

**KARBON DİOKSİT GAZININ İYONİK SIVI- CO<sub>2</sub> TUTAN  
ORGANİK SIVI HİBRİT ÇÖZÜCÜLERE  
ABSORPSİYONUNUN KİNETİĞİ**

**THE ABSORPTION KINETICS OF CO<sub>2</sub> INTO IONIC  
LIQUID- CO<sub>2</sub> BINDING ORGANIC LIQUID HYBRID  
SOLVENTS**

**ÖZGE YÜKSEL ORHAN**

**PROF. DR. ERDOĞAN ALPER**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü  
DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2014



*Varlıkları ile bugünüme değer katan,  
yarınlarımı aydınlatan,  
yaşam kaynağım  
canım aileme ve çok değerli eşime...*

## **ETİK**

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

- 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.

**02/12/2014**

**ÖZGE YÜKSEL ORHAN**

## ÖZET

# KARBON DİOKSİT GAZININ İYONİK SIVI- CO<sub>2</sub> TUTAN ORGANİK SIVI HİBRİT ÇÖZÜCÜLERE ABSORPSİYONUNUN KİNETİĞİ

**Özge YÜKSEL ORHAN**

**Doktora, Kimya Mühendisliği Bölümü**

**Danışman: Prof. Dr. Erdoğan ALPER**

**Aralık 2014, 240 sayfa**

Termal güç santrallerinden, petrol rafinerilerinden, petrokimya tesislerinden, hidrojen ve çimento fabrikalarından tek bir yerden karbondioksit emisyonu, iklim değişikliği üzerindeki etkilerinden dolayı en önemli küresel sorunlardan biri haline gelmiştir. Bundan dolayı, yeni sorbent malzemelerin ve CO<sub>2</sub> yakalama teknolojilerinin geliştirilmesi önem kazanmıştır.

Karbon dioksit yakalama için kullanılabilir yenilikçi bir yaklaşım, çözücü olarak iyonik sıvı kullanmak ve ek olarak CO<sub>2</sub> ile tepkimeye girebilecek reaktant da içeren bir hibrit çözelti geliştirmektir. Bu çalışmada viskozite vb. hidrodinamik özellikleri en uygun olan imidazolyum bazlı bir iyonik sıvı (1-etil-3-metil imidazolyumbis (trifluorometilsulfonyl)imid ([emim][Tf<sub>2</sub>N])) ile amidin (ya da guanidin)/n-alkol belirli oranlarda karıştırılarak hibrit bir karbon dioksit yakalayan organik çözelti geliştirilmiştir. Daha önce amidin (ya da guanidin)/1-hekzanol sistemi incelenmiş ve uygun bir kinetiğe sahip olduğu saptanmıştır. Bu çalışmada, amidin olarak DBU (1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en), DBN (1,5-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en); guanidin olarak ise TMG (1,1,3,3-Tetrametilguanidin), TBD (1,5,7-Triazabisiklo[4.4.0]dek-5-en) seçilmiştir.

Gerçek (“intrinsic”) tepkime hızı “durdurulmuş-akış” cihazında 10-35°C sıcaklık aralığında ölçülmüştür. Önce, sabit iyonik sıvı derişiminde ve değişen organik baz yüzdesi ile 1-hekzanol ortamında deneyler yapılmıştır. Sonra, sabit organik baz derişiminde ve değişen iyonik sıvı (İS) yüzdesi ile 1-hekzanol ortamında deneyler yapılarak CO<sub>2</sub> ile tepkime kinetiği incelenmiştir. Elde edilen kinetik verilerin, her iki sistem için de, termoleküler tepkime mekanizmasına uyduğu görülmüştür. Hibrit sistemlerin organik baz miktarlarındaki artışın, aktivasyon enerjileri üzerinde belirgin bir etkisi gözlemlenmemiştir.

Gaz-sıvı mini reaktöründe yapılan gaz absorpsiyon deneylerinden, sabit iyonik sıvı yüzdesinde farklı kütlece yüzdelerine sahip organik baz içeren hibrit sistemlerin CO<sub>2</sub> yakalama kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızları hesaplanmış, kütlece yüzde değişiminin bu hesaplamalara etkisi tartışılmıştır. Artan organik baz miktarının CO<sub>2</sub> yükleme kapasitesini doğrusal bir şekilde arttırdığı belirlenmiştir. Böylece, önerilen bu yeni özgün hibrit sistemlerle, daha az reaktant kullanarak geleneksel amin sistemlerine oranla daha fazla CO<sub>2</sub> yakalamanın mümkün olabileceği de gösterilmiştir. Ayrıca, bu hibrit sistemlerin tekrarlanabilir kullanımları için döngüsel absorpsiyon-desorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiş ve olası performans kayıpları tartışılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Karbon dioksit tutma ve depolama, Karbon dioksit absorpsiyonu ve desorpsiyonu, KD-TOS, İyonik sıvılar, Absorpsiyon başlangıç hızı, CO<sub>2</sub> kapasitesi, Hibrit çözeltiler, Durdurulmuş-akış, Hızlı tepkime kinetiği

## **ABSTRACT**

### **THE ABSORPTION KINETICS OF CO<sub>2</sub> INTO IONIC LIQUID- CO<sub>2</sub> BINDING ORGANIC LIQUID HYBRID SOLVENTS**

**Özge YÜKSEL ORHAN**

**Doctor of Philosophy, Chemical Engineering Department**

**Supervisor: Prof. Dr. Erdoğan ALPER**

**December 2014, 240 pages**

Because of its effect on the climate change, carbon dioxide emission from thermal power plants, petroleum refineries, petrochemical plants, hydrogen and cement factories became one of the most important global concerns. Therefore, development of new sorbent materials and CO<sub>2</sub> capture technologies gained importance.

A novel approach for this problem could be to employ an ionic liquid and to develop a blended solvent which can also react with CO<sub>2</sub>. In this work, because of the most appropriate hydrodynamical properties, such as viscosity, an imidazolium based ionic liquid (1-ethyl-3-methyl imidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide ([emim][Tf<sub>2</sub>N])) was blended with an amidine (or a guanidine)/n-alcohol to develop a novel hybrid solvent. Previously, amidine (or guanidine)/n-hexanol systems have been examined and it was found that they have favorable kinetics. In this work, as an amidine DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene), DBN (1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene) and as a guanidine TMG (1,1,3,3-Tetramethylguanidine), TBD (1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene) were used.

“Intrinsic” reaction rate was measured in a “stopped flow” equipment for a temperature range of 10-35 °C. First, experiments were carried out by keeping ionic liquid (IL)

concentration constant and by varying organic base (amidine or guanidine) percentage in a 1-hexanol medium. Later, keeping ionic liquid concentration constant and by varying organic base percentage in 1-hexanol medium, experiments were carried out to investigate the reaction kinetics of CO<sub>2</sub>. It was observed that the kinetic data were fitted well to the termolecular reaction mechanism for both cases. Also, it was observed that the increase in organic base concentration did not have a significant effect on activation energies.

Finally, gas absorption experiments were carried out in a gas-liquid mini reactor for the hybrid systems containing different weight concentrations of organic bases at constant ionic liquid weight percentage. The absorption capacities and initial absorption rates have been calculated and the effect of the mass percentage changes was discussed. It has been found that increasing the amount of the organic base increases the loading capacity of CO<sub>2</sub> linearly. Thus, if the novel hybrid solvents as proposed here are used, CO<sub>2</sub> capture could be achieved with less reactant than the traditional amine systems. Also, reusability and performance loss of hybrid solutions were investigated under sequential absorption-desorption cycles.

**Keywords** Carbon dioxide capture and storage, Absorption, Desorption, CO<sub>2</sub>BOLs, Ionic liquids, Initial absorption rate, CO<sub>2</sub> capacity, Hybrid solutions, Stopped-flow, Fast reaction kinetics



## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca engin bilgi birikiminden ve tecrübelerinden faydalanma olanağı bulduğum, karşılaştığım tüm zorluklarda bana yol gösterip beni yüreklendiren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Erdoğan ALPER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Birlikte çalıştığımız dört yıl boyunca kendisinden bilime ve hayata dair çok fazla şey öğrendiğim, yokluğunu her zaman derinden hissettiğim çok değerli hocam merhum Prof. Dr. Abdurrahman TANYOLAÇ'a katkıları için minnettarım.

Tez çalışmamı proje ve burs kapsamında destekleyen TÜBİTAK Araştırma Destek Programları Başkanlığı'na ve mensuplarına, her türlü imkanından yararlandığım Kimya Mühendisliği Bölümü ve çalışanlarına, teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Çalışmalarım süresince her türlü yardımına koşan, birlikte çalışmaktan keyif aldığım sevgili laboratuvar arkadaşlarım Emine Altun, Baran Arslan, Ayça Şeker ve sevgili Gamze İş'e ve her zaman iyi ki birlikte çalışıyoruz dediğim biricik laboratuvar arkadaşım İlkay Koçer'e

İyi kötü hergünümde yanımda olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, varlıklarıyla bana huzur ve güven veren, hayatıma kattıkları anlamları ifade etmekte zorlandığım, çok vefalı dostlarım, Araş. Gör. Pınar Kodal'a, Araş. Gör. Çiğdem Gölgeioğlu'na, Araş. Gör. Özlem Hamaloğlu'na ve Araş. Gör. Aslıhan Gökaltun'a

Çalışmalarımı yakından takip edip okyanus aşırı da olsa hiçbir sunumumu kaçırmayan, her zaman yardımına koşan sevgili kuzenim Özgür Yüksel'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Karşılaştığım güçlüklerle başedebilmemi sağlayan, hayatın tüm gerçekleriyle yanımda olan ve "ben" olmamı sağlayan **canım aileme, biricik eşime** ve **değerli ailesine** minnetimi anlatmamın yolu yok. Kalbimin en büyük sahiplerine sonsuz teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

ABSTRACT .....	vii
TEŞEKKÜR .....	ix
İÇİNDEKİLER.....	x
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Karbon Dioksit Emisyonu .....	4
2.1.1. Fosil Yakıt Bazlı CO <sub>2</sub> Emisyonları .....	4
2.1.2. Etilen Oksit Üretiminde CO <sub>2</sub> Emisyonu.....	7
2.1.3. Hidrojen Üretiminde CO <sub>2</sub> Emisyonu.....	8
2.2. Karbon Dioksit Yakalama Sistemleri .....	9
2.3. Karbon Dioksit Yakalama Yöntemleri .....	10
2.2.1. Adsorpsiyon ile Yakalama.....	10
2.3.2. Membranlarla Ayırma .....	12
2.3.3. Absorpsiyon ile Yakalama.....	12
2.3.3.1. Karbon Dioksit Absorpsiyonunda Kullanılan Çözücüler.....	14
2.3.4. Aminler.....	16
2.3.5. Karbon Dioksit Tutan Organik Sıvılar (KD-TOS).....	19
2.3.6. İyonik Sıvılar .....	21
2.4. Karbon Dioksit Yakalamada Hibrit Çözücüler .....	26
2.5. İyonik Sıvı- Karbon Dioksit Tutan Organik Sıvı Hibrit Sistemlerinin Olası Tepkime Mekanizmaları .....	28
2.5.1. İki Yüklü İyon (Zwitteriyon)Mekanizması .....	28
2.5.2. Üç moleküllü (Termoleküler) Tepkime Mekanizması .....	31
2.5.3. Baz-Katalizli Hidrasyon Mekanizması.....	32

3.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	34
3.1.	Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	35
3.2.	Çalışmada Kullanılan Ekipmanlar.....	35
3.2.1.	Durdurulmuş-Akış Cihazı .....	35
3.2.1.1.	Karıştırma Ünitesi (SHU-61SX2) .....	37
3.2.1.2.	İletkenlik Hücre ve İletkenlik Kontrol Ünitesi (CAK-501).....	38
3.2.2.	Gaz-Sıvı temas sistemi ve bileşenleri.....	41
3.2.2.1.	Karbon Dioksit Tutma Kapasitesinin ve Başlangıç Absorpsiyon Hızlarının Hesaplanması.....	47
3.2.3.	Diğer Analizler .....	49
3.2.3.1.	Fourier Infrared Transform Spektroskopisi (FTIR) Analizleri.....	49
3.2.3.2.	Termal Gravimetrik Analizler .....	50
4.	DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA .....	52
4.1.	Durdurulmuş-Akış Deneyleri ve Sonuçları .....	52
4.1.1.	Karbondiyoksit ile CO <sub>2</sub> -Tutan Organik Sıvı (KD-TOS) Çözeltilerinin Kinetik Bulguları .....	53
4.1.1.1.	KD-TOS Sistemleri İçin Geçerli Olabilecek Kinetik Eşitlikler .....	53
4.1.1.2.	TMG:1-Hekzanol Sisteminin Karbon Dioksit ile Tepkimesinin Kinetiği .....	55
4.1.1.3.	DBU:1-Hekzanol Sisteminin Karbon Dioksit ile Tepkimesinin Kinetiği .....	58
4.1.1.4.	DBN:1-Hekzanol Sisteminin Karbon Dioksit ile Tepkimesinin Kinetiği .....	61
4.1.1.5.	TBD:1-Hekzanol Sisteminin Karbon Dioksit ile Tepkimesinin Kinetiği .....	64
4.1.1.6.	TMG:1-Propanol Sisteminin Karbon Dioksit ile Tepkimesinin Kinetiği .....	66
4.1.2.	Karbondiyoksit ile CO <sub>2</sub> -Tutan Organik Sıvı (KD-TOS)- İyonik Sıvı Hibrit Çözeltilerinin Kinetik Bulguları .....	70
4.1.2.1.	İyonik Sıvı+ KD-TOS Hibrit Sistemler İçin Geçerli Olabilecek Kinetik Eşitlikler .....	70
4.1.2.2.	Hekzanol Ortamında CO <sub>2</sub> - Kütlece %10 DBU- İyonik Sıvı İçeren Hibrit Sistemlerin Tepkimesi Kinetiği .....	72
4.1.2.3.	Hekzanol Ortamında CO <sub>2</sub> - Kütlece %10 TMG- İyonik Sıvı İçeren Hibrit Sistemlerin Tepkimesi Kinetiği .....	75

