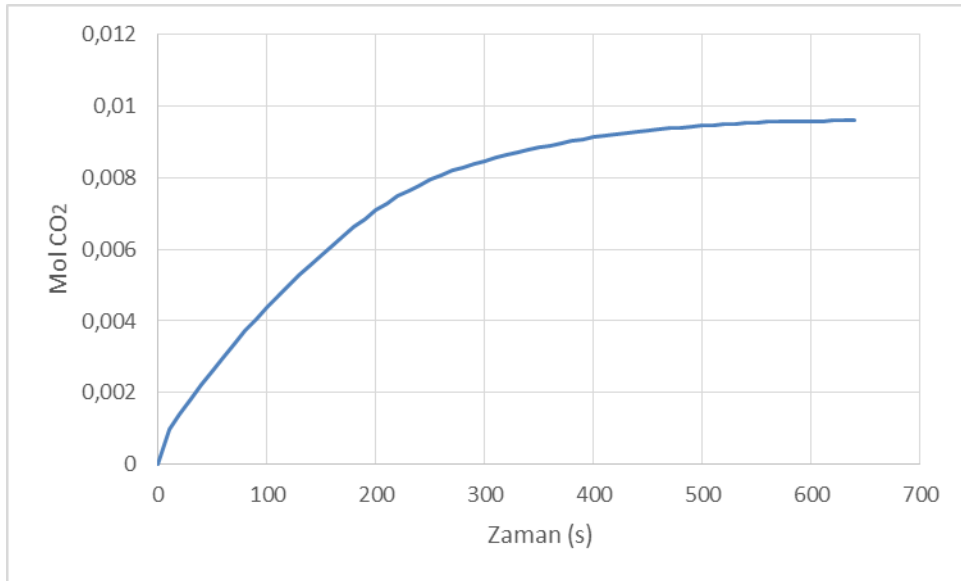
#### **4.1.1.5. Kütlece %5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin absorpsiyon davranışı**

Tez çalışmasının bu aşamasında ikili sistemde sabit DEA miktarında artan iyonik sıvı yüzdesinin absorpsiyon davranışına etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 25 ml hacminde 0.0025 mol iyonik sıvı ve 0.0203 mol DEA içeren kütlece %5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve 1. absorpsiyon deneyine ait zamanla gaz akış hızı grafiği Şekil 4.17'de verilmiştir.



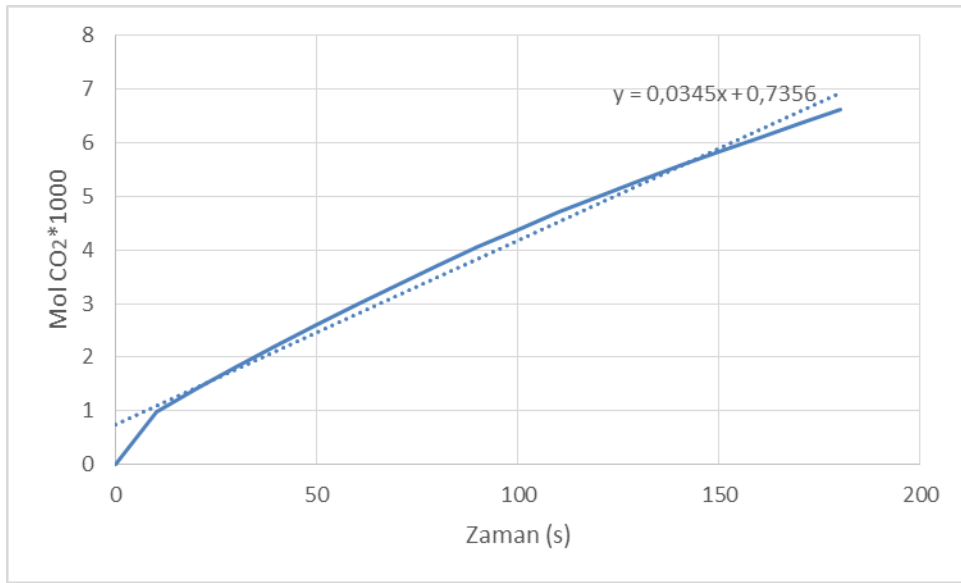
Şekil 4.17 Kütüce %5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği

Daha önce yapılan deneylerde olduğu gibi başlangıçta reaktöre yoğun miktarda karbon dioksit girişı söz konusu olmuş ve 82.2 standart cm<sup>3</sup>/dk'lık akış hızıyla absorpsiyon başlamıştır. 640 saniye süren deney sonunda denge sağlanmış ve deney bitirilmiştir. İyonik sıvı miktarı düşük olan ikili sistemin absorpsiyon kapasitesinin tartışılabilmesi için daha önce ayrıntılı olarak anlatılan sayısal integrasyon yöntemi yardımıyla iki eğri arasında kalan alan hesaplanmış ve birim değışiklikleri yapılarak molce karbon dioksitin zamanla değışimi Şekil 4.18'de gösterilmiştir.



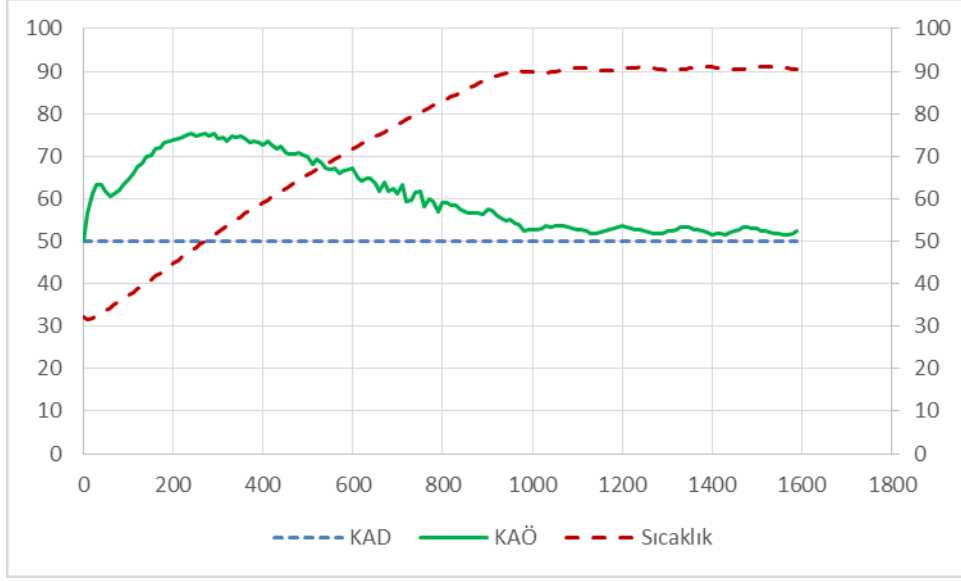
Şekil 4.18 Kütüce %5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi

Grafikte görülebileceği gibi ikili sistemin 1. absorpsiyon için absorpladığı karbon dioksit miktarı 0.0096 mol olmuştur. Bu değer kütlece % 10 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sistemiyle kıyaslandığında daha yüksektir. Beklendiği gibi iyonik sıvı miktarının düşmesiyle absorpsiyon kapasitesi düşmemiştir. Bunun nedeni olarak çözeltildeki iyonik sıvı miktarının artmasıyla viskozitenin arttığı ve bunun kütle aktarım problemlerine yol açtığı düşünülmüştür. Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sistemine göre denge anına daha çabuk ulaşan ikili sistem için başlangıç absorpsiyon hızının yüksek olacağı düşünülmüştür. Hız değerinin hesaplanabilmesi için çizdirilen eğim grafiği Şekil 4.19'da gösterilmiştir.



Şekil 4.19 Kütlece %5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Bu grafiğin eğiminden yararlanarak yapılan hesaplamada başlangıç hız değeri  $1.5682 \times 10^{-5}$  kmol/m<sup>2</sup>.s olarak bulunmuştur. Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sistemiyle kıyaslandığında hız değeri de absorpsiyon kapasitesiyle paralel olarak daha yüksek bulunmuştur. Tekrarlanabilirlik analizi için desorpsiyon deneyleri yapılmış ve 1. desorpsiyon için zamana karşı gaz akış hızı grafiği Şekil 4.20'de gösterilmiştir.



Şekil 4.20 Küttelece %5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği

Grafikte görüldüğü gibi gaz çıkış hızı sıcaklığın artırılmasıyla hızlanmış ve en yüksek değeri olan 75.4 standart  $\text{cm}^3/\text{dk}$  akış hızına  $50^\circ\text{C}$  sıcaklığında ulaşmıştır. Bu aşamadan sonra gaz çıkış hızı azalmış ve yaklaşık 1600 saniye sonra desorpsiyon işlemi sonlanmıştır.

Döngüsel absorpsiyon performanslarını belirlemek amacıyla deneyler yapılmış ve elde edilen veriler Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Küttelece %5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

%5 IL - %10 DEA	Mol $\text{CO}_2$	Başlangıç Absorpsiyon Hızı ( $\text{kmol}/\text{m}^2.\text{s}$ )x( $10^5$ )
1. absorpsiyon	0.0096	1.5682
2. absorpsiyon	0,0095	1.2909
3. absorpsiyon	0,0093	1.1591
4. absorpsiyon	0,0092	1.1273
5. absorpsiyon	0,0090	1.0682
6. absorpsiyon	0,0085	1.0409

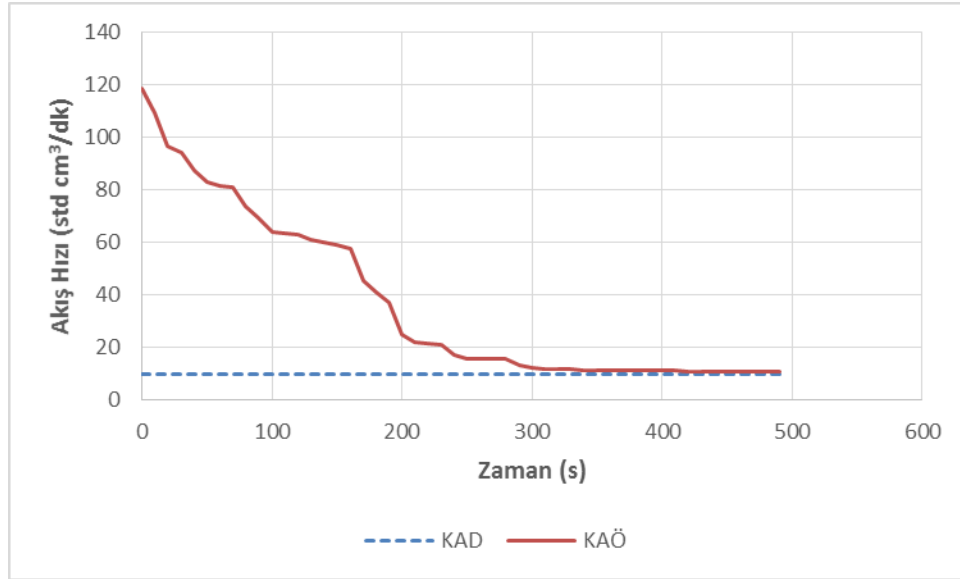
Çizelge 4.5 incelendiğinde 1. absorpsiyondan itibaren kapasite ve başlangıç absorpsiyon hızında bir azalış eğilimi olduğu gözlemlenmiştir. Her absorpsiyon sonrası kapasite ve hız değeri düzenli bir azalış göstermiştir. İyonik sıvı miktarının düşük olduğu bu ikili sistemin kararlılığında da bir azalış olduğu düşünülmüştür. İyonik sıvı – DEA ikili sistemlerine iyonik sıvı etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için



kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

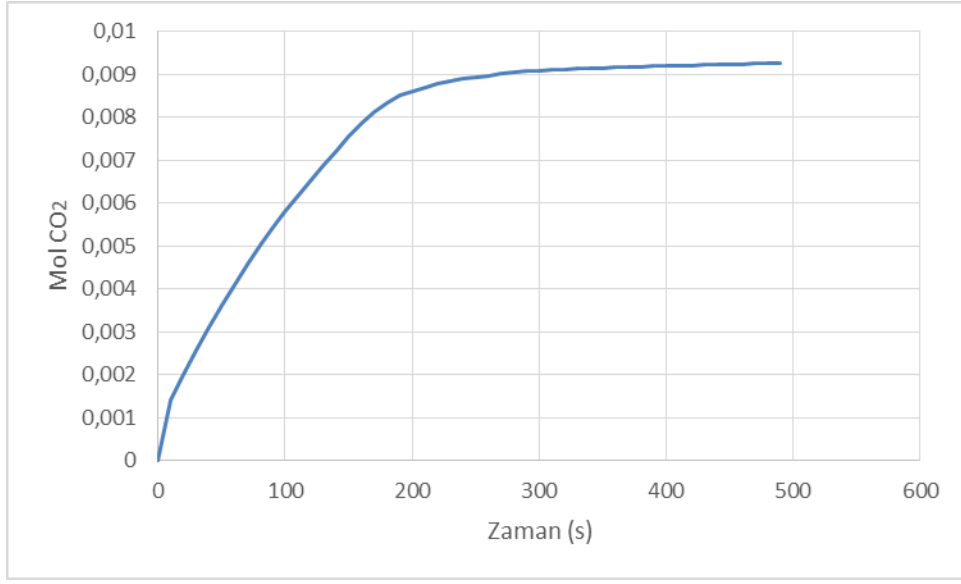
#### 4.1.1.6. Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin absorpsiyon davranışı

Hekzanol ortamında 25 ml olarak hazırlanan kütlece %12.5 iyonik sıvı ve % 10 DEA çözeltisi 0.0066 mol iyonik sıvı ve 0.0210 mol DEA içermektedir. Bir önceki bölümde anlatılan ikili sistemden farklı olarak iyonik sıvı miktarı artırılmış ve iyonik sıvının absorpsiyon kapasitesi ve hızına etkisini gözlemlemek amaçlanmıştır. Absorpsiyon deneyleri 30 °C ve 1 barg'da gerçekleştirilmiştir. Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DEA içeren ikili sisteme ait 1. absorpsiyon işlemi için karbon dioksit gaz akış hızının zamanla değişim grafiği Şekil 4.21'de gösterilmiştir.



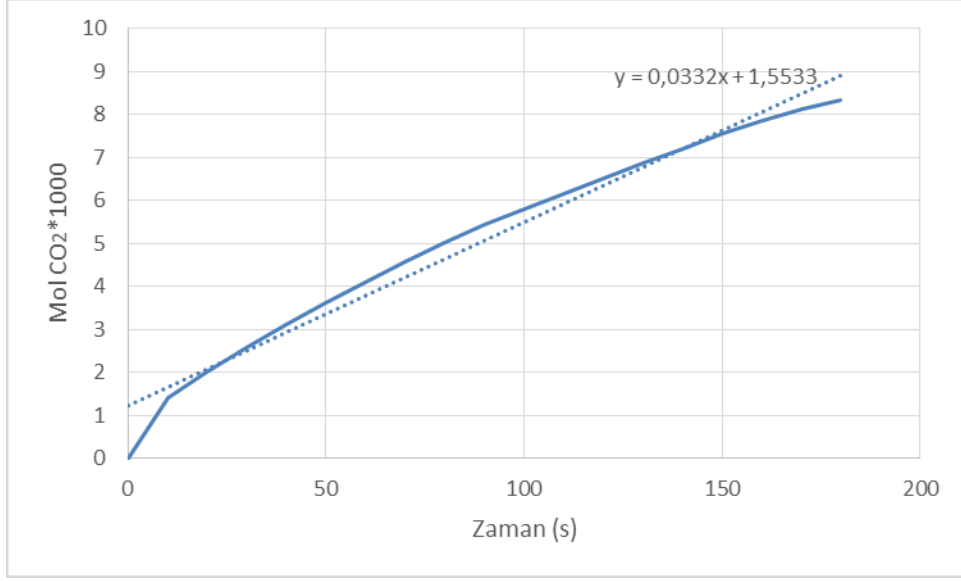
Şekil 4.21 Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği

118.6 standart cm<sup>3</sup>/dk akış hızı ile başlayan absorpsiyon işlemi 490 saniye kadar sürmüştür. Grafik incelendiğinde, diğer iyonik sıvı - DEA ikili sistemlerinde olan başlangıç anından denge anına kadar düzenli bir eğimle azalan hız davranışı bu sistemde gözlemlenmemiştir. Bunun nedeninin iyonik sıvı miktarının artmasıyla hem kimyasal hem de fiziksel absorpsiyonun aynı anda gerçekleşmesi olarak düşünülmüştür. Denge anına kadarki kapasitenin hesaplanması için eğri altında kalan alan hesaplanmış ve zamanla absorplanan karbon dioksit miktarı grafiği Şekil 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.22 Kütlege %12.5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi

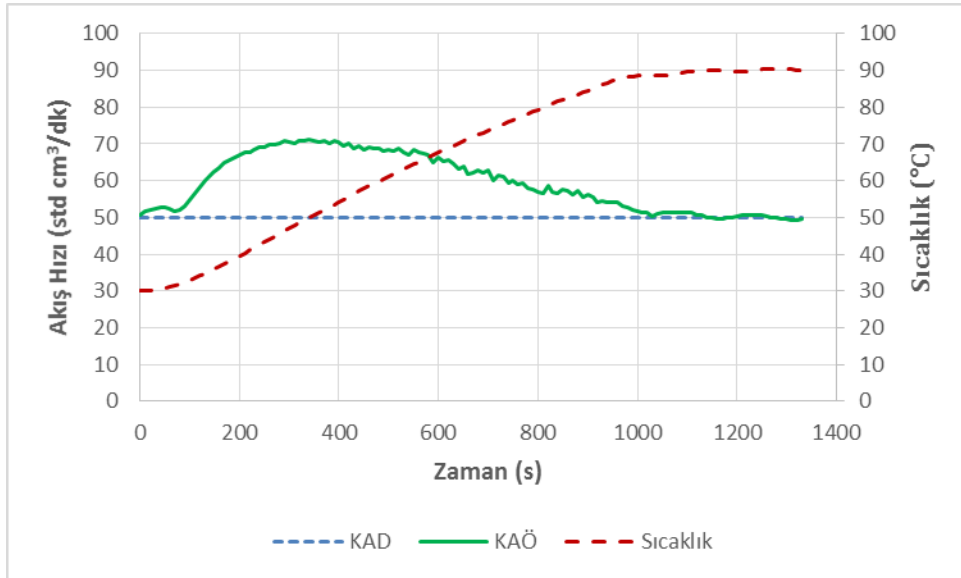
Kütlege %12.5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sistemi için 1. absorpsiyon kapasitesi 0.0093 mol CO<sub>2</sub> olarak belirlenmiştir. Bu değer kütlege %5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminden daha düşüktür. Bunun nedeni daha önce de belirtilen iyonik sıvı miktarının artmasıyla artan kütle aktarım engelleridir. Fakat absorpsiyon değeri kütlege %10 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminden daha yüksektir. Artan viskozitenin kütle aktarımını daha da zorlaştıracığı ve karbon dioksit absorpsiyonuna engel olacağı düşünülse de iyonik sıvı ile artan karbon dioksit çözünürlüğü burada daha üstün gelmiş ve kütlege %10 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sistemine göre daha yüksek bir absorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Sistemin hız davranışının incelenebilmesi için hız değerinin elde edildiği eğim grafiği çizdirilmiş ve Şekil 4.23'de gösterilmiştir.



Şekil 4.23 Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Grafiğin eğimi yardımıyla ikili sistem için başlangıç absorpsiyon hızı değeri  $1.5091 \times 10^{-5}$  kmol/m<sup>2</sup>.s olarak hesaplanmıştır. Bu değer iyonik sıvı yüzdesinin daha düşük olduğu %10 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminden daha yüksektir. İyonik sıvı miktarının artmasıyla başlangıç absorpsiyon hızı da artmıştır.

Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiş ve zamana karşı gaz akış hızı grafiği Şekil 4.24'te verilmiştir.



Şekil 4.24 Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği

Desorpsiyon grafiği incelendiğinde en yüksek gaz çıkış hızı değerı olan 71 standart cm<sup>3</sup>/dk hızına 49.3 °C sıcaklığında ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Azalan absorpsiyon kapasitesiyle birlikte desorpsiyon işleminde en yüksek gaz çıkış hızı değerine ulaşılan sıcaklık da kütlece %5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sistemin göre azalmıştır. Bununla beraber desorpsiyon işlemi de daha kısa sürmüştür.

İkili sistem için döngüsel absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler izelge 4.7'de gösterilmiştir.

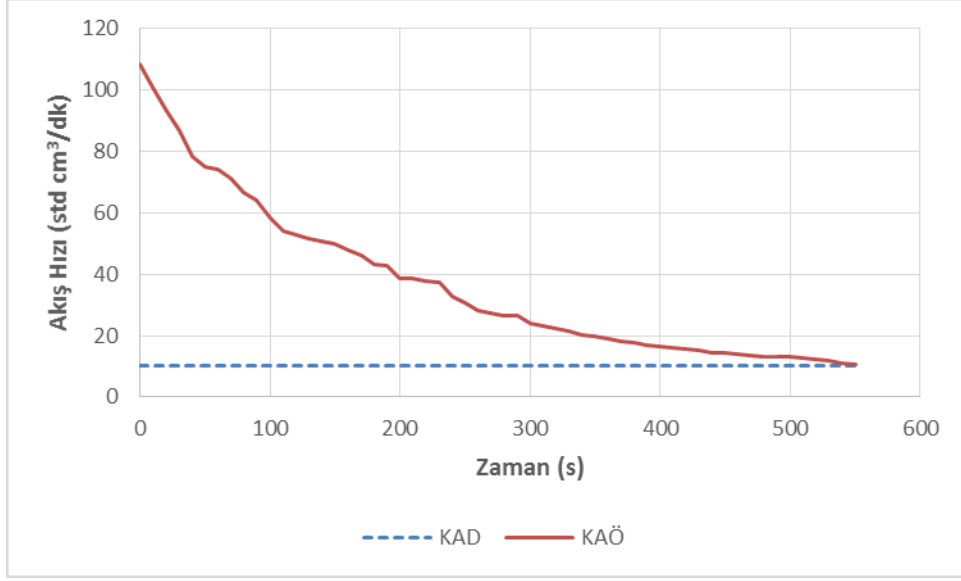
Çizelge 4.7 Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

<b>%12.5 IL - %10 DEA</b>	<b>Mol CO<sub>2</sub></b>	<b>Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m<sup>2</sup>.s)x(10<sup>5</sup>)</b>
1. absorpsiyon	0.0093	1.5091
2. absorpsiyon	0,0081	1.4364
3. absorpsiyon	0,0076	1.3364
4. absorpsiyon	0,0076	1.1727
5. absorpsiyon	0,0060	1.1727
6. absorpsiyon	0,0056	1.0455

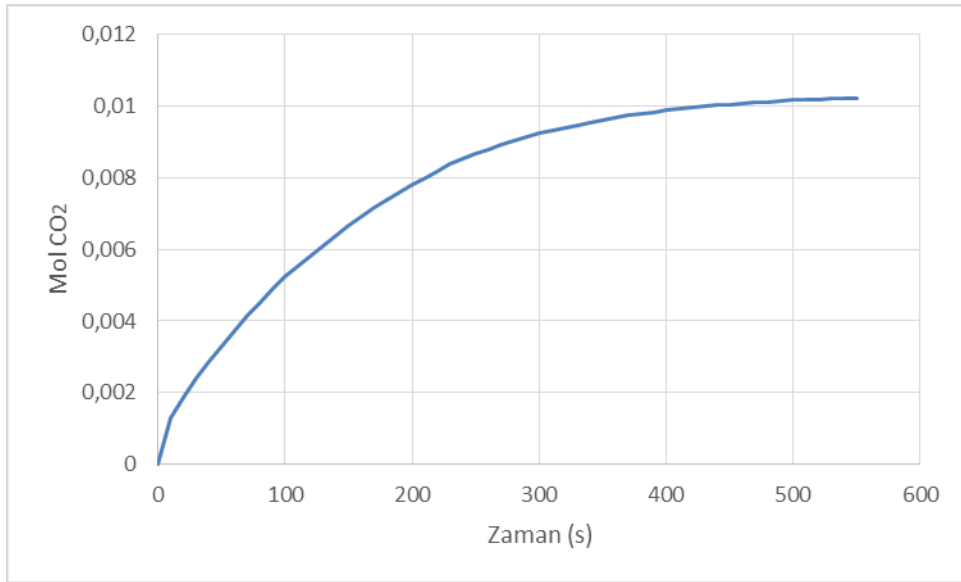
Çizelge incelendiğinde absorpsiyon kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hız değerleri için her absorpsiyon sonrası azalma gözlemlenmiştir. Her ne kadar bu performans kaybı çok küçük olsa da iyonik sıvının ikili sistem davranışına etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için iyonik sıvı miktarının arttırıldığı bir deneysel çalışma daha yapılmıştır.

#### **4.1.1.7. Kütlece %15 İyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin absorpsiyon davranışı**

İyonik sıvı – amin ikili sistemlerine iyonik sıvı etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için iyonik sıvı miktarı arttırılmış ve 25 ml 0.0080 mol iyonik sıvı , 0.0213 mol DEA içeren kütlece %15 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sistemi hazırlanmıştır. İkili sistemin daha önce bahsedilen deneysel yöntemle 1. absorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 1. absorpsiyon işlemi için zamana karşı karbon dioksit gaz akış hızı değerleri Şekil 4.25'de gösterilmiştir.



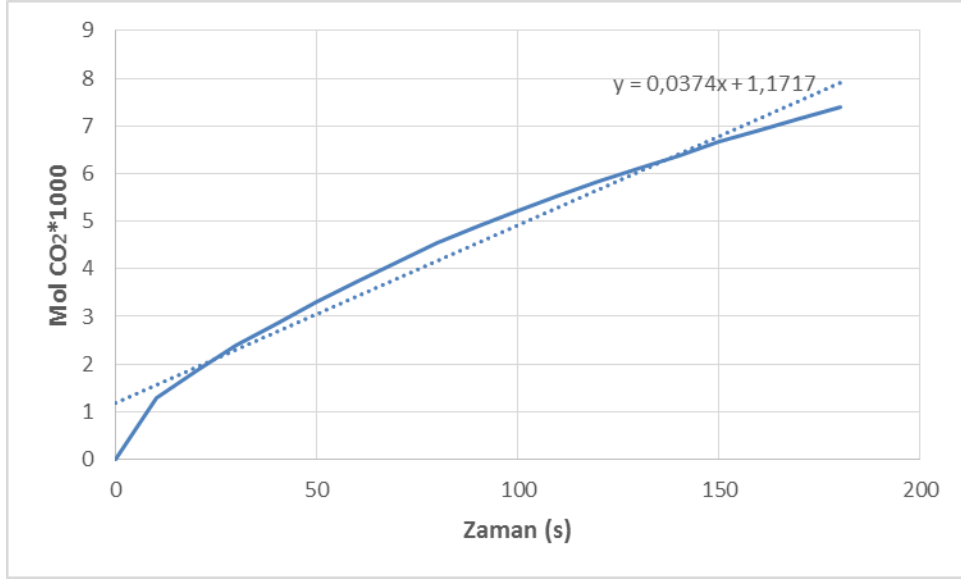
Şekil 4.25 Kütlece %15 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği  
Absorpsiyon işlemi 108.5 standart  $\text{cm}^3/\text{dk}$ 'lık akış hızıyla başlamış ve 550 saniye boyunca devam etmiştir. İkili sistemin absorpsiyon performansının belirlenmesi için zamana karşı absorplanan karbon dioksit miktarı grafiği çizdirilmiştir. Bu grafik şekil 4.26'da gösterilmiştir.



Şekil 4.26 Kütlece %15 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi

İkili sistemin absorpsiyon kapasitesi 0.0102 olarak hesaplanmıştır. Bu değer kütlece iyonik sıvı miktarının daha küçük olduğu diğer ikili sistemlerden daha

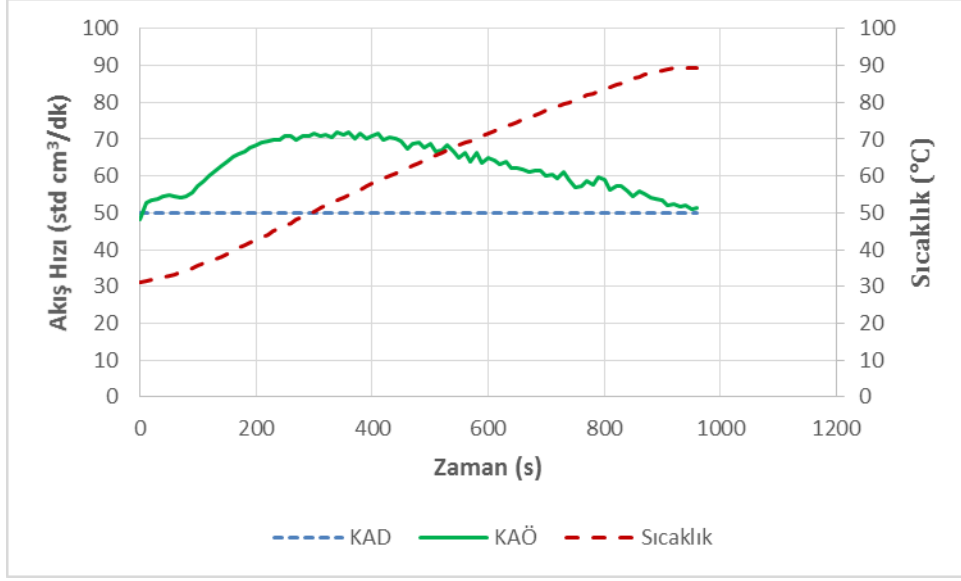
büyükür. Bu davranışın başlangıç absorpsiyon hızına etkisinin incelenebilmesi için çizdirilen eğim grafiği Şekil 4.27'de gösterilmiştir.



Şekil 4.27 Kütlece %15 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Bu grafiğin eğimi yardımıyla hesaplanan hız değeri  $1.7000 \times 10^{-5}$  kmol/m<sup>2</sup>.s olarak bulunmuştur. Bu değer iyonik sıvı miktarının daha düşük olduğu diğer ikili sistemlerden daha yüksektir. İyonik sıvı miktarının artması hız değerini de arttırmıştır.

İyonik sıvı miktarının artırılmasının ikili sistemin daha kararlı absorpsiyon performansı göstermesini sağlayacağı düşünülmüştür. Döngüsel absorpsiyon performanslarının gerçekleştirilebilmesi için 1. desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiş ve zamana karşı gaz akış hızı grafiği Şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.28 Küttelece %15 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği

Desorpsiyon işleminde sıcaklık artışının etkisiyle gaz çıkış hızı değeri artmıştır. En yüksek gaz çıkış hızı değeri olan 72 standart  $\text{cm}^3/\text{dk}$  akış hızına  $55\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklığında erişilmiştir. Bu değerden sonra gaz akış hızı düzenli bir şekilde azalmış ve gaz giriş ve çıkış hızlarının birbirine yaklaştığı denge anında desorpsiyon işlemi bitirilmiştir. Grafik karakteristik iyonik sıvı - DEA ikili sisteminin desorpsiyon grafiği özelliğini göstermektedir. Başlangıçta sıcaklıkla hızlı bir şekilde artan gaz çıkış hızı, en yüksek değerine ulaştıktan sonra daha yavaş bir şekilde azalmıştır.

Sistemin döngüsel absorpsiyon deneylerine ait bilgiler Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8 Küttelece %15 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

%15 IL - %10 DEA	Tutulan Mol $\text{CO}_2$	Başlangıç Absorpsiyon Hızı ( $\text{kmol}/\text{m}^2.\text{s}$ ) $\times(10^5)$
1. absorpsiyon	0.0102	1.7000
2. absorpsiyon	0,0083	1.5000
3. absorpsiyon	0,0083	1.4909
4. absorpsiyon	0,0083	1.4500
5. absorpsiyon	0,0085	1.5455
6. absorpsiyon	0,0083	1.4955

İkili sistemin absorpsiyon kapasitesi incelendiğinde 1. absorpsiyondan sonra belirgin bir düşüş gözlemlenmiş ancak sonraki absorpsiyon kapasiteleri hemen birbiriyle aynı değerde bulunmuştur. Başlangıç absorpsiyon hız değerleri incelendiğinde ise yine ilk ve son absorpsiyon sonrası hız değerlerinin birbirine çok

yakın olması, iyonik sıvının ikili sistemin kararlılığını arttırdığına dair tahminleri doğrular niteliktedir.

#### 4.1.2. İyonik sıvı - DBU ikili sisteminin absorpsiyon davranışı

Çalışmanın bu kısmında farklı aminlerin karbon dioksit absorpsiyonuna etkisinin incelenmesi amacıyla DEA yerine DBU kullanılmıştır. Farklı derişimlerde iyonik sıvı ve DBU bileşenlerinin hekzanol ortamında çözülmesiyle elde edilen 7 farklı derişimde ikili sistem Çizelge 4.9'da gösterilmiştir. İyonik sıvı - DEA ikili sisteminde olduğu gibi absorpsiyon davranışına iyonik sıvının ve aminin etkisinin incelenebilmesi için hekzanol miktarı diğer bileşenlere göre çok daha yüksek tutulmuştur. Absorpsiyon işlemleri 30 °C ve 1 barg'da gerçekleştirilmiştir. Daha önceki bölümlerde uygulanan deneysel işlemler ve hesaplama yöntemleri bu sistem için de bire bir uygulanmıştır.