4.1.2.4. Hekzanol Ortamında CO <sub>2</sub> – Kütlece %10 İyonik Sıvı- DBU İçeren Hibrit Sistemlerin Tepkimesi Kinetiği .....	79
4.1.2.5. Hekzanol Ortamında CO <sub>2</sub> – Kütlece %10 İyonik Sıvı- TMG İçeren Hibrit Sistemlerin Tepkimesi Kinetiği .....	83
4.1.2.6. Hekzanol Ortamında CO <sub>2</sub> – Kütlece %10 İyonik Sıvı- DBN İçeren Hibrit Sistemlerin Tepkimesi Kinetiği .....	87
4.1.2.7. Hekzanol Ortamında CO <sub>2</sub> – Kütlece %10 İyonik Sıvı- TBD İçeren Hibrit Sistemlerin Tepkimesi Kinetiği .....	91
4.1.3. Hekzanol Ortamında CO <sub>2</sub> ile Aktivatör ilaveli KD-TOS Tepkimesinin Kinetiği..	96
4.1.3.1. Hekzanol Ortamında CO <sub>2</sub> -Aktivatör ilaveli DBU İçeren KD-TOS Tepkimesi Kinetiği .....	96
4.1.3.2. Hekzanol Ortamında CO <sub>2</sub> -Aktivatör ilaveli TMG İçeren KD-TOS Tepkimesi Kinetiği .....	99
4.2. Gaz-Sıvı Temas Reaktörü Deney Sonuçları .....	102
4.2.1. Karıştırma Hızının Etkisinin İncelenmesi .....	102
4.2.2. İyonik Sıvı– DBU: 1-Hekzanol Sistemlerinin Ardışık Absorpsiyon-Desorpsiyon Davranışı .....	106
4.2.2.1. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %5 DBU: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı.....	106
4.2.2.2. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %10 DBU: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı.....	110
4.2.2.3. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %15 DBU: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı.....	112
4.2.2.4. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %20 DBU: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı.....	114
4.2.3. İyonik Sıvı– DBN: 1-Hekzanol Sistemlerinin Ardışık Absorpsiyon-Desorpsiyon Davranışı .....	115
4.2.3.1. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %5 DBN: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı.....	116
4.2.3.2. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %10 DBN: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı.....	117
4.2.3.3. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %15 DBN: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı.....	118

4.2.3.4. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %20 DBN: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı.....	120
4.2.4. İyonik Sıvı- TMG: 1-Hekzanol Sistemlerinin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı .....	121
4.2.4.1. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %5 TMG: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı.....	121
4.2.4.2. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %10 TMG: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı.....	123
4.2.4.3. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %15 TMG: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı.....	124
4.2.4.4. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %20 TMG: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı.....	126
4.2.5. İyonik sıvı- TBD: 1-Hekzanol Sistemlerinin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı.....	127
4.2.5.1. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %5 TBD: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı.....	127
4.2.5.2. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %10 TBD: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı.....	129
4.2.6. Sabit İyonik Sıvı Yüzdesinde Artan Organik Baz Yüzdesini CO <sub>2</sub> Yükleme Performansına Etkisi .....	130
5. SONUÇLAR.....	135
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	142
ÖZGEÇMİŞ.....	239

## SİMGELER ve KISALTMALAR

[emim][Tf <sub>2</sub> N]	1-etil, 3-metil imidazoliyum bis(triflorometilsülfonil)imid
A*	CO <sub>2</sub> Arayüzey Derişimi (kmol/m <sup>3</sup> )
[A]	Aktivatör derişimi
AEPD	2-amino-2-etil-1,3-propandiol
AEPZ	1-(2-Aminoetil)piperazine
AMP	2-amino-2-metil-1-propanol
AMPD	2-amino-2-metil-1,3-propandiol
B	Ortamda bulunan bir baz: amin, su, hidroksil iyonu, hekzanol veya propanol gibi bir çözücü
B	Baz
Barg	Geyç basıncı
°C	Santigrat derece
CaCO <sub>3</sub>	Kalsiyum karbonat
D <sub>a</sub>	CO <sub>2</sub> Yayınırlık Hız Sabiti (m <sup>2</sup> /s)
DBU	1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en
dk	Dakika
EO	Etilen Oksit
FTIR	Fourier Infrared Transform Spektroskopisi
IPCC	Hükümetler Arası İklim Değişikliği Paneli
İS	İyonik Sıvı

$k$ (m <sup>3</sup> /kmol.s)	Termoleküler tepkime mekanizmasına göre ileri yöndeki tepkime hız sabiti
$k^*$ (m <sup>3</sup> /kmol.s)	Termoleküler tepkime mekanizmasına göre önerilen; amin karışımları eşitliklerindeki: $k^* = k'_{OH}[OH]$
$k_3$ (m <sup>3</sup> /kmol.s)	Termoleküler tepkime mekanizmasına göre önerilen amin karışımları eşitliklerindeki: $k_3 = k + k_{IS-B}[B]_0$ alkoldeki ileri yöndeki tepkime hız sabiti ([B] sabit)
$k_4$ (s <sup>-1</sup> )	Termoleküler tepkime mekanizmasına göre önerilen amin karışımları eşitliklerindeki: $k_4 = (k^* + k_B [B]_0)[B]_0$ alkoldeki ileri yöndeki tepkime hız sabiti ([B] sabit)
$k_5$ (m <sup>3</sup> /kmol.s)	Termoleküler tepkime mekanizmasına göre önerilen amin karışımları eşitliklerindeki: $k_5 = k^* + k_{IS-B}[IS]_0$ alkoldeki ileri yöndeki tepkime hız sabiti ([IS] sabit)
$k_6$ (s <sup>-1</sup> )	Termoleküler tepkime mekanizmasına göre önerilen amin karışımları eşitliklerindeki: $k_6 = (k + k_{IS} [IS]_0)[IS]_0$ alkoldeki ileri yöndeki tepkime hız sabiti ([IS] sabit)
KAD	Kütlesel Akış Denetleyici
KAÖ	Kütlesel Akış Ölçer
KD-TOS	CO <sub>2</sub> -Tutan Organik Sıvı
KTD	Karbon Tutma ve Depolama
$k_o$ (s <sup>-1</sup> )	Gözlenen (ölçülebilir) birinci derecemsiz tepkime hız sabiti
$k_{DBU}$ (m <sup>6</sup> /kmol <sup>2</sup> .s)	Termoleküler tepkime mekanizmasına göre DBU'ya bağlı ileri yöndeki tepkime hız sabiti (amin-amin)

$k_{DBN}$ ( $m^6/kmol^2.s$ )	Termoleküler tepkime mekanizmasına göre DBN'ye bağlı ileri yöndeki tepkime hız sabiti (amin-amin)
$k_{TMG}$ ( $m^6/kmol^2.s$ )	Termoleküler tepkime mekanizmasına göre TMG'ye bağlı ileri yöndeki tepkime hız sabiti (amin-amin)
$k_{TBD}$ ( $m^6/kmol^2.s$ )	Termoleküler tepkime mekanizmasına göre TBD'ye bağlı ileri yöndeki tepkime hız sabiti (amin-amin)
$k_{IS}$ ( $m^6/kmol^2.s$ )	Termoleküler tepkime mekanizmasına göre İS'ye bağlı ileri yöndeki tepkime hız sabiti (amin-amin)
$k_{PZ}$ ( $m^6.kmol^{-2}.s^{-1}$ )	Termoleküler tepkime mekanizmasına göre PZ'ye bağlı ileri yöndeki tepkime hız sabiti (amin-amin)
$k_{AEPZ}$ ( $m^6.kmol^{-2}.s^{-1}$ )	Termoleküler tepkime mekanizmasına göre AEPZ'ye bağlı ileri yöndeki tepkime hız sabiti (amin-amin)
$k_{NHEPZ}$ ( $m^6.kmol^{-2}.s^{-1}$ )	Termoleküler tepkime mekanizmasına göre NHEPZ'e bağlı ileri yöndeki tepkime hız sabiti (amin-amin)
$k_{MEA}$ ( $m^6.kmol^{-2}.s^{-1}$ )	Termoleküler tepkime mekanizmasına göre MEA'ya bağlı ileri yöndeki tepkime hız sabiti (amin-amin)
$k_{DBU-A}$ ( $m^6/kmol^2.s$ )	Termoleküler tepkime mekanizmasına göre önerilen;amin karışımları eşitliklerindeki: DBU-Aktivatör tepkimesi hız sabiti
$k_{TMG-A}$ ( $m^6/kmol^2.s$ )	Termoleküler tepkime mekanizmasına göre önerilen;amin karışımları eşitliklerindeki: TMG-Aktivatör tepkimesi hız sabiti
MDEA	Metildietanolamin
MEA	Monoetanolamin
NHEPZ	1-(2-Hydroxyethyl)piperazine
NMP	N-metilpiperazin



PZ	Piperazin
R <sub>3</sub> N	Tersiyer amin
R <sub>2</sub> NH	İkincil amin
RNH <sub>2</sub>	Birincil amin
RTILs	Oda sıcaklığında iyonik sıvılar
rpm	Devir/dakika
SHA	Sterik engelli amin
std	Standart
TBD	1,5,7-Triazabisiklo[4.4.0]dec-5-en
TGA	Termal gravimetrik analiz
TMG	1,3,3-tetrametilguanidin
TSIL	Task Specific Ionic Liquid (Özellikli İyonik Sıvı)

# 1. GİRİŞ

Karbon dioksit, fosil yakıtların (kömür, doğal gaz, petrol ve türevleri) sanayide kullanılması sonucunda oluşarak atmosfere karışmaktadır. Termal güç santralleri dışında petrol rafinerileri, petrokimya tesisleri, hidrojen ve çimento fabrikaları belli başlı karbon dioksit üreten endüstrilerdir [1]. Atmosfere karışan karbondioksitin %80–85'i fosil yakıtlardan, %15-20'si de canlıların solunumundan ve mikroskobik canlıların organik maddeleri ayrıştırmasından kaynaklanmaktadır [2]. Bir yandan fosil yakıt kullanımının hızla artışı, öte yandan fotosentez için tonlarca karbondioksit harcayan ormanların ve bitkisel planktonların tahrip edilmesi, atmosferdeki karbon dioksit miktarını son 160 bin yılın en yüksek düzeyine ulaştırmıştır. Yapılan ölçümler, bu artışın devam ettiğini göstermektedir [3].

Üretilen karbon dioksitin atmosfere emisyonu, sera gazı etkisi nedeniyle uluslararası bir konu olup, kontrolsüz emisyon Kyoto protokülüyle sınırlandırılmak istenmektedir. Bu nedenle karbon dioksitin önce gaz karışımlarından seçici ayrılması ve daha sonra -ilk aşamada- zararsız depolanması (“CO<sub>2</sub> sequestration”) dünyanın gündemindedir ve uygulamalar başlamıştır [4]. Karbon dioksit, bol miktarda üretilen, ucuz, yanıcı ve toksik olmayan bir gazdır. Bu nedenle de C1 kimyasallarının üretimi için ileride başlangıç noktası olabilir. Halen ise üre ve polikarbonatlar gibi bazı değerli kimyasalların üretiminde kullanılmaktadır. Karbon dioksiti büyük çapta C1 kimyasallarına girdi olarak kullanmak ya da zararsız depolamak için öncelikle yaklaşık %3-14 arasında bu gazı içeren baca gazlarından ayırmak gerekmektedir [5]. Karbon dioksitin kimyasal ya da fiziksel olarak yakalanıp depolanması işlemi “Karbon Tutma ve Depolama (KTD)” olarak bilinmektedir.

Günümüzde karbon dioksitin bir gaz karışımından ayrıştırılabilmesi için kullanılacak en yaygın ve olgunlaşmış yöntem, gaz karışımından karbon dioksiti sulu amin çözeltilerine tersinir bir tepkimeyle absorplamaktır [6]. Alkanolaminler en az bir hidroksil (-OH) ve amino grubu içeren aminlerdir. Genel olarak hidroksil grubunun buhar basıncını düşürdüğü ve sudaki çözünürlüğü arttırdığı, amino grubunun ise absorpsiyona neden olan sudaki alkaliniteyi sağladığı düşünülür [7]. Amin-su bazlı sistemlerin çözülmesi gereken; kısıtlı karbon dioksit tutma kapasitesi, korozyona yol açma ihtimali, desorpsiyon işlemi sırasında karşılaşılan çözücü kaybı, suyun fazlaca varlığı sonucu artan pompalama ve ısıtma masrafları, son olarak da suyun yüksek özgül ısı ve buharlaşma gizli ısısına bağlı olarak artan enerji masrafları gibi karakteristik sorunları bulunmaktadır [8,9]. Bu sorunlar,

karbondioksitle çok hızlı tepkimeye girebilen ve kararsız karbamata dönüşüp yüksek miktarda karbondioksit absorplayabilen sterik engelli aminler ve amin karışımlarının önem kazanmasını sağlamıştır [10]. Fakat, bu tür kararsız karbamatı olan aminlerin tepkime hızları düşük olduğu için, bir aktivatör ilavesi ile (piperazin ve türevleri gibi) kullanılmaları önerilmektedir [11-14].

Bunun yanı sıra genellikle sulu ya da organik çözücü bazlı klasik kimyasal prosesleri-fazlaca ekipman değiştirmeden- kullanabilecek bir başka çözücü sistemi iyonik sıvılardır [15,16]. 1-alkil-3-alkil imidazolyum ya da alkilpiridinyum gibi büyük bir organik katyon ile  $\text{BF}_4^-$  ya da  $\text{PF}_6^-$  gibi küçük bir inorganik anyondan oluşan -60 ile 300 °C arasında sıvı halinde bulunabilen iyonik sıvıları farklı özelliklerle donatabilmek için molekül tasarımı (örneğin farklı alkil ve fonksiyonel grupların eklenmesi gibi) yapmak mümkündür [17].  $\text{CO}_2$ 'in iyonik sıvılardaki çözünürlüğü iyi olmasına rağmen yüksek oranda fiziksel absorpsiyon gerçekleştiği için  $\text{CO}_2$  tutma kapasiteleri sınırlıdır [15]. Bu kapasiteyi arttırmak için literatürde yapılan çalışmalarda TSIL (task specific ionic liquid) sistemleri geliştirilmiştir [18]. Eklenen reaktif amin fonksiyonel gruplarının  $\text{CO}_2$  tutma kapasitesini arttıracakları düşünülmüştür. Fakat bu kapasite molce 0.5 oranını geçememiştir. Ayrıca iyonik sıvıların oda sıcaklıklarında bile viskoziteleri diğer organik çözücülere oranla yüksektir [19]. Fonksiyonel grup eklendiğinde 20 kata kadar viskozite artış gözlemlenmiştir. Bu artış difüzyon parametrelerini kısıtladığı için ve proseslerde klasik ünit operasyonları imkansız hale getireceğinden iyonik sıvıların tek başına kullanımı pek mümkün gözükmemektedir [19].

Bu çalışmada, yeni ve özgün bir sistem olan  $\text{CO}_2$ -Tutan Organik Sıvı (KD-TOS)- iyonik sıvı hibrit çözeltilerinin mevcut alkanolamin çözeltilerine iyi bir alternatif olabileceği önerilmektedir. KD-TOS çözeltilerinin yüksek kaynama noktaları ve düşük özgül ısıları ile iyonik sıvıların; geniş sıcaklık aralığında sıvı fazda bulunması, yüksek termal kararlılığı, ihmal edilebilir buhar basıncı, ayarlanabilir fiziko-kimyasal karakteri ve yüksek  $\text{CO}_2$  çözünürlüğü gibi kendilerine özgü avantajlarının birleştirilmesiyle oluşturulan hibrit çözeltiler hem soğurma kapasitesini arttırmış hem de gerçekleşen tepkimenin daha hızlı gerçekleşmesini sağlamıştır [20-22]. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU), 1,5-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN), 1,1,3,3-Tetrametilguanidin (TMG) ve 1,5,7-Triazabisiklo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) gibi organik bazlarla, 1- Hekzanol gibi alkollerin farklı konsantrasyonlarda birleşimleriyle oluşan karbon dioksit tutan organik sıvıların, 1-etil, 3-metil imidazoliyum bis(triflormetilsulfonyl)imid (emim [TF2N]) gibi iyonik sıvıların

farklı konsantrasyonlarda oluşturulan hibrit çözücülere karbon dioksitin değişik sıcaklıklarda absorpsiyon kinetiği ve performansı, karıştırmalı mini reaktör ve durdurulmuş akış tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Bir fiziksel absorbent ile bir kimyasal absorbent karışımı bu yeni tür bir çözücünün getireceği sinerji daha önce tam olarak ortaya konulmamıştır.

KD-TOS'lara eklenen iyonik sıvının KD-TOS'lardaki uçucu alkolün (hekzanol vs.) etkisini azalttığı ve yüksek bir termal kararlılık getirdiği de gözlemlenmiştir. Ayrıca iyonik sıvılara fonksiyonel bir amin grubu eklemek yerine bu hibrit çözeltileri hazırlamak çok daha pratik ve hızlı olmuş, yüksek sentez maliyetlerini de gerektirmemiştir.

İyonik sıvı + KD-TOS hibrit sistemleri tamamen özgün olup literatürde hiçbir çalışmaya rastlanmamıştır. Fakat bu sistemlere benzer olan iyonik sıvı + sulu amin çözelti karışımları ile ilgili bazı kavramsal çalışmalar bulunmaktadır [5]. Bu çalışmalar kapsamında ise kinetik parametreler ile hiçbir bulguya rastlanmamıştır. Sadece mevcut olarak kullanılan alkanolamin sistemleri ile ilgili kinetik çalışmalar yapılmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

Fosil yakıtların kullanımına ve insanoğlu aktivitelerine bağılı olarak atmosfere salınan sera gazlarının (GHGs) miktarındaki artışın, doğal sera etkisini şiddetlendirmesi ile küresel ısınma ve buna bağılı iklim değışiklikleri görölmektedir. Sera gazları arasında küresel ısınmaya ve dolayısı ile iklim değışikliklerine en büyük etkisi olan gaz karbon dioksittir [2]. %78.6 tutarındaki aslan payı ile fosil yakıt tabanlı enerji santralleri sabit CO<sub>2</sub> kaynakları arasında önemli bir rol almaktadır [1].

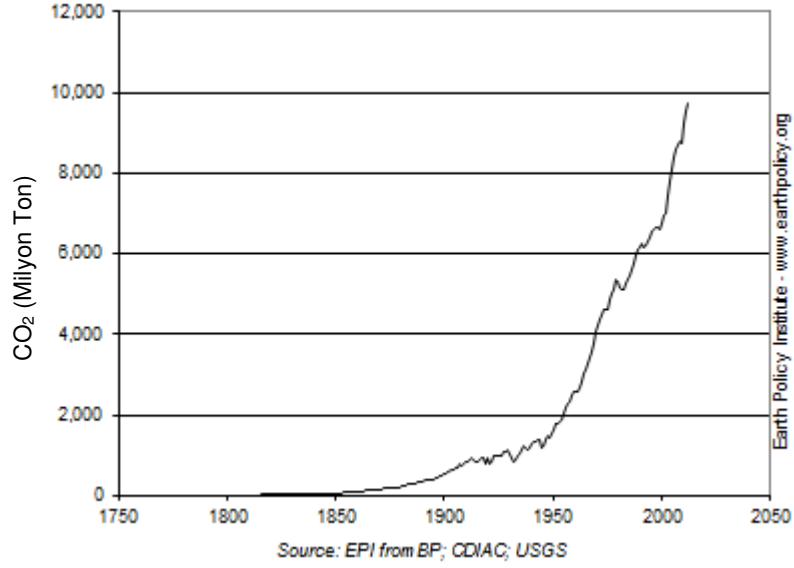
Kyoto protokolüyle kısıtlanmak istense de, değışik endüstrilerde ve faaliyetlerde karbondioksit üretilmekte ve halen çoğı kez atmosfere bırakılmaktadır. Ancak, karbondioksit emisyonlarını %5 oranında azaltmak için bütün ölkelerin doğayı etkilemeyen yeni endüstri politikalarını devreye sokmak zorunda olduğı belirtilmektedir [3]. Uluslararası İklim Değışikliği Paneli (IPCC) tarafından yürütölen çalışmalar, atmosferdeki CO<sub>2</sub> konsantrasyonunun 550 ppm (yaklaşık mevcut seviyenin iki katı) aşması halinde önemli çevresel ve sosyal hasarların olasılığının büyük ölçüde artacağını ve 2100 yılında küresel sıcaklıkta 1.9°C bir artış olacağını tahmin etmektedir [4]. CO<sub>2</sub> konsantrasyonunu bu seviyede veya altında tutabilmek için küresel emisyonların 2050 yılına kadar %50-60, 2100 yılına kadar %70-90 azaltılması gerekmektedir. Bu sebeplerden ötürü, karbon dioksit yakalama ve depolama günümüzde yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Karbon dioksitin atmosfere salıverilmesi yerine endüstriyel gaz karışımlarından ayrıştırılarak bir biçimde depolanması son yıllarda büyük önem kazanmıştır.

### 2.1. Karbon Dioksit Emisyonu

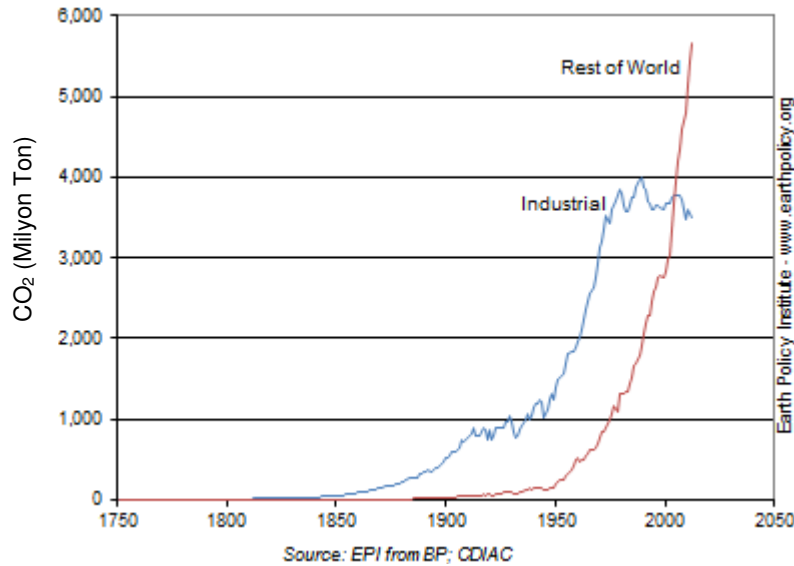
Karbon dioksit emisyonları termik santrallerin yanısıra, proses endüstrilerinin çoğundan kaynaklanabilir. Aşağıda önemli emisyon değıerleri olan üç örnek verilmiştir.

#### 2.1.1. Fosil Yakıt Bazlı CO<sub>2</sub> Emisyonları

Karbon dioksitin özellikle termik santral ve ileride daha da yaygınlaşacak olan fosil yakıtlara ve biokütleye dayalı hidrojen fabrikalarında, demir-çelik ve çimento sektörlerinde üretilmesi hızla devam etmektedir [23,24]. En büyük CO<sub>2</sub> emisyon kaynakları, fosil yakıtların yakılmasıyla karbon oksidasyonu sonucu oluşur. Bu emisyonlar, elektrik üretiminde, petrol rafinerilerinde ve büyük endüstriyel faaliyetlerde fosil yakıt yakımı ile ilişkilidir. Şekil 2.1 ve Şekil 2.2 dünyadaki karbondioksit üretiminin artışını göstermektedir.



Şekil 2.1. Tüm karbon dioksit emisyonları (1751-2012)



Şekil 2.2. Endüstriyel ve diğer ülkelerde CO<sub>2</sub> emisyonları (1751-2012)

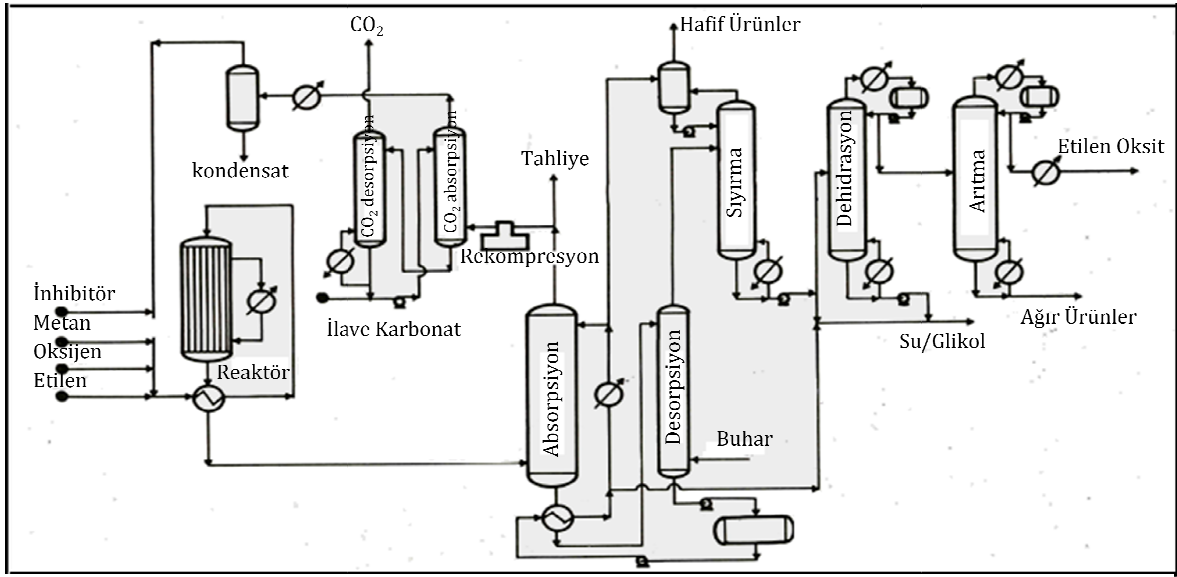
Şekil 2.2'den de görüleceği gibi gelişmiş ülkelerde karbon dioksit üretimi belirli ölçüde sınırlansa da, Türkiye gibi gelişen ülkelerde hızla artmaktadır. Üretilen karbon dioksitin atmosfere emisyonu, sera gazı etkisi nedeniyle uluslararası bir konu olup, kontrolsüz emisyon Kyoto protokülüyle sınırlandırılmak istenmektedir. Bu nedenle karbon dioksitin önce gaz karışımlarından seçici ayrılması ve daha sonra -ilk aşamada- zararsız depolanması ("CO<sub>2</sub> sequestration") önemli bir konudur [25,26]. Aslında karbon dioksit, yanıcı ve toksik olmayan ve bol miktarda üretilen bir kimyasaldır ve ileride C1 kimyasalları vb. üretilmesinde kullanılabilir. Bu konuda da yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Mevcut durumda CO<sub>2</sub> dönüşümü ancak çok kısıtlı bir biçimde



karbon dioksit yakalama teknolojileri kullanılmaktadır. Bunlar; fiziksel/kimyasal absorpsiyon [33,34], adsorpsiyon [35], membranla ayırma [36,37], fiziksel/kimyasal adsorpsiyon ve moleküler elekler [38], kuru-amin adsorpsiyonu [39], mineral karbonasyon [40] vb. şeklinde sıralandırılabilir.

### 2.1.2. Etilen Oksit Üretiminde CO<sub>2</sub> Emisyonu

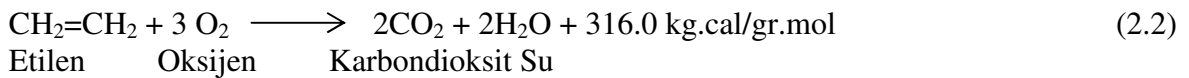
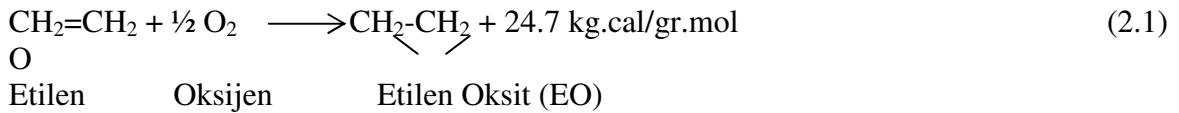
Etilen oksit (EO), etilenin oksijen ile doğrudan oksitlenmesiyle; etilen glikol ise etilen oksitin su ile tepkimesiyle elde edildiği bir prosestir [41].



Şekil 2.4. Etilen Oksit ve Etilen Glikol üretim şeması [42]

Etilen ve oksijen, geri-dönen gazla birleştirilerek büyük bir izotermal katalitik reaktöre beslenir. Bu prosesin en büyük dezavantajı, etilen oksit seçiciliğinin çokdüşük olmasıdır. Prosesteki bu verimsizlik etilenin karbondioksit ve suya dönüşerek kaybedilmesinden kaynaklanmaktadır. Tepkimelerde özel bileşimli bir gümüş katalizör kullanılarak, EO seçiciliği artması sağlanmaya çalışılsa da EO verimi %80 civarındadır.

Isı, Basınc, Katalizör



Eşitlik 2.1'de ifade edilen dönüşümde katalizör aktivitesinin rolü çok önemlidir. Aktivite, katalizörün reaktiflik göstergesidir. Daha yüksek aktiviteye sahip katalizör, hedeflenen



üretim miktarı için daha düşük sıcaklığa ihtiyaç duyar. Katalizörün aktivitesi artarken reaktör soğutucu akışkanın sıcaklığı azalır. Reaktördeki gaz akımının CO<sub>2</sub> miktarının molce %15'ten büyük olması durumunda katalizör aktivitesi ters yönde etkilenmektedir. Bu sebeple, etilen oksit sıyırıcısında ayrılan gaz, tekrar etilen oksit reaktörüne döndürülmeden önce, karbondioksit ayırma ünitesinde işlem görmesi gerekmektedir. Geri-dönen gaz akımından CO<sub>2</sub> uygun bir çözücüyle yıkanarak uzaklaştırılır veya istenirse geri kazanılır [43].