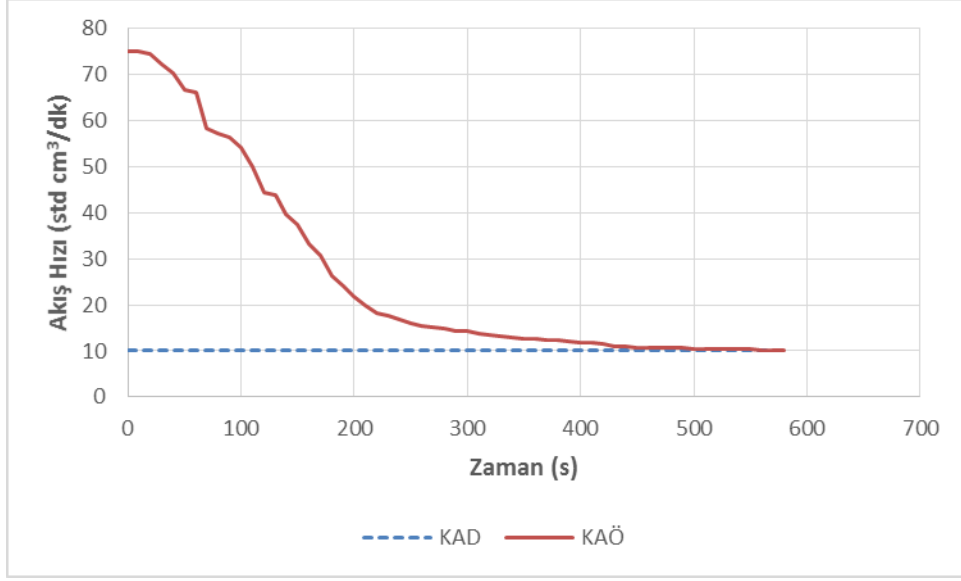
Çizelge 4.9 Farklı iyonik sıvı – DBU derişimlerinde ikili sistemler

<b>Kütlece % İyonik sıvı</b>	10	10	10	10	5	12.5	15
<b>Kütlece % DBU</b>	5	10	12.5	15	10	10	10

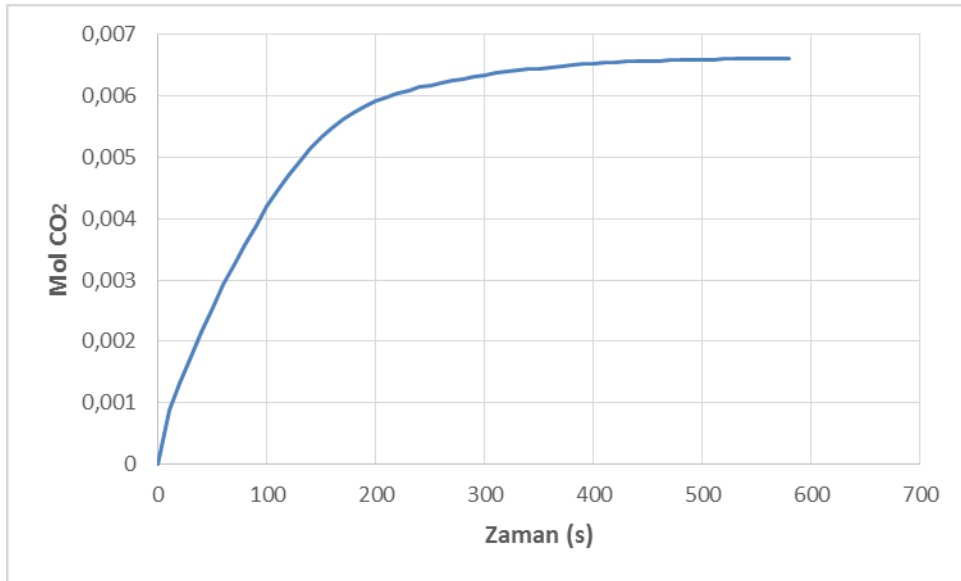
##### 4.1.2.1. Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DBU ikili sisteminin absorpsiyon davranışı

Hekzanol ortamında 25 ml olarak hazırlanan kütlece %10 iyonik sıvı - % 5 DBU çözeltisi 0.0051 mol iyonik sıvı ve 0.0071 mol DBU içermektedir. Deneysel çalışmalar kapsamında ilk olarak 1. absorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.29'da kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DBU ikili sistemine ait 1. absorpsiyon işlemi için karbon dioksit gaz akış hızının zamanla değişim grafiği gösterilmiştir.



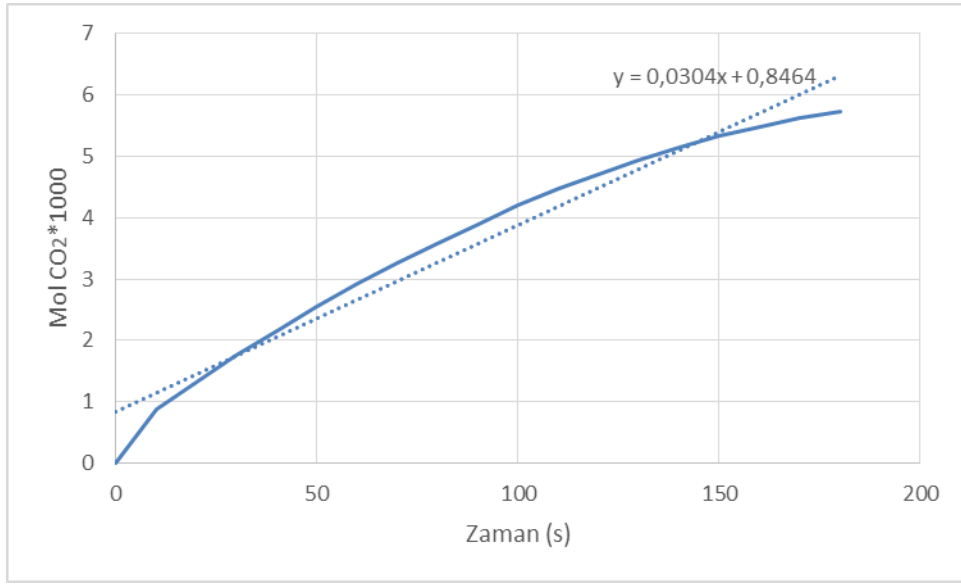


Şekil 4.29 Kütlice %10 iyonik sıvı - %5 DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği 75.1 standart  $\text{cm}^3/\text{dk}$  ile başlayan karbon dioksit gazı akış hızı zamanla azalmış ve 580 saniye sonra absorpsiyon işlemi tamamlanmıştır. DEA'nın kütlice %5 miktarında bulunduğu sistemde 46.6 standart  $\text{cm}^3/\text{dk}$  olan başlangıç akış hızı 75.1 değerinden oldukça küçüktür. Buradan DEA yerine DBU kullanılmasının absorpsiyon kapasitesini arttıracığı düşünülmüştür. Kütlice %10 iyonik sıvı - %5 DBU ikili sisteminin absorpsiyon kapasitesini belirlemek için zamana karşı karbon dioksit akış hızı grafiğinin altında kalan alan hesaplanmış ve 1. absorpsiyon için zamana karşı absorplanan karbon dioksit miktarı grafiği Şekil 4.30'da verilmiştir.



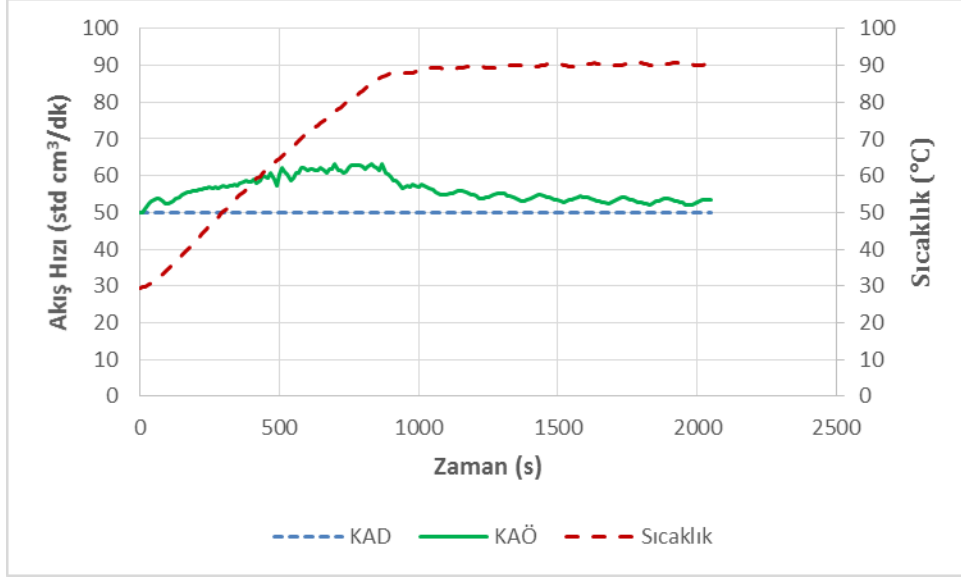
Şekil 4.30 Kütlice %10 iyonik sıvı - %5 DBU ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi

Şekilde görüldüğü gibi denge anına ulaşıldığında 0.0066 mollük bir karbon dioksit absorpsiyonu söz konusu olmuştur. Beklenildiği üzere bu sistem kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DEA ikili sisteminden %22 daha yüksek bir absorpsiyon kapasitesine sahiptir. Karbon dioksit absorplayan çözeltiler için absorpsiyon kapasitesi dışında bir diğer önemli parametre de absorpsiyon hızıdır. Sistemin başlangıç absorpsiyon hızının belirlenebilmesi için daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi başlangıç eğiminden yararlanılmıştır. Şekil 4.31'de başlangıç absorpsiyon hızının hesaplandığı eğim grafiği verilmiştir.



Şekil 4.31 Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Bu grafiğin eğim değerinden yararlanılarak kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DBU ikili sisteminin başlangıç absorpsiyon hızı  $1.3818 \times 10^{-5}$  kmol/m<sup>2</sup>.s olarak bulunmuştur. Hız değeri de daha önce hesaplanan kütlece %10 iyonik sıvı ve %5 DEA ikili sisteminin hızı olan 0.6955 kmol/m<sup>2</sup>.s'den yaklaşık iki kat daha fazladır. Absorpsiyon hızı ve kapasitesi açısından daha üstün olan bu sistemin döngüsel absorpsiyon performanslarının incelenmesi için desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.32'de kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DBU ikili sistemine ait 1. desorpsiyon grafiği verilmiştir.



Şekil 4.32 Kütlice %10 iyonik sıvı - %5 DBU ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği

Grafikte görüldüğü üzere azot gazı geçirilmesinin etkisiyle desorpsiyon işlemi deney başlangıcında hemen başlamıştır. Sıcaklığın artmasıyla çıkan gaz akış hızı da artmış ve 87 °C'de en yüksek değeri olan 63,2 standart cm<sup>3</sup>/dk hızına ulaşmıştır. Daha sonrasında ise akış hızı değeri zamanla azalmış ve reaktöre beslenen 50 standart cm<sup>3</sup>/dk hızına yaklaştığında desorpsiyon işlemi bitirilmiştir. Desorpsiyon işleminde en yüksek gaz çıkış hızının 90 °C civarında gerçekleşmesi termal gravimetrik analizler sonucunda da gözlemlenen optimum desorpsiyon sıcaklığının 115 °C olmasından kaynaklanmıştır. Ancak olası çözelti kayıplarını önlemek için desorpsiyon işlemi 90 °C'de gerçekleştirilmiştir.

Döngüsel absorpsiyon performanslarının anlaşılabilmesi için terkarlı absorpsiyon - desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Çizelge 4.10'da döngüsel absorpsiyon deneylerine ait absorpsiyon kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.10 Kütlice %10 iyonik sıvı - %5 DBU ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

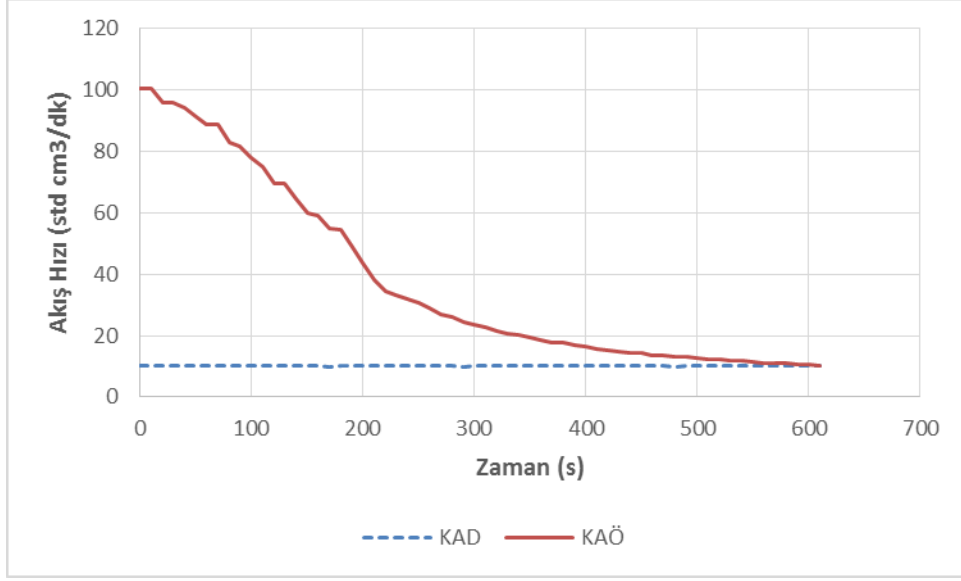
%5 DBU - %10 IL	Mol CO <sub>2</sub>	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m <sup>2</sup> .s)x(10 <sup>5</sup> )
1. absorpsiyon	0.0066	1.3818
2. absorpsiyon	0.0052	1.1273
3. absorpsiyon	0.005	1.0818
4. absorpsiyon	0,0049	1.0818
5. absorpsiyon	0,0048	1.0182
6. absorpsiyon	0,0045	9.8636

Bu veriler incelendiğinde 1. absorpsiyon ve 2. absorpsiyon işlemleri arasında yaklaşık %20'lik bir kapasite kaybı söz konusu olmuştur. Takip eden diğer döngüler arasında ise çok büyük bir kapasite farkı gözlemlenmemiştir. İlk absorpsiyondan sonraki bu düşüşün 1. absorpsiyon işlemi sırasında karbon dioksitin ikili sistem ile daha kararlı bileşikler oluşturmuş olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Diğer döngülerdeki düşük miktardaki kapasite kayıpları ise karbon dioksit çözünürlüğünün azalması ile ilişkilendirilmiştir. İkili sistemin döngüsel başlangıç absorpsiyon hız değerleri incelendiğinde ise absorpsiyon kapasitesine paralellik göstererek ilk absorpsiyon sonrasında belirgin bir düşüş yaşandığı, sonraki absorpsiyonlarda ise birbirine yakın değerlerde olduğu gözlemlenmiştir. Döngüsel absorpsiyon performansları genel olarak değerlendirildiğinde ikili sistemin kararlı bir davranış sergilediği gözlemlenmiştir.

İyonik sıvı - DBU ikili sistemlerine DBU'nun etkisinin incelenmesi için kütlece DBU yüzdesinin artırıldığı sistemlerle deneylere devam edilmiştir.

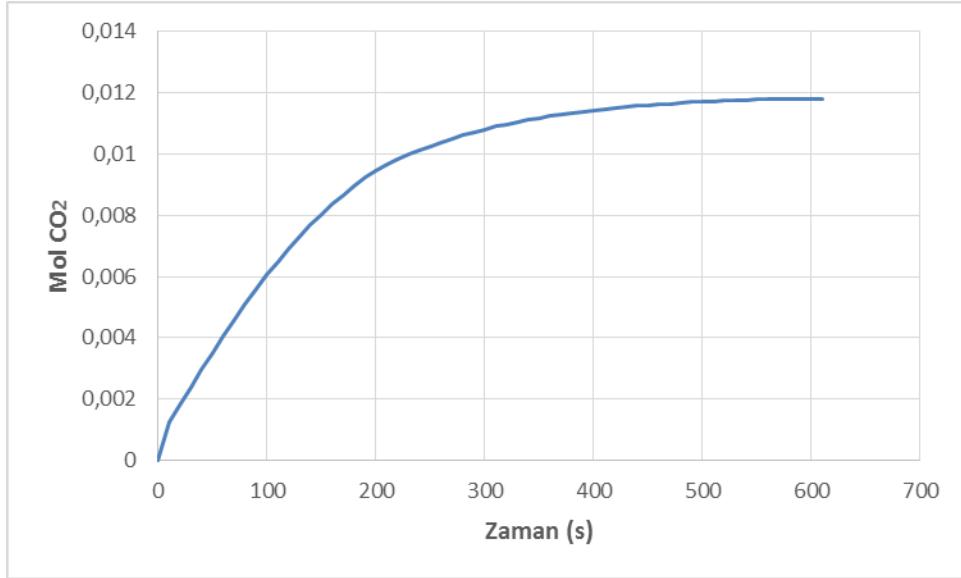
#### **4.1.2.2. Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin absorpsiyon davranışı**

Hekzanol ortamında 25 ml olarak hazırlanan kütlece %10 iyonik sıvı - % 10 DBU çözeltisi 0.0052 mol iyonik sıvı 0.0146 mol DBU içermektedir. Bir önceki bölümde anlatılan ikili sistemden farklı olarak DBU miktarı artırılmış ve DBU'nun absorpsiyon kapasitesi ve hızına etkisini gözlemlemek amaçlanmıştır. Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DBU içeren ikili sisteme ait 1. absorpsiyon işlemi için karbon dioksit gaz akış hızının zamanla değişim grafiği Şekil 4.33'de gösterilmiştir.



Şekil 4.33 Küttelece %10 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği

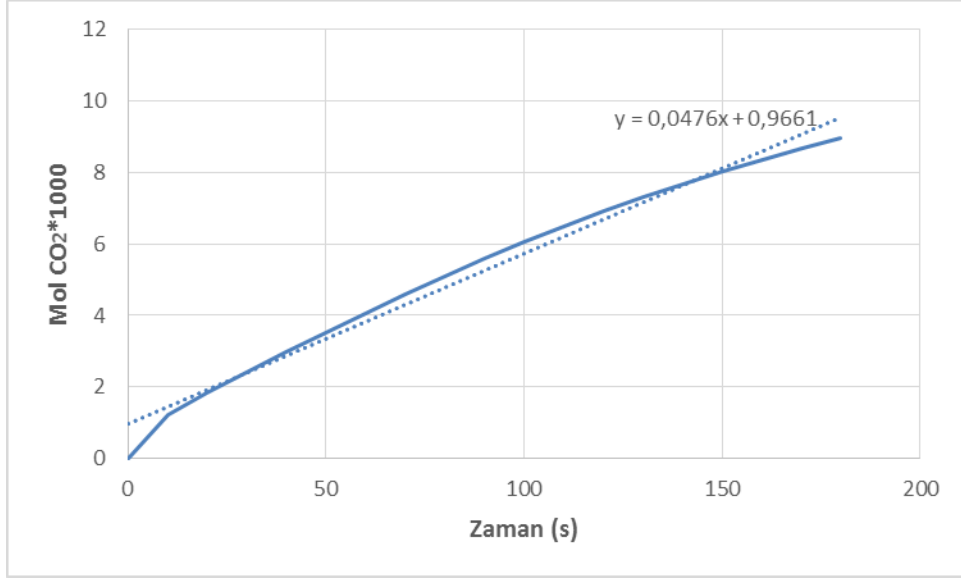
Küttelece %10 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyon işlemi 100.6 standart  $\text{cm}^3/\text{dk}$  karbon dioksit akış hızı ile başlamış ve 610 saniyede tamamlanmıştır. Gaz akış hızının başlangıç değeri küttelece %10 iyonik sıvı - %5 DBU ikili sistemine göre daha yüksek olmuştur. Bu durumun absorpsiyon kapasitesine etkisinin incelenmesi için çizdirilen zamana karşı absorplanan karbon dioksit miktarı grafiği Şekil 4.34'te gösterilmiştir.



Şekil 4.34 Küttelece %10 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi

İkili sistemin 1. absorpsiyon kapasitesi 0.0118 mol  $\text{CO}_2$  olarak bulunmuştur. Bu değer DBU miktarının artmasıyla absorpsiyon kapasitesinin de arttığını

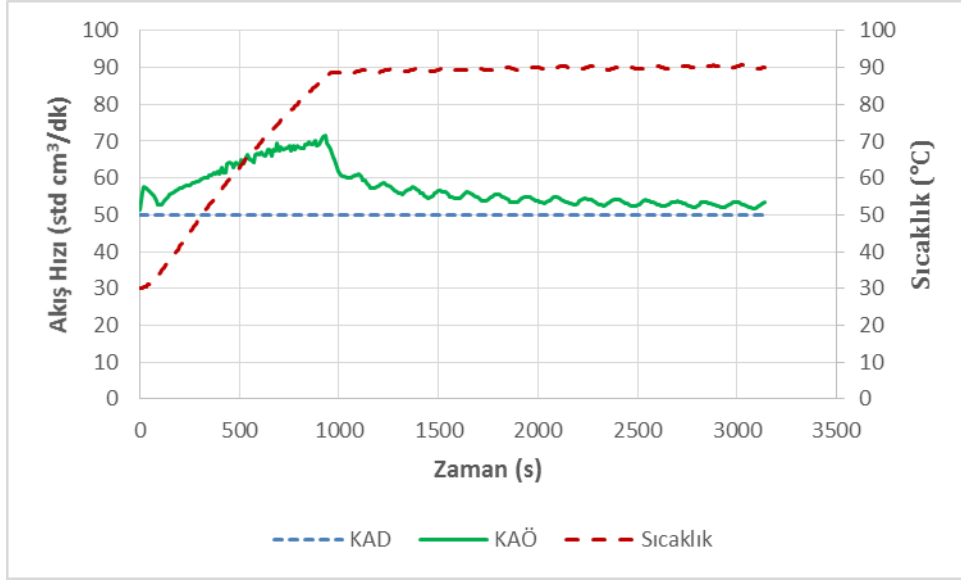
göstermektedir. Bu sistem aynı içeriğe sahip kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sistemiyle kıyaslandığında ise yine absorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. DBU miktarı ile artan kapasitedeki bu artışın absorpsiyon hızı ile de paralellik gösterip göstermediğinin anlaşılabilmesi için Şekil 4.35’de başlangıç absorpsiyon hızının hesaplandığı eğim grafiği verilmiştir.



Şekil 4.35 Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Şekil 4.35’te verilen grafiğin eğimi reaktör kesit alanına bölünerek ve gerekli birim değişiklikleri yapılarak kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sistemi için başlangıç absorpsiyon hızı  $2.1636 \times 10^{-5}$  kmol/m<sup>2</sup>.s olarak bulunmuştur. Bu değer DBU miktarının artmasıyla absorpsiyon hız değerinin de arttığını göstermektedir. Aynı içeriğe sahip iyonik sıvı -DEA ikili sistemiyle kıyaslandığında absorpsiyon kapasitesi gibi absorpsiyon hızının da arttığı gözlemlenmiştir.

İlk absorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra ikili sistem 90 °C’ye kadar ısıtılarak ve azot gazı geçirilerek desorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. İkili sistemin 1. desorpsiyon işlemine ait grafiği Şekil 4.36’da verilmiştir.



Şekil 4.36 Kütlice %10 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği

Şekil 4.36'da %5 DBU - %10 iyonik sıvı sisteminden farklı olarak başlangıçta düzgün ve artan bir çıkış akım hızı görülmüştür. Bu akış hızı, sıcaklık 87.4 °C olduğu anda en yüksek akış hızı olan 71.6 cm<sup>3</sup>/dk'ya ulaşmıştır. Daha fazla karbon dioksit tutmuş olan bu çözeltilde daha yüksek akış hızına çıkılması beklenen bir davranış olmuştur.

Yapılan bu desorpsiyon işlemi tüm absorpsiyon işlemleri sonrası tekrarlanmış ve çözeltilerden karbon dioksit uzaklaştırılarak tekrar eden absorpsiyon işlemleri yapılmıştır. Bu döngüsel işlem sonucu yapılan 6 absorpsiyon deneyi sonrası elde edilen karbon dioksit absorplama kapasiteleri, denge zamanları ve absorpsiyon hızları Çizelge 4.11'de gösterilmiştir.

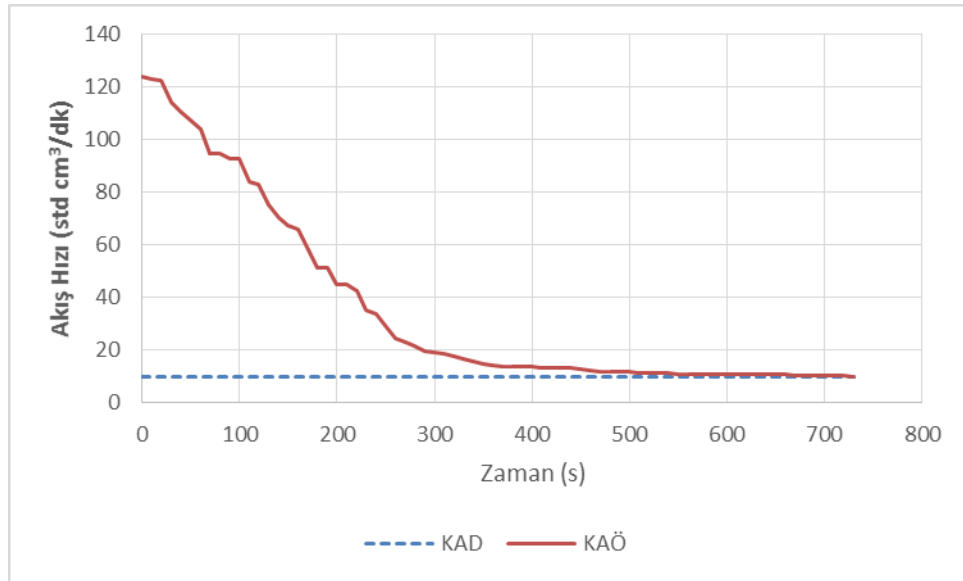
Çizelge 4.11 Kütlice %10 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

%10 IL - %10 DBU	Mol CO <sub>2</sub>	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m <sup>2</sup> .s)x(10 <sup>5</sup> )
1. absorpsiyon	0.0118	2.1636
2. absorpsiyon	0,0096	1.8455
3. absorpsiyon	0.0095	1.8682
4. absorpsiyon	0,0092	1.8682
5. absorpsiyon	0.0092	1.8318
6. absorpsiyon	0,0091	1.7955

Kütlece %10 iyonik sıvı ve %5 DBU ikili sisteminde olduğu gibi bu ikili sistemde de 1. absorpsiyondan sonra belirgin bir kapasite kaybı gözlemlenmiştir. Sonraki absorpsiyon işlemlerinde ise kapasite kayıpları çok küçüktür. İyonik sıvı miktarının artması kararlılığı da arttırmıştır. İkili sistemin başlangıç absorpsiyon hız değerleri ise yine absorpsiyon kapasitesiyle paralellik göstermiştir. İyonik sıvı - DEA ikili sistemlerinde olduğu gibi amin miktarının artırılmasıyla absorpsiyon kapasitesi ve hızı artmıştır. Ancak DBU ile yapılan eşdeğer çalışmalarda DBU'nun DEA'ya göre daha yüksek absorpsiyon kapasitesi ve hızına sahip olduğu gözlemlenmiştir.

#### 4.1.2.3. Kütlece %10 İyonik Sıvı - %12.5 DBU İkili Sisteminin Absorpsiyon Davranışı

25 ml hacme sahip 0.0052 mol iyonik sıvı ve 0.0179 mol DBU içeren kütlece %10 iyonik sıvı - %12.5 DBU ikili sistemi hazırlanmış ve gaz-sıvı temas sisteminde dögüsel performansları analiz edilmiştir. 1. absorpsiyon sonrası gaz-sıvı temas sistemi çıktısı Şekil 4.37'de gösterilmiştir.

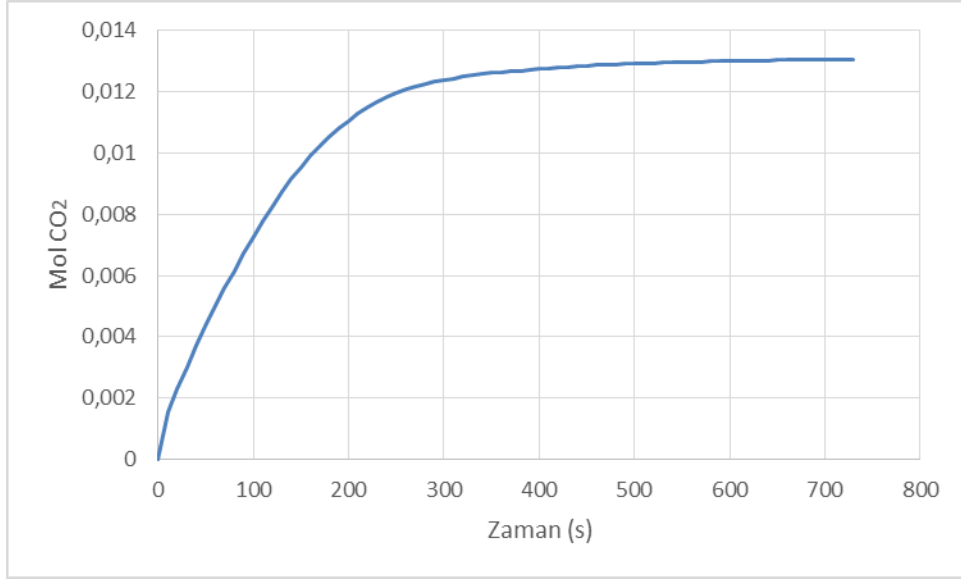


Şekil 4.37 Kütlece %10 iyonik sıvı - %12.5 DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği

İkili sisteme ait 1. absorpsiyon işlemi 124 standart cm<sup>3</sup>/dk karbon dioksit gazı akışıyla başlamış ve sabit bir eğimle azalmıştır. Absorpsiyon işlemi 730 saniye süresince devam etmiştir. Daha önce yapılan iyonik sıvı – DBU deneylerine göre daha yüksek gaz akış hızı ile başlayan ve daha uzun sürede tamamlanan absorpsiyon işleminde daha büyük miktarda karbon dioksit absorplandığı

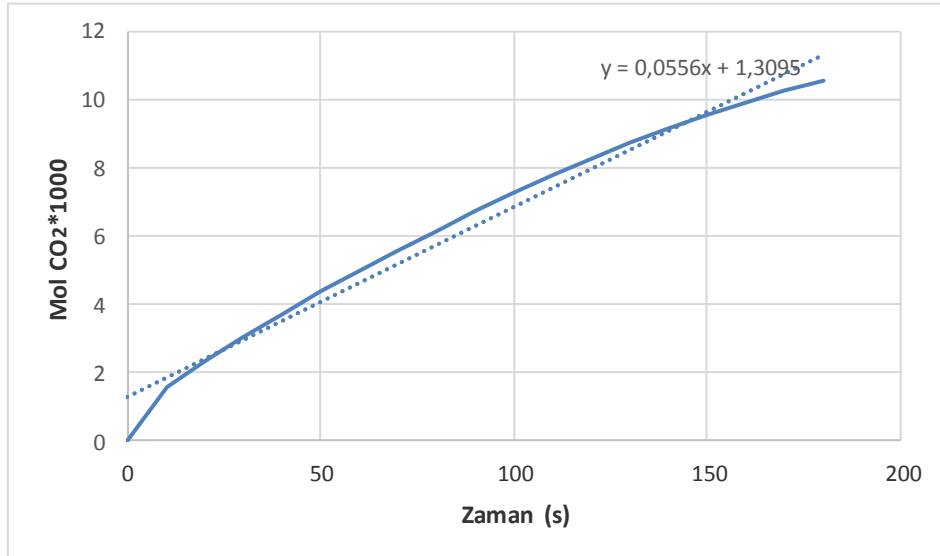


öngörülmüştür. Bu düşüncenin doğrulanması için zamana karşı absorplanan karbon dioksit gazı miktarı grafiği çizilmiş ve Şekil 4.38'de gösterilmiştir.