### 2.1.3. Hidrojen Üretiminde CO<sub>2</sub> Emisyonu

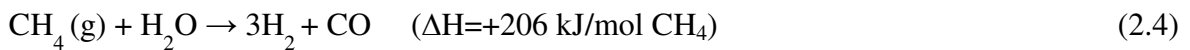
Hidrojen, endüstriyel bir kimyasal madde olarak kullanılmasının dışında, bir enerji kaynağı olarak kullanılabilirdiği teknolojilerin geliştirilmesi çağımızın önemli buluşlarından [44]. Doğada bileşik biçimde bol miktarda bulunan ama serbest biçimde bulunmayan hidrojen doğal enerji kaynağı değildir. Hidrojen birincil enerji kaynakları ve değişik hammaddelerden dönüştürme işlemi ile üretilmektedir. Hidrojenin kömürün gazlaştırılmasıyla elde edilmesi en eski üretim metodlarından biridir.

Hidrojen üretiminde kullanılan en popüler metot buhar reformlama prosesidir. Prosesin temeli hidrokarbonların buharla kobalt, nikel gibi bir katalizör varlığında 750-1000 °C tepkimeye sokularak sentez gazı (hidrojen ve karbon monoksit) elde edilmesidir [44].



Dünya hidrojen üretiminin %50'sini doğal gazın buharreformlama prosesi oluşturur; metanın ağırlıkça %25'i hidrojendir, tepkime 5-25 bar basınçtaki katalizörlü reaktördeki metana yüksek sıcaklıktaki buhar verilerek yapılır [44].

Metan reformlama tepkimesi:



Metan reformlama tepkimesinden elde edilen gaz akımı fazla miktarda karbon monoksit içerir. Bu nedenle reformerden çıkan karbon monoksit, buhar ile tepkimeye sokularak (CO-şift prosesinden geçirilerek) hidrojen ve karbon dioksit döndürülür [45].

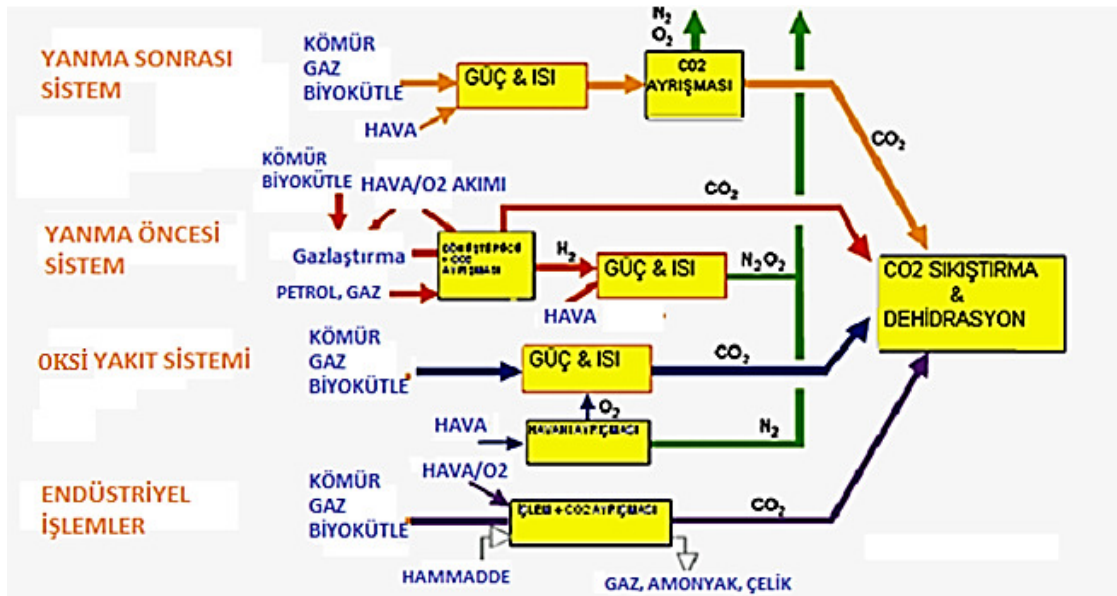
Şift tepkimesi



Tepkimelerden açığa çıkan karbon dioksiti uzaklaştırmak için fiziksel ya da kimyasal prosesler ile CO<sub>2</sub> ayrıştırılır.

## 2.2. Karbon Dioksit Yakalama Sistemleri

Özellikle termik enerji santrallerinde, rafinasyon ve petrokimya, çimento, demir-çelik vb. değişik proses endüstrilerinde, karbon dioksit çok yüksek miktarlarda üretilmekte ve çoğu kez atmosfere bırakılmaktadır. Bu tür gaz karışımlarında bulunan karbon dioksiti, yakalama işlemi için mevcut tesislere entegre bir yakalama sistemi gerekmektedir. Şekil 2.5'te gösterilen üç temel CO<sub>2</sub> yakalama sistemi vardır. Bu sistemler; yanma öncesi, yanma sonrası ve yakıtı oksitlendirmedir [46].



Şekil 2.5. Karbon Dioksit Yakalama Teknolojileri [47]

Yanma öncesi karbondioksit tutma sistemimevcut termik santrallerin çoğuna uygulanan yakalama stratejisidir. Yakıtın yüksek basınç altında hava veya bazı durumlarda da buhar ile tepkimeye sokulmasıyla karbonmonoksit (CO) ve hidrojen gazı (H<sub>2</sub>) elde edilir. Gazlaştırıcıdan alınan karbonmonoksit ve hidrojen gazı içeren sentez gazı, su buhar değiştirici reaktöründe buhar ile tepkimeye girerek (şift tepkimesi) karbondioksit ve hidrojen elde edilir. Hidrojen kombine çevrim santrallerinin gaz türbinlerinde yakıt olarak kullanılır. Karbondioksit ise gaz karışımından ayrılır. Yanma gazındaki CO<sub>2</sub> kısmi basıncı yüksek olduğu için daha verimli yakalama mümkün olmaktadır. Tesis kurulum maliyetinin çok yüksek olması önemli bir dezavantajdır [48].

Yakma sonrası karbondioksit tutma sitemi baca gazından karbondioksit giderimi için en yaygın kullanılan yakalama teknolojisidir. Yakma işleminin tamamlanması sonrasında

oluşan baca gazı içindeki CO<sub>2</sub>'in kısmi basıncı düşük olduğu için yakalama işleminde kimyasal çözücülerin kullanımı gerekmektedir. Yakma sonrası karbondioksit tutma sistemleri için genellikle amin bazlı solventler, karbonat prosesi, sulu amonyak prosesi, katı absorbentler, membranlar, metal organik çatılar, enzim temelli sistemler ve iyonik sıvılar kullanılmaktadır [49].

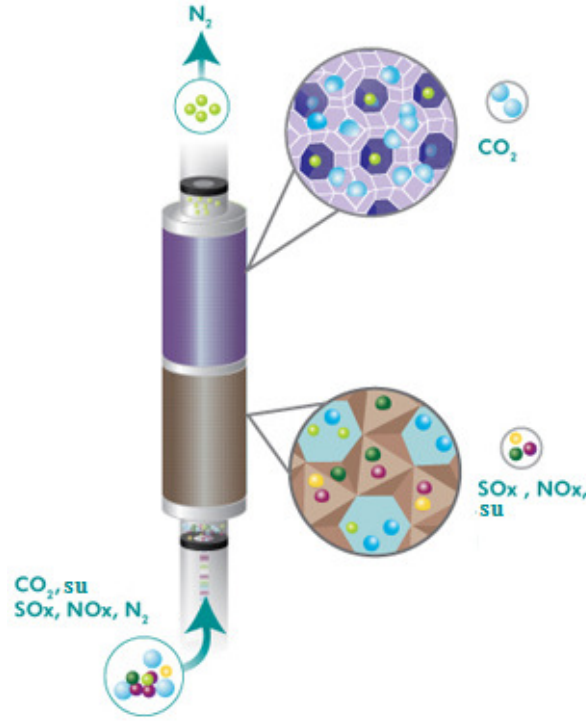
Yakıtı oksitlendirme sistemi, hava yerine zenginleştirilmiş oksijen ya da saf oksijen kullanılarak yakma ile baca gazındaki CO<sub>2</sub> derişiminin artırılması esasına dayanan bir sistemdir. Hava yerine oksijen kullanılmasında amaç hava içinde yüksek oranda bulunan azotun bertaraf edilmesi ve böylece baca gazının yüksek derişimde CO<sub>2</sub> içermesidir. O<sub>2</sub> üretimi ve CO<sub>2</sub> yakalanması için fiziksel yöntemler de kullanılabilir. Daha az kimyasal kullanımı, operasyon maliyetlerindeki düşüşü ve çevresel katı ve sıvı atıkların minimizasyonunu da beraberinde getirmektedir. En önemli dezavantajı ise yüksek miktarlarda saf oksijene ihtiyaç duymasıdır [50].

### **2.3. Karbon Dioksit Yakalama Yöntemleri**

CO<sub>2</sub> yakalamada birçok potansiyel metot vardır. Bunların başlıcaları absorpsiyon, adsorpsiyon ve membranla ayırma metotlardır. Çok daha radikal bir çözüm olarak "ultrasound" eşliğinde CO<sub>2</sub> desorpsiyonu kullanılmak istenmektedir [51]. Yeni araştırılan bir başka yöntem ise, elektrokimyasal yollarla amin çözeltisi rejenerasyonudur [52]. Son yöntemde desorpsiyon, faz değişimi olmadan gerçekleşebildiğinden, ciddi enerji tasarrufu söz konusudur.

#### **2.2.1. Adsorpsiyon ile Yakalama**

Adsorpsiyon, CO<sub>2</sub>'in yüksek basınç altında gözeneklere sahip malzemelere (adsorban) tutunması ve etkiyen basıncın kaldırılması sonucu CO<sub>2</sub>'yi geri bırakmasına dayanan bir ayırım metotudur (Şekil 2.6). CO<sub>2</sub> yakalanmasında yaygın olarak kullanılan adsorbanlar; zeolitler, aktif karbon, alimüna, metal oksitler ve sodyum- potasyum karbonatlarıdır.

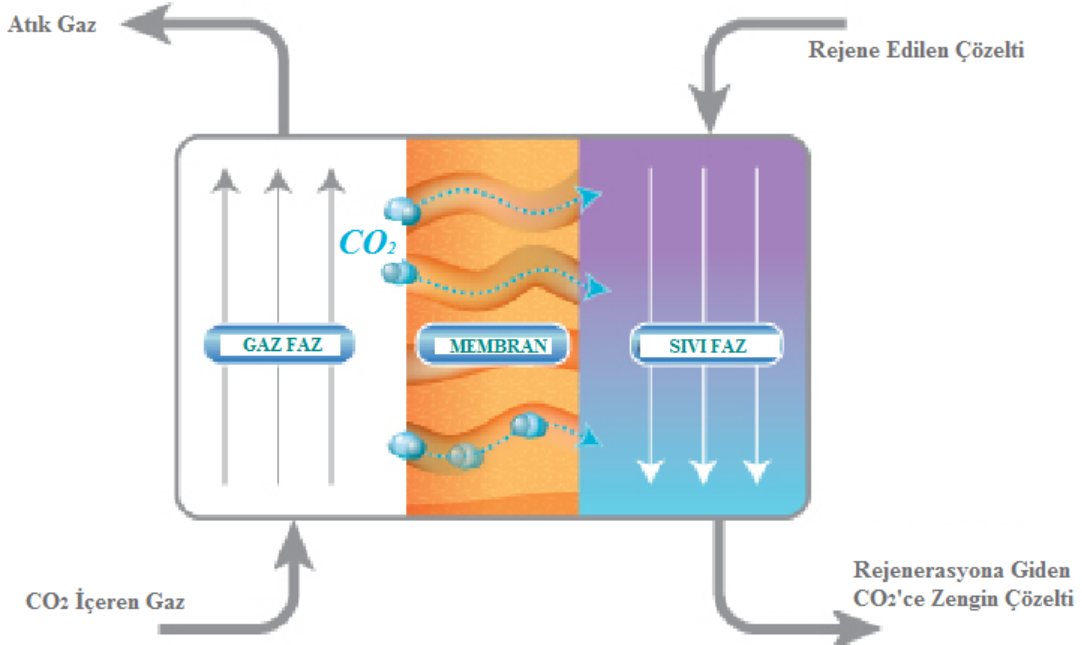


Şekil 2.6. Adsorpsiyon yöntemiyle CO<sub>2</sub> yakalama

Adsorpsiyon, adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvet çeşitlerine göre “fiziksel adsorpsiyon” ve “kimyasal adsorpsiyon” olmak üzere ikiye ayrılır. Fiziksel adsorpsiyon Van Der Waals kuvvetleri gibi zayıf bağlar ve çekim kuvvetleri sonucu meydana gelir. Adsorpsiyon işleminde, adsorban ve karbon dioksit kovalent bağ oluşturmadıkları için, rejenerasyon işlemi için diğer yöntemlere göre daha düşük enerjiye ihtiyaç duyarlar [53]. Rejenerasyon işlemi için genellikle basınç salınımlı tutunma (pressure swing adsorption) ya da sıcaklık salınımlı tutunma (temperature swing adsorption) yöntemlerinden biri ya da bunların bileşimi kullanılır. Kimyasal adsorpsiyon ise adsorplanan moleküllerde adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasında kimyasal tepkime oluşması, elektron alış verişi olması sonucunda meydana gelir. Fiziksel adsorpsiyonda bağ etkileşimleri sadece moleküller yüzeyinde olurken kimyasal adsorpsiyonda moleküller içindedir. Fiziksel adsorbent rejenere edilip tersinir kullanılabilirken kimyasal adsorbent rejenere edilebilirliği etkileşimde olduğu adsorbata bağlıdır. Mevcut adsorpsiyon sistemleri, adsorbanların yüksek maliyetle elde edilmelerinden dolayı büyük çaptaki baca gazı ayırmaları için uygun değildir. Ayrıca, adsorbanların su buharıyla temas etmeleri halinde bozunmaya uğramaları, çok geniş yüzey alanı gerektirmeleri, basınç düşmesi yaratmaları ve ısı aktarımı zorlukları gibi kullanım kısıtlılıkları vardır [54].

### 2.3.2. Membranlarla Ayırma

Son 25 yıldır, membran teknolojisi ile gazların ayrılmasına yönelik önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Henüz olgunlaşmamış bir yöntem olmasına rağmen, bu teknoloji, hava ayrıştırması, hidrojen geri dönüşümü ve doğalgaz saflaştırılması gibi çeşitli endüstriyel işlemlerde başarılı bir şekilde test edilmiştir. Membranlar, işletme ve bakım kolaylıkları, ortalama maliyet-performans oranı, uyumluluk ve çeşitlilik gibi birçok avantaja sahiptirler. Bir güç santralinin baca gazından CO<sub>2</sub>'i polimerik membranlar ile ayırma ilk kez Van Der Sluijs et al. [55] and Feron et al. [56] tarafından önerilmiştir. Elde ettikleri sonuçlar, bu yöntem ile önemli ölçüde (%76'akadar) CO<sub>2</sub> ayırımı sağlanabildiğini ve işlemin ekonomik rekabet gücünün kullanılan polimer malzemelerin seçiciliğine bağlı olduğunu göstermiştir. Membranlardan gaz akımının geçişi basınç farkı ile sağlandığından, genellikle yüksek basınçlı gaz akımlarından karbon dioksiti ayırmada membranlar kullanılır (Şekil 2.7).



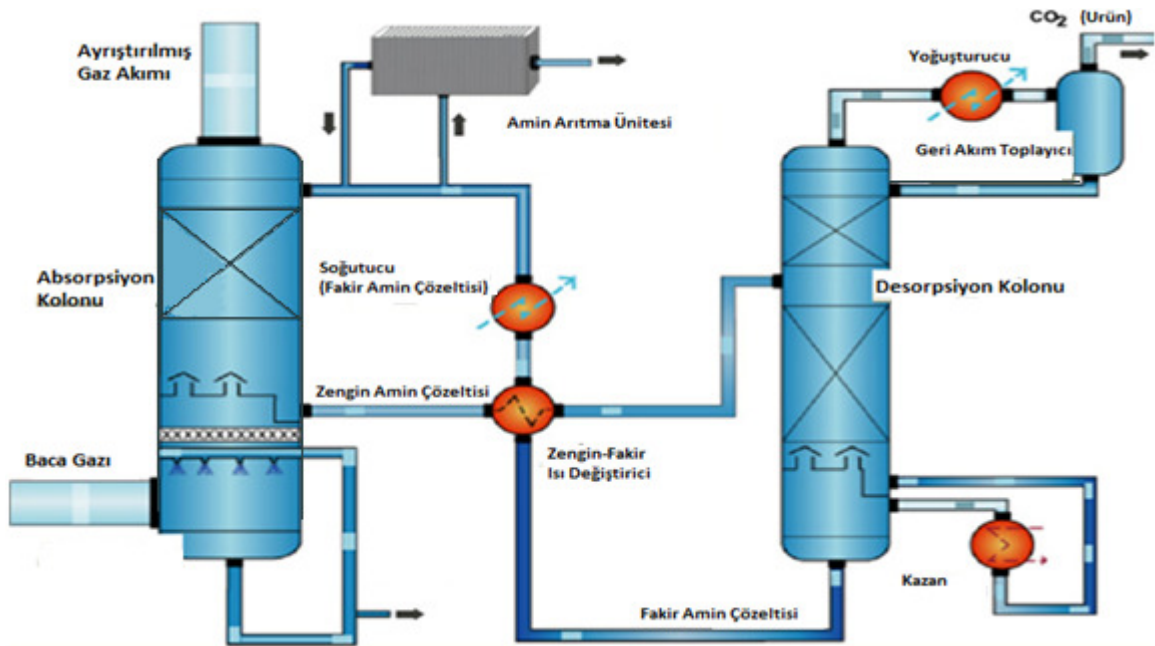
Şekil 2.7. Membranla CO<sub>2</sub> ayırma prosesi

Yüksek sıcaklıkta çalışabilmek için gözenekli seramik ve düşük sıcaklıkta çalışabilmek için ise polimerik membranlar önerilmektedir [57]. Membranların rejenerasyonu için gerekli malzemelerin ve enerjinin maliyeti bu yöntemin kullanımını kısıtlamaktadır.

### 2.3.3. Absorpsiyon ile Yakalama

Halen, güç santralleri vb. büyük çaplı uygulamalarda CO<sub>2</sub> yakalamak için sadece kimyasal absorpsiyon/desorpsiyon yöntemi uygulanabilir görünmektedir [58]. Böylece absorpsiyon

kolonunda tersinir kimyasal tepkime sonucu, kütle aktarım hızının yanında çözelti kapasitesi de çok fazla artabilmekte ve tepkime desorpsiyon kulesinde tersine dönüştürüldüğünden çözücü rejenere edilebilmektedir. Karbon dioksitin yakalanmasında genellikle alkali bir çözeltinin asidik gaz ile tersinir tepkimesinden yararlanır. Tipik bir karbon dioksit absorpsiyon prosesinin akım şeması Şekil 2.8’de görülebilir. Bir amin gaz yıkayıcı iki ayrı üniteden oluşur. Bunlar, karbon dioksit bakımından fakir çözücünün düşük sıcaklıkta (40 °C- 60 °C), yüksek basınçta baca gazıyla tepkimeye girdiği absorpsiyon kolonu ve karbon dioksit bakımından zengin sıvının yüksek sıcaklıkta ve atmosferik basınçta karbondioksitten arındırıldığı desorpsiyon kolonudur. Bu işlem sıvının rejenerasyonu olarak da bilinir. Rejenere olmuş ve karbondioksit bakımından artık fakir hale gelen sıvı tekrar kullanılmak üzere absorpsiyon kolonuna gönderilir. Desorbe edilen karbondioksit ise sıkıştırılarak, depolanmak üzere sistemden ayrılır, ya da başka bir işleme gönderilir [4].



Şekil 2.8. Karbon Dioksit Absorpsiyon ve Desorpsiyon İşlemleri için Kullanılan Genel Akım Şeması

Bu prosesin sabit yatırım giderlerini daha çok CO<sub>2</sub>-amin tepkime hızı belirlemekte, işletme giderlerini ise -ağırlıklı olarak çözücü sirkülasyon hızıyla doğrudan orantılı olan- kazanın (“reboiler” in) enerji gereksinimi (“reboiler duty”) etkilemektedir.

### 2.3.3.1. Karbon Dioksit Absorpsiyonunda Kullanılan Çözücüler

Asit gazlarının soğurulmasını sağlayan çözücüler, fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki kategoriye ayrılır [59]. Asit gazlarından biri olan karbondioksitin soğurulmasında hem fiziksel hem de kimyasal çözücüler kullanılır.

Fiziksel çözücüler; hiç bir kimyasal tepkime olmadan karbondioksiti Henry yasasına göre soğurup, fiziksel olarak çözerler. Eğer karbondioksitin kısmi basıncı yüksek ise ve işlemde yüksek ayırma verimi istenmiyorsa, fiziksel çözücüler ile absorpsiyon, kullanılacak en ekonomik ayırma yöntemidir. Çünkü fazla ısı işlem uygulamasına gerek duyulmadan, karbondioksitin kısmi basıncı düşürülerek, çözücünün rejenerasyonunu sağlamak mümkündür [60]. Seleksol ve Rektisol gibi glikol bazlı çözücüler CO<sub>2</sub>'in doğal gazdan ayrılması için yaygın kullanılan fiziksel çözücülerdendir [61]. Alkol, glikol ya da eter gibi organik polar çözücülerle absorpsiyon “fiziksel absorpsiyon” olarak adlandırılır.

Kimyasal çözücüler ise karbondioksiti sadece fiziksel olarak çözmekle kalmayıp aynı zamanda karbondioksit ile tepkimeye girerler. Daha düşük kısmi basınçtaki karbondioksiti fiziksel çözücülere göre daha yüksek verimlilikle soğurabilirler. Kimyasal çözücüler, karbondioksitin kısmi basıncının özellikle düşük seviyelere indirilmesi istenen uygulamalarda ekonomik nedenlerden dolayı tercih edilir. Ancak, ayırma işlemi kimyasal tepkimeye dayandığı için ayırmadaki kısıtlayıcı faktör sitokiyometridir. Yüksek sıcaklık ve düşük basınçta tepkime ters yönde ilerler ve çözücünün rejenerasyonu sağlanır. Kimyasal çözücülerle absorpsiyon “kimyasal tepkimeli absorpsiyon” olarak adlandırılır. Petrol, doğal gaz ve amonyak endüstrisi gibi pek çok endüstride kimyasal çözücü olarak (alkanol) aminler tercih edilir ve çoğunlukla sulu çözeltileri kullanılır [58].

Çizelge 2.1. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon yöntemleri ile CO<sub>2</sub> yakalama performanslarının karşılaştırılması

	Birim İşlem	Proses Tanımı/ Kimyasal Bileşenler	Avantajları	Dezavantajları	Kaynak
ABSORPSİYON	Fiziksel	Seleksol	• Düşük buhar basıncı ve toksiklik (Seleksol)	• Düşük adsorpsiyon kapasitesi	[62]
		Rektisol	• Düşük korozyon (Rektisol)	• Düşük dayanım ömrü (Seleksol)	
	Purisol	• Düşük enerji tüketimi (Purisol)	• Yüksek yatırım ve işletim maliyeti (Rektisol)		
ABSORPSİYON	Kimyasal	Alkanolamin Çözeltisi (MEA, DEA, MDEA)	• Yüksek adsorpsiyon kapasitesi	• Yüksek korozyon hızı	[63, 64]
		Sterik engelli amin (AMP)	• Düşük çalışma sıcaklığı ve basıncı	• Rejenerasyon için gerekli yüksek enerji tüketimi	
		Aktivatör (PZ)		• Büyük absorber hacmi	
		İyonik sıvı	• Düşük buhar basıncı • Düşük toksiklik  • Yüksek termal kararlılık • Yüksek polarite	• Yüksek viskozite • Rejenerasyon için gerekli yüksek enerji tüketimi • Yüksek birim maliyeti	[65]
ADSORPSİYON	Fiziksel	Aktif karbon (AC)	• Düşük maliyet	• Düşük adsorpsiyon kapasitesi	[65, 66]
		Zeolit	• Yüksek termal kararlılık (AC)	• Düşük CO <sub>2</sub> seçiciliği	
	Silika (MS)	• Neme karşı düşük duyarlılık (AC)	• Düşük adsorpsiyon kinetiği		
		Metal-organik çerçeveler (MOFs)	• Büyük ve ayarlanabilir gözenek boyutu (MS, MOFs)		
ADSORPSİYON		Amin bazlı adsorbanlar	• Ekzotermik tepkime	• Sentez adsorbanın deaktivasyonu	[66]
		Alkali metal bazlı adsorbanlar	• Yüksek adsorpsiyon kapasitesi	• Düşük CO <sub>2</sub> seçiciliği	
		Lityum bazlı adsorbanlar	• Doğal minerallerin düşük maliyeti	• Difüzyon dirençleri	
	Kimyasal	Alkalin katı atık	• Termodinamik olarak kararlı ürün • Birçok uygulamada tekrar kullanım imkanı	• Düşük adsorpsiyon kapasitesi • Düşük adsorpsiyon kinetiği ve kütle transferi • Parçalama işleminde yüksek enerji tüketimi	[67]



#### 2.3.4. Aminler

Günümüzde karbondioksitin bir gaz karışımından ayrıştırılabilmesi için kullanılacak en yaygın yöntem, gaz karışımından karbondioksiti amin çözeltilerine tersinir bir tepkimeyle absorplamaktır. Alkanolaminler hidroksil grubu (-OH) içeren aminlerdir. Her bir alkanolamin en az bir hidroksil ve bir amino grubuna sahiptir. Genel olarak hidroksil grubunun buhar basıncını düşürdüğü ve sudaki çözünürlüğü arttırdığı, amino grubunun ise absorpsiyona neden olan sudaki alkaliniteyi sağladığı düşünülür. Alkanolamin çözeltileri düşük oranda karbon dioksit içeren gaz karışımlarından, karbon dioksiti etkili olarak absorplamaktadırlar. Fakat, bu çözeltilerin kendine has bazı dezavantajları mevcuttur. Bu dezavantajların başlıcaları proste neden oldukları korozyon, düşük absorpsiyon kapasiteleri, çözücünün buharlaşma nedeniyle kaybı ve yine çözücünün yüksek özgül ısısı şeklinde sıralanabilir [8]. Örnek olarak bu çözeltilerden yaygın olarak kullanılan monoetanolamin (MEA)-su karışımı kütlece %30'un üzerindeki derişimlerde kullanıldığında proste korozyona yol açmaktadır [38]. MEA derişimindeki bu kısıtlama sonucunda karbon dioksit tutma kapasitesi de kısıtlanmış olmaktadır. Dolayısıyla, geriye kalan kütlece %70'lik su oranı prostedeki pompalama ve ısıtma masraflarının artmasına neden olmaktadır. Ayrıca desorpsiyon kolonunda da bu suyun yüksek özgül ısısına (4 J/g.K) bağlı olarak ek ısı maliyetleri ortaya çıkmaktadır [68]. Karbondioksitin, karbondioksitçe zengin çözeltiden (kısaca zengin çözelti olarak adlandırılmaktadır) ısıl işlem vasıtasıyla sıyrılması işlemi yaklaşık 100 °C'nin üstünde yapılmakta ve bu da enerji gereksiniminin ("reboiler duty") artmasına neden olmaktadır.

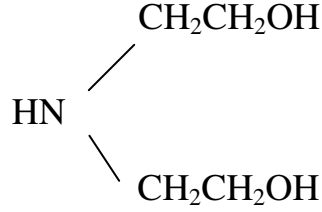
Aminler azot atomuna doğrudan bağlı hidrojen atomu sayısına göre gruplandırılırlar ve yapısal özelliklerine göre üç gruba ayrılırlar: Primer aminler (RNH<sub>2</sub>), sekonder aminler (R<sub>2</sub>NH), tersiyer aminler (R<sub>3</sub>N) [10].

- Primer aminler: İki hidrojen atomunun azot atomuna direk bağlı olduğu, başka bir ifadeyle amonyak molekülünün bir hidrojen atomunun yerine etanol grubunun bağlı olduğu aminlerdir. Endüstride kimyasal tepkimeli absorpsiyon işlemlerinde en çok kullanılan primer amin, bir alkanolamin olan monoetanolamindir.