Şekil 4.38 Kütlece %10 iyonik sıvı - %12.5 DBU ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi

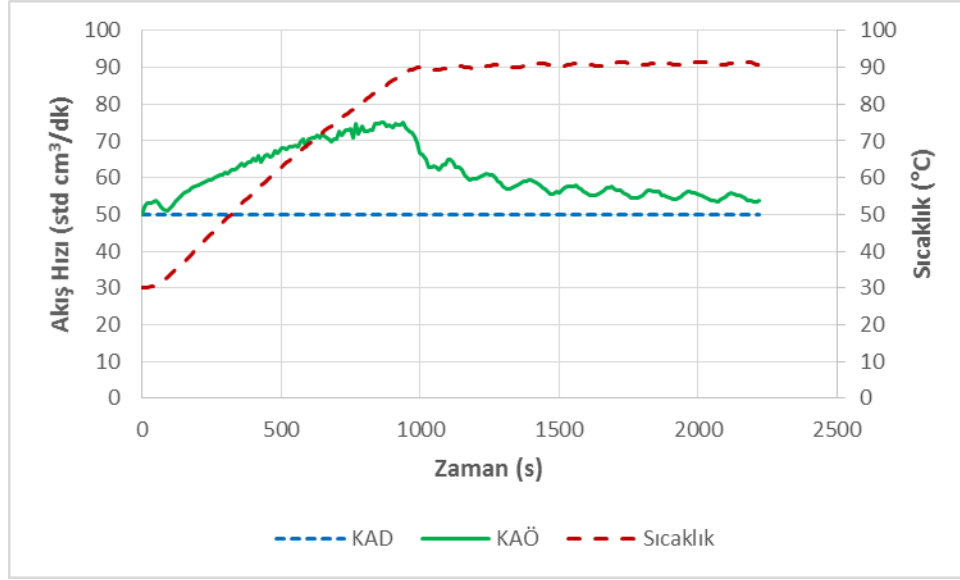
Kütlece %10 iyonik sıvı - 12.5 DBU içeren ikili sistemin 1. absorpsiyon sonucu yüklediği karbon dioksit miktarı 0.0130 mol olmuştur. Beklenildiği üzere DBU miktarının artmasıyla absorpsiyon kapasitesi de artmıştır. Kapasite artışıyla birlikte başlangıç absorpsiyon hızı değerinin de artması beklenmiştir. Bunun için absorpsiyon hızı eğim grafiği çizdirilmiş ve Şekil 4.39'de gösterilmiştir.



Şekil 4.39 Kütlece %10 iyonik sıvı - %12.5 DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Grafiğin eğiminden yararlanarak başlangıç absorpsiyon hızı  $2.5273 \times 10^{-5}$  kmol/m<sup>2</sup>.s olarak bulunmuştur. Diğer sistemlerde olduğu gibi amin miktarının artması hız değerini de arttırmıştır.

Sistemin döngüsel absorpsiyon performanslarının incelenmesi amacıyla karbon dioksit yüklenen ikili sistemin 1. desorpsiyon deneyi gerçekleştirilmiştir. 1. desorpsiyon işlemine ait zamana karşı gaz akış hızı grafiği Şekil 4.40'ta verilmiştir.



Şekil 4.40 Kütlice %10 iyonik sıvı - %12.5 DBU ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği

Grafik incelendiğinde absorpsiyon işleminin kütlice %10 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sistemine ait 1. absorpsiyon grafiğine benzer bir seyirde gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla sabit eğimle artan gaz çıkış hızı değeri en yüksek değeri olan 74.9 standart cm<sup>3</sup>/dk hızına 88.4 °C sıcaklığında ulaşmıştır. Bu aşamadan sonra akış hızı gittikçe azalmış ve 50 standart cm<sup>3</sup>/dk değerine geldiğinde desorpsiyon işlemi tamamlanmıştır. Absorplanan karbon dioksit miktarının fazla olması gaz çıkış hızının önceki bölümlerde anlatılan sistemlere göre yüksek olmasını açıklamaktadır. Bunun yanında desorpsiyon süresi de diğer sistemlere göre daha fazladır.

Sistemin tekrarlanabilirlik performansını incelemek için ardışık absorpsiyon ve desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. 6 absorpsiyon deneyine ait veriler Çizelge 4.12'de verilmiştir.

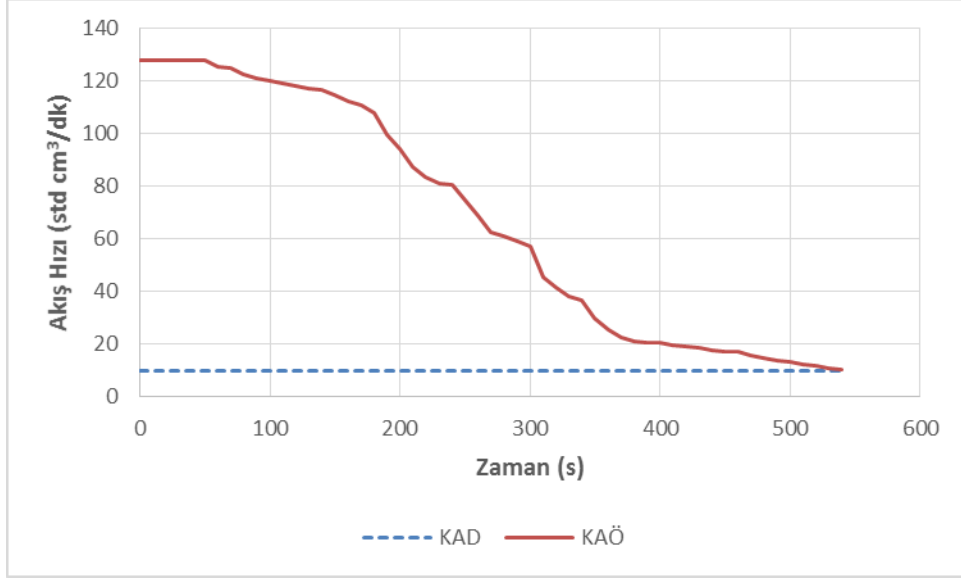
Çizelge 4.12 Kütlece %10 iyonik sıvı - %12.5 DBU ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

%10 IL - %12.5 DBU	Mol CO <sub>2</sub>	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m <sup>2</sup> .s)x(10 <sup>5</sup> )
1. absorpsiyon	0.0130	2.5273
2. absorpsiyon	0,0126	2.2000
3. absorpsiyon	0.0124	2.1955
4. absorpsiyon	0,0121	2.0864
5. absorpsiyon	0.0121	2.0955
6. absorpsiyon	0,0122	2.0955

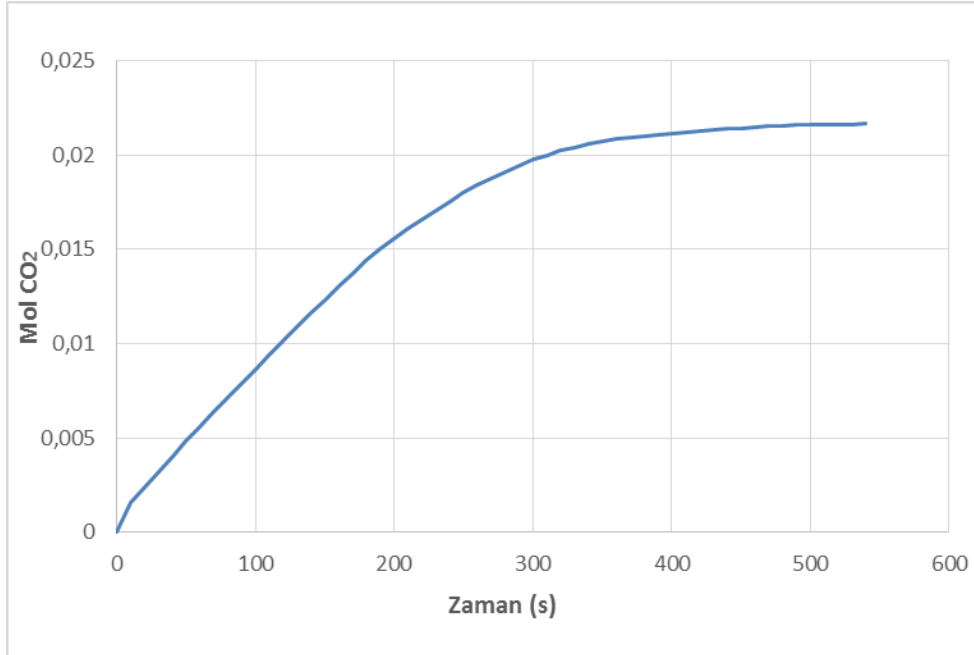
Kütlece %10 iyonik sıvı - %12.5 DBU ikili sistemi de 1. absorpsiyon sonrası karakteristik bir kapasite kaybı yaşamış fakat daha sonraki absorpsiyonlarda absorplanan mol miktarı büyük oranda değişmemiştir. İkili sistemin 6. absorpsiyonda 5. absorpsiyona göre daha fazla karbon dioksit absorpladığı tespit edilmiştir. Bunun nedeninin 5. desorpsiyon işleminin daha başarılı gerçekleşmesi olduğu düşünülmüştür. İkili sistemde kapasite düşmesine bağlı olarak dengeye gelme sürelerinde de bir azalma gerçekleşmiştir. İkili sistemin döngüsel absorpsiyon işlemlerinde başlangıç hız değerleri incelendiğinde ise diğer sistemlerde gözlemlenen kapasite ve hız arasındaki doğrusal ilişkinin bu sistem için de geçerli olduğu tespit edilmiştir. Kapasitenin azalmasıyla beraber başlangıç absorpsiyon hızı da azalmıştır. İkili sistemde DBU miktarının artışı absorpsiyon kapasitesi ve hızını arttırmıştır.

#### 4.1.2.4. Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DBU ikili sisteminin absorpsiyon davranışı

İyonik sıvı - DBU ikili sisteminde amin etkisinin incelenebilmesi için son olarak 25 ml hacminde 0.0053 mol iyonik sıvı ve 0.0265 mol DBU içeren kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DBU ikili sistemi hazırlanmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen 1. absorpsiyon deneyine ait zamanla karbon dioksit gazı akış hızı değişimi grafiği Şekil 4.41'de gösterilmiştir.

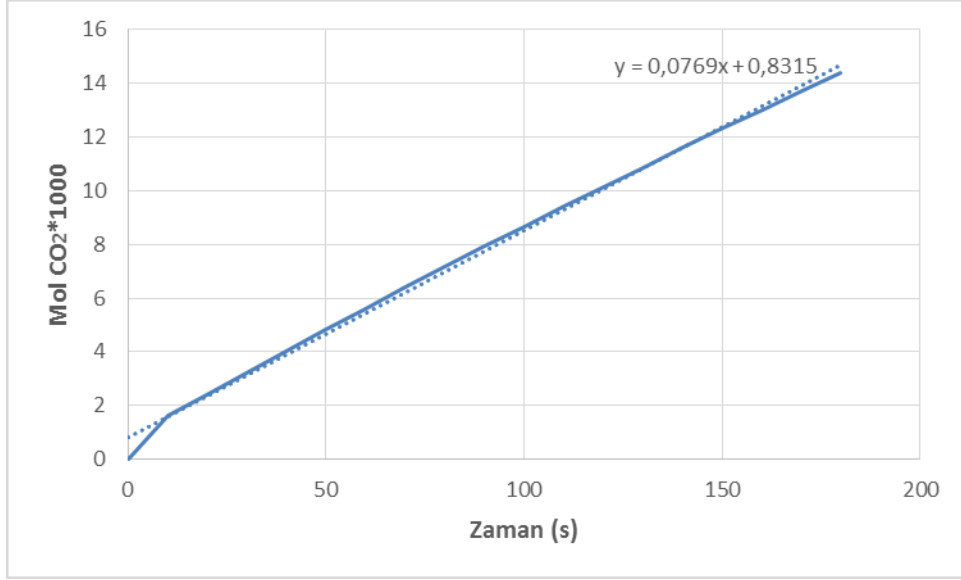


Şekil 4.41 Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği  
 Şekil 4.41'de görüldüğü gibi 128 standart  $\text{cm}^3/\text{dk}$  akış hızı ile başlayan absorpsiyon işlemi bir süre boyunca bu akış hızında devam etmiş ve sonrasında düzenli bir eğimle azalmıştır. Yaklaşık 540 saniye süren absorpsiyon işleminde artan amin miktarıyla birlikte kapasitenin de artacağı öngörülmüştür. İkili sisteme ait zamana karşı absorplanan karbon dioksit molü grafiği Şekil 4.42'de gösterilmiştir.



Şekil 4.42 Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DBU ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi

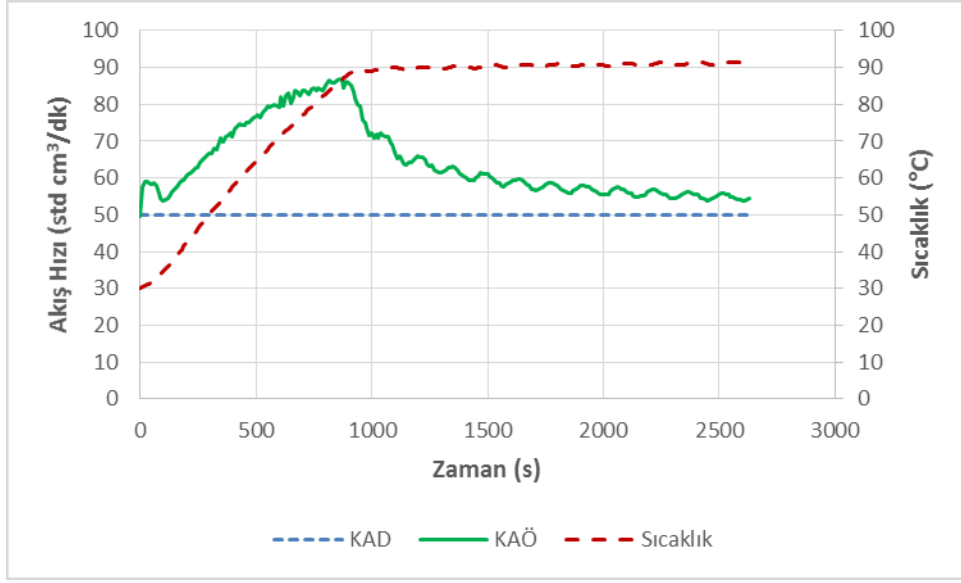
Beklendiği üzere bu tez kapsamında tespit edilen en yüksek absorpsiyon kapasitesi 0.0216 mol CO<sub>2</sub> ile kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DBU ikili sistemine aittir. Amin miktarının artması absorpsiyon kapasitesini de arttırmıştır. Daha önce yapılan deneylerde amin miktarının artmasıyla paralellik gösteren absorpsiyon başlangıç hızının artıp artmadığını tespit edebilmek amacıyla eğim grafiği çizdirilmiş ve Şekil 4.43'te gösterilmiştir.



Şekil 4.43 Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Şekil 4.43'deki grafiğin eğiminden yararlanarak hesaplanan başlangıç absorpsiyon hızı değeri  $3.4955 \times 10^{-5}$  kmol/m<sup>2</sup>.s olarak hesaplanmıştır. Beklenildiği gibi hız değeri de artan amin miktarıyla artmış ve bu tez kapsamında ulaşılan en yüksek başlangıç absorpsiyon hızı değeri kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DBU ikili sistemine ait olmuştur.

Karbon dioksit absorpsiyon sistemlerinde performans değerlendirmesi yapılırken, göz önünde bulundurulması gereken önemli parametrelerden biri de sistemin enerji ihtiyacıdır. Bu enerji ihtiyacını belirleyen en önemli unsur ise desorpsiyon işlemidir. Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DBU ikili sistemine ait desorpsiyon grafiği Şekil 4.44'te verilmiştir.



Şekil 4.44 Küttelece %10 iyonik sıvı - %15 DBU ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği

Desorpsiyon işleminde gaz akış hızı diğer iyonik sıvı – DBU ikili sistemlerinde olduğu gibi deneyin başlangıcından itibaren sıcaklığın artmasıyla düzenli bir eğimde artmış ve bir süre sonra azalarak gaz giriş hızı olan 50 standart cm<sup>3</sup>/dk hızına ulaşmıştır. Bu aşamada desorpsiyon işlemi tamamlanmıştır. En yüksek gaz akış hızı değeri olan 86.7 standart cm<sup>3</sup>/dk hızına 83.9 °C sıcaklığında ulaşılmıştır. İyonik sıvı - DBU ikili sistemine ait diğer deneylerde de tespit edilen en yüksek gaz akış hızına 90 °C civarında ulaşılması desorpsiyon işlemi için yüksek sıcaklıklara çıkılması gerektiğini göstermiştir. Ancak ticari sulu amin sistemleriyle kıyaslandığında bu sıcaklıklar çözeltinin kaynama noktasından daha düşük olduğu için büyük oranda enerji tasarrufu sağlayacaktır.

İkili sisteme ait döngüsel absorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen verilen Çizelge 4.13'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.13 Küttelece %10 iyonik sıvı - %15 DBU ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

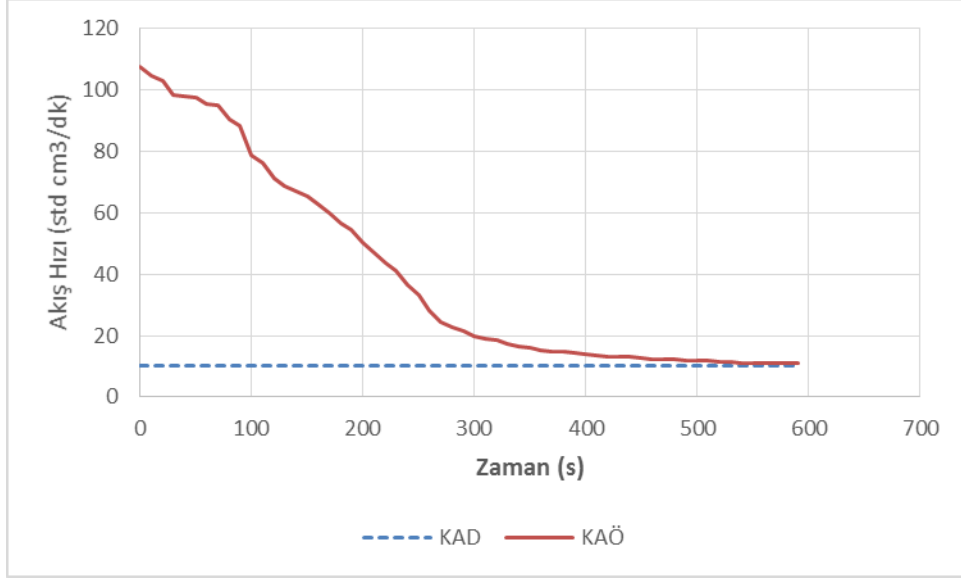
%10 IL - %15 DBU	Mol CO <sub>2</sub>	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (mol/s)x(10 <sup>3</sup> )
1. absorpsiyon	0.0216	3.4955
2. absorpsiyon	0,0211	2.7773
3. absorpsiyon	0.0214	2.7000
4. absorpsiyon	0,0200	2.6500
5. absorpsiyon	0.0204	2.6500
6. absorpsiyon	0,0195	2.5182

Diğer iyonik sıvı - DBU ikili sistemlerinde olduğu gibi 1. absorpsiyon ve 6. absorpsiyon kapasitesi arasında çok büyük bir farkın olmaması, ikili sistemin tekrarlanabilirlik performansının başarılı olduğunu göstermiştir. Absorpsiyon kapasitesi ile başlangıç absorpsiyon hızı birbiriyle paralellik göstermiştir. Her absorpsiyon sonrası hız değeri azalmıştır.

Genel olarak değerlendirildiğinde iyonik sıvı – DBU ikili sistemine DBU miktarının etkisi absorpsiyon kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızı açısından olumlu yönde olmuştur. DBU miktarının absorpsiyon kapasitesini artırmasıyla birlikte desorpsiyon süresi de artmış ve çözelti daha uzun süre sıcaklık etkisi altında kalmıştır. Bu durumun ikili sistemin bozunma süresini kısaltacağı yani tekrarlanabilirlik performansına olumsuz yönde etki edeceği düşünülmüştür. DEA ile kıyaslandığında DBU absorpsiyon hızı ve kapasitesi açısından DEA'ya üstün gelmiştir. Ancak DEA'nın gerektirdiği absorpsiyon sıcaklığı ve süresi çok daha düşük olmuştur. Bu durum DEA'nın tekrarlanabilirlik performansının daha başarılı olmasına neden olmuştur.

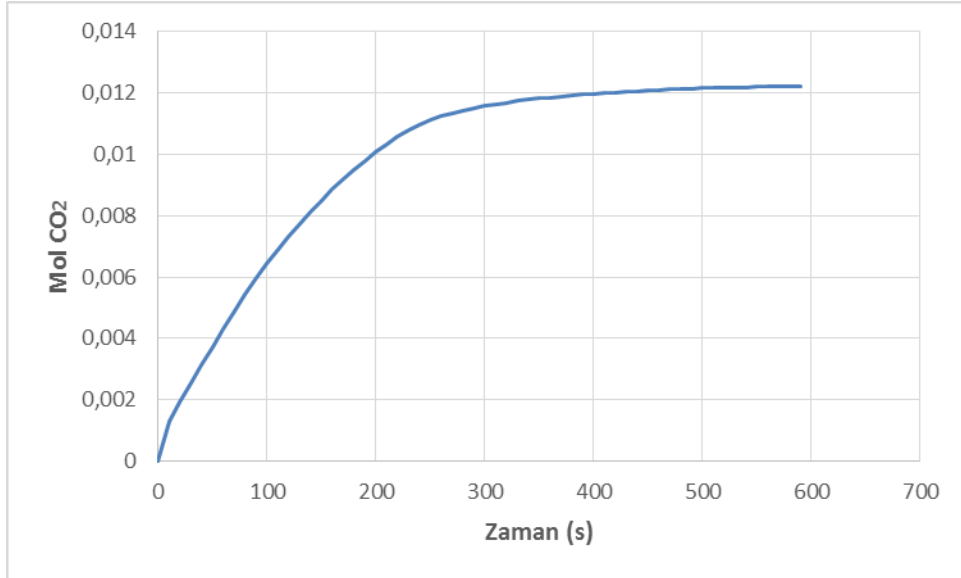
#### **4.1.2.5. Kütlece %5 İyonik Sıvı - %10 DBU İkili Sisteminin Absorpsiyon Davranışı**

Tez çalışmasının bu aşamasında ikili sistemde sabit DBU miktarında artan iyonik sıvı yüzdesinin absorpsiyon davranışına etkisi incelenmek istenmiştir. Bu amaçla 25 ml hacminde 0.0025 mol iyonik sıvı ve 0.0139 mol DBU içeren kütlece %5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin daha önceki bölümlerde belirtilen deneysel yöntemle absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. İkili sistemin 1. absorpsiyon deneyine ait zamanla gaz akış hızı grafiği Şekil 4.45'te verilmiştir.



Şekil 4.45 Küttelece %5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği

Absorpsiyon işlemi 107.5 standart  $\text{cm}^3/\text{dk}$  karbon dioksit gazı akış hızıyla başlamış ve 590 saniye boyunca devam etmiştir. Küttelece %10 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sistemi ile kıyaslandığında sistemin absorpsiyon davranışı benzerlik göstermiştir. Bu durumun kapasiteye olan etkisinin belirlenebilmesi için zamana karşı absorplanan karbon dioksit gazı grafiği çizdirilmiş ve Şekil 4.46'da verilmiştir.

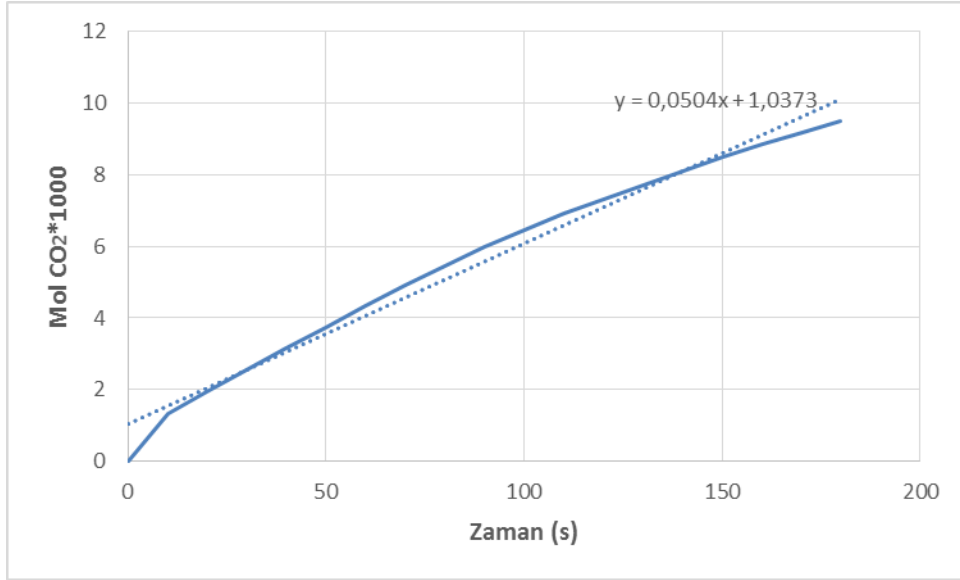


Şekil 4.46 Küttelece %5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi

Grafikten görülebileceği gibi ikili sistemin tuttuğu karbon dioksit miktarı 0.0122 mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer küttelece %10 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sistemiyle kıyaslandığında daha yüksektir. İyonik sıvı miktarının artması bu aşamada



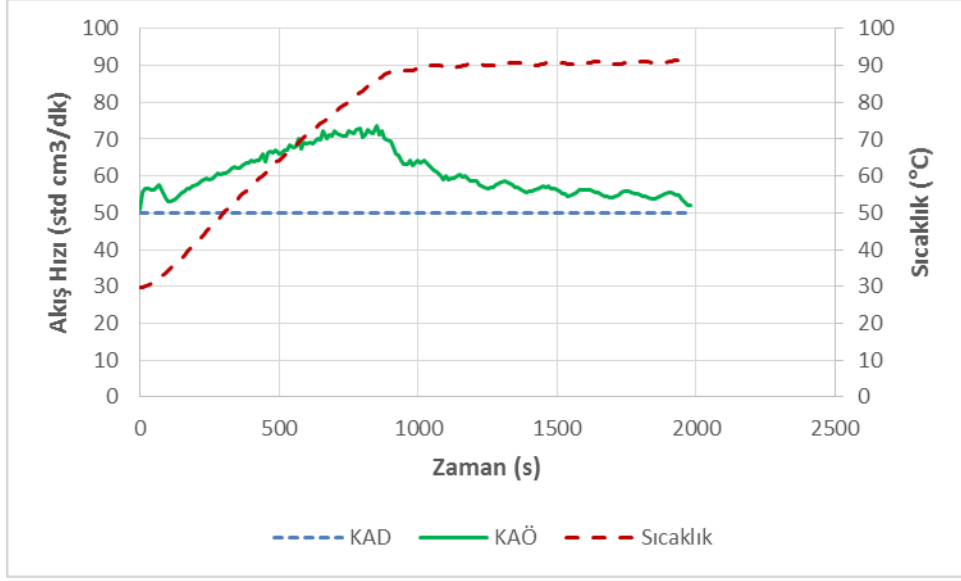
kapasiteyi arttırmamıştır. Bunun başlıca nedeni olarak artan viskozite ile birlikte kütle aktarım engellerinin oluşması olarak düşünülmüştür. Şekil 4.47’de kütlece %5 iyonik sıvı - %10 DBU sistemine ait 1. absorpsiyon işlemi için eğim grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.47 Kütlece %5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Bu grafiğin eğiminden yararlanarak kütlece %5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin başlangıç absorpsiyon hızı  $2.2909 \times 10^{-5}$  kmol/m<sup>2</sup>.s olarak bulunmuştur. Bu değer iyonik sıvı miktarının yaklaşık iki kat bulunduğu %10 iyonik sıvı ve %10 DBU ikili sisteminin başlangıç absorpsiyon hızı ile kıyaslandığında daha yüksektir. Bu ikili sistemde de absorpsiyon kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızı arasında doğrusal bir ilişki olduğu gözlemlenmiştir.

Sistemin desorpsiyon davranışının incelenebilmesi için 1. desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiş ve zamana karşı gaz akış hızı grafiği Şekil 4.48’de gösterilmiştir.



Şekil 4.48 Küttelece %5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği

Desorpsiyon işlemi azot gazı geçirilmesinin etkisiyle hızlı bir biçimde başlamış ve gaz çıkış hızı sıcaklığının da artmasıyla belli bir noktaya kadar düzgün bir eğimle artmıştır. En yüksek gaz çıkış hızı olan 73.7 standart cm<sup>3</sup>/dk'ya 86 °C sıcaklıkta ulaşılmıştır. Beklenildiği üzere artan absorpsiyon kapasitesi ile birlikte, desorpsiyon işleminde ulaşılan en yüksek gaz çıkış hızı değeri de küttelece %10 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sistemine göre bir miktar artmıştır. Desorpsiyon işlemi yaklaşık 2000 saniye sürmüştür ve gaz giriş ve çıkış hızları birbirine yaklaştığında sona ermiştir.

İkili sistemin döngüsel absorpsiyon performansının değerlendirilebilmesi için ardışık olarak 6 absorpsiyon ve 5 desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir, elde edilen veriler Çizelge 4.14'te gösterilmiştir.

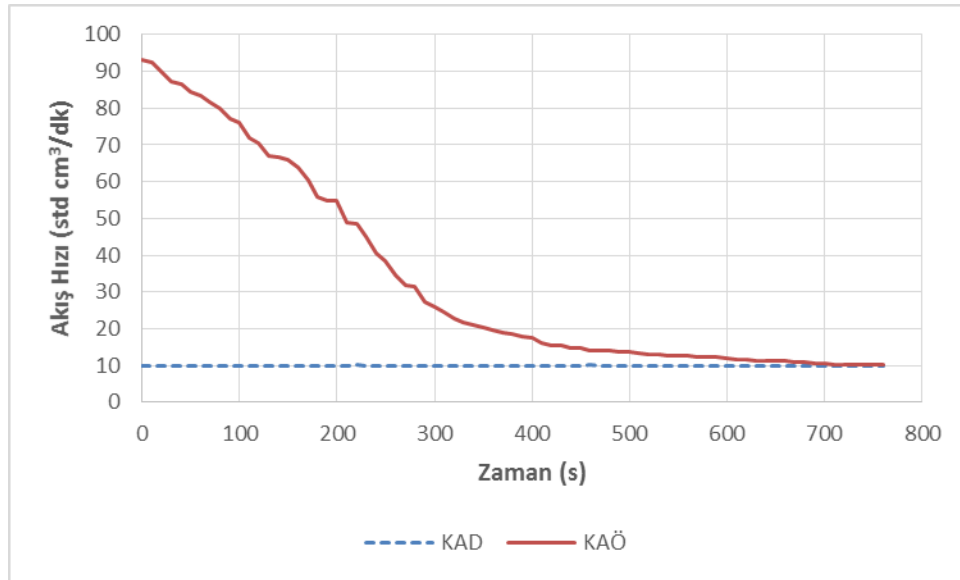
Çizelge 4.14 Küttelece %5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

%5 IL - %10 DBU	Mol CO <sub>2</sub>	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m <sup>2</sup> .s)x(10 <sup>5</sup> )
1. absorpsiyon	0.0122	2.2909
2. absorpsiyon	0,0111	2.1591
3. absorpsiyon	0.0102	2.1200
4. absorpsiyon	0.0102	2.0455
5. absorpsiyon	0.0096	1.8136
6. absorpsiyon	0.0107	2.0000

Çizelge incelendiğinde her absorpsiyon sonrası kapasite değerlerinde belirli bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir. İkili sistemin başlangıç absorpsiyon hızları değerlendirildiğinde ise kapasiteye paralel olarak her absorpsiyon sonrası belirli bir değerde azaldığı tespit edilmiştir.

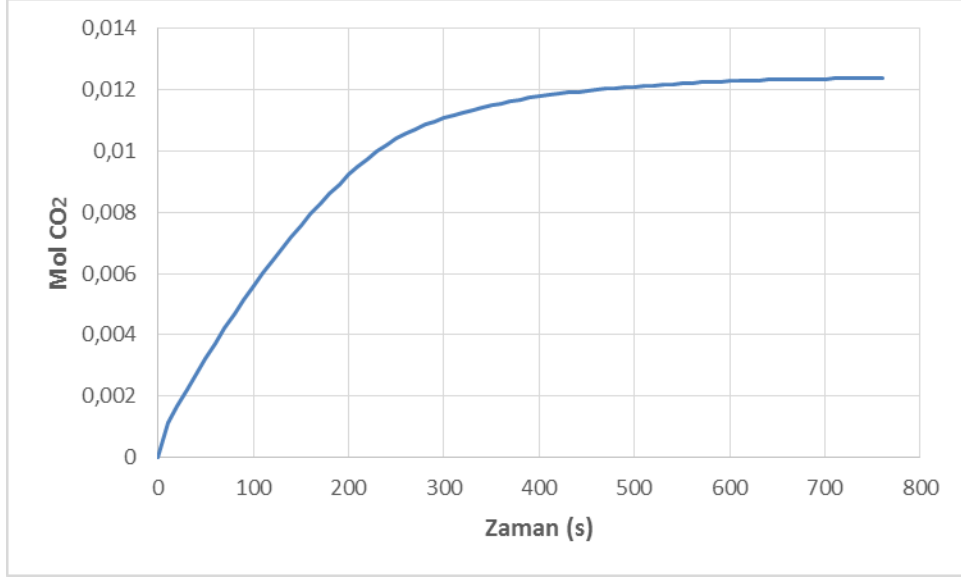
#### 4.1.2.6. Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin absorpsiyon davranışı

İyonik sıvı - amin ikili sistemlerine iyonik sıvı etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için tez çalışmasının bu aşamasında iyonik sıvı miktarı artırılmış ve 25 ml 0.0066 mol iyonik sıvı, 0.0144 mol DBU içeren kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sistemi hazırlanmıştır. İkili sistemin daha önce bahsedilen deneysel yöntemle 1. absorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 1. absorpsiyon işlemi için zamana karşı karbon dioksit gazı akış hızı değeri grafiği Şekil 4.49'da gösterilmiştir.