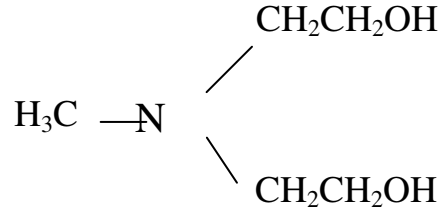
Şekil 2.9. Monoetanolamin (MEA)

- Sekonder aminler: Sadece bir hidrojen atomunun azot atomuna direk bağlı olduğu, başka bir ifadeyle amonyak molekülünün iki hidrojen atomunun yerine iki etanol grubunun bağlı olduğu aminlerdir. Endüstride kimyasal tepkimeli absorpsiyon işlemlerinde en çok kullanılan sekonder amin bir alkanolamin olan dietanolamindir.



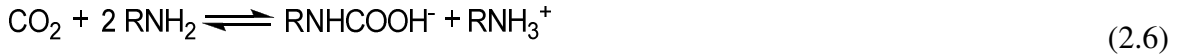
Şekil 2.10. Dietanolamin (DEA)

- Tersiyer aminler: Tersiyer aminler azot atomuna bağlı hidrojen atomu bulundurmazlar. Azot atomuna bağlı hidrojen atomları yerine ya alkil ya da alkanol grupları bağlıdır. Endüstride kimyasal tepkimeli absorpsiyon işlemlerinde en çok kullanılan tersiyer aminlere verilebilecek en iyi örnek yine bir alkanolamin olan metildietanolamindir.

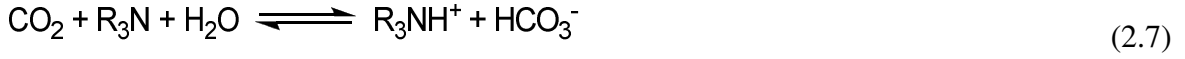


Şekil 2.11. Metildietanolamin (MDEA)

Sulu ortamda primer, sekonder ve tersiyer aminlerin, CO<sub>2</sub> ile tepkimeleri moleküler yapılarına bağlı olarak farklılık gösterir [11]. Primer ve sekonder aminler CO<sub>2</sub> ile tepkimeye girerek karbamat iyonu (RNHCOOH<sup>-</sup>) oluştururlar. Eşitlik 2.6'da bir primer aminin (RNH<sub>2</sub>), CO<sub>2</sub> ile tepkimesi örnek olarak verilmiştir.



Tersiyer aminler (R<sub>3</sub>N) ise azot atomuna direk bağlı hidrojen atomu bulundurmadıklarından, CO<sub>2</sub> ile tepkimeye girdiklerinde karbamat iyonu oluşturamazlar. Bunun yerine CO<sub>2</sub> hidrolizine neden olarak bikarbonat (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) oluşumunu gerçekleştirirler (Eşitlik 2.7).



Birkaç istisna amin dışında, primer ve sekonder aminlerin, 1 mol karbon dioksiti yakalayabilmeleri için iki mol aminle tepkimeye girmeleri gerekmektedir. Tersiyer aminler ve amidinler 1:1 molar oranla daha yüksek absorpsiyon kapasitesine, fakat daha düşük absorpsiyon hızına sahiptirler [69].

Bu nedenlerle karbon dioksit absorpsiyonu için seçilecek çözeltilerin absorpsiyon hızı ve kapasitesi yüksek, buhar basıncı düşük ve rejenerasyonu kolay olmalıdır. Bunlar gibi işlemin verimine etki edebilecek diğer faktörler olarak, aminin degradasyon hızı, koroziyon hızı ve üretim maliyeti düşünülebilir [6].

MEA, DEA ve MDEA'nın sulu çözeltilerinin karbon dioksitle tepkimesine ilişkin karakteristik özelliklerini gösteren veriler verilmiştir.

Çizelge 2.2. Sulu ortamda karbon dioksit ve MEA, DEA ve MDEA tepkimesinin karakteristik verileri

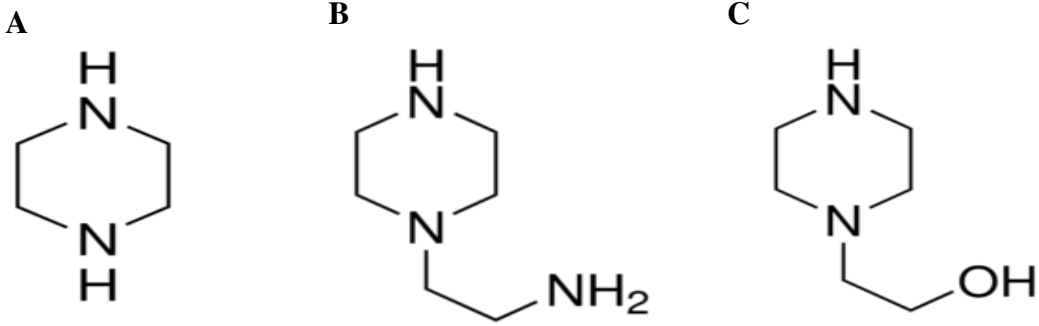
Grup	Amin (A)	$k^a$ [m <sup>3</sup> /mol.s](T= 25°C)	A : CO <sub>2</sub>	Rejenerasyon Isısı <sup>d</sup> (kJ/mol)
Primer	MEA	5.5 <sup>b</sup>	2:1	-82
Sekonder	DEA	1.3 <sup>c</sup>	2:1	-69
Tersiyer	MDEA	4 x 10 <sup>-3c</sup>	1:1	-49

<sup>a</sup>r= -k[A][CO<sub>2</sub>], <sup>b</sup>(Alper [70]; Ali [71]) <sup>c</sup>(Versteeg et. al.[72]), <sup>d</sup>(Carson et. al.[73])

MEA, geleneksel aminler içerisinde karbondioksitle en hızlı tepkimeye giren ancak rejenerasyonu için de en fazla ısı gereksinimi olan amindir. Bunun nedeni karbondioksitle kararlı yapıda karbamat oluşturmasıdır [6]. MDEA ise, bir tersiyer amin olduğundan, MEA ve DEA'ya göre çok daha düşük tepkime hızına, ancak daha yüksek absorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ayrıca rejenerasyonu için daha az ısı gereksinimine sahiptir. Düşük olan tepkime hızı, az miktarda primer ya da sekonder amin ilavesi ile önemli ölçüde artırılabilir [10]. Böylece primer ve sekonder aminlerin yüksek tepkime hızı özelliği ile, tersiyer aminlerin yüksek absorpsiyon kapasiteleri ve kolay rejenerasyon özellikleri birleşmiş olacaktır. Bu durum tek bir aminin yerine, amin karışımlarının seçilmesinin çok daha avantajlı olacağını gösterir [74,75].

Başka bir alternatif ise bir aktivatör ilavesi ile düşük olan tepkime hızını arttırmaktır. Aktivatör ilaveli amin karışımlarından en önemlisi BASF tarafından patent altına alınmış ve büyük ölçekteki karbondioksit absorpsiyonunda yaygın olarak kullanılan, piperazin

aktivi sulu MDEA çözültisidir. Piperazin halka şeklinde bir yapıya ve iki amino grubuna sahip bir sekonder amindir. Halka yapısı nedeniyle, karbondioksitin amino sitesine bağlı hidrojen atomuna daha az bir sterik engelle yaklaşacağı tahmin edilmektedir. Aktivatör olarak kullanılabilir diğer alternatifler arasında ise halkalı yapıya sahip piperazin türevi olan AEPZ ve NHEPZ diaminleridir.



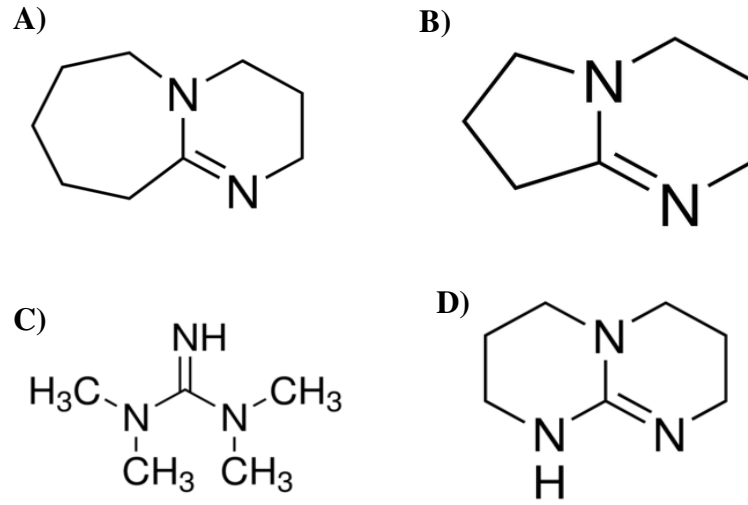
Şekil 2.12. A) Piperazine (PZ) B) 1-(2-Aminoethyl)piperazine (AEPZ)  
C) 1-(2-Hydroxyethyl)piperazine (NHEPZ)

Prosesin enerji gereksinimini azaltabilmek için değişik çözücü formülasyonları geliştirilmekte ve denenmektedir. Örneğin AMP ve AMPD gibi sterik engelli aminler kullanılarak çözücü kapasitesi arttırılmakta böylece reboiler duty azaltılmaktadır [70]. Sterik engelli amin sistemlerinde, tepkime sonucu oluşan kararsız karbamat iyonu serbest amin oluşmasına neden olmaktadır. Sterik engel yaratırken tepkime hızındaki düşüş ise amin harmanlama (“amine blending”) ile telafi edilebilmektedir [13, 76].

### 2.3.5. Karbon Dioksit Tutan Organik Sıvılar (KD-TOS)

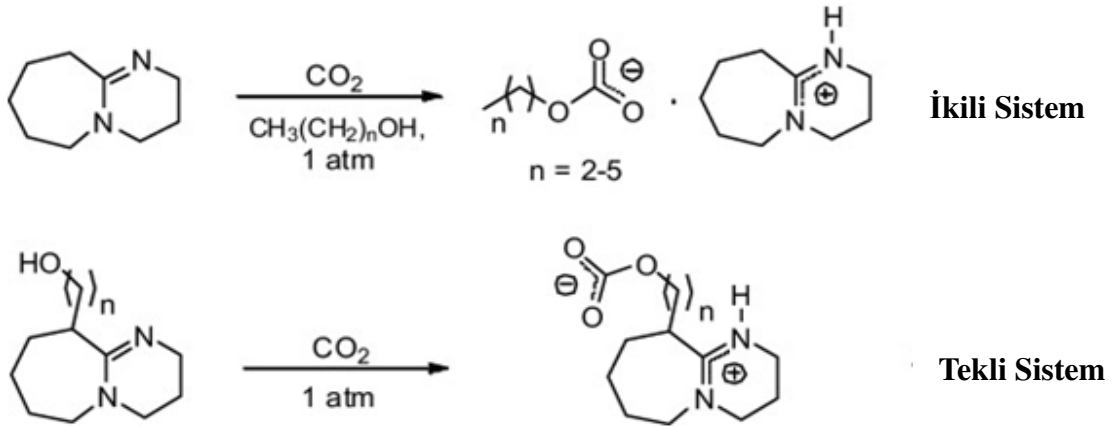
Alkanolamin sistemlerine bir diğer alternatif sistem ise Heldebrant ve arkadaşlarının 2005 yılında önerdikleri karbon dioksit tutan organik sıvılar, kısa adıyla KD-TOS, adlı çözültilerdir [8]. İlk önerilen KD-TOS sistemi DBU:1-hekzanol'den oluşmaktadır. Yapılan deneyler sonucunda, 1 barg basınçta 1 mol DBU başına 1,3 mol CO<sub>2</sub> tutulmuş ve %19'lük kütleli kapasite artışı gözlemlenmiştir [77]. KD-TOS'ların kapasitesi alkanolamin sistemlerin hesaplanan kapasitesinin 2-3 katı kadardır. KD-TOS çözültileri bir alkol ile karbon dioksiti kimyasal olarak bağlayabilen kuvvetli bir amidin veya guanidin bazı bileşeminden oluşmaktadır. Bu tez çalışmasında kullanılan organik bazların kimyasal yapıları Şekil 2.13'te gösterilmiştir. Bu bileşenlerin kaynama noktalarının yüksek, özgül ısılarının ise düşük olması neticesinde bir çok açıdan kullanımları avantajlıdır. KD-TOS çözültilerinde karbon dioksitin yakalanması sonrasında az kararlılığa sahip iyonik yapılar

ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla yakalanan karbon dioksitin çözeltiden ayrılması ve çözeltinin yüksek verimle tekrar kullanılması mümkün olmaktadır.



Şekil 2.13. A) DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) B) DBN (1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en) C) TMG (1,1,3,3-Tetrametilguanidin) D) TBD (1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en)

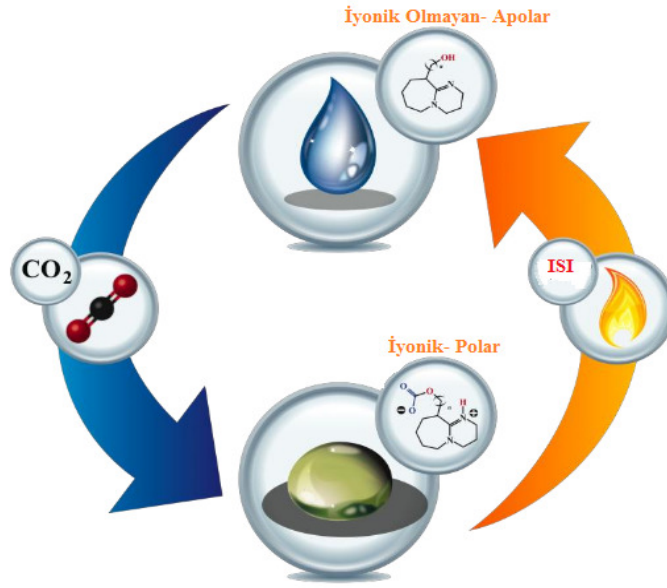
İkili sistemde, iki sıvı- amidin (ya da guanidin) ve alkol- karıştırılmaktadır. Diğer bir alternatif ise, alkolle fonksiyonlandırılmış kuvvetli bir amidin veya guanidin bazından (tekli sistem) oluşmaktadır (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. DBU İçeren Tekli ve İkili KD-TOS'larda öngörülen tepkimeler [76]

Aslında başka bir amaçla geliştirilen ve "switchable solvents" olarak ta adlandırılan bu organik sıvılar başta tarafımızdan olmak üzere CO<sub>2</sub> yakalanması için de düşünülmüştür [78]. Burada CO<sub>2</sub>, ağırlıkça yaklaşık eşit olan bir amidin (ya da guanidin)- alkol çözücüsüne absorplandığında iyonik yapıli amidinyum veya guanidinyum alkilkarbonat tuzları elde edilmektedir [20]. Kimyasal olarak CO<sub>2</sub>'i bağlayan aminlerin oluşturduğu

karbamat ve bikarbonat tuzları CO<sub>2</sub> ile kuvvetli hidrojen bağı kurarlar. CO<sub>2</sub>'nin alkil karbonatlarla daha zayıf bağ kurması ve daha az hidrojen bağı oluşturması, termal desorpsiyon sırasında daha az enerji ihtiyacını da beraberinde getirmektedir. Bu durum Şekil 2.15'te şematik olarak özetlenmiştir. Termal olarak karışımın kaynama noktasının çok altlarında –buharlaştırma gizli ısısına gerek duymaksızın- rejenere edilebilmektedir. Polar olmayan çözücüden aniden polar (iyonik) çözücü elde edilen bu sistem için bugüne kadar ayrıntılı tepkime kinetiği sadece DBU (1,8-Diazabicycloundec-7-ene) ve TMG (1,1,3,3-Tetramethylguanidine) incelenmiştir [79,80].