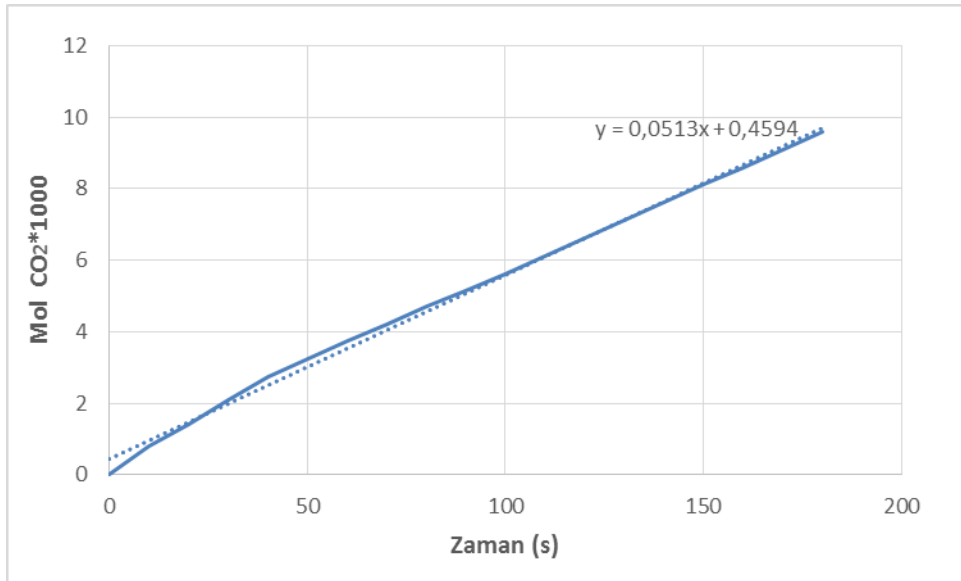
Şekil 4.49 Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği

Şekilde görüldüğü gibi absorpsiyon işlemi 93.2 standart cm<sup>3</sup>/dk'lık akış hızı ile başlamış ve uzun bir süre yüksek akış hızlarında devam etmiştir. 760 saniye süren absorpsiyon işleminden sonra gaz giriş ve çıkış hızları birbirine eşitlenmiş ve deney tamamlanmıştır. Absorpsiyon deneyinin absorplama kapasitesinin belirlenebilmesi için sayısal integrasyon yöntemi ile giriş ve çıkış gaz akış hızları arasında kalan alan hesaplanmış ve zamana karşı absorplanan karbon dioksit miktarı grafiği Şekil 4.50'de gösterilmiştir.



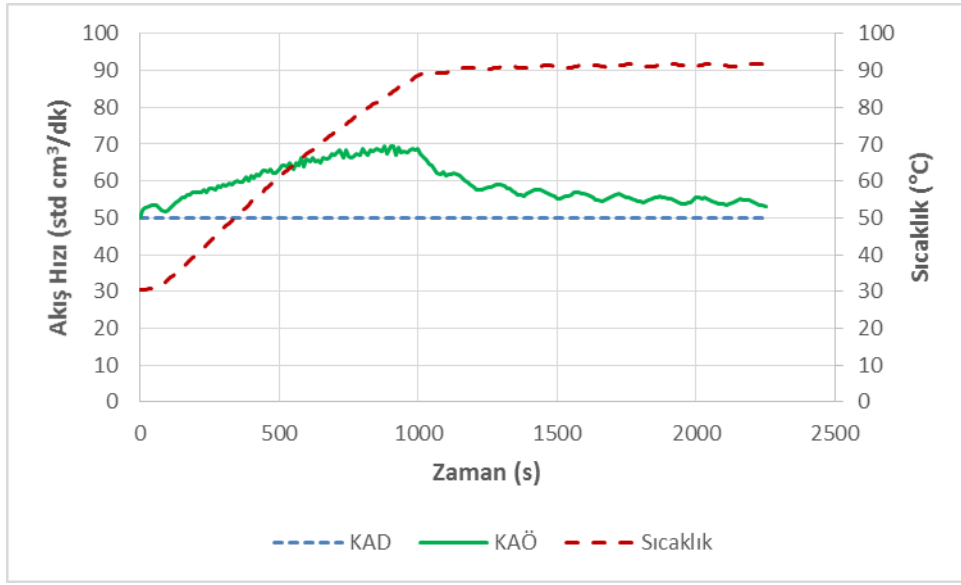
Şekil 4.50 Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sistemine 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi

Sayısal integrasyon yöntemi ile hesaplanan karbon dioksit miktarı 760 saniyelik absorpsiyon işlemi için 0.014 mol olarak bulunmuştur. Bu değer kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyonda absorpladığı mol miktarından daha fazladır. İyonik sıvı etkisinin daha da iyi anlaşılabilmesi için kütlece %15 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin performansının da değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu ikili sisteme ait başlangıç absorpsiyon hız değerinin hesaplandığı eğim grafiği Şekil 4.51’de gösterilmiştir.



Şekil 4.51 Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Şekil 4.51'deki eğim değerinden yararlanılarak hesaplanan başlangıç absorpsiyon hız değeri  $2.3318 \times 10^{-5}$  kmol/m<sup>2</sup>.s olarak bulunmuştur. Bu değer kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin hız değerinden daha yüksek fakat kütlece %5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin hız değerinden daha düşüktür. Hız değeri kapasite ile doğru orantılı olarak değişmiş ve kapasite arttıkça hız değeri de artmıştır. İkili sistemin tekrarlanabilirlik performansının incelenmesi için ilk desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.52'de bu işleme ait zamanla gaz akış hızı değişimi grafiği verilmiştir.



Şekil 4.52 Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği

Desorpsiyon işleminde çıkılan en yüksek akış hızı değeri olan 69.6 standart cm<sup>3</sup>/dk değerine 84.4 °C sıcaklığında ulaşılmıştır. Bu akış değerden sonra gaz akış hızı düşmüş ve 2250 saniye sonra desorpsiyon işlemi tamamlanmıştır.

Sistemin döngüsel absorpsiyon perforansının incelenebilmesi için deneyler yapılmış ve elde edilen veriler Çizelge 4.15'te verilmiştir.

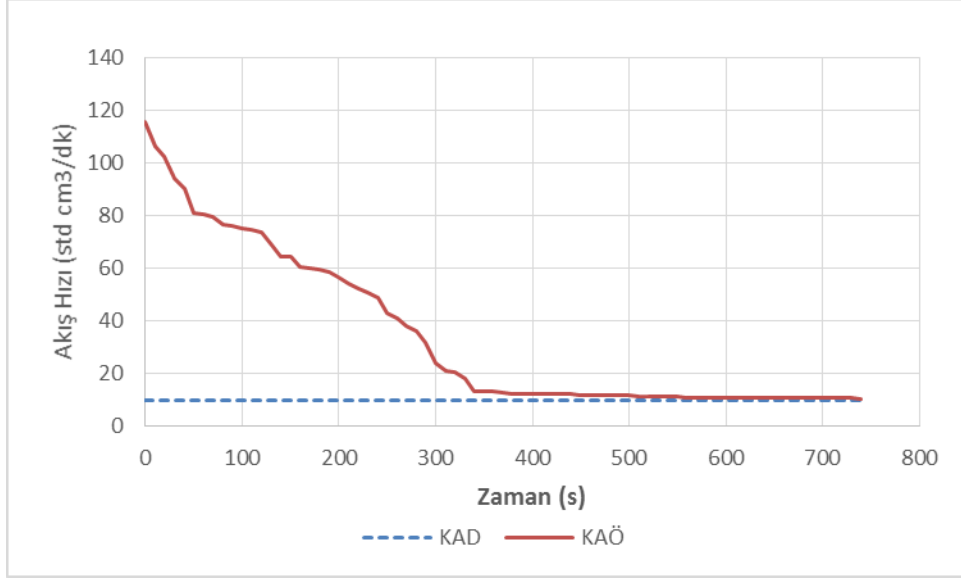
Çizelge 4.15 Kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

%12.5 IL - %10 DBU	Mol CO <sub>2</sub>	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (mol/s)x(10 <sup>3</sup> )
1. absorpsiyon	0.0124	2.3318
2. absorpsiyon	0,0113	1.7818
3. absorpsiyon	0.0117	1.9636
4. absorpsiyon	0.0106	1.7636
5. absorpsiyon	0.0108	1.7809
6. absorpsiyon	0.0099	1.7000

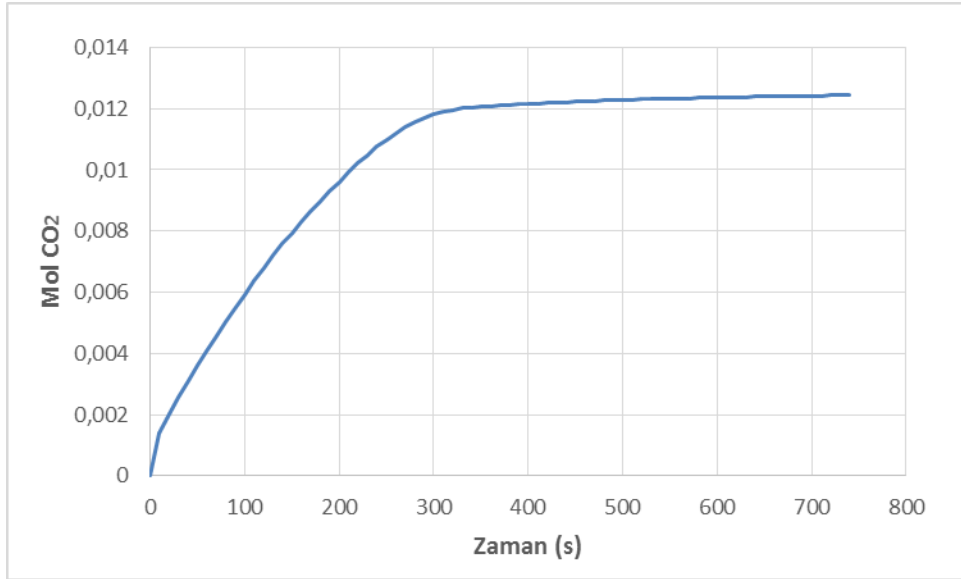
Diğer iyonik sıvı – DBU ikili sistemlerinde olduğu gibi 1. absorpsiyon sonrası belirgin bir kapasite kaybından sonra diğer absorpsiyon işlemlerinde kapasite kaybı büyük olmamıştır. Bu durum başlangıç hız değeri performansını da etkilemiş ve kapasiteyle paralel olarak ilk absorpsiyon sonrası bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu aşamada dikkat çekilmesi gereken nokta 1. absorpsiyon işleminden sonra çok az bir performans kaybının gözlemlenmesidir. Artan iyonik sıvı miktarının çözeltiye kararlılık getirdiği düşünülmektedir. Bunun sebebi iyonik sıvıların termal kararlılıklarının yüksek olması ve bu nedenle sıcaklık etkisiyle bozunmaya uğramamalarıdır. Bu deneyle varılan bu sonucun doğruluğunu pekiştirmek için kütlece %15 iyonik sıvı - %10 DBU içeren ikili sistemin absorpsiyon performansı incelenmiştir.

#### **4.1.2.7. Kütlece %15 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin absorpsiyon davranışı**

İyonik sıvı - DBU ikili sisteminde iyonik sıvı etkisinin incelenebilmesi için son olarak 25 ml hacminde 0.0080 mol iyonik sıvı ve 0.01461 mol DBU içeren kütlece %15 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin absorpsiyon performansı incelenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen 1. absorpsiyon deneyine ait zamanla karbon dioksit gazı akış hızı değişimi grafiği Şekil 4.53'te gösterilmiştir.



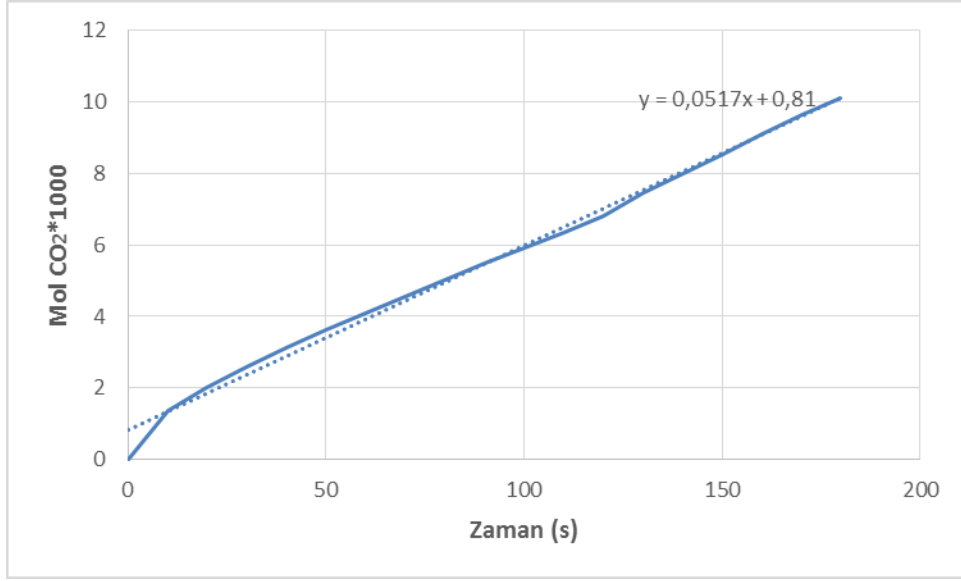
Şekil 4.53 Küttelece %15 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyon grafiği  
Absorpsiyon işlemi 116 standart cm<sup>3</sup>/dk'lık karbon dioksit akış hızıyla başlamış ve 740 saniye sonra sona ermiştir. İkili sistemin absorpladığı karbon dioksit miktarının zamanla değişimini veren grafik Şekil 4.45'te verilmiştir.



Şekil 4.54 Küttelece %12.5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminde 1. absorpsiyonda karbon dioksit yüklenmesi

Başlangıç anından itibaren düzgün bir eğimle artış gösteren karbon dioksit miktarı deney sonunda toplam 0.0125 mol olarak bulunmuştur. Bu değer küttelece %12.5 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin absorpsiyon kapasitesinden daha yüksektir. İyonik sıvı miktarının artması bir yandan kütle aktarım problemleri yaratsa da, arttırdığı karbon dioksit çözünürlüğü değeri toplam absorplanan karbon dioksit

molü miktarını arttırmıştır. İkili sistemin başlangıç absorpsiyon hızı değerinin belirlenebilmesi için eğim grafiği çizdirilmiş ve Şekil 4.55'te gösterilmiştir.

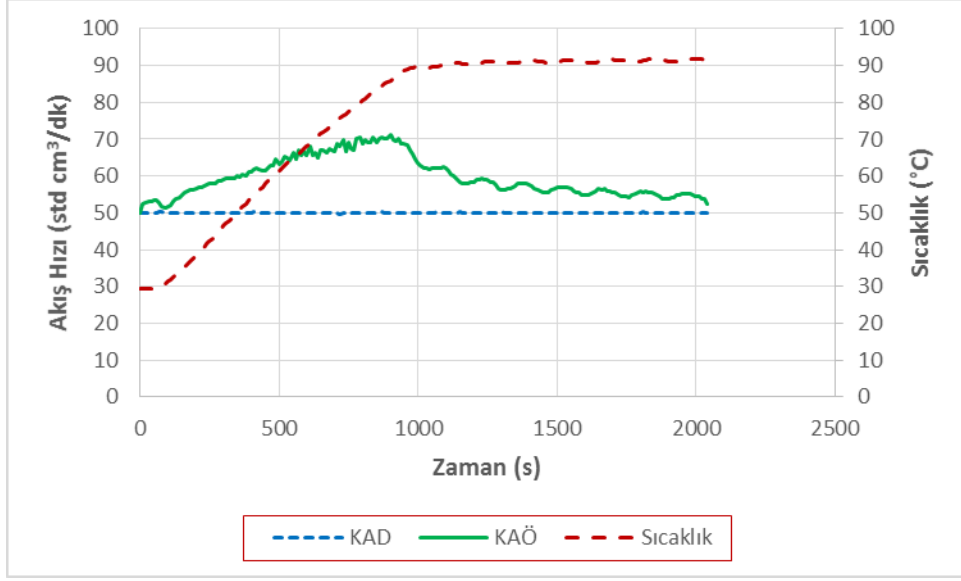


Şekil 4.55 Kütlece %15 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyonda başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması

Kütlece %15 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin başlangıç absorpsiyon hızı  $2.3500 \times 10^{-5}$  kmol/m<sup>2</sup>.s olarak bulunmuştur. Bu değer de artan absorpsiyon kapasitesi ile birlikte artmıştır.

İkili sistemin tekrarlanabilirlik performansının incelenebilmesi için desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiş ve kütlece %15 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin 1. desorpsiyon işlemine ait zamana karşı gaz akış hızı grafiği Şekil 4.56'te verilmiştir.





Şekil 4.56 Küttelece %15 iyonik sıvı - %10 DBU ikili sisteminin 1. desorpsiyon grafiği  
 En yüksek gaz çıkış hızı değeri olan 71.2 standart cm<sup>3</sup>/dk'ya 86 °C sıcaklığında ulaşılmıştır. Döngüsel desorpsiyon işlemleri sonrası 6 absorpsiyon deneyi gerçekleştirilmiş ve kapasite, denge zamanı ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri Çizelge 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4.16 Küttelece %15 iyonik sıvı - %5 DBU ikili sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

%15 IL - %10 DBU	Mol CO <sub>2</sub>	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m <sup>2</sup> .s)x(10 <sup>5</sup> )
1. absorpsiyon	0.0125	2.3500
2. absorpsiyon	0.0098	1.8682
3. absorpsiyon	0.0097	1.8364
4. absorpsiyon	0.0094	1.8045
5. absorpsiyon	0,0093	1.7318
6. absorpsiyon	0.0092	1.6591

Çizelge 4.14 incelendiğinde 1. absorpsiyon sonrası düşen kapasite ve hızın diğer absorpsiyonlar için hemen hemen aynı kaldığı gözlemlenmiştir. Bu davranış şekli küttelece %15 İyonik sıvı - % 10 DEA ikili sistemi için de geçerli olmuştur. Beklenildiği gibi iyonik sıvı miktarının artırılması ikili sistemin kararlılığına etkiyerek, tekrarlanabilirliğini arttırmıştır.

#### 4.1.3. İkili sistemlerde artan DBU, DEA ve iyonik sıvı miktarlarının absorpsiyon davranışına etkisi

Bu bölümde yapılan kıyaslamalar ikili sistemlerin 1. absorpsiyon davranışları üzerinden yapılmıştır. Aynı deney koşulları (sıcaklık, basınç, karıştırma hızı, gaz akış hızı) altında gerçekleştirilen deneyler sonucu ikili sistemlere DBU, DEA ve iyonik sıvının etkisi incelenmiştir.

Artan DBU ve DEA miktarlarının absorpsiyon davranışına etkisinin incelenmesi için Çizelge 4.17 ve 4.18'de iyonik sıvı derişimi sabitken artan DBU, DEA miktarlarında absorpsiyon kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızları verilmiştir.

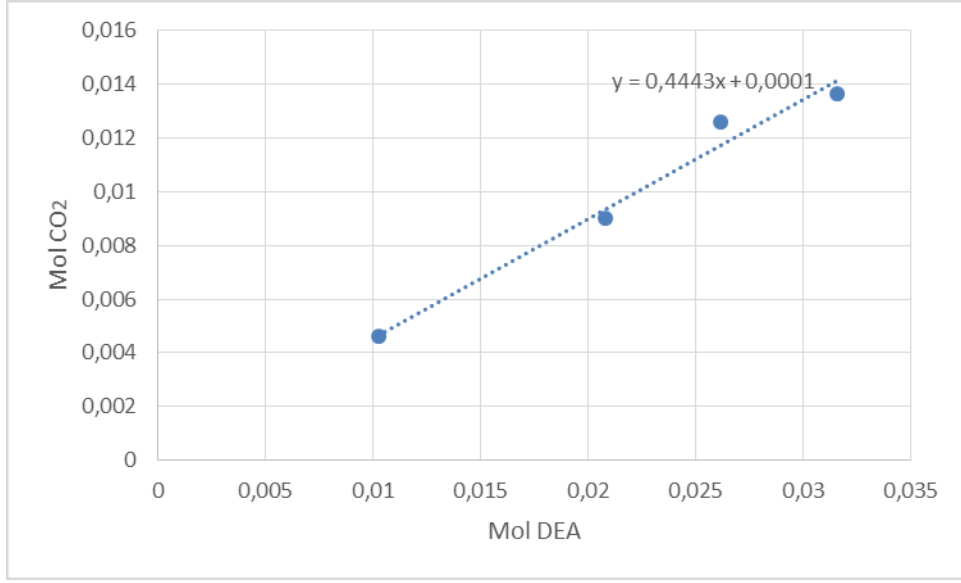
Çizelge 4.17 Sabit iyonik sıvı miktarında artan DEA miktarının ikili sistemin absorpsiyon davranışına etkisi

İkili Sistem	Mol CO <sub>2</sub>	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m <sup>2</sup> .s)x(10 <sup>5</sup> )
%10IL-%5DEA	0.0046	0.6955
%10IL-%10DEA	0.0090	1.2591
%10IL-%12.5DEA	0.0126	1.6318
%10IL-%15DEA	0.0136	1.6591

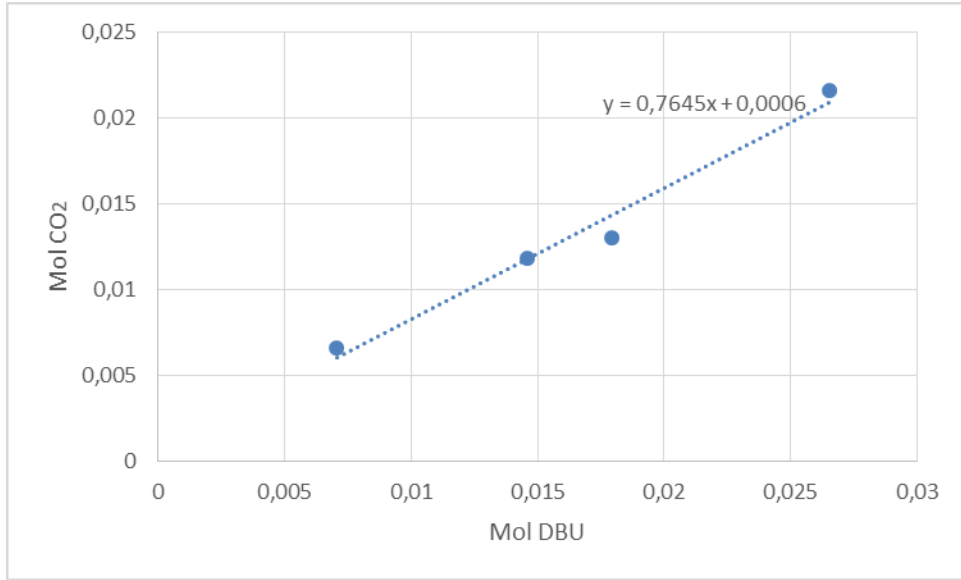
Çizelge 4.18 Sabit iyonik sıvı miktarında artan DBU miktarının ikili sistemin absorpsiyon davranışına etkisi

İkili Sistem	Mol CO <sub>2</sub>	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m <sup>2</sup> .s)x(10 <sup>5</sup> )
%10IL-%5DBU	0.0066	1.3818
%10IL-%10DBU	0.0118	2.1636
%10IL-%12.5DBU	0.0130	2.5273
%10IL-%15DBU	0.0216	3.9855

Çizelgeler incelendiğinde iki sistem için de DBU ve DEA miktarının artmasının absorpsiyon kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hız değerini arttırdığı gözlenmiştir. Bunun nedeni hekzanol ortamında DBU ve DEA'nın karbon dioksiti kimyasal olarak yakalamasıdır. Artan DBU ve DEA miktarıyla birlikte başlangıç absorpsiyon hızında da bir artış gözlemlenmiştir. İkili sistemlerde DBU ve DEA ile karbon dioksit arasında gerçekleşen reaksiyonun stokiyometrisi hakkında bilgi sahibi olabilmek için DBU ve DEA miktarıyla değişen karbon dioksit absorpsiyon kapasitesinin grafikleri Şekil 4.57 ve 4.58'de gösterilmiştir.



Şekil 4.57 DEA miktarının absorpsiyon kapasitesine etkisi



Şekil 4.58 DBU miktarının absorpsiyon kapasitesine etkisi

Grafiğin eğim değerinden yararlanarak hesaplanan 1 mol DEA başına absorplanan karbon dioksit miktarı 0.44 olarak belirlenmiştir. 1 mol DBU başına absorplanan karbon dioksit miktarı ise 0.76 olarak belirlenmiştir. Bu iki değer günümüzde en yaygın kullanılan sulu monoetanol amin proseslerinin absorpsiyon kapasitesinden daha yüksektir. Teoride 1 mol amin başına 0.5 mol karbon dioksit yakalayabilen monoetanol amin proseslerinin, uygulamada ulaştığı en yüksek absorpsiyon kapasitesi değeri 0.4 moldür [57] Bu nedenle geliştirilen ikili sistemlerin, özellikle DBU içeren sistemin endüstriyel olarak kullanılması proses ekonomisine büyük katkılar sağlayacaktır.

DEA amin ve DBU ikili sistemleri birbiri ile kıyaslandığında, iyonik sıvı – DEA ikili sistemine göre iyonik sıvı- DBU ikili sisteminin absorpsiyon kapasitesinin yaklaşık %40 daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Absorpsiyon kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızı açısından daha avantajlı olan iyonik sıvı – DBU ikili sisteminin desorpsiyon işlemi için gerektirdiği sıcaklık ise iyonik sıvı –DEA ikili sistemine göre daha fazladır.

Artan iyonik sıvı miktarlarının absorpsiyon davranışına etkisinin incelenmesi için Çizelge 4.19 ve 4.20’de DBU ve DEA derişimi sabitken artan iyonik sıvı miktarlarında absorpsiyon kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızları verilmiştir.

Çizelge 4.19 Sabit DEA miktarında artan iyonik sıvı miltarının ikili sistemin absorpsiyon davranışına etkisi

<b>İkili Sistem</b>	<b>Mol CO<sub>2</sub></b>	<b>Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m<sup>2</sup>.s)x(10<sup>5</sup>)</b>
%5 IL - %10 DEA	0.0096	1.5681
%10 IL - %10 DEA	0.0090	1.2591
%12.5 IL - %10 DEA	0.0092	1.5091
%15 IL - %10 DEA	0.0102	1.7000

Çizelge 4.20 Sabit DBU miktarında artan iyonik sıvı miltarının ikili sistemin absorpsiyon davranışına etkisi

<b>İkili Sistem</b>	<b>Mol CO<sub>2</sub></b>	<b>Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m<sup>2</sup>.s)x(10<sup>5</sup>)</b>
%5 IL - %10 DBU	0.0122	2.2909
%10IL - %10DBU	0.0118	2.1636
%12.5 IL - %10 DBU	0.0124	2.3318
%15 IL - %10 DBU	0.0125	2.3500

Çizelgeler incelendiğinde iyonik sıvının iki farklı sistemde de davranışının birbirine benzer olduğu gözlenmiştir. İyonik sıvı miktarının artmasıyla beklenildiği gibi düzenli bir kapasite ve başlangıç absorpsiyon hızı artışı gözlenmemiştir. İyonik sıvı derişiminin en düşük olduğu sistemde iyonik sıvı derişiminin kütlece %10 olduğu ikili sistemlere göre daha çok karbon dioksit yakalanmıştır. Bunun nedeni artan viskozitenin karbon dioksit ile reaktant arasında kütle aktarım problemlerine sebep olmasıdır. Ancak daha yüksek derişimlere çıkıldığında artan karbon dioksit çözünürlüğü ile birlikte absorpsiyon kapasitesi de artmış, kütle aktarım

sınırlamaları kapasite artışının önüne geçememiştir. Başlangıç absorpsiyon hızı değerleri de kapasite ile paralellik göstermiştir.

İyonik sıvı miktarının arttırılmasıyla elde edilen başlangıç absorpsiyon hızı değerleri Ahmady ve arkadaşları [37] tarafından sulu ortamda hazırlanan iyonik sıvı – MDEA ikili sisteminin başlangıç absorpsiyon hızı değerleriyle karşılaştırılmıştır. 4 molar sabit MDEA derişiminde yapılan çalışmada iyonik sıvı molaritesi 1 iken başlangıç absorpsiyon hızı değeri  $0.18 \times 10^{-5}$  kmol/m<sup>2</sup>.s olarak bulunmuştur. Tez çalışması kapsamında yapılan deneylerde 0.0831 sabit DEA derişiminde yaklaşık 0.1 molar iyonik sıvının hekzanol ortamında çözülmesiyle elde edilen ikili sistemin başlangıç absorpsiyon hızı  $1.5681 \times 10^{-5}$  kmol/m<sup>2</sup>.s olarak bulunmuştur. Yine 0.5708 DBU derişiminde yaklaşık 0.1 molar iyonik sıvının hekzanol ortamında çözülmesiyle elde edilen ikili sistemin başlangıç absorpsiyon hızı  $2.2909 \times 10^{-5}$  kmol/m<sup>2</sup>.s'dir. Sonuç olarak, tarafımızdan gerçekleştirilen çalışma kapsamında incelenen ikili sistemlerde iyonik sıvı ve amin molaritesi çok daha az olmasına rağmen, başlangıç absorpsiyon hızı yaklaşık 10 kat daha fazla bulunmuştur.

Bu bulgular doğrultusunda tez çalışması kapsamında hazırlanan ikili sistemlerin hem absorpsiyon kapasitesi hem de başlangıç absorpsiyon hızı açısından endüstride kullanılan sulu alkanol amin proseslerine göre çok daha üstün olduğu tespit edilmiştir.

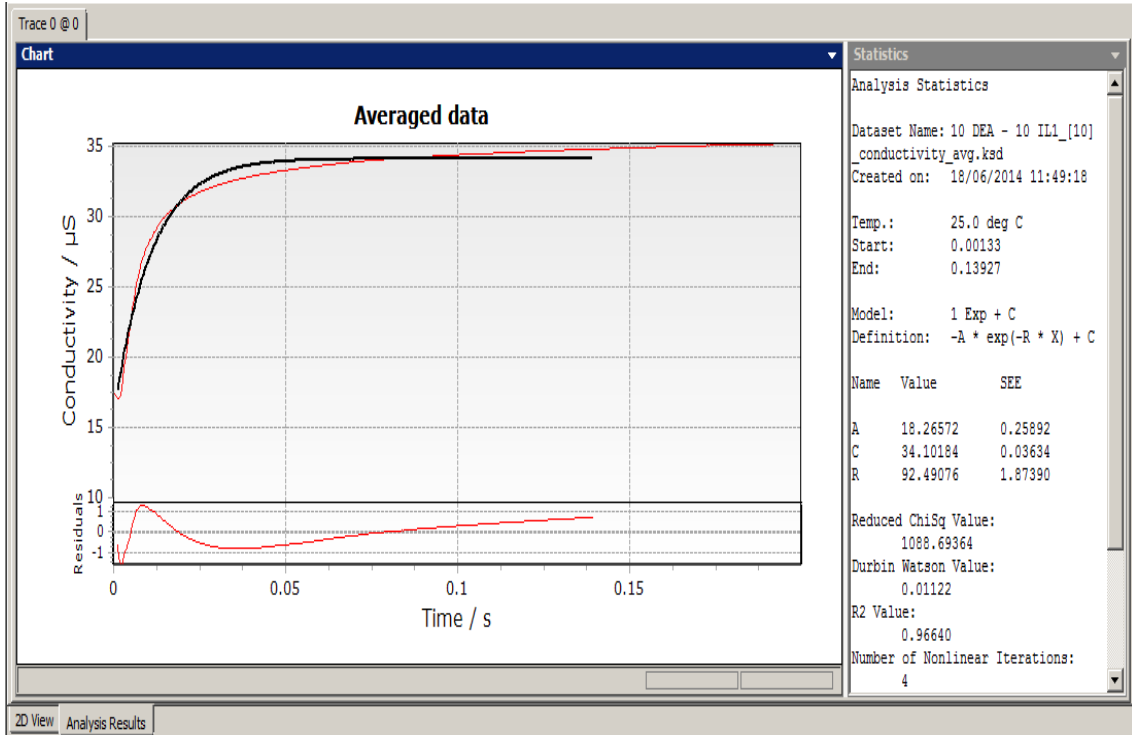
## **4.2. Durdurulmuş Akış Reaktörü Deney Sonuçları**

Durdurulmuş akış reaktöründe yapılan deneyler sabit sıcaklık ve basınç koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Hız sabiti değerlerinin belirlendiği durdurulmuş akış deneylerinde, her çözelti için en az 15 tekrar deney yapılmış ve bu deneyler sonucu elde edilen hız sabiti değerlerinin ortalaması alınmıştır.