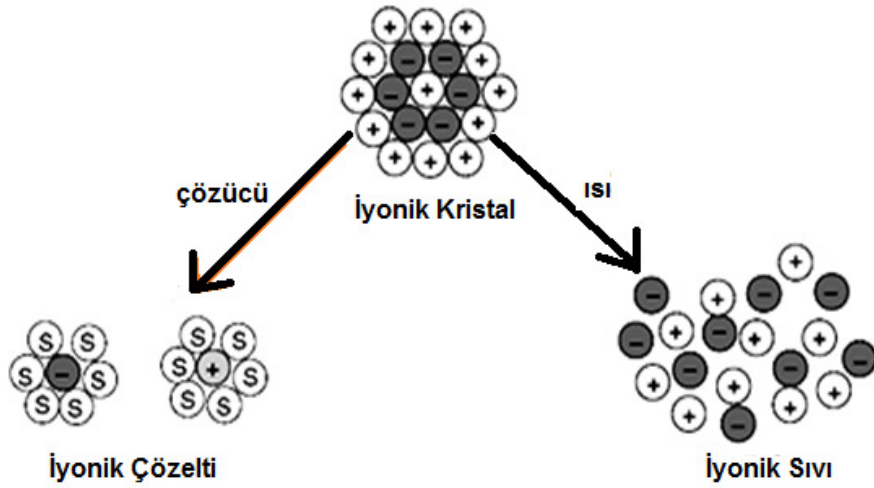
Şekil 2.15. KD-TOS'ların absorpsiyon ve desorpsiyon davranışı

Alkanolaminlerin termal desorpsiyon işlemi, çözücülerin kaynama noktasından yüksekte gerçekleşmesi çözücü kayıplarının artmasına neden olmaktadır. KD-TOS'ların desorpsiyon işlemlerinin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi (90 °C-120 °C) ve kullanılan sıvıların yüksek kaynama noktalarına sahip olmaları bu sistemlerin kullanımını daha avantajlı kılmaktadır. Fakat kullanılan alkollerin uçucu doğasından dolayı her ne kadar yüksek kaynama noktasına sahip olan alkoller seçilse bile bir miktar çözücü kaybı gözlemlenmektedir.

### 2.3.6. İyonik Sıvılar

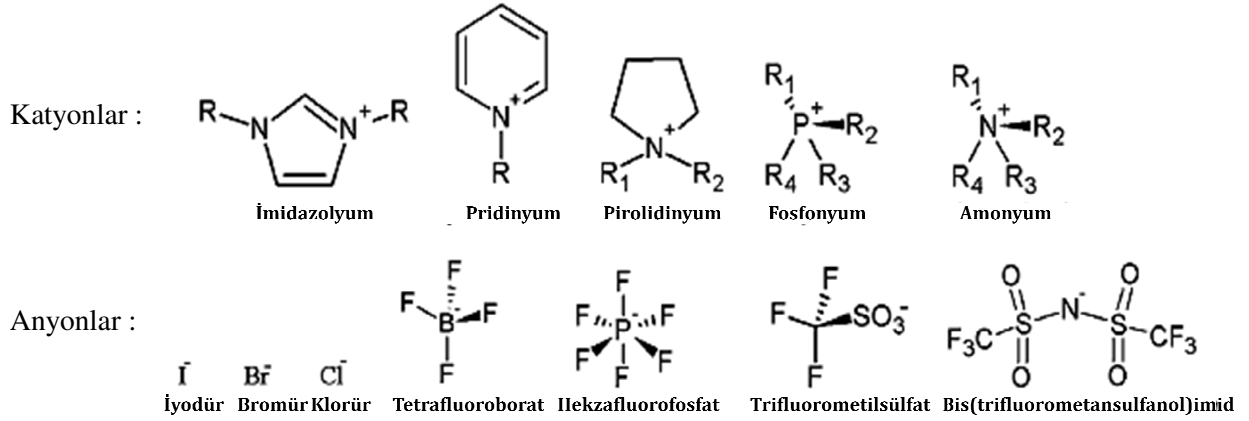
Diğer bir alternatif, sulu çözücü yerine iyonik sıvıların kullanımınıdır [16,81]. İyonik sıvılar 1-alkil-3-alkil imidazolium gibi büyük bir organik katyon ve tetrafloroborat (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) gibi küçük bir inorganik anyondan oluşmaktadırlar. İyonik bir çözücü ise, 100 °C veya daha

düşük erime noktasına sahip olan moleküler bir çözücü içindeki tuz çözeltisidir (Şekil 2. 16). Çoğu iyonik sıvının erime noktası oda sıcaklığının da altındadır. Bu yüzden bu sıvılar genellikle oda sıcaklığında iyonik sıvılar (RTILs) olarak bilinirler. İyonik sıvılar, çok düşük buhar basınçları ve CO<sub>2</sub> için seçici çözünürlükleri nedeniyle ayırma işleminde belirli bir potansiyele sahip görünmektedirler. Konsept olarak CO<sub>2</sub> yüksek basınçta ve düşük sıcaklıkta gaz karışımından seçici olarak absorplanabilir ve daha sonra düşük basınçta ve yüksek sıcaklıkta desorplanabilir. Bu tür bir inovatif süreçte CO<sub>2</sub>'nin dehidrasyonuna gerek olmadığı gibi, ihmal edilebilir buhar basıncı nedeniyle çözelti kayıpları da yoktur. Buharlaşma gerektirmediği içinde enerji-yoğun değildir. Ancak, mevcut iyonik sıvılarla yalnızca fiziksel absorpsiyon olacağından, kütle aktarım (absorpsiyon) hızı yavaş olacak ve çözelti kapasitesi her ne kadar molekül tasarımıyla arttırılsa da fiziksel çözünürlükle sınırlı kalacaktır. Absorpsiyon kapasitesi amin grubu ile fonksiyonlandırılarak zenginleştirilebilir. Fakat bu da viskoziteyi arttırarak çalışmada güçlükler sebebe olabilir [15].



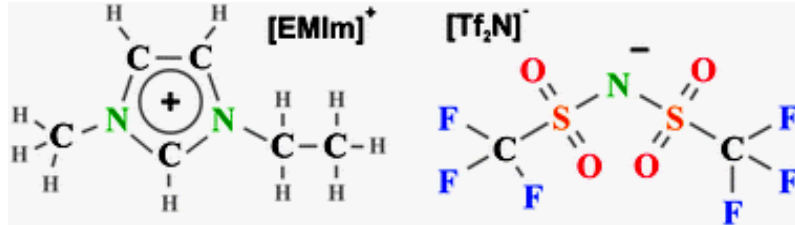
Şekil 2. 16. İyonik çözelti ve iyonik sıvı arasındaki fark [82]

Birleştirilerek bir iyonik sıvı oluşturabilecek katyonların ve anyonların çeşitliliği her ne kadar sonsuz olsa da, yaygın olarak kullanılan anyon ve katyonlar Şekil 2.17'de gösterilmektedir.



Şekil 2.17. İyonik sıvıları oluşturan bazı anyonlar ve katyonlar

Bu sınıflar katyon temelli olarak imidazolyum, kuaterner (dörtlü) amonyum, pirolidinyum, piridinyum veya tetra alkilfosfonyum içermektedirler. Olası anyonlar; hekzaflorofosfat [PF<sub>6</sub>], tetrafloroborat [BF<sub>4</sub>], tris(trisflorometilsulfonyl) methid [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C], bis(triflorometilsulfonyl) imid [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N], bis(metilsulfonyl) imid [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N], triflat (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), asetat [CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>], trifloroasetat [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>], disiyanamid [(CN)<sub>2</sub>N], nitrat [NO<sub>3</sub>], klorid [Cl], bromid [Br] veya iyodid [I] 'dir. Bu tez çalışması kapsamında incelenen [EMIm]<sup>+</sup> [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>'nin kimyasal yapısı Şekil 2.18'de sunulmuştur.



Şekil 2.18. [EMIm]<sup>+</sup> [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>'nin kimyasal yapısı

İyonik sıvılar; geniş sıcaklık aralığında sıvı fazda bulunması, yüksek termal kararlılık, ihmal edilebilir buhar basıncı, ayarlanabilir fizikokimyasal karakteri ve yüksek CO<sub>2</sub> çözünürlüğü gibi kendine özgü özellikleriyle giderek daha fazla ilgi görmektedir [17,81]. En önemli dezavantajı, daha önce de bahsedildiği üzere yüksek viskozitesidir. İyonik sıvıların viskozitesi Van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağları ile belirlenir. Ancak, uygun katyon ve anyon bir kombinasyonu seçerek, viskozite 50 cP- 10.000 cP gibi kabul edilebilir bir aralık içinde ayarlanabilir [15].

İmidazolyum bazlı katyonlar için, iyonik sıvıların viskozitesi katyonun alkil zinciri uzunluğuna, hem de anyonun doğasına bağlıdır. Alkil zincir uzunluğunun artmasıyla,



katyonlar arasında van der Waals etkileşimlerinin artması olasılığından dolayı viskozitenin arttığı Çizelge 2.3'te açıkça belirtilmektedir.

Çizelge 2.3.Çeşitli İyonik Sıvıların Viskoziteleri

İyonik Sıvı	Viskozite (cP)	Sıcaklık (°C)	Kaynak
[C <sub>2</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	43	25	83
[C <sub>2</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	23.4	70	84
[C <sub>2</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	32.6	25	83
[C <sub>2</sub> mim][OTf]	50	20	84
[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	450	25	85
[C <sub>4</sub> mim]Cl	1534	50	84
[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	219	25	85
[C <sub>4</sub> mim][I]	1110	25	85
[C <sub>4</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	69	25	85
[C <sub>6</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	585	25	85
[C <sub>6</sub> mim]Cl	716	25	85
[C <sub>6</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	314	20	84
[C <sub>8</sub> mim]Cl	337	25	85
[C <sub>8</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	682	25	85

Deneysel ve simülasyon çalışmaları, CO<sub>2</sub>'nin alkil imidazolyum bazlı iyonik sıvılarda daha çözünür olduğunu göstermiştir. Bu yüksek çözünürlüğün sebebi, katyon etrafındaki CO<sub>2</sub> moleküllerinin belirli dağılımları kayırarak etkileşimleri artıran anyon kısmıyla daha ilgili olabilir [17]. İmidazolyum bazlı katyonun alkil-yan zinciri uzunluğu da CO<sub>2</sub>'nin iyonik sıvı içerisindeki çözünürlüğünü etkiler (Çizelge 2.4). Flor ikameli yan zincirler, flor eklenmemiş yan zincirlere göre CO<sub>2</sub> tutulumunu büyük ölçüde arttırmakta fakat viskozite artışına sebep olmaktadır [86-88].

Anyonun, katyona göre gaz çözünürlüğü üzerine daha güçlü bir etkisi olduğu görülmektedir. [Tf<sub>2</sub>N] anyonu içeren imidazolyum bazlı iyonik sıvılar, daha yüksek CO<sub>2</sub> çözünürlüğü göstermektedir (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.4. İyonik Sıvıların Farklı Sıcaklıklarda Karbon Dioksit için Henry Sabitleri [89]

İyonik Sıvı	H <sub>CO<sub>2</sub></sub> (bar)					
	10 °C	20 °C	25 °C	30 °C	40 °C	50 °C
[bmim][Tf <sub>2</sub> N]	28±2	30.7±0.3	34.3±0.8	42±2	45±3	51±2
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	41.9±0.2	52±2	56±2	63±2	73±1	84±4

Poli (iyonik sıvı)'ların katyonlarında daha uzun alkil zincirlerinin varlığı, CO<sub>2</sub>-katyon etkileşimi arasındaki sterik engeli oluşturabilir. Alkil-yan zinciri uzunluğunun artışı ile birlikte katyon-anyon etkileşimleri karşılık gelen azalma sonucu, CO<sub>2</sub> için daha fazla serbest alan oluşur ve daha fazla gaz çözünür [89,90].

Çizelge 2.5. Farlı İyonik Sıvılarda Karbon Dioksit için Henry Sabitleri

İyonik Sıvı	Kısaltma	H <sub>CO2</sub> (bar)	Kaynak
1-ethyl-3-metilimidazolyum bis(trifluorometilsulfonyl)imid	[emim][Tf <sub>2</sub> N]	35.6	17
1-butyl-3-metilimidazolyum bis(trifluorometilsulfonyl)imid	[bmim][Tf <sub>2</sub> N]	33.0	17
1-hekzil-3-metilimidazolyum bis(trifluorometilsulfonyl)imid	[hmim][Tf <sub>2</sub> N]	31.6	17
1-butyl-3-metilimidazolium hekzafluorofosfat	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	53.4	91
1-etil-3-metilimidazolyum tetrafluoroborat	[emim][BF <sub>4</sub> ]	80.0	92
1-butyl-3-metilimidazolyum tetrafluoroborat	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	59.0	91
1-metil-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohekzil)imidazolyum bis(trifluorometilsulfonyl)imid	[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>9</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	28.4	17
1-metil-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)imidazolyum bis(trifluorometilsulfonyl)imid	[C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> F <sub>13</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	27.3	17
1-hekzil-3-metilpyrinium bis(trifluorometilsulfonyl)imid	[hmpy][Tf <sub>2</sub> N]	32.8	17
1-hekzil-3-metilimidazolyum tris(pentafluoroetil)trifluorofosfat	[hmim][eFAP]	25.2	17
1-hekzil-3-metilimidazolium tris(heptafluoropropil)trifluorofosfat	[hmim][pFAP]	21.6	17
1-butyl-2,3-metilimidazolyum tetrafluoroborat	[bmmim][BF <sub>4</sub> ]	61.0	17
1-etil-2,3-metilimidazolyum bis(trifluorometilsulfonyl)imid	[emmim][Tf <sub>2</sub> N]	39.6	17
1-ethyl-3-metilimidazolyum trifluoromethansulfonyl	[emim][OTf]	73	93

Yaygın kullanılan iyonik sıvıların oda sıcaklığındaki viskoziteleri oldukça yüksektir. Aynı sıcaklıkta (33°C) [bmim][BF<sub>4</sub>]'nin viskozitesi (79.5 cP), 30% MEA içeren çözeltiliye göre 40 kat daha yüksektir [97]. Viskozite kısıtlamaları ile başa çıkmak için, iyonik sıvılar suyla veya harci alem organik çözücüler ile karıştırılabilir [98]. Ancak, bu tür sıvıların eklenmesi gaz yakalama yeteneğinin azalmasına neden olur. Gaz çözünürlüğü, artan organik sıvı (ör: PEG 200 (polietilen glikol)) miktarı ile azalmaktadır. Bu olay, CO<sub>2</sub>'in PEG 200 içerisinde düşük çözünürlüğü ile açıklanabilir. Uygun miktarda PEG200 ilavesiyle hem absorpsiyon hem de desorpsiyon hızının artırılabilirliği tespit edilmiştir. Bu durum, viskozitedeki azalmayla veya PEG 200'ün çözücü özellikleriyle açıklanabilir [96].