### **4.2.1. İyonik sıvı – DEA ikili Sistemi ile Yapılan Çalışmalar**

İyonik sıvı - DEA ikili sisteminin kinetik davranışının incelenmesi için durdurulmuş akış cihazında deneyler yapılmıştır. Öncelikle sabit iyonik sıvı miktarında DEA miktarı arttırılarak DEA'nın ikili sistemin kinetik davranışına etkisi gözlemlenmeye çalışılmıştır. Daha sonra DEA miktarı sabit tutularak artan iyonik sıvı miktarının kinetik davranışa etkisi incelenmiştir. Bu amaçla hekzanol ortamında Çizelge 4.1'de gösterilen 7 farklı kombinasyonda ikili sistem hazırlanmıştır. İkili sistemlerin

birinci derecemsi hız sabiti durdurulmuş akış cihazının iletkenlik hücresi yardımıyla zamana karşı iletkenlik grafiğinden elde edilmiştir. İkili sistemler hazırlanırken, iyonik sıvı, DBU ve hekzanol derişimleri çözünmüş karbon dioksit derişiminden çok daha fazla tutulmuştur. Bu nedenle ölçülen tepkime hız sabitleri birinci derecemsi hız sabitleridir. Durdurulmuş akış cihazında gerçekleştirilen deneyler, her bir ikili sistem için yaklaşık 15 kez tekrar edilmiş ve bu deneyler sonucu elde edilen grafiklerin ortalaması program yardımıyla alınarak, bu grafiklerden elde edilen  $k_0$  değerleri belirlenmiştir. Şekil 4.59'da kütlece %10 iyonik sıvı - % 10 DEA ikili sisteminin durdurulmuş akış cihazı çıktısı gösterilmiştir.



Şekil 4.59 %10 İyonik Sıvı - %10 DEA ikili sistemine ait durdurulmuş akış grafiği

DeneySEL çalışmalara öncelikle sabit iyonik sıvı miktarında artan DEA derişimlerinin kinetik analiziyle başlanmıştır. Bu amaçla durdurulmuş akış reaktörü kullanılarak hız sabiti değerleri elde edilmiştir. Tüm deneyler 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. İkili sistemler için elde edilen  $k_0$  değerleri Çizelge 4.21'de verilmiştir.

Çizelge 4.21 İyonik sıvı – DEA ikili sistemlerinde farklı DEA derişimlerinde elde edilen  $k_0$  değerleri

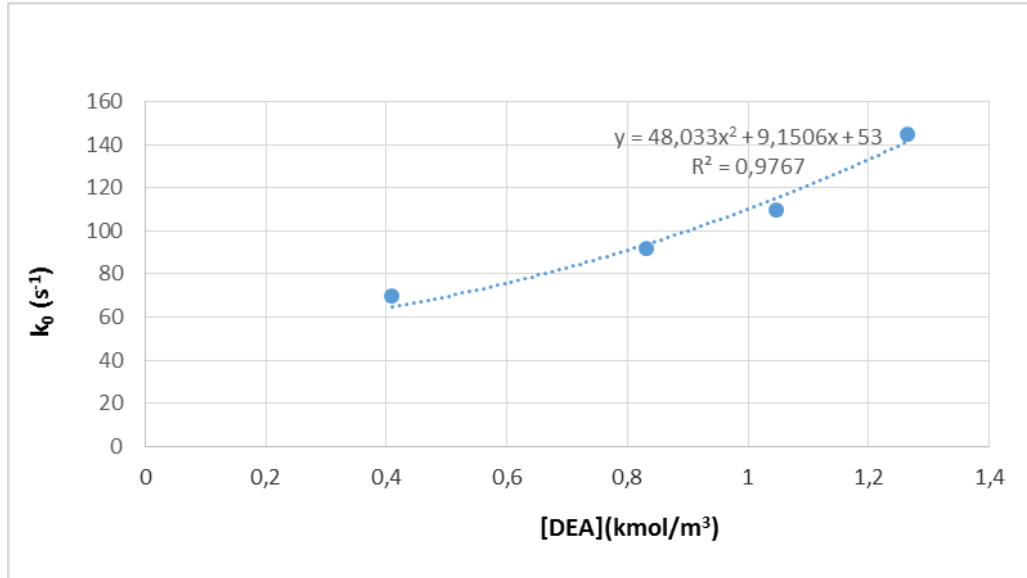
<b>Kütlece</b>	<b><math>k_0</math> (s<sup>-1</sup>)</b>
% 10 IL - % 5 DEA	70.06
% 10 IL - % 10 DEA	92.49
% 10 IL - % 12.5 DEA	110.27

% 10 IL - % 15 DEA	145.00
--------------------	--------

Çizelge incelendiğinde DEA miktarının artmasının hız sabiti değerlerini de arttırdığı görülmüştür. Bu değerler yardımıyla ikili sistemin kinetik parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır. Üç molküllü tepkime mekanizmasına göre geçerli tepkime hız eşitliği eşitlik 2.23'te verilmiştir.

$$k_o = k_2 + k_1[DEA] + k_{DEA}[DEA]^2 \quad (2.23)$$

Eşitlik 2.23'teki denklemin parametrelerini belirlemek için DEA derişimlerine karşılık hız sabiti değerleri grafiğe geçirilmiş ve bu noktalardan geçen eğrinin denkleminde yararlanılmıştır. Şekil 4.60'ta DEA derişimine karşı çizdirilen hız sabiti değerleri grafiği gösterilmiştir.



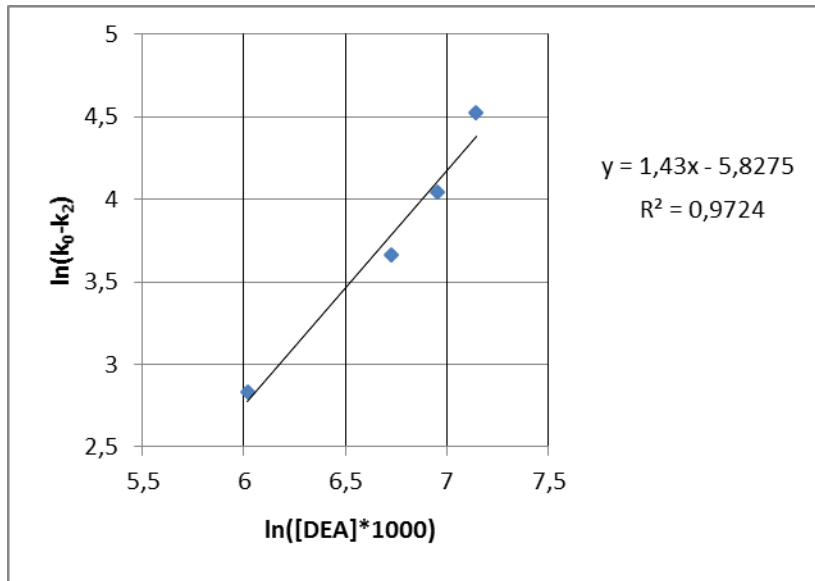
Şekil 4.60 İyonik sıvı – DEA ikili sistemi için tepkime hız sabitinin DEA ile ilişkisi

Bu grafikteki noktalardan geçirilen eğrinin denkleminde yararlanarak elde edilen tepkime parametreleri Çizelge 4.22'de verilmiştir.

Çizelge 4.22 İyonik sıvı - DEA ikili sistemlerinin DEA'ya bağlı tepkime parametreleri

$k_{DEA}$ (m <sup>6</sup> /kmol <sup>2</sup> .s)	$k_1$ (m <sup>3</sup> /kmol.s)	$k_2$
48.033	9.1506	53

Karbon dioksit ile ikili sistem arasında gerçekleşen tepkimenin üç moleküllü tepkime mekanizmasıyla açıklanabilmesi için tepkime derecesinin 1 ile 2 arasında olması gerekmektedir. Varsayılan tepkime mekanizmasının doğruluğunun kontrol edilmesi için tepkimenin derecesi belirlenmelidir. Bu amaçla birinci derecesli tepkime hız sabitinden  $k_2$  sabitinin çıkarılmasıyla elde edilen değer doğal loaritmasına karşılık, ilgili derişimlerin doğal loaritması grafiğe geçirilmiştir. Loaritmanın negatif çıkmasını önlemek amacıyla derişim değerleri 1000 ile çarpılmıştır. Şekil 4.61'de sabit iyonik sıvı miktarında artan DEA derişimleri için çizilen tepkime derecesi grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.61 Sabit iyonik sıvı miktarında artan DEA derişimleri için tepkime derecesi grafiği

Grafikte görülen doğru uydurma yöntemiyle elde edilen denklemde x'in katsayısı tepkimenin derecesini vermektedir. Buna göre 25 °C sıcaklığında sabit iyonik sıvı miktarında artan DEA derişimleri için tepkime derecesi 1.43'tür. Bu değer 1 ile 2 arasında olduğu için üç moleküllü tepkime mekanizması varsayımı doğrudur.

Deneyel çalışmalara sabit DEA miktarında artan iyonik sıvı derişimlerinin kinetik analiziyle devam edilmiştir. Çizelge 4.23'te ikili sistemlerin durdurulmuş akış reaktörü deneyleriyle elde edilen hız sabiti değerleri verilmiştir.

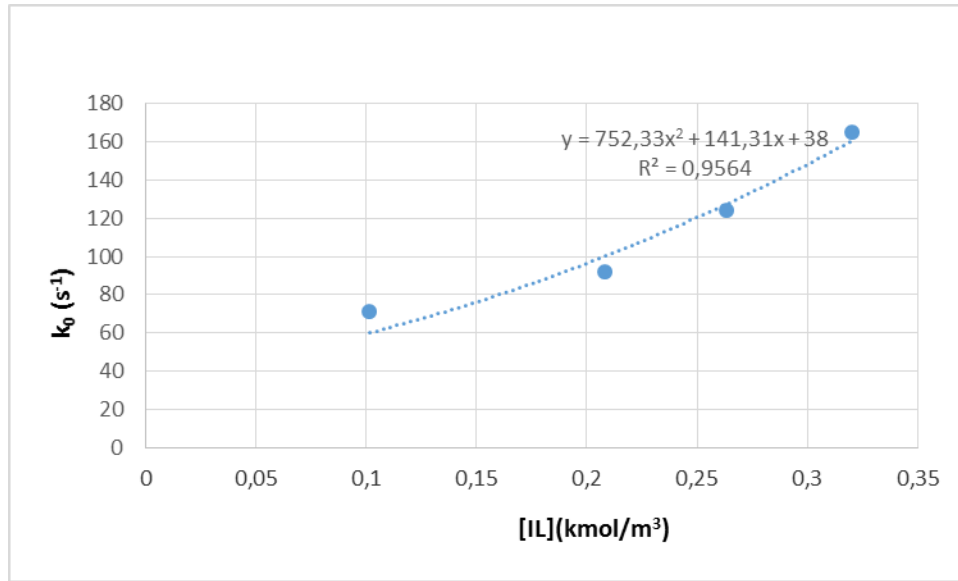


Çizelge 4.23 İyonik sıvı – DEA ikili sistemlerinde farklı iyonik sıvı derişimlerinde elde edilen  $k_0$  değerleri

Kütlece	$k_0$ (s <sup>-1</sup> )
% 5 IL - % 10 DEA	71.40
% 10 IL - % 10 DEA	92.49
% 12.5 IL - % 10 DEA	124.04
% 15 IL - % 10 DEA	165.32

Çizelge incelendiğinde artan iyonik sıvı miktarının hız sabiti değerlerini de arttırdığı görülmüştür. İyonik sıvı ile karbon dioksit arasındaki tepkime için üç molekülle tepkime mekanizması eşitlik 2.28'deki halini almıştır. Bu denklemin parametrelerini belirlemek için çizdirilen iyonik sıvı derişimine karşı hız sabiti değerleri grafiği Şekil 4.62'de verilmiştir.

$$k_o = k_4 + k_3[IL] + k_{IL}[IL]^2 \quad (2.28)$$



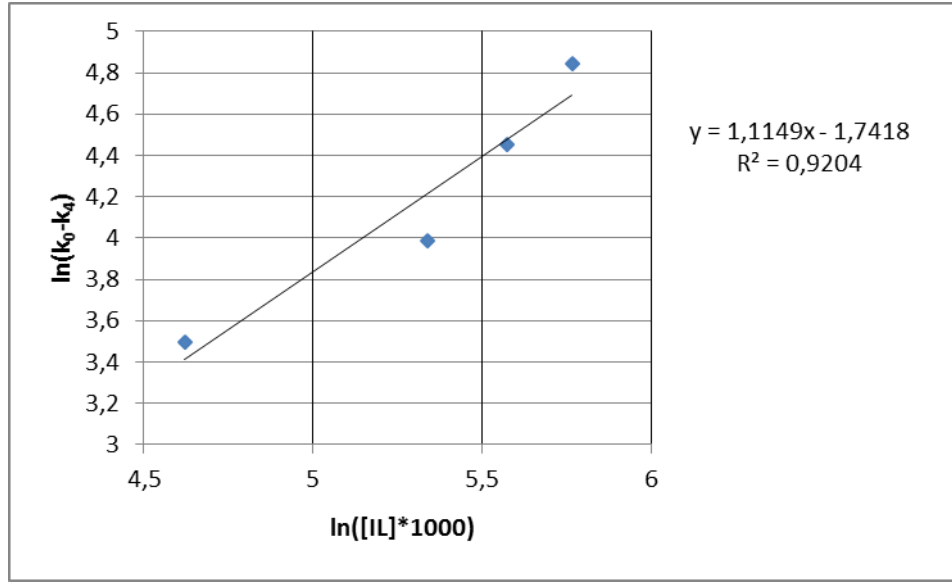
Şekil 4.62 İyonik sıvı – DEA ikili sistemi için tepkime hız sabitinin iyonik sıvı ile ilişkisi

Bu grafikeyi noktalardan geçirilen eğrinin denkleminde yararlanarak elde edilen tepkime parametreleri Çizelge 4.24'te verilmiştir.

Çizelge 4.24 İyonik sıvı - DEA ikili sistemlerinin iyonik sıvıya bağlı tepkime parametreleri

$k_{IL}$ (m <sup>6</sup> /kmol <sup>2</sup> .s)	$k_3$ (m <sup>3</sup> /kmol.s)	$k_4$
752.33	141.31	38

Yapılan üç moleküllü tepkime mekanizması varsayımının doğrulanması için tepkimenin derecesi belirlenmiştir. Bu amaçla birinci derecesli tepkime hız sabitinden  $k_4$  sabitinin çıkarılmasıyla elde edilen değerlerin doğal loaritmasına karşılık, ilgili derişimlerin doğal loaritması grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.63'te sabit DEA miktarında artan iyonik sıvı derişimleri için çizilen tepkime derecesi grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.63 Sabit DEA miktarında artan iyonik sıvı derişimleri için tepkime derecesi grafiği

Grafiğin eğim değerinden yararlanarak elde edilen tepkime derecesi 1.11'dir. Buna göre 25 °C sıcaklığında sabit DEA miktarında artan iyonik sıvı derişimleri için 1 ile 2 arasında değişen tepkime derecesine göre üç moleküllü tepkime mekanizması varsayımı doğrudur.

DeneySEL çalışmaların sonraki aşamasında tepkimelerin aktivasyon enerjisi belirlenmiştir. Bunun için aynı ikili sistemin farklı sıcaklıklardaki hız sabiti değerleri elde edilmiştir. Deneyler kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DEA ve %12.5 iyonik sıvı - %10 DEA olmak üzere iki farklı derişimde ikili sistem için gerçekleştirilmiş ve aktivasyon enerjilerinin tutarlılığı belirlenmeye çalışılmıştır. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ikili sistemlere ait tepkime hız sabiti değerleri Çizelge 4.25'te verilmiştir.

Çizelge 4.25 İyonik sıvı – DEA ikili sistemlerine ait farklı sıcaklıklardaki  $k_0$  değerleri

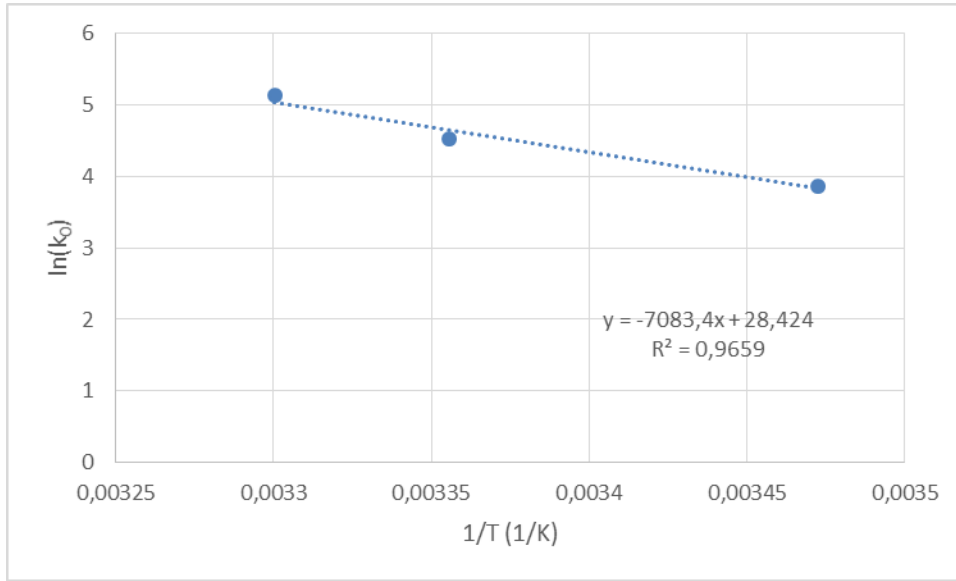
Derişim	288 K'de $k_0$	298 K'de $k_0$	303 K'de $k_0$
%10 iyonik sıvı - %10 DEA	48.33	92.49	170.15
%12.5 iyonik sıvı - %10 DEA	54.36	124.04	186.14

Aktivasyon enerjilerinin hesaplanması için eşitlik 3.3'den yararlanılmıştır.

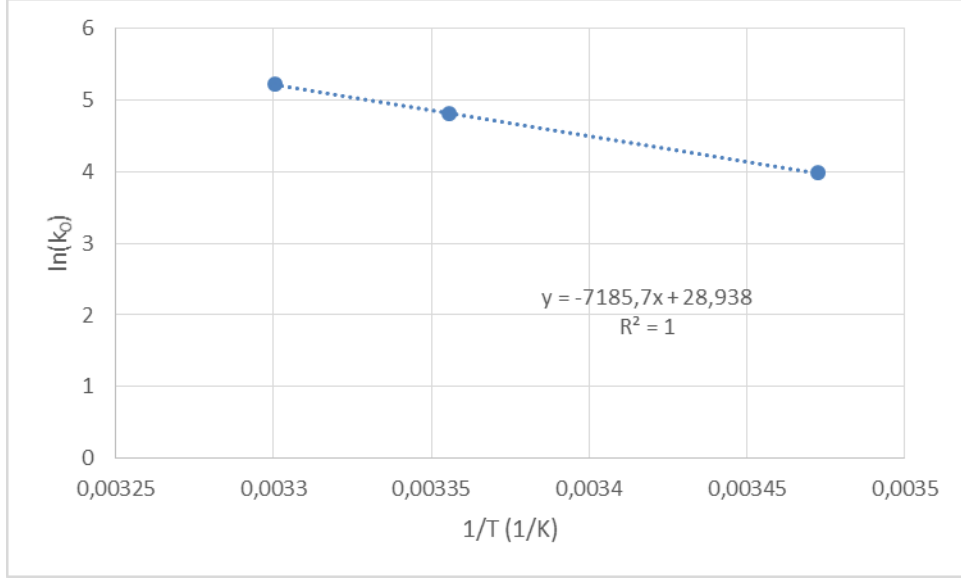
$$\ln k_0 = \left( \frac{-E_A}{R} \right) \frac{1}{T} + \ln A$$

(3.3)

Denkleme göre tepkime hızı değerlerinin doğal logaritmasına karşılık çizdirilen  $1/T$  değerleri grafiğinin eğimi ( $-E_A/R$ ) terimini verecektir. Şekil 4.64 ve Şekil 4.65'te iki farklı derişimdeki ikili sistem için aktivasyon enerjilerinin hesaplandığı grafik gösterilmiştir.



Şekil 4.64 Kütlece %10 iyonik sıvı ve %10 DEA ikili sistemi için Arrhenius grafiği



Şekil 4.65 Kütlece %12.5 iyonik sıvı ve %10 DEA ikili sistemi için Arrhenius grafiği

Bu grafiklerin eğimlerinin R sabiti ile çarpılmasıyla elde edilen aktivasyon enerjileri Çizelge 4.26'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.26 İyonik sıvı - DEA ikili sistemlerinin aktivasyon enerjileri

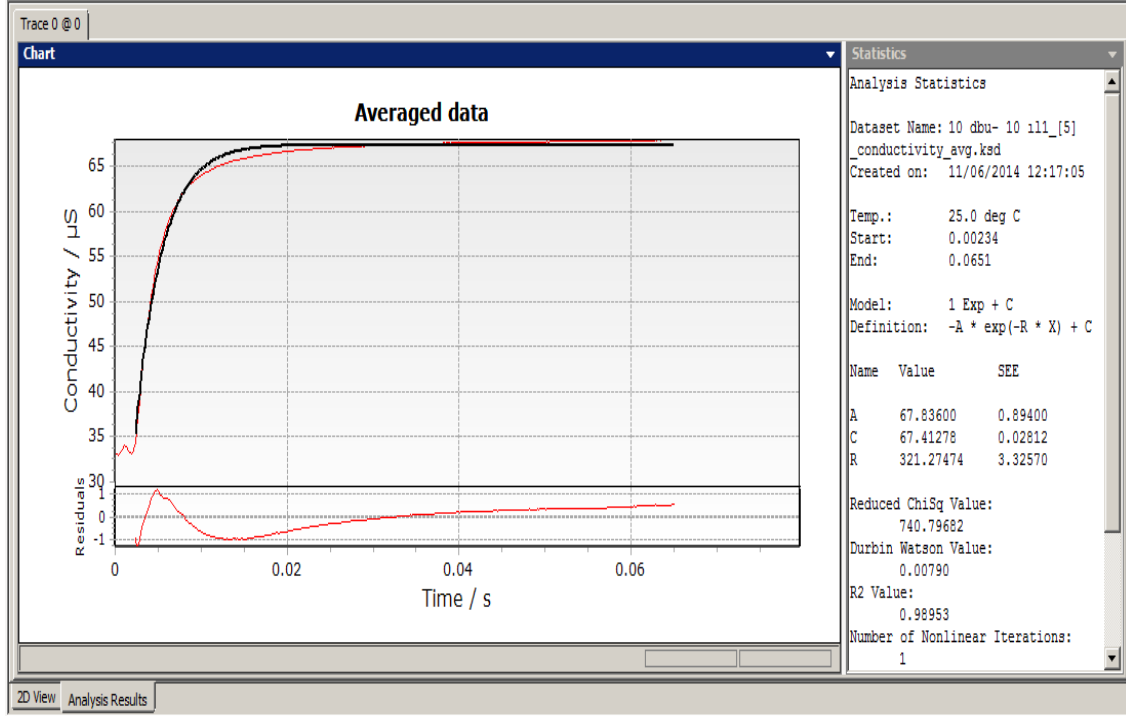
Derişim (Kütlece %)	E <sub>A</sub> (kJ/mol)
%10 iyonik sıvı - %10 DEA	58.89
%12.5 iyonik sıvı - %10 DEA	59.74

Çizelge 4.24'teki değerler incelendiğinde farklı derişimlerdeki aktivasyon enerjilerinin birbirine çok yakın olduğu gözlemlenmiştir. Hesaplanan aktivasyon enerjileri birbiriyle tutarlıdır.

#### 4.2.2. İyonik sıvı – DBU İkili Sistemi ile Yapılan Çalışmalar

İyonik sıvı – DBU ikili sisteminin kinetik davranışının incelenmesi için durdurulmuş akış cihazında deneyler yapılmıştır. İlk olarak sabit iyonik sıvı miktarında DBU miktarı artırılarak, daha sonra sabit DEA miktarında iyonik sıvı miktarı artırılarak bu iki bileşenin kinetik davranışa etkisi incelenmiştir. Bu amaçla hekzanol ortamında Çizelge 8'de gösterilen 7 farklı kombinasyonda ikili sistem hazırlanmıştır. İkili sistemlerin hız sabiti değerleri durdurulmuş akış cihazının iletkenlik hücresi yardımıyla zamana karşı iletkenlik grafiğinden elde edilmiştir. Durdurulmuş akış cihazında gerçekleştirilen deneyler, her bir ikili sistem için yaklaşık 15 kez tekrar edilmiş ve bu deneyler sonucu elde edilen grafiklerin ortalaması program yardımıyla alınarak, bu grafiklerden elde edilen k<sub>0</sub> değerleri

belirlenmiştir. Şekil 4.66'da kütlece %10 iyonik sıvı ve % 10 DBU ikili sistemi için örnek bir durdurulmuş akış cihazı çıktısı gösterilmiştir.



Şekil 4.66 %10 İyonik Sıvı - %10 DBU ikili sistemine ait durdurulmuş akış grafiği

Deneyin ilk aşamasında iyonik sıvı miktarı sabitken artan DBU derişiminde ikili sistemlerin hız sabiti değerleri belirlenmiştir. Durdurulmuş akış reaktöründe gerçekleştirilen deneylerin hepsi 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.27'de farklı derişimlerde elde edilen hız sabiti değerleri verilmiştir.

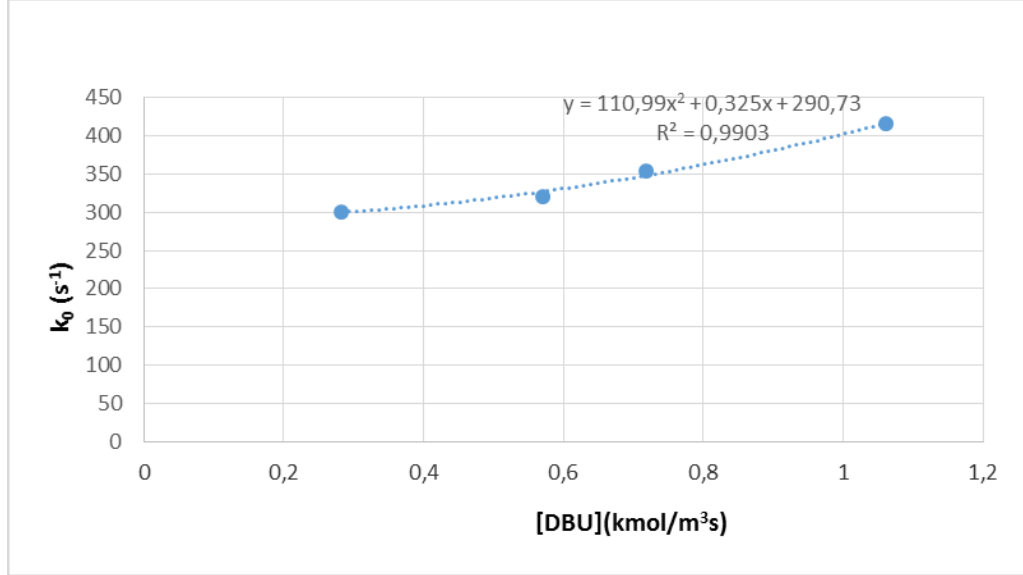
Çizelge 4.27 İyonik sıvı – DBU ikili sistemlerinde farklı DBU derişimlerinde elde edilen  $k_0$  değerleri

Derişim (Kütlece)	$k_0$ (s <sup>-1</sup> )
% 10 IL - % 5 DBU	301.49
% 10 IL - % 10 DBU	321.27
% 10 IL - % 12.5 DBU	355.27
% 10 IL - % 15 DBU	415.00

Çizelge 4.25 incelendiğinde beklenildiği gibi reaktant miktarının artmasıyla hız sabiti değerlerinin de arttığı gözlemlenmiştir. Bu değerler yardımıyla ikili sistemin kinetik parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır. Tepkimenin mekanizması üç molküllü tepkime mekanizması olarak kabul edilmiştir. Buna göre geçerli tepkime hız eşitliği eşitlik 2.24'te verilmiştir.

$$k_o = k_2 + k_1[DBU] + k_{DBU}[DBU]^2 \quad (2.24)$$

Hız parametrelerini belirlemek için DBU derişimlerine karşılık hız sabiti değerleri grafiğe geçirilmiş ve bu noktalardan geçen eğrinin denkleminde yararlanılmıştır. Şekil 4.67'de DBU derişimine karşı çizdirilen hız sabiti değerleri grafiği gösterilmiştir.



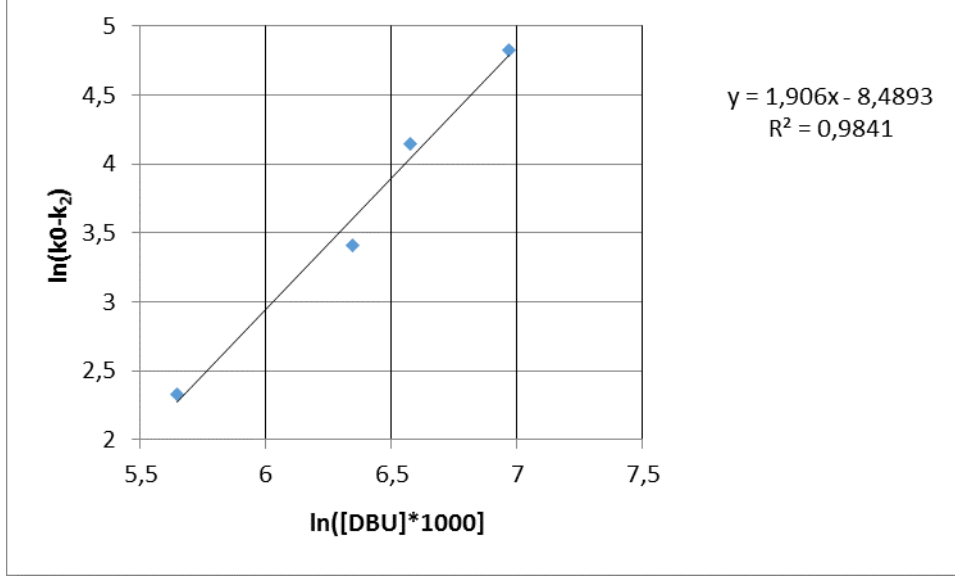
Şekil 4.67 İyonik sıvı – DBU ikili sistemi için tepkime hız sabitinin DBU ile ilişkisi

Eğri denkleminde yararlanarak elde edilen tepkime parametreleri izelge 4.28'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.28 İyonik sıvı - DBU ikili sistemlerinin DBU'ya bağlı tepkime parametreleri

<b>k<sub>DBU</sub> (m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s)</b>	<b>k<sub>1</sub> (m<sup>3</sup>/kmols)</b>	<b>k<sub>2</sub></b>
110.99	0.33	290.73

Elde edilen parametreler üç moleküllü tepkime mekanizması için geçerli parametrelerdir. Sistemin reaksiyon mekanizmasının üç moleküllü modele uyup uymadığını kontrol etmek için tepkime derecesi belirlenmelidir. Bunun için DBU derişimlerinin doğal logaritmasına karşılık hız sabiti değerlerinin doğal logaritması grafiği oluşturulmuştur. Şekil 4.68'de gösterilmiştir.



Şekil 4.68 Sabit iyonik sıvı miktarında artan DBU derişimleri için tepkime derecesi grafiği

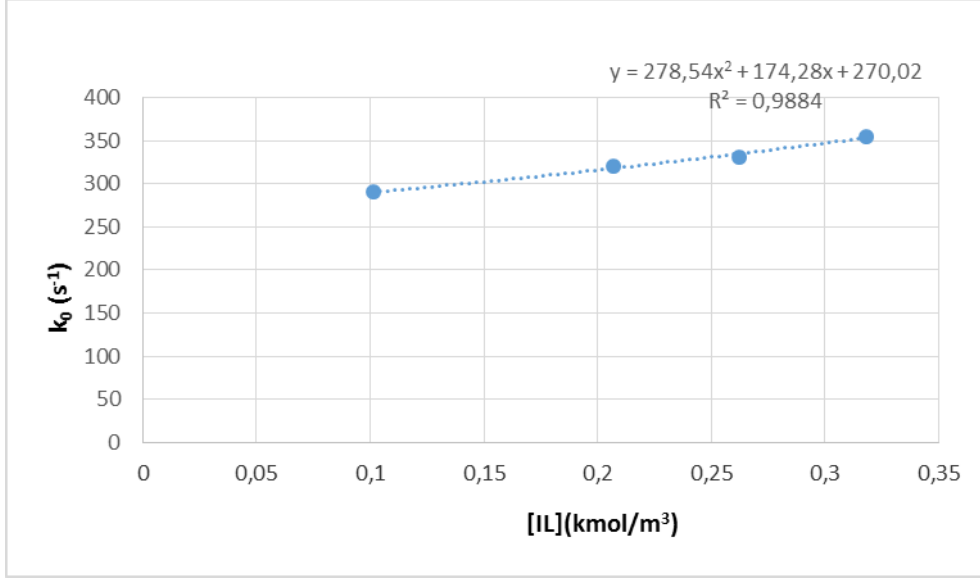
Grafiğin eğim değeri 1.9 olarak bulunmuştur. Bu değer tepkime derecesidir. 1 ile 2 arasında bir değer olduğu için üç moleküllü tepkime mekanizması varsayımı doğrudur.

İyonik sıvı – DBU ikili sisteminde iyonik sıvının kinetik davranışının incelenmesi sabit DBU miktarında artan iyonik sıvı derişimlerinin durdurulmuş akış deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.29’da farklı derişimler için elde edilen hız sabiti değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.29 İyonik sıvı – DBU ikili sistemlerinde farklı iyonik sıvı derişimlerinde elde edilen  $k_0$  değerleri

Derişim (Kütlice %)	$k_0$ (s <sup>-1</sup> )
% 5IL - % 10 DBU	290.03
% 10 IL - % 10 DBU	321.27
% 102.5 IL - % 10 DBU	331.10
% 15 IL - % 10 DBU	355.70

İyonik sıvı miktarının artması hız sabiti değerini de arttırmıştır. Tepkime parametrelerinin belirlenebilmesi için iyonik sıvı derişimine karşı çizdirilen hız sabiti değerleri grafiğinin denkleminde yararlanılmıştır. İyonik sıvı derişimi- hız sabiti grafiği Şekil 4.69’da gösterilmiştir.



Şekil 4.69 İyonik sıvı – DBU ikili sistemi için tepkime hız sabitinin iyonik sıvı ile ilişkisi

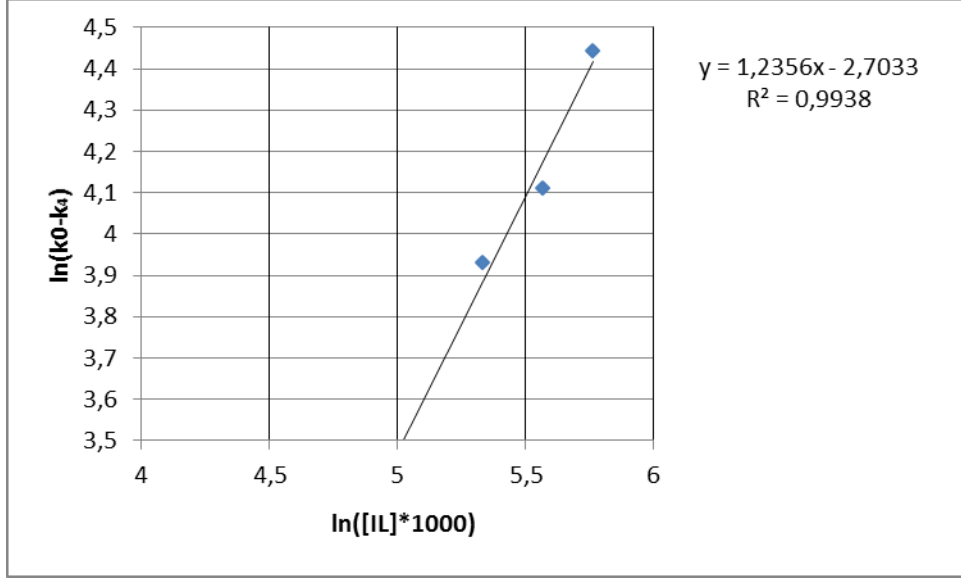
Grafiğin eğri denkleminde yararlanılarak elde edilen tepkime parametreleri Çizelge 4.30'da verilmiştir.

Çizelge 4.30 İyonik sıvı - DBU ikili sistemlerinin iyonik sıvıya bağlı tepkime parametreleri

<b>k<sub>IL</sub> (m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>s)</b>	<b>k<sub>3</sub>(m<sup>3</sup>/kmols)</b>	<b>k<sub>4</sub></b>
174.28	278.54	270.02

Üç moleküllü tepkime mekanizmasının varsayımını doğrulamak için çizdirilen tepkime derecesinin elde edildiği grafik Şekil 4.70'te gösterilmiştir.





Şekil 4.70 Sabit DBU miktarında artan iyonik sıvı derişimleri için tepkime derecesi grafiği

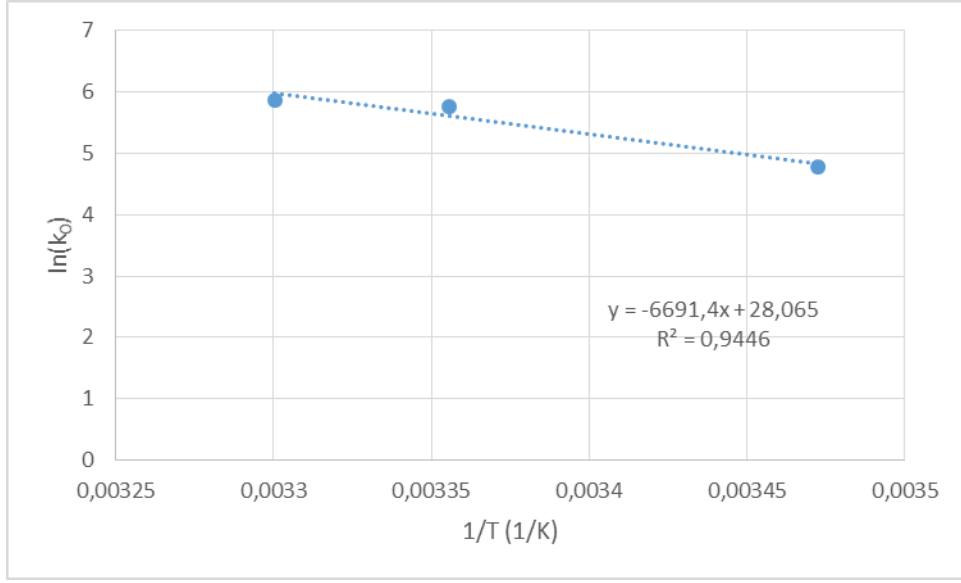
Grafiğin eğim değeri olan tepkime derecesi 1.24 olarak bulunmuştur. 1 ile 2 arasında değişen bu değere göre üç moleküllü tepkime mekanizması varsayımı doğrudur.

Tepkimelerin aktivasyon enerjisinin belirlenmesi için Arrhenius denkleminde yararlanılmıştır. Bunun için aynı ikili sistemin farklı sıcaklıklardaki hız sabiti değerleri elde edilmiştir. Deneyler kütlege %10 iyonik sıvı - %10 DBU ve %12.5 iyonik sıvı - %10 DBU olmak üzere iki farklı derişimde ikili sistem için gerçekleştirilmişt ve aktivasyon enerjilerinin tutarlılığı belirlenmeye çalışılmıştır. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ikili sistemlere ait tepkime hız sabiti değerleri Çizelge 4.31’de verilmiştir.

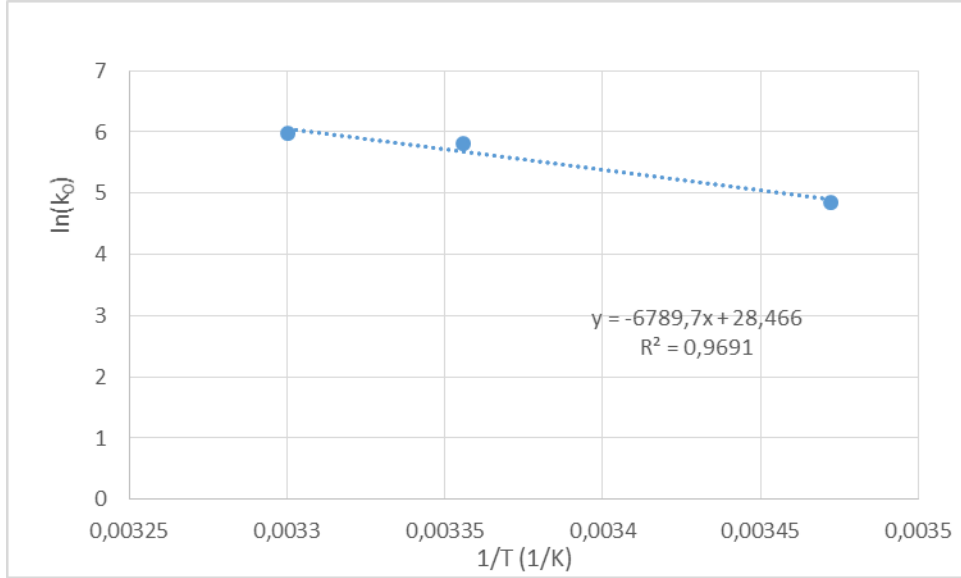
Çizelge 4.31 İyonik sıvı - DBU ikili sistemlerine ait farklı sıcaklıklardaki  $k_0$  değerleri

Derişim (Kütlege)	288 K’de $k_0$	298 K’de $k_0$	303 K’de $k_0$
%10 iyonik sıvı - %10 DBU	119.45	321.27	355.15
%12.5 iyonik sıvı - %10 DBU	128.60	331.10	394.28

Tepkime hızı değerlerinin doğal logaritmasına karşılık çizdirilen  $1/T$  değerleri grafiğinin eğimi ( $-E_A/R$ ) terimini verecektir. Şekil 4.71 ve Şekil 4.72’de iki farklı derişimdeki ikili sistem için aktivasyon enerjilerinin hesaplandığı grafik gösterilmiştir.



Şekil 4.71 Kütlece %10 iyonik sıvı ve %10 DBU ikili sistemi için Arrhenius grafiği



Şekil 4.72 Kütlece %12.5 iyonik sıvı ve %10 DBU ikili sistemi için Arrhenius grafiği

Bu grafiklerin eğimlerinin R sabiti ile çarpılmasıyla elde edilen aktivasyon enerjileri Çizelge 4.32’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.32 İyonik sıvı - DBU ikili sistemlerinin aktivasyon enerjileri

Derişim (Kütlece %)	E <sub>A</sub> kJ/mol
%10 iyonik sıvı - %10 DBU	55.62
%12.5 iyonik sıvı - %10 DBU	56.65

Çizelge 4.32’deki değerler incelendiğinde aktivasyon enerjilerinin birbirine çok yakın değerlerde olması, yapılan deneyin tutarlılığını destekler niteliktedir.

## 5. SONUÇLAR

1- 25 ml olarak hazırlanan kütlice %10 iyonik sıvı - %5 DEA, %10 iyonik sıvı - %10 DEA, %10 iyonik sıvı - %12.5 DEA ve %10 iyonik sıvı - %15 DEA olmak üzere 4 farklı iyonik sıvı – DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0.0046, 0.0090, 0.0126 ve 0.0136 mol CO<sub>2</sub> olarak belirlenmiştir. Aynı çözeltilerin başlangıç absorpsiyon hızları ise sırasıyla  $0.6955 \times 10^{-5}$ ,  $1.2591 \times 10^{-5}$ ,  $1.6318 \times 10^{-5}$  ve  $1.6591 \times 10^{-5}$  kmol/m<sup>2</sup>.s olarak hesaplanmıştır.

2- 25 ml olarak hazırlanan kütlice %10 iyonik sıvı - %5 DBU, %10 iyonik sıvı - %10 DBU, %10 iyonik sıvı - %12.5 DBU ve %10 iyonik sıvı - %15 DBU olmak üzere 4 farklı iyonik sıvı – DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0.0066, 0.0118, 0.0130 ve 0.0216 mol CO<sub>2</sub> olarak belirlenmiştir. Aynı çözeltilerin başlangıç absorpsiyon hızları ise sırasıyla  $1.3818 \times 10^{-5}$ ,  $2.1636 \times 10^{-5}$ ,  $2.5273 \times 10^{-5}$  ve  $3.9855 \times 10^{-5}$  kmol/m<sup>2</sup>.s olarak hesaplanmıştır.

3- DEA ve DBU içeren her iki ikili sistemde de artan reaktant miktarı absorpsiyon kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızı değerlerini orantılı bir şekilde arttırmıştır. DEA içeren ikili sistemlerde birim DEA başına 0.44 mol CO<sub>2</sub> absorplanmıştır. Bu değer DBU içeren sistemlerde ise 0.76 mol CO<sub>2</sub> olarak bulunmuştur. Her iki sistemde de absorplanan karbon dioksit miktarı ticari monoetanol amin proseslerinde ulaşılan 0.4 mol CO<sub>2</sub> değerinden yüksek olmuştur.

4- 25 ml olarak hazırlanan kütlice %5 iyonik sıvı - %10 DEA, %10 iyonik sıvı - %10 DEA, %12.5 iyonik sıvı - %10 DEA ve %15 iyonik sıvı - %10 DEA olmak üzere 4 farklı iyonik sıvı – DEA ikili sisteminin 1. absorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0.0096, 0.0090, 0.0093 ve 0.0102 mol CO<sub>2</sub> olarak belirlenmiştir. Aynı çözeltilerin başlangıç absorpsiyon hızları ise sırasıyla  $1.5681 \times 10^{-5}$ ,  $1.2591 \times 10^{-5}$ ,  $1.5091 \times 10^{-5}$  ve  $1.7000 \times 10^{-5}$  kmol/m<sup>2</sup>.s olarak hesaplanmıştır.

5- 25 ml olarak hazırlanan kütlice %5 iyonik sıvı - %10 DBU, %10 iyonik sıvı - %10 DBU, %12.5 iyonik sıvı - %10 DBU ve %15 iyonik sıvı - %10 DBU olmak üzere 4 farklı iyonik sıvı – DBU ikili sisteminin 1. absorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0.0123, 0.0118, 0.0124 ve 0.0125 mol CO<sub>2</sub> olarak belirlenmiştir. Aynı çözeltilerin başlangıç absorpsiyon hızları ise sırasıyla  $2.2909 \times 10^{-5}$ ,  $2.1636 \times 10^{-5}$ ,  $2.3318 \times 10^{-5}$  ve  $2.3500 \times 10^{-5}$  kmol/m<sup>2</sup>.s olarak hesaplanmıştır.

**6-** DEA ve DBU içeren her iki ikili sistemde de artan iyonik sıvı miktarı, başlangıçta belirli bir kapasite ve başlangıç absorpsiyon hızı düşüşüne neden olmuştur. Bu davranışın nedeninin artan iyonik sıvı miktarıyla kütle aktarım engellerinin de artması olduğu düşünülmüştür. İyonik sıvı miktarının daha fazla arttırılmasıyla kapasite ve hız değerinde de bir artış gözlemlenmiştir. İyonik sıvı yüzdesindeki artış absorpsiyon kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızını çok fazla değiştirmemiştir.

**7-** Literatürde başlangıç absorpsiyon hızlarını veren tek çalışma olan Ahmady ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [37], farklı bir iyonik sıvı ve MDEA'nın suda çözünmesiyle elde edilen ikili sistemin başlangıç absorpsiyon hızı, tez çalışması kapsamında hazırlanan iyonik sıvı - DEA ve iyonik sıvı - DBU içeren hekzanol ortamındaki ikili sistemlerin başlangıç absorpsiyon hızından yaklaşık 10 kat düşük bulunmuştur. Ahmady ve arkadaşlarının çalışmasındaki reaktant miktarı, tez çalışması için hazırlanan ikili sistemlere göre çok daha fazladır. Bu durum tez çalışması kapsamında hazırlanan ikili sistemleri ekonomik olarak üstün kılmaktadır.

**8-** Yapılan termal gravimetrik analizler sonucunda iyonik sıvı - DEA ve iyonik sıvı - DBU ikili sistemlerinin uygun desorpsiyon sıcaklıkları sırasıyla 75 °C ve 115 °C olarak belirlenmiştir. Ancak desorpsiyon işleminin daha başarılı gerçekleşmesi ve çözelti kayıplarının önlenmesi amacıyla 90 °C sıcaklığında çalışılmıştır. Ticari olarak kullanılan sulu alkanol amin sistemlerinin desorpsiyon sıcaklığı 120 °C'dir ve bu değer ısı kapasitesi yüksek olan suyun kaynama sıcaklığının üzerindedir. Tez çalışması kapsamında hazırlanan ikili sistemler için belirlenen 90 °C desorpsiyon sıcaklığının, çözeltilerin kaynama noktasından düşük olması ve yine çözücü olarak kullanılan alkolün suya göre çok daha düşük bir ısı kapasitesine sahip olması, çok büyük bir oranda enerji kazanımını mümkün kılmıştır. Bunun yanında nispeten düşük bu sıcaklık değeri çözeltilerin bozunma süresini de geciktirecektir.

**9-** Yapılan FT-IR analizleri sonucunda ikili sistemlerin karbon dioksit ile tersinir bir reaksiyon verdiği kanıtlanmıştır.

**10-** Eşit miktarda reaktant içeren ikili sistemlerin döngüsel absorpsiyon performansları kıyaslandığında DEA içeren ikili sistemlerin 6. absorpsiyon sonrası performans kaybı %5 iken, DBU içeren ikili sistemin performans kaybı % 22

olmuştur. DEA içeren ikili sistemlerin bu performansı endüstriyel uygulamalar bakımından umut vericidir. DBU içeren ikili sistemlerin de absorpsiyon sıcaklığının düşürülmesiyle performans kayıplarının önüne geçileceği öngörülmektedir. Her iki sistemde de iyonik sıvı miktarının artmasıyla çözeltilerin döngüsel performanslarının arttığı gözlemlenmiştir. Deney öncesi ve deney sonrası ölçülen çözelti miktarları kıyaslandığında ise neredeyse hiç kayıp gözlemlenmemesi, iyonik sıvıların ikili sistemlerin uçuculuğunu düşürdüğünü ispatlar niteliktedir.

**11-** İyonik sıvı - DEA ve iyonik sıvı - DBU ikili sistemleri birbiriyle kıyaslandığında DBU içeren ikili sistemin absorpsiyon kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızı açısından daha avantajlı olduğu görülmüştür. DEA içeren ikili sistem ise nispeten daha düşük desorpsiyon sıcaklığı gerektirmesi ve tekrarlanabilirlik performansı açısından daha avantajlı bulunmuştur.

**12-** Sabit iyonik sıvı miktarında artan DEA ile yapılan durdurulmuş akış reaktörü çalışmalarında tepkimenin DEA'ya göre derecesi 1.43 olarak belirlenmiştir. Üç molekülle tepkime mekanizmasıyla açıklanan bu sistemin ileri yöndeki tepkime hız sabiti  $48.03 \text{ m}^6/\text{kmol}^2\text{s}$  olarak belirlenmiştir. Aynı ikili sistemin sabit DEA derişiminde artan iyonik sıvı miktarlarında hazırlanan çözeltiler ile yapılan çalışmalar sonucu tepkimenin iyonik sıvıya bağlı derecesi 1.12 olarak belirlenmiştir. Bu tepkimenin ileri yöndeki hız sabiti değeri  $752.33 \text{ m}^6/\text{kmol}^2\text{s}$  olarak bulunmuştur. 1 ile 2 arasında tepkime derecesi olan tepkimeleri açıklayan üç molekülle tepkime mekanizması, tez çalışması kapsamında hazırlanan ikili sistemler için geçerli olmuştur.

**13-** Sabit iyonik sıvı miktarında artan DBU ile yapılan durdurulmuş akış reaktörü çalışmalarında tepkimenin DBU'ya göre derecesi 1.9 olarak belirlenmiştir. Üç molekülle tepkime mekanizmasıyla açıklanan bu sistemin ileri yöndeki tepkime hız sabiti  $110.99 \text{ m}^6/\text{kmol}^2\text{s}$  olarak belirlenmiştir. Aynı ikili sistemin sabit DBU derişiminde artan iyonik sıvı miktarlarında hazırlanan çözeltiler ile yapılan çalışmalar sonucu tepkimenin iyonik sıvıya bağlı derecesi 1.24 olarak belirlenmiştir. Bu tepkimenin ileri yöndeki hız sabiti değeri  $278.54 \text{ m}^6/\text{kmol}^2\text{s}$  olarak bulunmuştur. Bu ikili sistem için üç molekülle tepkime mekanizması geçerlidir. Tepkimenin DBU'ya bağlı hız sabiti, DEA'ya bağlı hız sabitinden çok daha yüksektir.

**14-** Üç farklı sıcaklıkta (15 °C, 25 °C, 30 °C) yapılan durdurulmuş akış reaktörü deneyleri sonucu kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DEA ve kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sistemlerinin aktivasyon enerjileri sırasıyla 58.89 kJ/mol ve 59.74 kJ/mol olarak bulunmuştur. Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DEA ve kütlece %12.5 iyonik sıvı - %10 DEA ikili sistemlerinin aktivasyon enerjileri ise sırasıyla 55.62 kJ/mol ve 56.65 kJ/mol olarak bulunmuştur.

**15-** Tez çalışması kapsamında incelenen ikili sistemler endüstride kullanılan sulu alkanol amin çözeltilerinden hem absorpsiyon kapasitesi hem de başlangıç absorpsiyon hızı açısından daha üstündür. Ancak bu sistemlerin en önemli avantajı desorpsiyon sıcaklıklarının çözeltilerin kaynama sıcaklığının altında oluşudur. Bu sayede sulu alkanol amin proseslerinde desorpsiyon kolonlarında yer alan kazana ihtiyaç olmayacak, basit bir ısı değiştiriciyle desorpsiyon işlemi gerçekleştirilebilecektir. Bu da karbon dioksit tutma teknolojilerinin yüksek enerji ihtiyacı probleminde bir çözüm olacaktır.

## KAYNAKLAR

- [1] Anonim, Cause of Change, [http://www.ipcc.ch/publications\\_and\\_data/ar4/syr/en/spms2.html](http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/syr/en/spms2.html), (Haziran 2014)
- [2] Anonim, Assessment Reports, <http://www.ipcc.ch/ipccreports/tar/wg2/index.php?idp=124> (Haziran,2014)
- [3] Anonim, <http://tr.wikipedia.org/wiki/Karbondioksit>, (Haziran,2014)
- [4] Anonim, CO<sub>2</sub> Sources, <https://www.ipcc.ch/pdf/reports-nonUN-translations/turkish/capture-dioxide-storage-tr/c2-sources-co2-trl.pdf> (Haziran,2014)
- [5] Anonim, Accelerating the Uptake of CCS: Industrial Use of Captured Carbon Dioxide, [http://www.co2storage.org.uk/Meetings/edinburgh-sep-2011/Smith\\_IPA\\_HW11.pdf](http://www.co2storage.org.uk/Meetings/edinburgh-sep-2011/Smith_IPA_HW11.pdf) (Haziran,2014)
- [6] ICarbon Dioxide Capture and Storage Report, IPCC Report, **2005**
- [7] Anonim, Overview of Greenhouse Gases, <http://www.epa.gov/climatechange/ghgemissions/gases/co2.html>, (Haziran,2014)
- [8] Boden T.A., Marland G., Andres R.J., Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO<sub>2</sub> Emissions, [http://cdiac.ornl.gov/trends/emis/graphicsglobal\\_cumulative.1751\\_2010.gif](http://cdiac.ornl.gov/trends/emis/graphicsglobal_cumulative.1751_2010.gif). (Haziran,2014)
- [9] Anonim, Carbon Dioxide Emissions, <http://www.iea.org/newsroomandevents/news/2012/may/name,27216,en.html>,(Haziran, 2014)
- [10] Trends in global CO<sub>2</sub> emissions; 2012 Report, Netherlands Environmental Assessment Agency, **2012**.
- [11] Anonim, <https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/wg1/ar4-wg1-chapter2.pdf>, ( Haziran,2014)
- [12] Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R. B., Bland, A. E., Wright, I., Progress in carbon dioxide separation and capture: a review., *Journal of Environmental Science (China)*, 20, 14–27, **2008**.
- [13] Ramdin, M., De Loos, T. W., Vlucht, T. J. H., State-of-the-Art of CO<sub>2</sub> Capture with Ionic Liquids, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 51 (24), 8149–8177, **2012**.
- [14] Perry, R. J., Grocela-rocha, T. A., Brien, M. J. O., Wood, B. R., Lewis, L. N., Kniajanski, S., Novel High Capacity Oligomers for Low Cost CO<sub>2</sub> Capture, Final Technical Report, **2010**.
- [15] Choi, S., Drese, J. H., Jones, C. W., Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources, *ChemSusChem*, 2(9), 796–854, **2009**.
- [16] Alptekin, G., Dietz, S., Jayaraman, Dubovik, M., A low cost, high capacity regenerable sorbent for CO<sub>2</sub> capture, AIChE 2013 Annual Meeting, November 3-8, San Diego, CA, **2013**.
- [17] Radosz, M., Hu, X. D., Krutkramelis K., Shen, Y. Q., Flue-gas carbon capture on carbonaceous sorbents: Toward a low-cost multifunctional Carbon Filter for "Green" energy producers, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 47, 3783–3794, **2008**.
- [18] Gray, M. L., Soong. Y., Champagne, K. J., Pennline, H., Baltrus, J. P., Steawans jr., R. W., Khatri, R., Chuang, S. S. C., Filburn, T., Improved immobilized carbon dioxide capture sorbents, *Fuel Processing Technology*, 86, 1449-1455, **2005**.
- [19] Ebner A. B., Gray, M. L., Chisholm N., G., Black Q. T., Mumford D. D., Nicholson M. A., Ritter J. A., Suitability of a solid amine sorbent for CO<sub>2</sub>

- capture by pressure swing adsorption, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 50 (9), 5634–5641, **2011**.
- [20] Simons, K., Membrane technologies for CO<sub>2</sub> capture, Doctoral Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands, **2010**.
- [21] Budzianowski. W., Single solvents, solvent blends, and advanced solvent systems in CO<sub>2</sub> capture by absorption: A review, *International Journal of Global Warming*, 6, peer-reviewed, **2014**.
- [22] Burt, S., Baxter, A., Baxter, L., Cryogenic CO<sub>2</sub> capture to control climate change emissions, AIChE 2010 Annual Meeting, August 11, San Diego, CA, **2010**.
- [23] Hamborg, E. S., Derks, P. W. J., Carbon dioxide removal processes by alkanolamines in aqueous organic solvents .A method for enhancing the desorption process, *Energy Procedia*, 4, 187-194, **2011**.
- [24] Singh P., Amine Based Solvent for CO<sub>2</sub> Absorption, From molecular structure to process, Doctoral Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands, **2011**.
- [25] Mimura, T., Shimojo, S., Suda, T., Iijima, M., Mitsuoka S., Research and development on energy saving technology for flue gas carbon dioxide recovery and steam system in power plant, *Energy Conversion and Management*, 36, 397-400, **1995**.
- [26] Hasib-ur-Rahman, M., Siaj, M., Larachi, F., CO<sub>2</sub> capture in alkanolamine/room-temperature ionic liquid emulsions: A viable approach with carbamate crystallization and curbed corrosion behavior, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 6, 246–252, **2012**.
- [27] Shen K. P., Li M. H., Yih S. M, Kinetics of carbon dioxide reaction with sterically hindered 2-piperidineethanol aqueous solutions, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 30 (8), 1811–1813, **1991**.
- [28] Ume, C. S., Alper, E., Gordesli, F. P., Kinetics of carbon dioxide reaction with aqueous mixture of piperazine and 2-Amino-2-ethyl-1,3-propanediol, *International Journal of Chemical Kinetics*, 45(3), 161–167, **2013**.
- [29] Seo D. J., Hong W. H., Effect of piperazine on the kinetics of carbon dioxide with aqueous solutions of 2-Amino-2-methyl-1-propanol, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 39 (6), 2062–2067, **2000**.
- [30] Sema, T., Naami, A., Fu, K., Edali, M., Liu, H., Shi, H., Liang, Z., Idem, R., Tontiwachwuthikul, P., Comprehensive mass transfer and reaction kinetics studies of CO<sub>2</sub> absorption into aqueous solutions of blended MDEA–MEA, *Chemical Engineering Journal*, 209, 501–512, **2012**.
- [31] Mandal, B. P. Guha, M., Biswas, K., Bandyopadhyay, S. S., Removal of carbon dioxide by absorption in mixed amines: modelling of absorption in aqueous MDEA/MEA and AMP/MEA solutions, *Chemical Engineering Science*, 56(21–22), 6217–6224, **2001**.
- [32] Lu, B. H., Jin, J. J., Zhang, L., Li, W., Absorption of carbon dioxide into aqueous blend of monoethanolamine and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 11, 152–157, **2012**.
- [33] Kolancılar H. , Klasik çözücülere bir alternatif; iyonik sıvılar, *Trakya University Journal of Science*, 11(2), 90-100, **2010**.
- [34] Cadena C., Anthony J.L., Shah J. K., Morrow T. I., Brennecke J. F., Maginn E. J., Why is CO<sub>2</sub> is so soluble in imidazolium-based ionic liquids, *Journal of American Chemical Society*, 126, 5300–5308, **2014**.

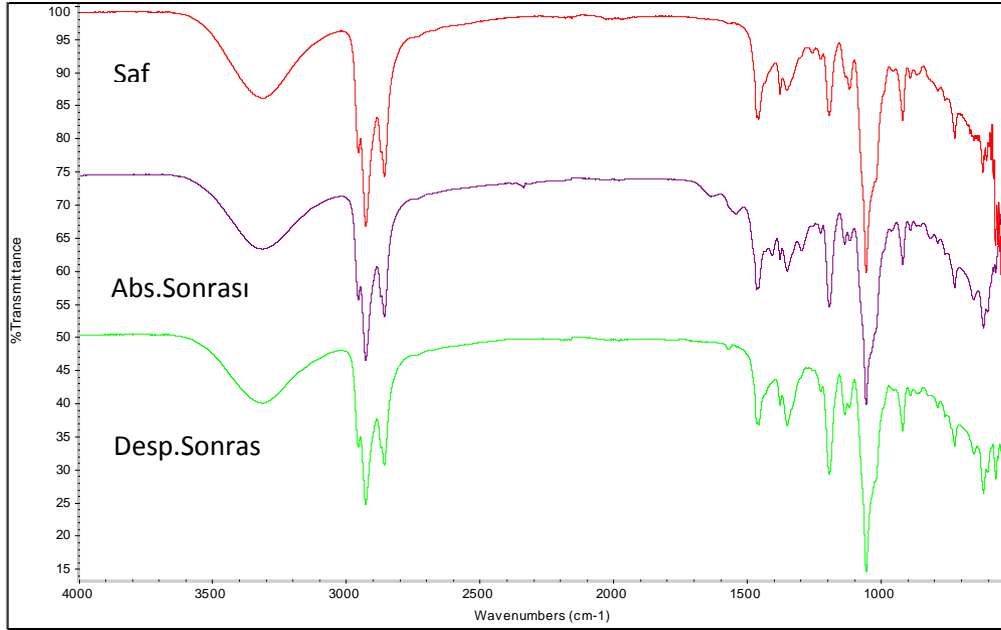


- [35] Ventura S.P.M., Pauly J., Daridon J.L., Silva J. A. L., Marucho I.M., Dias A.M.A. , Coutinho J.A.P., High pressure solubility data of carbon dioxide in (tri-isobutyl( methyl)phosphonium tosylate + water) system, *Journal of chemical thermodynamics*, 40 1187–1192, **2008**.
- [36] Kroon M.C., Shariati A., Constantini M., Spronsen J.V., Witkamp G. J., Sheldon R.A., Peters C.J., High-pressure phase behaviour systems with ionic liquids: part V. The binary system carbon dioxide + 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, *Journal of Chemical Engineering*, 50, 173–176, **2005**.
- [37] Ahmady, A., Hashim, M. A., Aroua, M. K., Experimental investigation on the solubility and initial rate of absorption of CO<sub>2</sub> in aqueous mixtures of methyldiethanolamine with the ionic liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, *Journal of Chemical Engineering Data*, 55(12), 5733–5738, **2010**.
- [38] Bates, E. D., Mayton, R. D., Ntai, I., Davis, J. H., CO<sub>2</sub> capture by a task-specific ionic liquid., *Journal of American Chemical Society*, 124(6), 926–7, **2002**.
- [39] Gurkan B. E., de la Fuente, J. C., Mindrup E. M., Ficke L. E., Goodrich B. F., Price E. A., Schneider W. F., Brennecke J. F., Equimolar CO<sub>2</sub> absorption by anion-functionalized ionic liquids, *Journal of American Chemical Society*, 132, 2116–2117, **2010**.
- [40] Goodrich B. F., de la Fuente J. C., Gurkan B. E., Zadigian D. J., Price E. A., Huang Y., Brennecke J. F., Experimental measurements of amine-functionalized anion-tethered ionic liquids with carbon dioxide, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 50, 111–118, **2011**.
- [41] Sairi, N. A., Yusoff, R., Alias, Y., Aroua, M. K., Solubilities of CO<sub>2</sub> in aqueous N-methyldiethanolamine and guanidinium trifluoromethanesulfonate ionic liquid systems at elevated pressures, *Fluid Phase Equilibria*, 300(1–2), 89–94, **2011**.
- [42] Heldebrant, D. J., Koech, P. K., Rainbolt, J. E., Zheng, CO<sub>2</sub>-Binding Organic Liquids, an Integrated Acid Gas Capture System, *Energy Procedia*, 4, 216-223, **2011**.
- [43] Heldebrant, D. J., Yonker, C. R., Jessop, P. G., Phan, L., CO<sub>2</sub> -binding organic liquids (CO<sub>2</sub> BOLs) for post-combustion CO<sub>2</sub> capture, *Energy Procedia*, 1(1), 1187–1195, **2009**.
- [44] Heldebrant, D. J., Yonker, C. R., Jessop, P. G., Phan, L., Organic liquid CO<sub>2</sub> capture agents with high gravimetric CO<sub>2</sub> capacity, *Energy Environmental Science*, 1, 487–493, **2008**.
- [45] Heldebrant, D. J., Koech, P. K., Rainbolt, J. E., Zheng, F., Smurthwaite, T., Freeman, C. J., Oss, M., Leito, I., Performance of single-component CO<sub>2</sub>-binding organic liquids (CO<sub>2</sub>BOLs) for post combustion CO<sub>2</sub> capture, *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 794–800, **2011**.
- [46] Liao, C., Li, M., Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of monoethanolamine + N -methyldiethanolamine, *Chemical Engineering Science*, 57, 4569–4582, **2002**.
- [47] Camper, D., Bara, J. E., Gin D. L. and Noble, R. D., “Room-temperature ionic liquid - amine solutions : Tunable solvents for efficient and reversible capture of CO<sub>2</sub>, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 47, 8496–8498, **2008**.

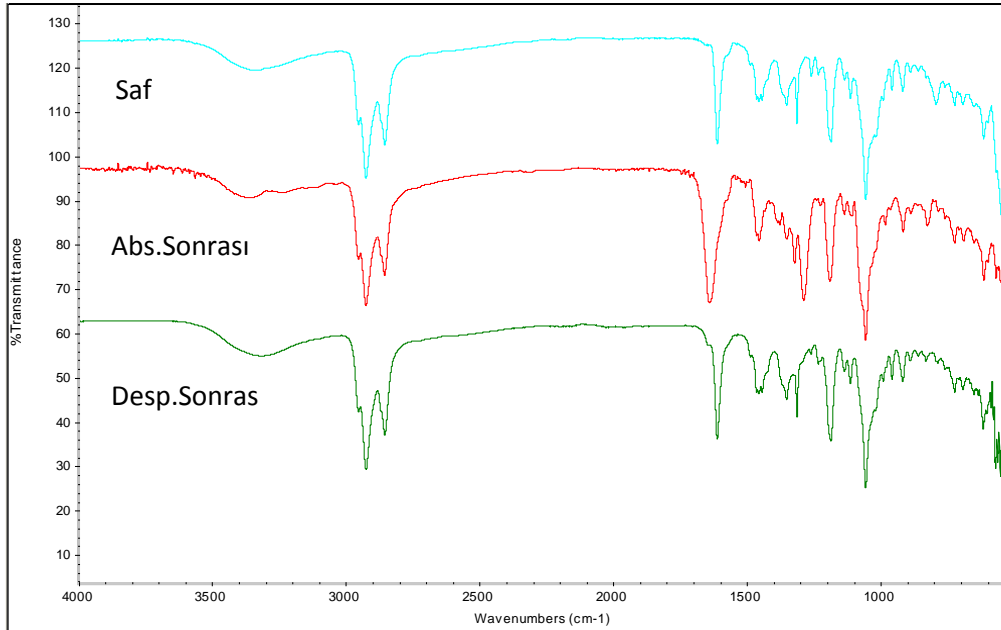
- [48] Arslan B. , Şeker A. , Alper E., İyonik sıvı - karbon dioksit tutan organik sıvı hibrit sistemleri ile karbon dioksit yakalanması, Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 3-5 Eylül,Türkiye, **2012**.
- [49] Caplow M., Kinetics of carbamate formation and breakdown, *Journal of American Chemical Society*, 90, 6795, **1968**.
- [50] Danckwert, P. V., The reaction of CO<sub>2</sub> with ethanolamines, *Chemical Engineering Science*, 34, 443., **1979**.
- [51] Bavbek O., Alper E., Reaction mechanism and kinetics of aqueous solutions of primary and secondary alkanolamines, *Turk Journal of Chemistry*, 23, 293–300, **1999**.
- [52] Crooks, J. E., Donellan, J. P., Kinetics and mechanism of the reaction between carbon dioxide and amines in aqueous solution, *Journal of Chemical Society of Perkin Transactions*,2, 331-333, **1989**.
- [53] Ozturk, M. C., Yuksel Orhan, O., Alper, E., Kinetics of carbon dioxide binding by 1,1,3,3-tetramethylguanidine in 1-hexanol,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 26, 76–82, **2014**.
- [54] Littel, R. J., Versteeg G, F., Van Svaaij W.P.M., Kinetics of CO<sub>2</sub> with primary and secondary amines in aqueous solutions I. Zwitterion deprotonation, Kinetics for DEA and DIPA in aqueous blends of alkanolamines, *Chemical Engineering Science*, 47(8), 2027-2035, **1992**.
- [55] Dankwerts, P.V., Sharma M. M., The absorption of carbon dioxide into solutions of alkalis and amines, *The Chemical Engineer*, Review Series No. 2, 244-280, **1966**.
- [56] Alper E., Kinetics of absorption of acetylene into aqueous acidic solutions containing mercuric sulphate, *Chemie Ingenieur Technik*, 56, 777, **1984**.
- [57] Setameteekul, A., Aroonwilas, A., Veawab, A., Statistical factorial design analysis for parametric interaction and empirical correlations of CO<sub>2</sub> absorption performance in MEA and blended MEA/MDEA processes, *Separation and Purification Technology*, 64(1), 16–25, **2008**

## EKLER

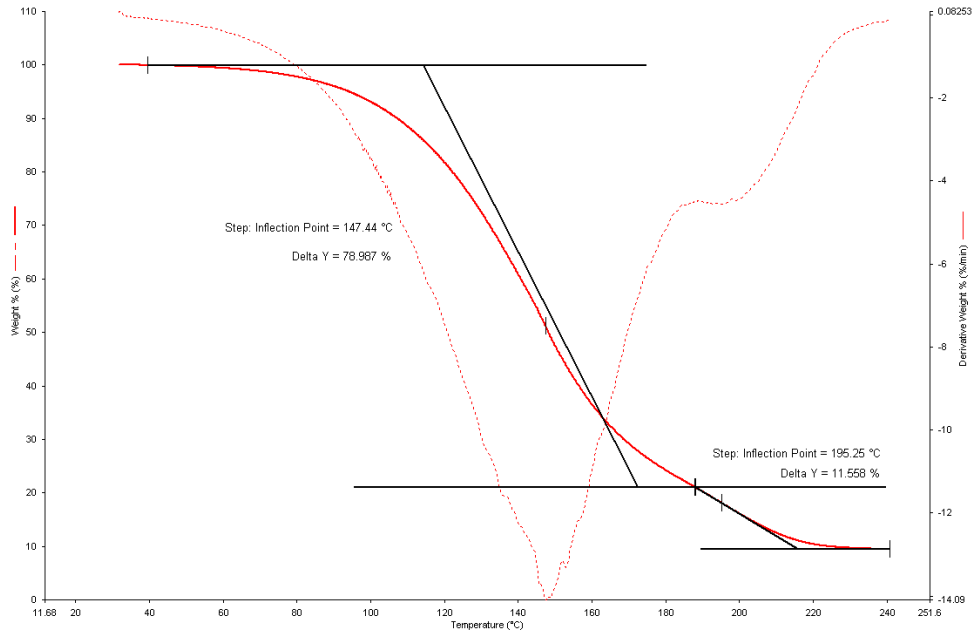
Ek 1. Saf iyonik sıvı – DEA ikili sistemi ile ikili sisteme CO<sub>2</sub> absorpsiyonu ve desorpsiyonu sonrası FT-IR analiz sonuçları



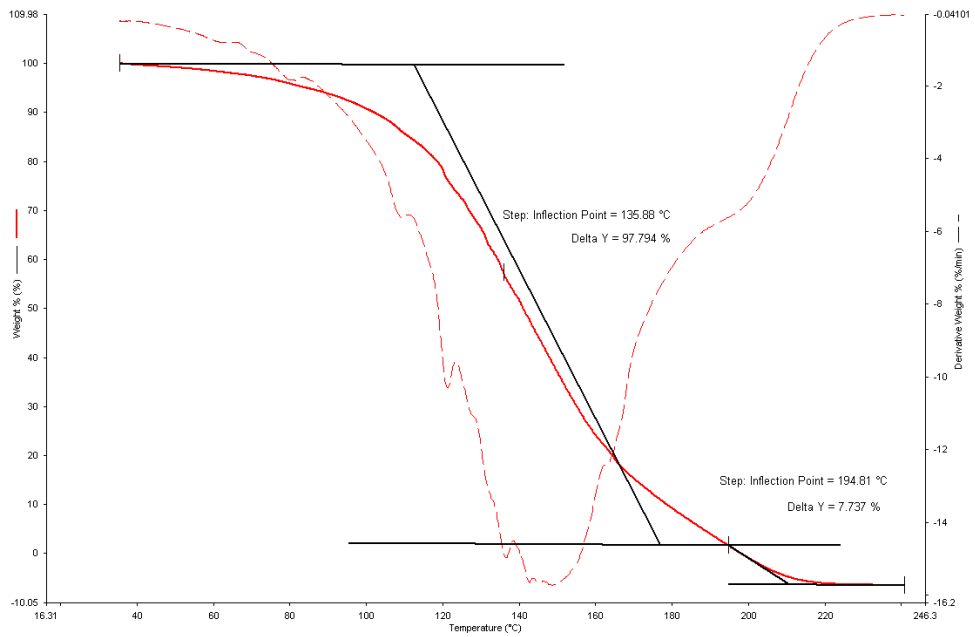
Ek 2. Saf iyonik sıvı – DBU ikili sistemi ile ikili sisteme CO<sub>2</sub> absorpsiyonu ve desorpsiyonu sonrası FT-IR analiz sonuçları



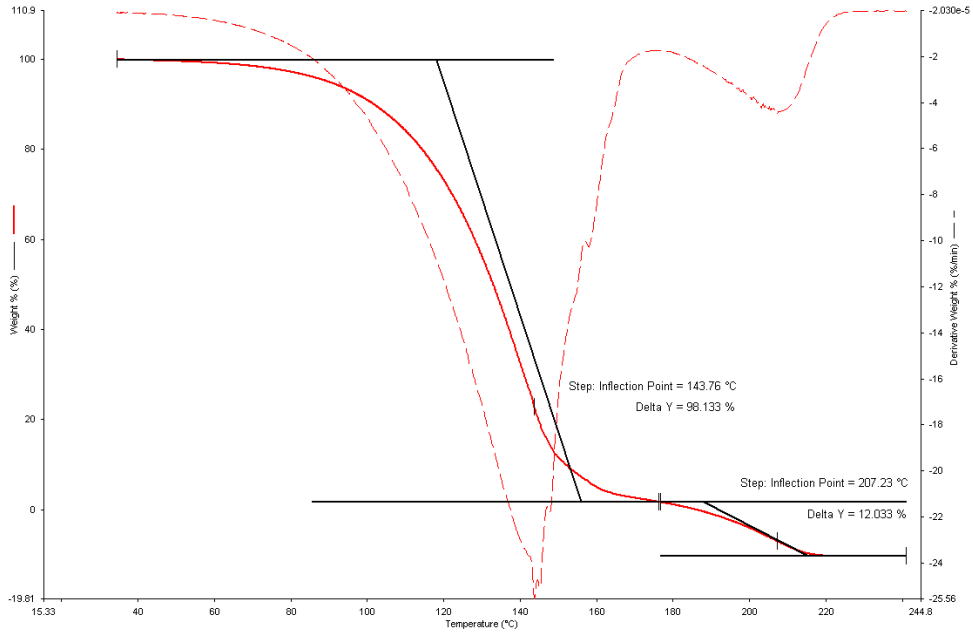
### Ek 3. Saf iyonik sıvı – DBU ikili sisteminin TGA grafiği



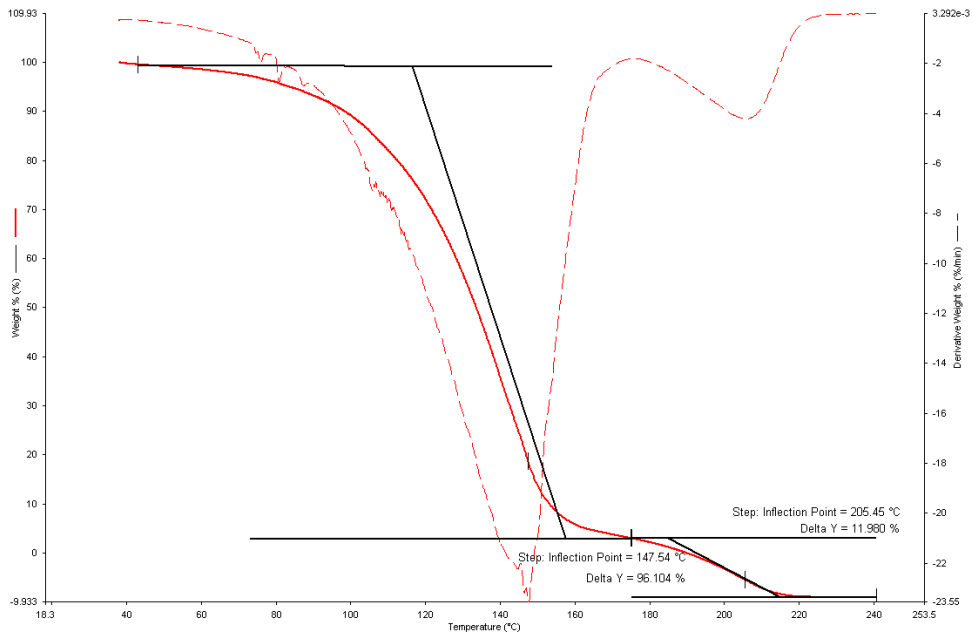
### Ek 4. CO<sub>2</sub> absorplanmış iyonik sıvı – DBU ikili sisteminin TGA grafiği



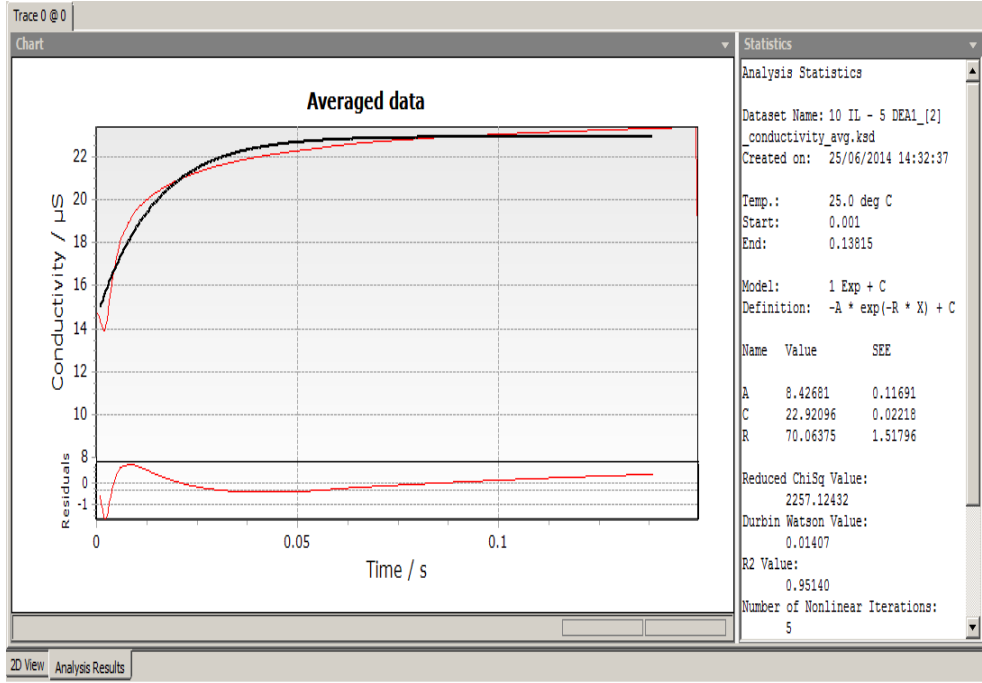
## EK 5. Saf iyonik sıvı – DEA ikili sisteminin TGA grafiği



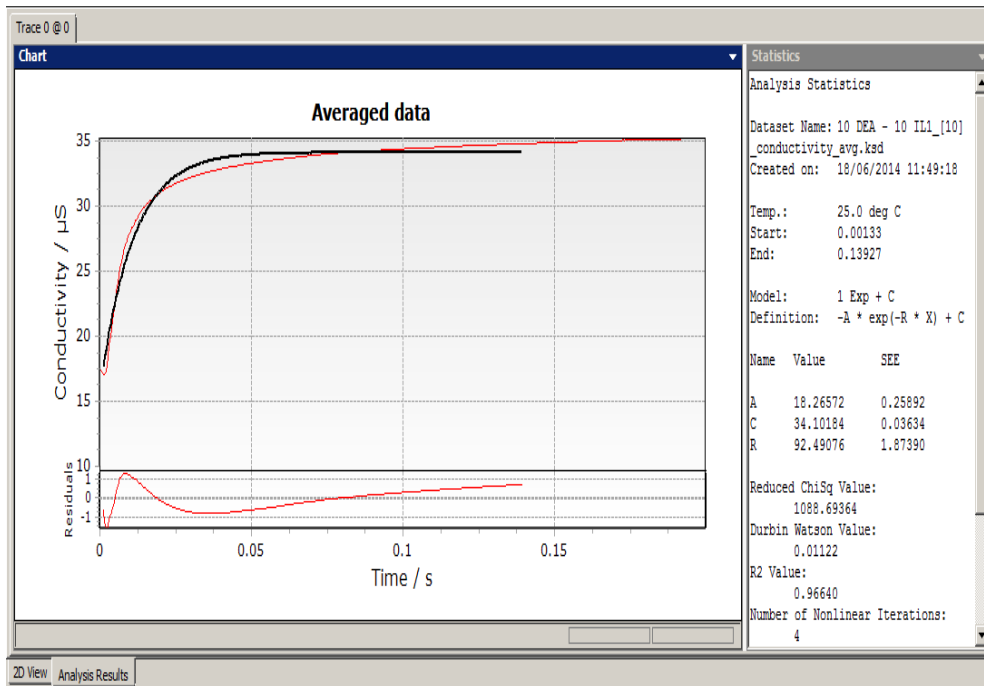
## Ek 6. CO<sub>2</sub> Absorplanmış iyonik sıvı – DBU ikili sisteminin TGA grafiği



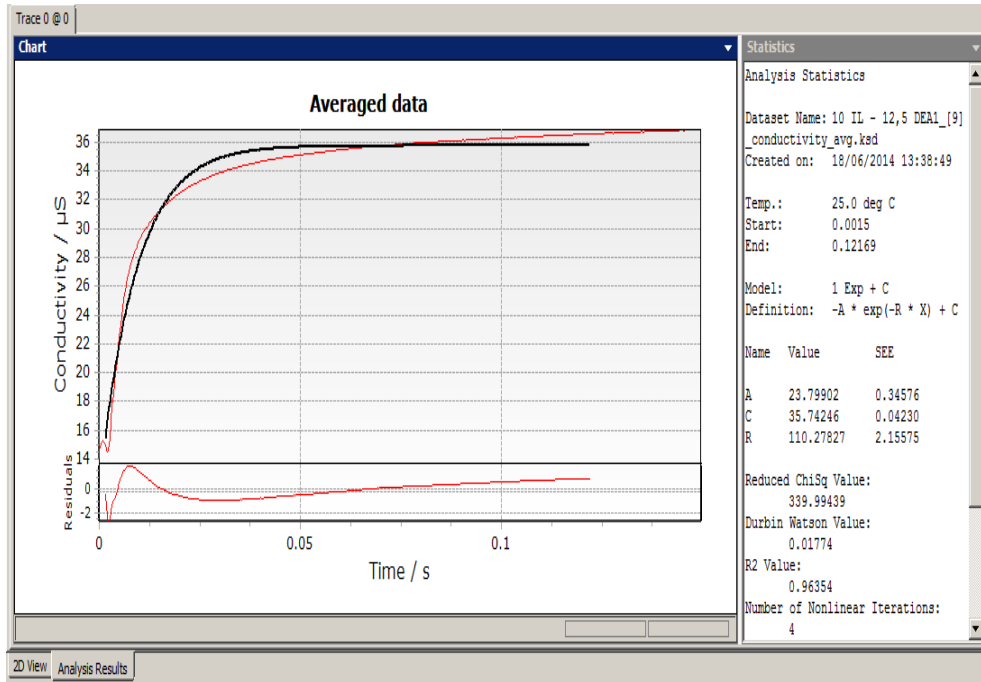
Ek 7. 25 °C'de %10 İyonik Sıvı - %5 DEA ikili sistemine ait durdurulmuş akış reaktörü çıktısı



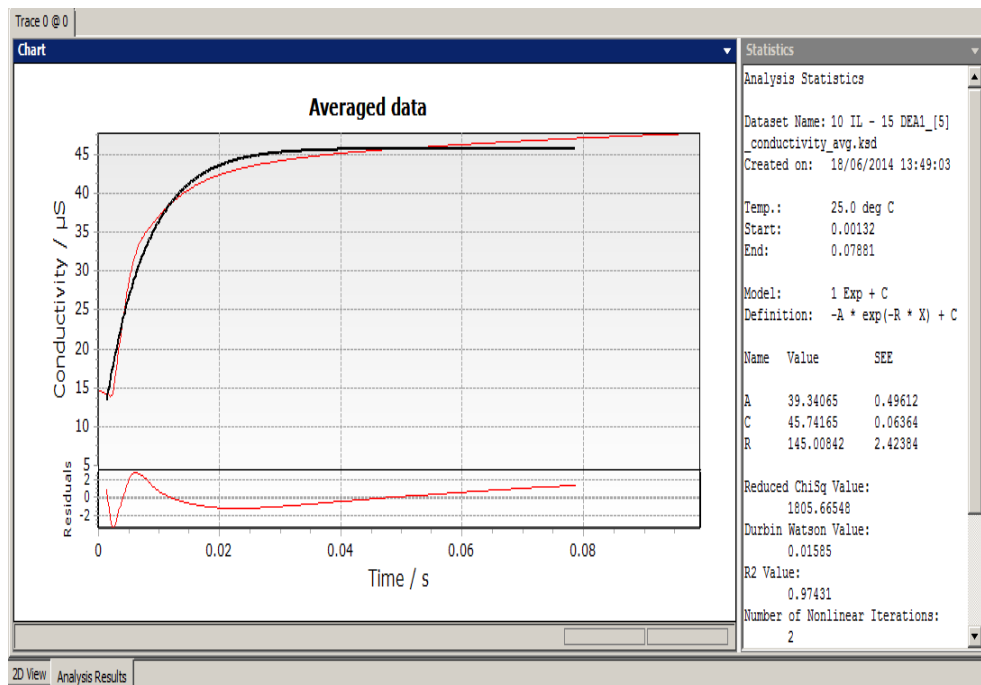
Ek 8. 25 °C'de %10 İyonik Sıvı - %10 DEA ikili sistemine ait durdurulmuş akış reaktörü çıktısı



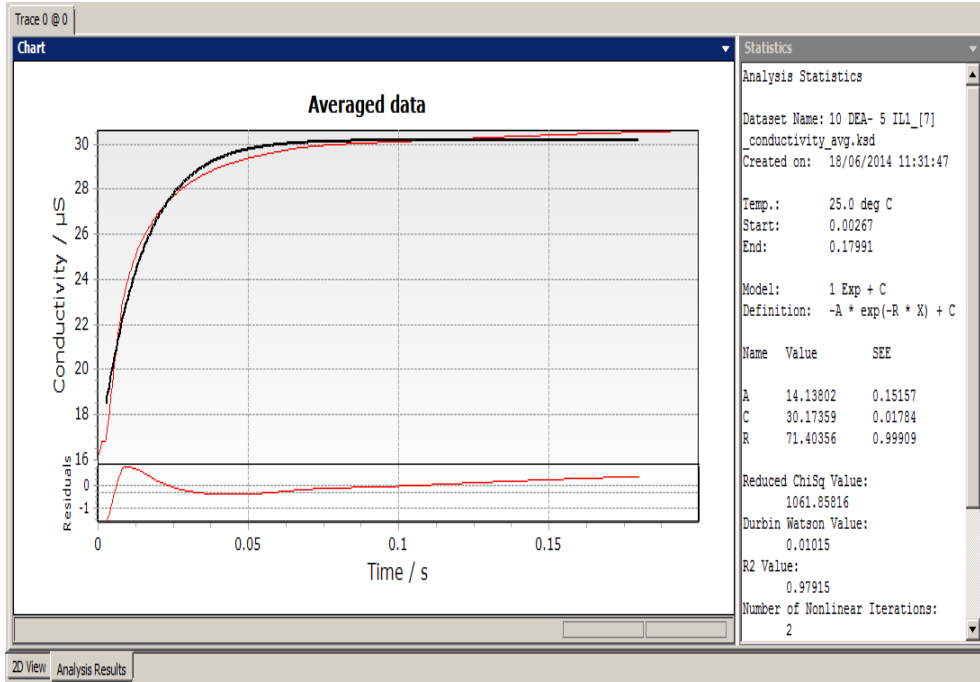
Ek 9. 25 °C'de %10 İyonik Sıvı - %12.5 DEA ikili sistemine ait durdurulmuş akış cihazı çıktısı



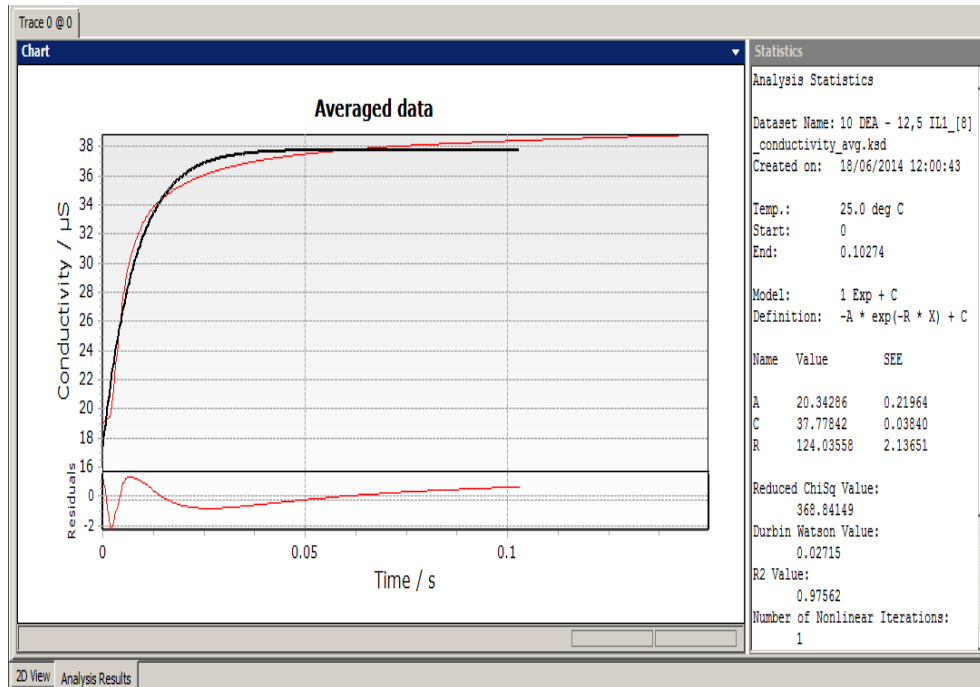
Ek 10. 25 °C'de %10 İyonik Sıvı - %15 DEA ikili sistemine ait durdurulmuş akış reaktörü çıktısı



Ek 11. 25 °C'de %5 İyonik Sıvı - %10 DEA ikili sistemine ait durdurulmuş akış reaktörü çıktısı

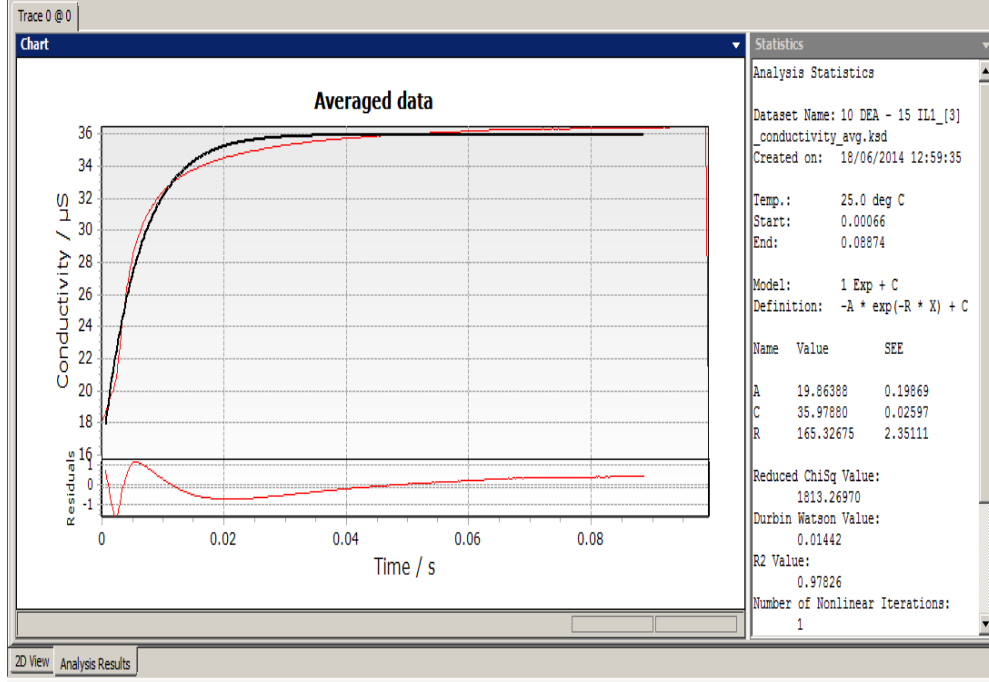


Ek 12. 25 °C'de %12.5 İyonik Sıvı - %10 DEA ikili sistemine ait durdurulmuş akış reaktörü çıktısı

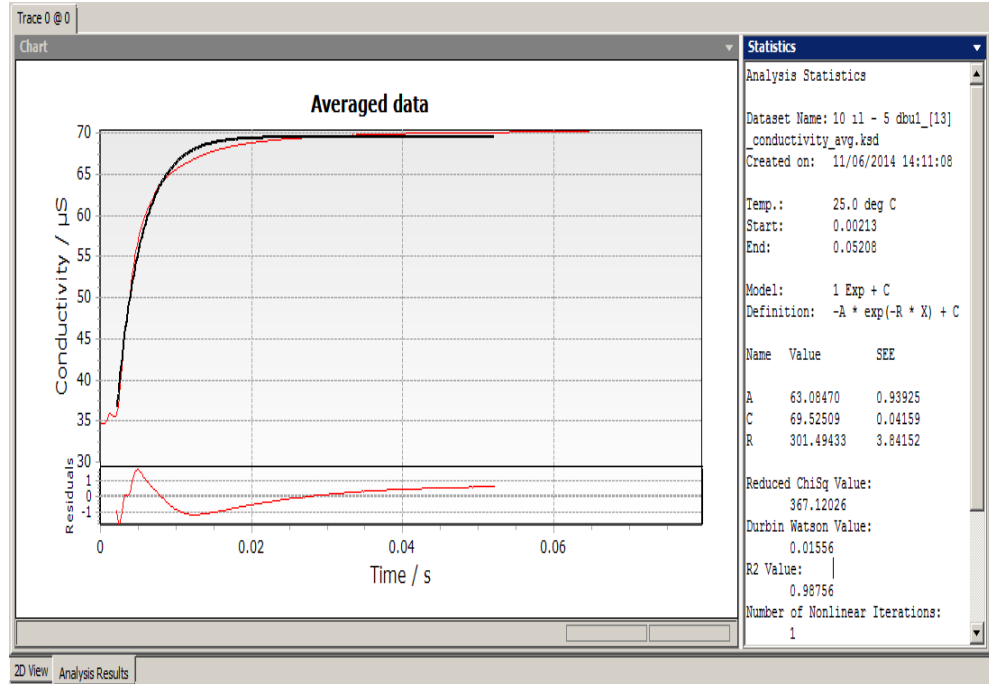




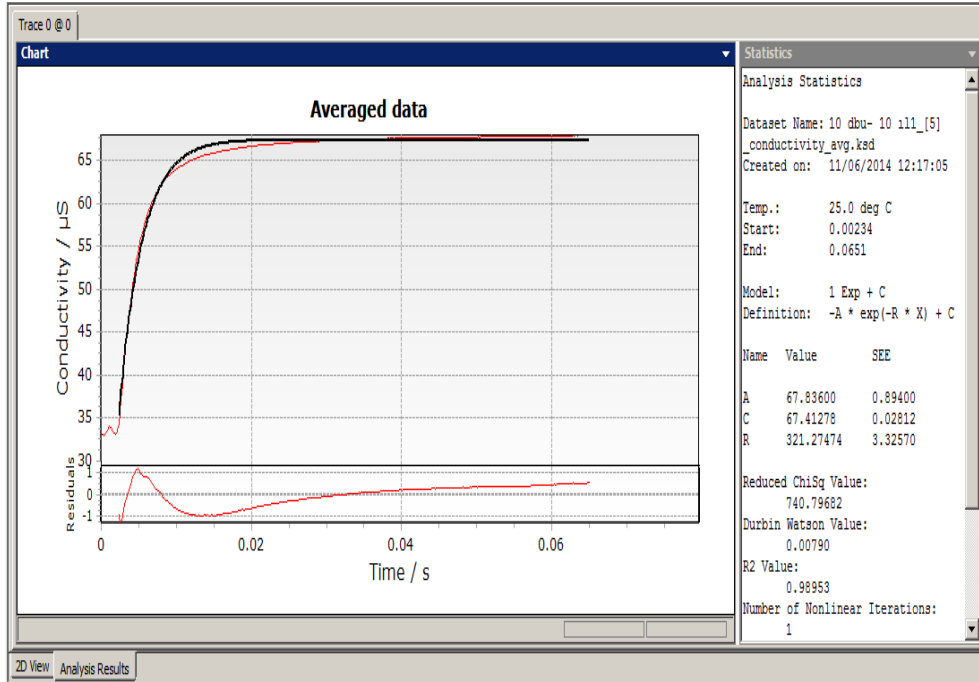
Ek 13. 25 °C'de %15 İyonik Sıvı - %10 DEA ikili sistemine ait durdurulmuş akış reaktörü çıktısı



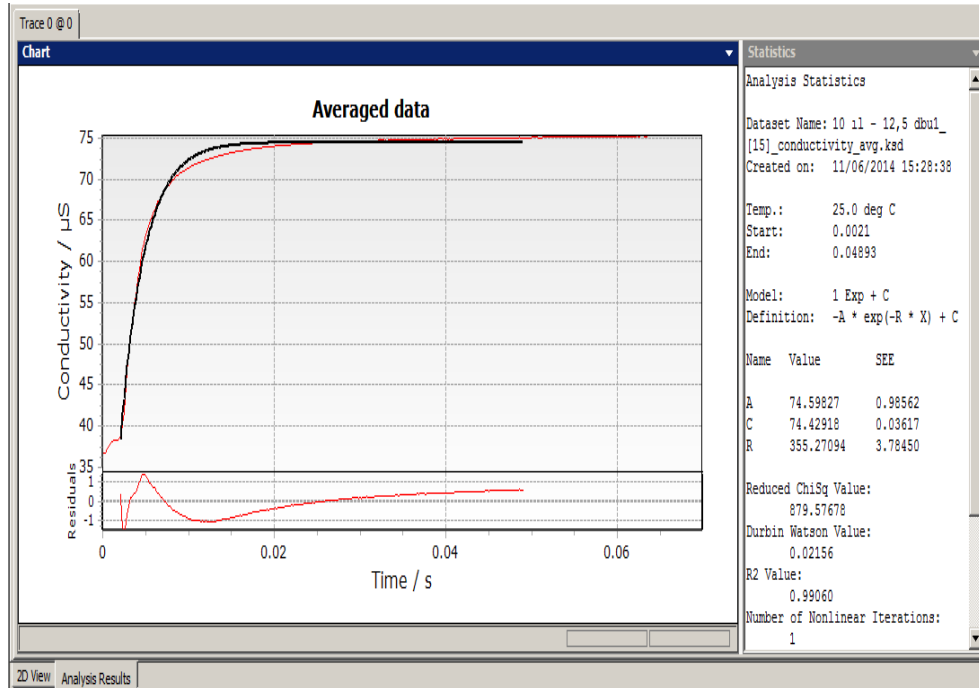
Ek 14. 25 °C'de %10 İyonik Sıvı - %10 DBU ikili sistemine ait durdurulmuş akış reaktörü çıktısı



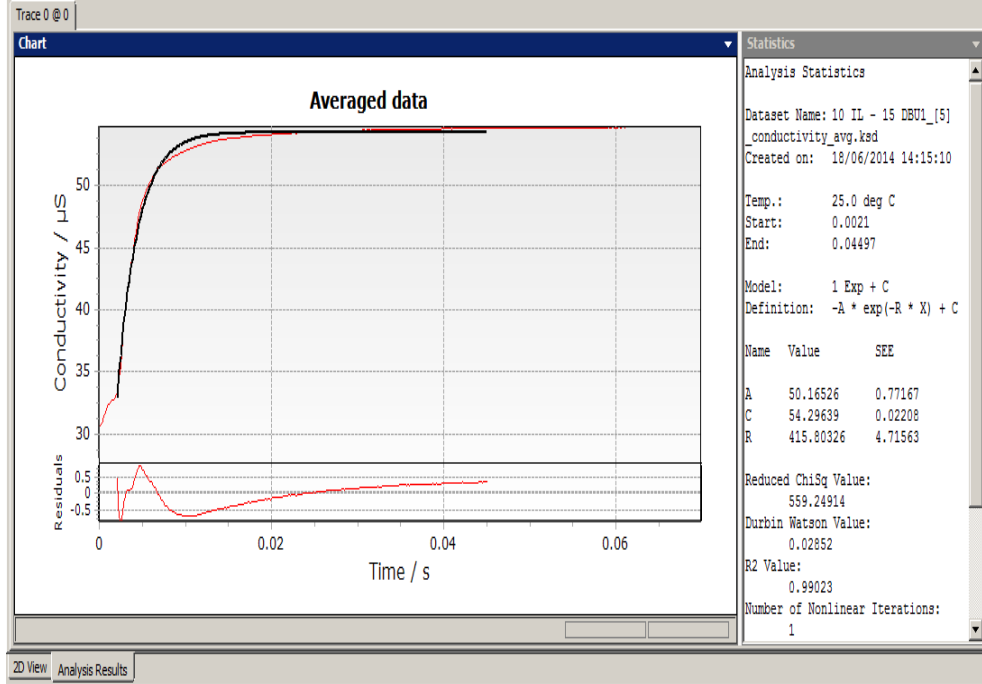
Ek 15. 25 °C'de %10 İyonik Sıvı - %10 DBU ikili sistemine ait durdurulmuş akış reaktörü çıktısı



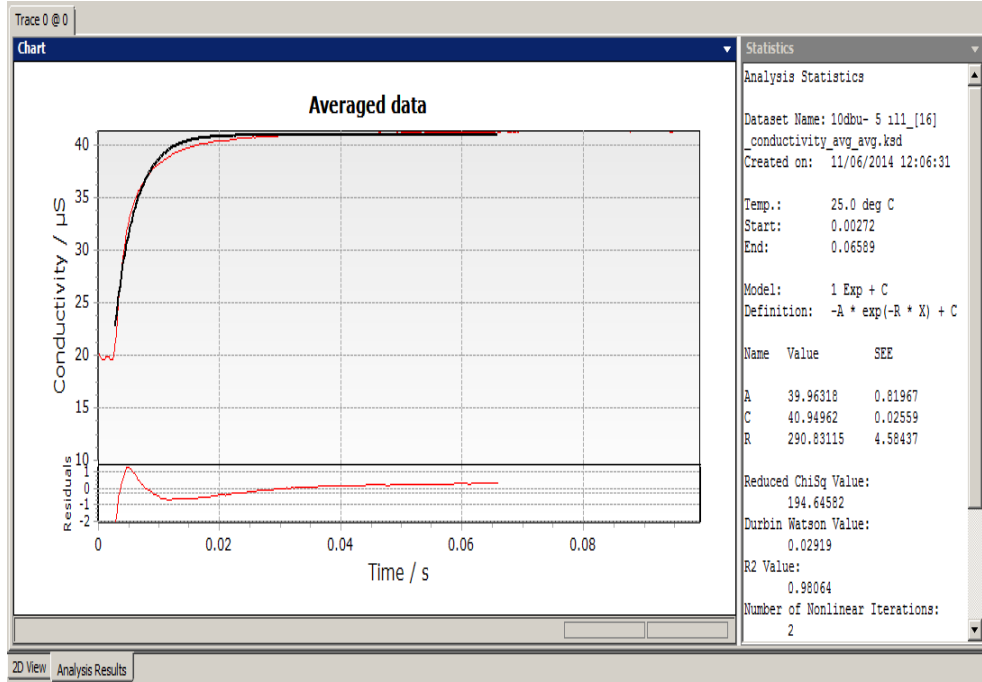
Ek 16. 25 °C'de %10 İyonik Sıvı - %12.5 DBU ikili sistemine ait durdurulmuş akış reaktörü çıktısı



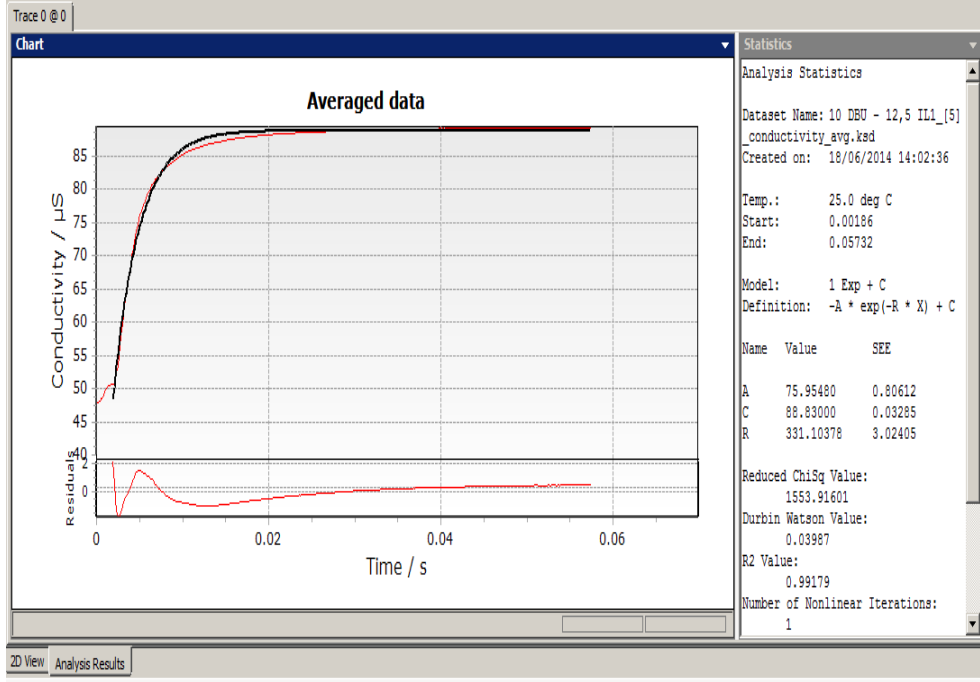
Ek 17. 25 °C'de %10 İyonik Sıvı - %15 DBU ikili sistemine ait durdurulmuş akış reaktörü çıktısı



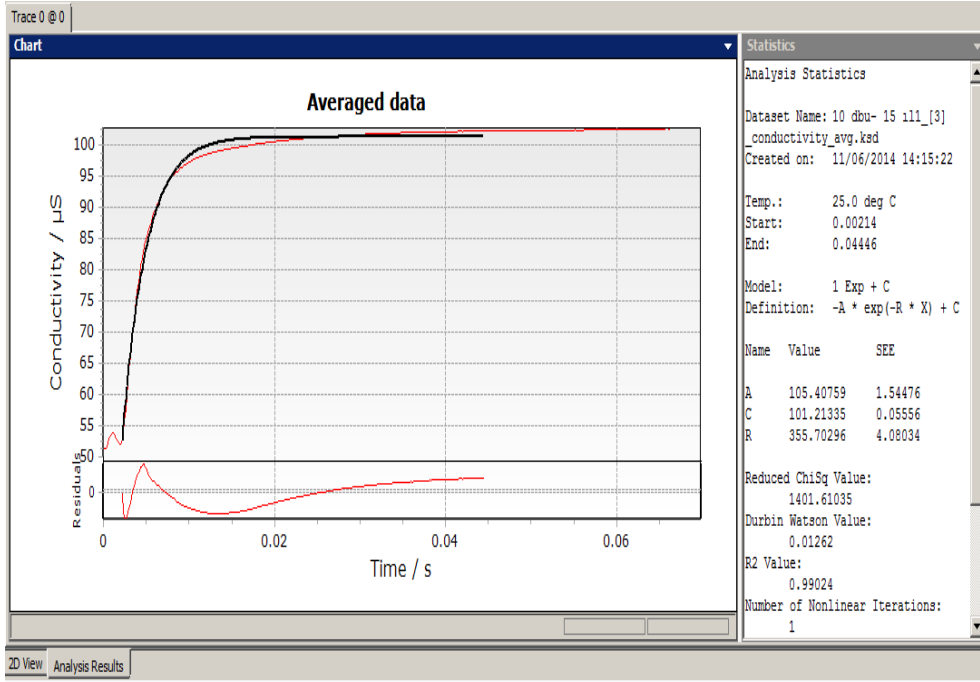
Ek 18. 25 °C'de %5 İyonik Sıvı - %10 DBU ikili sistemine ait durdurulmuş akış reaktörü çıktısı



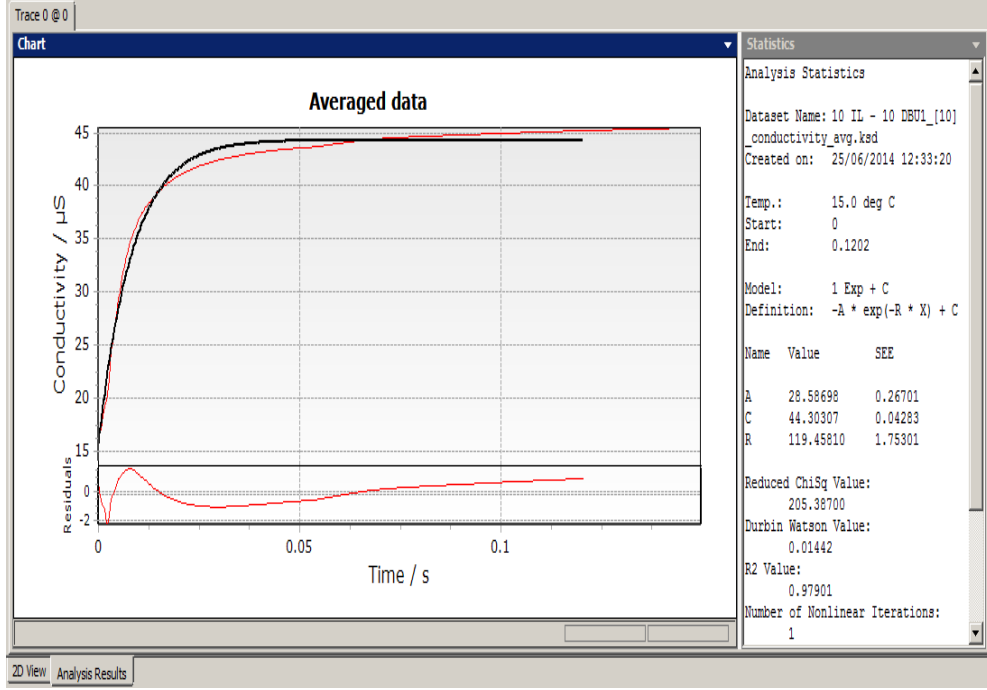
Ek 19.25 °C'de %12.5 İyonik Sıvı - %10 DBU ikili sistemine ait durdurulmuş akış reaktörü çıktısı



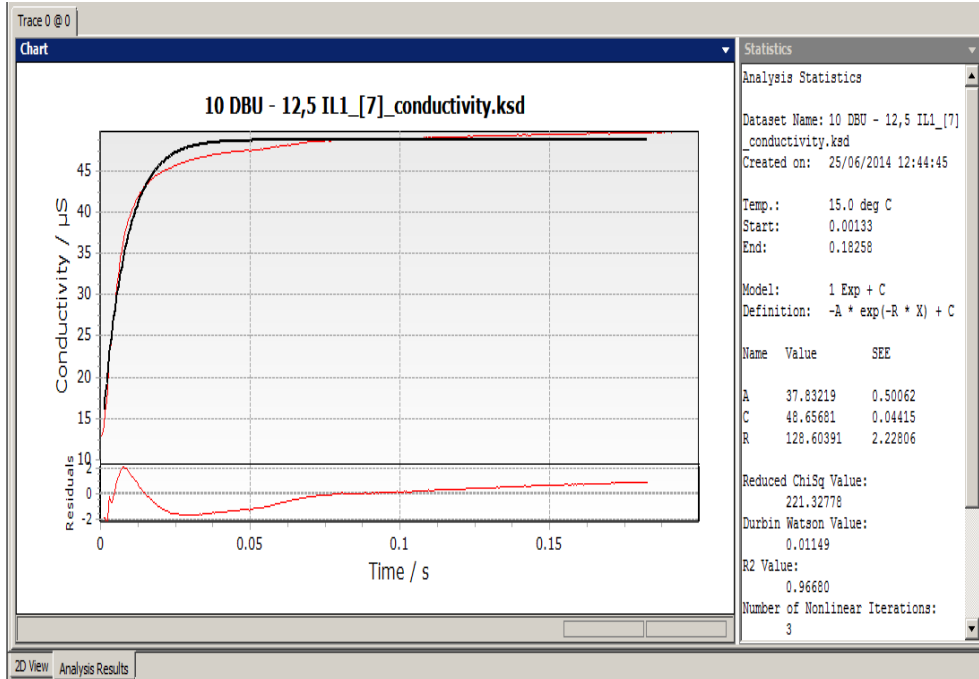
Ek 20. 25 °C'de %15 İyonik Sıvı - %10 DBU ikili sistemine ait durdurulmuş akış reaktörü çıktısı



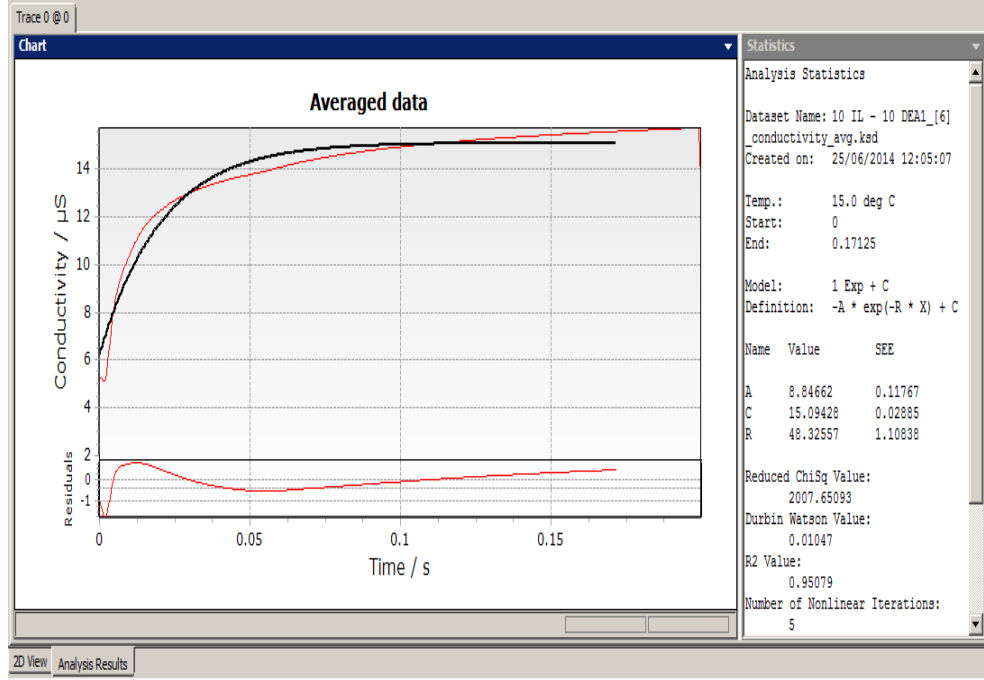
Ek 21. 15 °C'de %10 İyonik Sıvı - %10 DBU ikili sistemine ait durdurulmuş akış reaktörü çıktısı



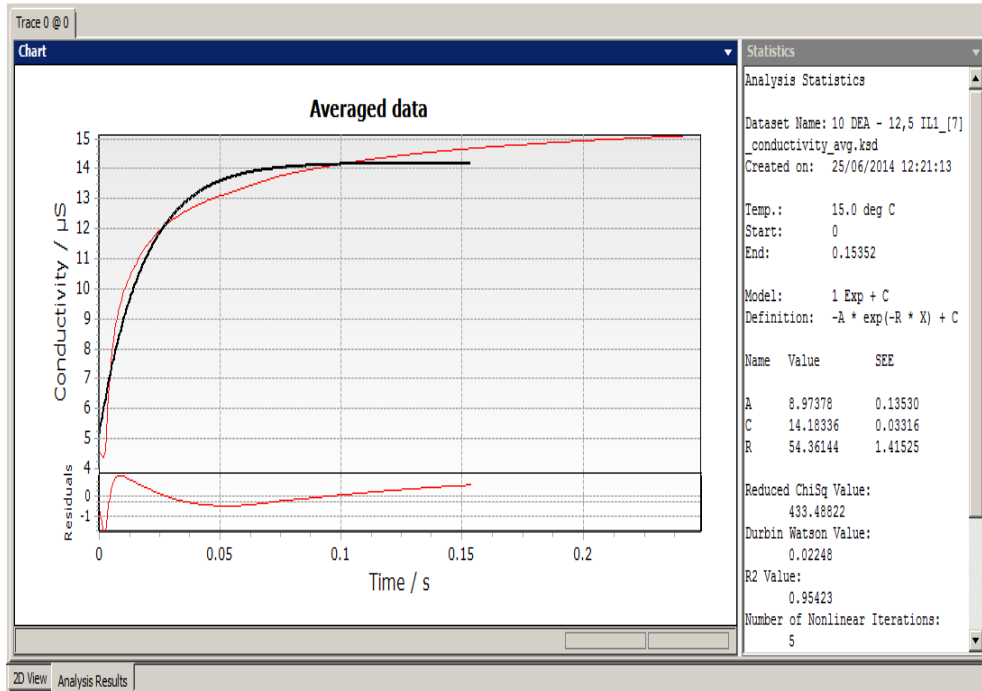
Ek 22. 15 °C'de %12.5 İyonik Sıvı - %10 DBU ikili sistemine ait durdurulmuş akış reaktörü çıktısı



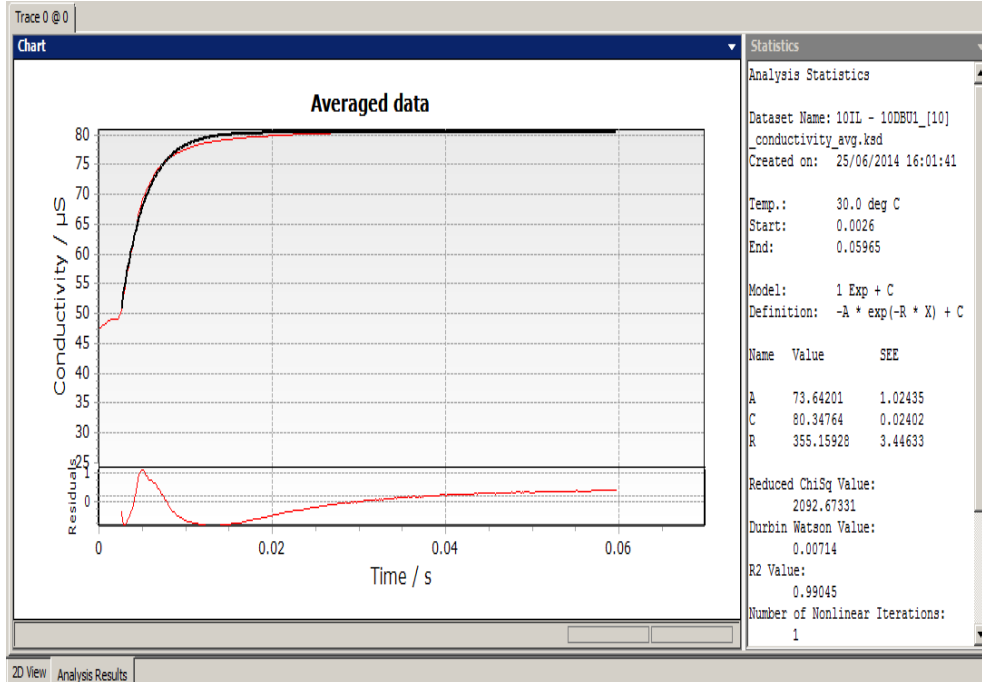
Ek 23. 15 °C'de %10 İyonik Sıvı - %10 DEA ikili sistemine ait durdurulmuş akış reaktörü çıktısı



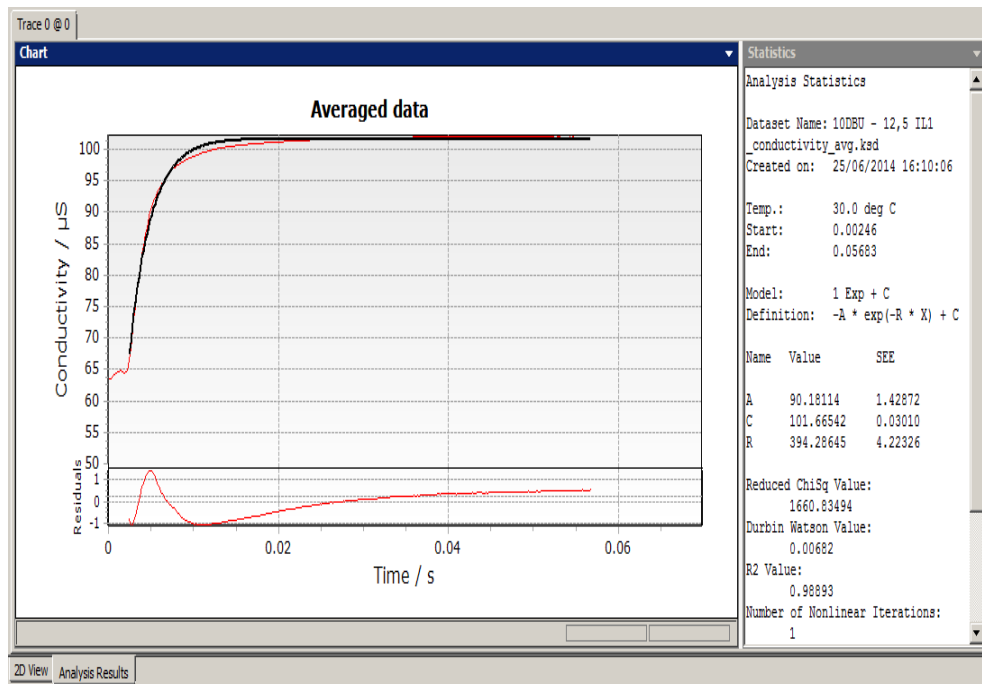
Ek 24.15 °C'de %12.5 İyonik Sıvı - %10 DEA ikili sistemine ait durdurulmuş akış reaktörü çıktısı



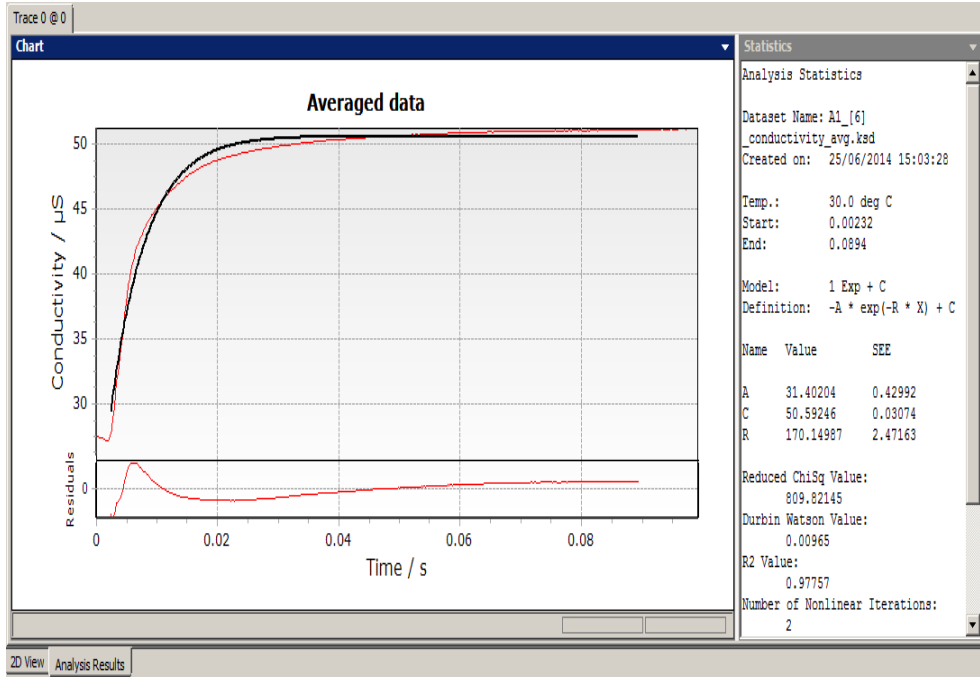
Ek 25. 30 °C'de %10 İyonik Sıvı - %10 DBU ikili sistemine ait durdurulmuş akış reaktörü çıktısı



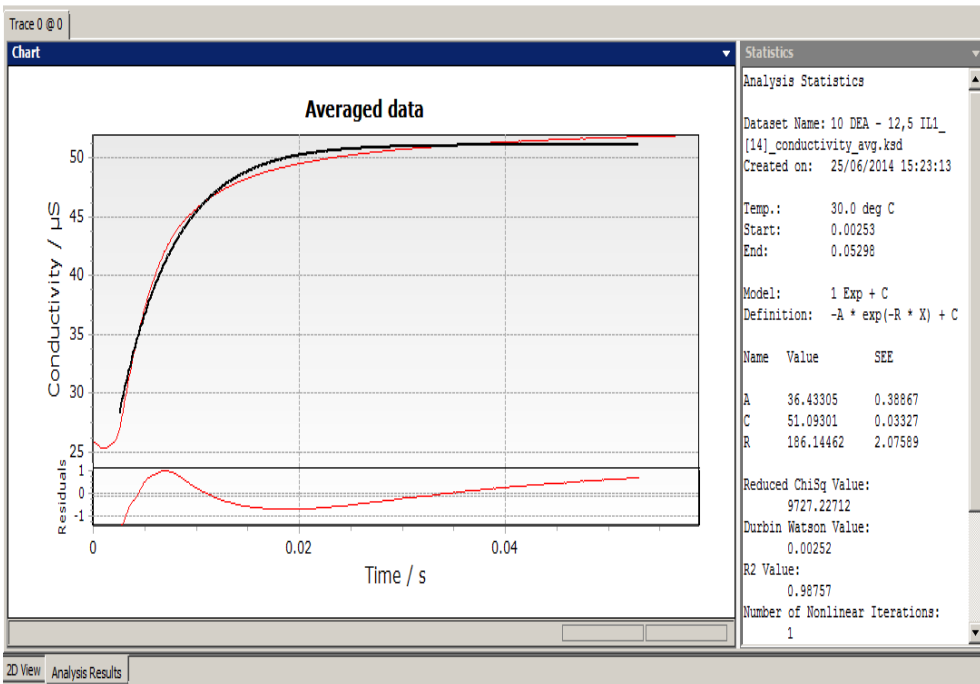
Ek 26. 30 °C'de %12.5 İyonik Sıvı - %10 DBU ikili sistemine ait durdurulmuş akış reaktörü çıktısı



Ek 27. 30 °C'de %10 İyonik Sıvı - %10 DEA ikili sistemine ait durdurulmuş akış reaktörü çıktısı



Ek 28. 30 °C'de %12.5 İyonik Sıvı - %10 DEA ikili sistemine ait durdurulmuş akış reaktörü çıktısı





## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı :** Merve Özkutlu

**Doğum Yeri :** Keşan

**Doğum Yılı :** 1989

**Medeni Hali :** Bekar

**E-posta :** omerve@metu.edu.tr

**Adresi :** Kırım Caddesi Öztaş Sitesi 72/14 Emek ANKARA

### **Eğitim ve Akademik Durumu:**

**Lise :** Milli Piyango Anadolu Lisesi (2007)

**Lisans :** Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü (2012)

**Yabancı Dil ve Düzeyi :** İngilizce - İleri

### **İş Deneyimi:**

Temmuz 2010 – Ağustos 2010 : Stajyer, Petkim Petrokimya Holding A.Ş.,  
Aromatics Plant

Ağustos 2011 – Temmuz 2011 : Stajyer, TUSAŞ, Arıtma Tesisleri

Aralık 2013 – : Araştırma Görevlisi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya  
Mühendisliği

**Deneyim Alanları:** Gaz absorpsiyon, reaksiyon kinetiği

**Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi:** Hacettepe Üniversitesi Bilimsel  
Araştırmalar Birimi Araştırma Projesi, Bütçe: 5310.55 TL

### **Tezden Üretilmiş Yayınlar:**

**Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar:**