Başka, daha uygulanabilir seçenek; alkanolamin sistemlerinin sulu ortamlarının bazı kararlı ve uçucu olmayan oda sıcaklığında iyonik sıvılarla yer değiştirmesidir. Böylece, iyonik sıvıların ihmal edilebilir buhar basınçları, yüksek termal kararlılıkları ve düşük ısı kapasiteleri ile alkanolaminlerin hızlı yakalama kinetikleri ve düşük viskoziteleri gibi üstünlükleri amin grubu eklenmiş iyonik sıvılarda birleştirilmiştir [18].

Uygun amin gruplarıyla fonksiyonlandırılmış iyonik sıvılar (“Task specific”), oda sıcaklığındaki iyonik sıvılardan (RTIL) üç kat kadar fazla CO<sub>2</sub> absorplama kapasitesine sahiptirler [98, 99]. Özellikle iyonik sıvıların, yüksek basınçta çalışıldığında ise hem kimyasal hem de fiziksel emilim artmaktadır. Stokiyometrik kısıtlı sulu amin çözeltilerinde ise basıncın belirgin bir etkisi gözlenmemiştir.

Oda sıcaklığı ve basıncı altında, özellikle iyonik sıvı 3 saat süreyle CO<sub>2</sub>'ye maruz bırakıldığında, kütlesinde 0,5 molar CO<sub>2</sub> tutumuna karşılık gelen (amin karbamat olarak CO<sub>2</sub> yakalama için maksimum teorik değer) % 7.4'lük artış görülmektedir. Özellikle iyonik sıvı beş gaz absorpsiyon/desorpsiyon döngüsünden sonra bile veriminde kayda değer düşüş olmaksızın kararlı kalabilmektedir [15].

Özellikli iyonik sıvılar, oda sıcaklığındaki iyonik sıvıların ya da mevcut CO<sub>2</sub> tutan çözücülerle kıyaslandığında daha yüksek viskozite sergilerler. Bu yüzden, endüstriyel ölçekteki uygulamalarda ciddi komplikasyonlarla karşı karşıya kalınabilir. Özellikle iyonik sıvıların viskozitesi, karbondioksit absorpsiyonuyla beraber jel benzeri bir malzeme oluşabilecek derecede artar [19]. İstenmeyen bu durum iyonik sıvı- özellikle iyonik sıvı karışımlar kullanılarak veya özellikle iyonik sıvıların gözenekli membran üzerine adsorplanmasıyla önlenabilir, ancak bu ekipmanlarda konfigürasyon değişikliği gerektireceğinden uygulamada pratik değildir.

#### **2.4. Karbon Dioksit Yakalamada Hibrit Çözücüler**

Karbon dioksitin gaz karışımlarından absorpsiyon yöntemiyle ayrılması çok büyük çapta uygulamaları olan bir süreçtir. Fosil yakıtların doğrudan yakılması sonucu ortaya çıkan CO<sub>2</sub>'nin yakalanması gerekmektedir (“post combustion”). Bir başka yöntem ise fosil yakıttan buharla reformlama ile hidrojen eldesi ve bunun başka bir yakıt olarak kullanılmasıdır. “Pre combustion” olarak tanımlanan bu yöntemde de CO<sub>2</sub> absorpsiyonu gereklidir. Bu “absorber-stripper” sisteminde geleneksel olarak kullanılan bütün sulu alkanolamin çözeltilerinde kapasite (dolayısıyla özellikle dolaşım hızı) ve “kazan”daki yüksek enerji maliyeti sorunları vardır. Kapasite sorunu karbamat iyonu kararsız olan

sterik engelli aminler kullanılarak kısmen aşılsa da, tersinir tepkime 120-130 °C gibi sıcaklıklar gerektirdiğinden çözeltilerin buharlaştırılması için çok yüksek enerji ihtiyacına gerek vardır. Bu amaçla yapılan ilk çalışmalar ticari olarak sıkça kullanılan, alkanol amin çözeltilerinin absorpsiyon hızı ve rejenerasyon kapasitesini artırmaya yönelik olmuştur. Bu amaçla farklı amin tepkime mekanizmalarının avantajlarını bir araya getirilmiş ya da amin çözeltilerine piperazin ve imidazolyum gibi aktivatörler eklenmiştir. Primer ve sekonder aminlerin düşük üretim maliyetleri ve yüksek tepkime hızlarıyla; tersiyer aminlerin yüksek absorpsiyon kapasiteleri ve düşük tepkime ısısı nedeniyle rejenerasyonda daha az enerji gerektirmeleri gibi avantajları bu karışımların oluşturulmasında gözönünde bulundurulmuş parametrelerdir.

Bu ve diğer nedenlerle kaynama noktası en az 200°C nin üstünde olan ve oda sıcaklıklarında sıvı kalabilen iyonik sıvıların kullanımı gündeme gelmiştir. Ticari olarak elde edilebilen iyonik sıvılar birçok sentez ve saflaştırma aşamalarından geçmektedirler. Bu yüzden fiyat açısından aminler kadar ucuz değildirler. Bir diğer kullanım kısıtlılığı ise yüksek viskoziteleridir. Yüksek viskozitelere sahip çözücü/sorbentlerin sürekli çalışan absorpsiyon kolonlarında kullanılması yüksek enerji ve maliyet getirmektedir. İyonik sıvıların performansının artırılması için amin fonksiyonel grubu eklenen bazı iyonik sıvıların kullanılabileceği önerisi gelmiştir [92,102,103]. Normalde istenen kapasite ve reaktiviteye sahip bu çözücülerde zaman içinde tepkime ürünlerinden kaynaklanan jelleşme gözlenmiş ve endüstriye uygulanabilirliği şüphe uyandırmıştır. Aynı zamanda amin grubu eklenmesinde verim sorunları da yaşanmıştır.

Karbondiyoksit yakalamada kullanılan çözücülerin çeşitli dezavantajlara sahip olması farklı çözücülerin avantajlarının birleştirildiği hibrit çözücülerin tasarlanmasına sebep olmuştur. Bu nedenle, enerji gereksinimi yönünden daha üstün olan yeni bir tür çözücü formülasyonu geliştirilmiştir. KD-TOS'lara eklenen iyonik sıvının KD-TOS'lardaki uçucu alkolün (hekzanol vs.) etkisini azaltacağı ve yüksek bir termal kararlılık getireceği tahmin edilmektedir. Ayrıca iyonik sıvılara fonksiyonel bir amin grubu eklemek yerine bu hibrit çözeltileri hazırlamak çok daha pratik ve hızlı olacak, yüksek sentez maliyetlerinin de önüne geçilecektir ve özellikle iyonik sıvıların (TSIL) mevcut olan viskozite problemiyle de karşılaşılmasını önleyecektir [103].

Bu çalışmada, CO<sub>2</sub>-Tutan Organik Sıvı (TOS)- İyonik sıvı hibrit çözeltilerinin mevcut alkanolamin çözeltilerine iyi bir alternatif olabileceği önerilmektedir [104]. KD-TOS çözeltilerinin yüksek kaynama noktaları ve düşük özgül ısıları ile iyonik sıvıların; geniş

sıcaklık aralığında sıvı fazda bulunması, yüksek termal kararlılığı, ihmal edilebilir buhar basıncı, ayarlanabilir fizikokimyasal karakteri ve yüksek CO<sub>2</sub> çözünürlüğü gibi kendilerine özgü avantajlarının birleştirilmesiyle oluşturulan hibrit çözelti hem absorpsiyon kapasitesini arttıracak hem de gerçekleşen tepkimenin daha hızlı gerçekleşmesini sağlayacağı düşünülmektedir.

İyonik sıvı+ KD-TOS hibrit sistemleri tepkime kinetiği çalışmaları tamamen özgün olup literatürde hiçbir çalışma yapılmamıştır. Fakat bu sistemlere benzer olan iyonik sıvı+ sulu amin çözelti karışımları ile ilgili bazı kavramsal çalışmalar bulunmaktadır [18,92,97]. Bu çalışmalar kapsamında ise kinetik parametreler ile hiçbir bulguya rastlanmamıştır. Sadece mevcut olarak kullanılan alkanolamin sistemleri ile ilgili kinetik çalışmalar yapılmıştır.

## 2.5. İyonik Sıvı- Karbon Dioksit Tutan Organik Sıvı Hibrit Sistemlerinin Olası Tepkime Mekanizmaları

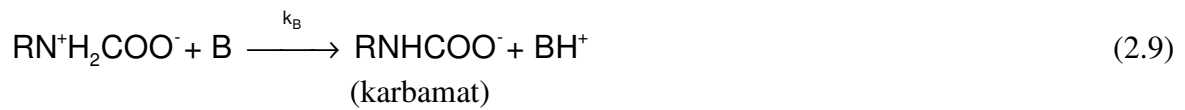
Temel olarak karbon dioksit ve amin arasında gerçekleşen tepkime mekanizmaları iki yüklü iyon (zwitteriyon) mekanizması, baz katalizli hidrasyon mekanizması ve üç moleküllü tepkime mekanizması olarak üç grupta sıralanabilir.

### 2.5.1. İki Yüklü İyon (Zwitteriyon) Mekanizması

1968'de Caplow tarafından gündeme getirilen, daha sonra 1979'da Danckwerts tarafından desteklenen bu mekanizma, iki aşamadan oluşur [105, 106]. İlk basamakta, karbon dioksit ve amin tepkimeye girerek zwitteriyon adı verilen iki yüklü ara ürünün oluşmasıdır. İkinci basamak ise zwitteriyonun ortamdaki bazya da bazlar tarafından deprotonasyona uğrayarak karbamat iyonu ve protonlanmış bazı oluşturmasıdır. Bu tepkime mekanizması daha çok primer ve sekonder aminlerin tepkime kinetiğini açıklamak için kullanılmaktadır. Örneğin RNH<sub>2</sub> gibi bir primer amin için iki yüklü iyon oluşumu aşağıdaki gibidir:



Baz (B) deprotonasyonu ile karbamat oluşumu:



Bu tepkimede baz görevini bir amin, hidroksil iyonu, suya da etanol veya metanol gibi diğer çözücüler üstlenebilir. Davis ve Sandall (1993)'a göre oluşan ara ürünün derişimi

ihmal edilecek düzeydedir ve tepkime sürecinde bu derişimde önemli bir artma olmaz [107]. Dolayısıyla yatışkımsı durum olduğu varsayılır ve bu yaklaşıma göre reaktif özellik gösteren ara ürün konsantrasyonu çok düşüktür ve tepkime sırasında birikemez. Bir başka deyişle ara ürünün tepkime hızı sıfır kabul edilir, tepkime hızı Eşitlik 2.10'daki gibi olacaktır.

$$r = k_2[\text{CO}_2] - k_{-1}[\text{RN}^+\text{H}_2\text{COO}^-] \quad (2.10)$$

İki yüklü iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi ise aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir [108]:

$$\frac{d[\text{RN}^+\text{H}_2\text{COO}^-]}{dt} = k_2[\text{CO}_2][\text{RNH}_2] - k_{-1}[\text{RN}^+\text{H}_2\text{COO}^-] - k_B[\text{RN}^+\text{H}_2\text{COO}^-][\text{B}] \quad (2.11)$$

Yatışkımsı durum kabulü;  $\frac{d[\text{RN}^+\text{H}_2\text{COO}^-]}{dt} = 0$  (2.12)

Dolayısıyla hız eşitliği Eşitlik 2.13'teki hali alır:

$$k_2[\text{CO}_2][\text{RNH}_2] = k_{-1}[\text{RN}^+\text{H}_2\text{COO}^-] + k_B[\text{RN}^+\text{H}_2\text{COO}^-][\text{B}] \quad (2.13)$$

Bu eşitlik zwitteriyon terimi için çözümlerse;

$$[\text{RN}^+\text{H}_2\text{COO}^-] = \frac{k_2[\text{CO}_2][\text{RNH}_2]}{(k_{-1} + \sum k_B[\text{B}])} \quad (2.14)$$

Burada  $\sum k_B[\text{B}]$  terimi ortamda bulunan tüm bazların tepkimeye katkısını ifade etmektedir. Böylece, tepkime hızı ifadesi son şekliyle Eşitlik 2.15'teki gibidir.

$$r = \frac{k_2[\text{CO}_2][\text{RNH}_2]}{1 + \frac{k_{-1}}{\sum k_B[\text{B}]}} \quad (2.15)$$

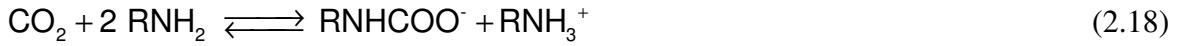
Zwitteriyon oluşumu, tepkimedeki proton kaybının ani gerçekleşmesi durumunda,  $k_{-1} \ll \sum k_B[\text{B}]$ , hız belirleyen basamak olur. Bu durumda tepkimeamine ve karbon dioksit göre birinci derecedendir ve hız ifadesi Eşitlik 2.16 ile ifade edilir.

$$r_{\text{obs}} = k_2[\text{CO}_2][\text{RNH}_2] \quad (2.16)$$

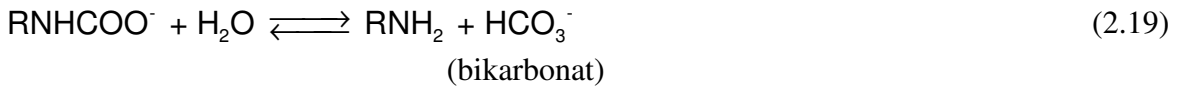
Amin ve karbon dioksit arasındaki tersinir tepkimenin ani olarak gerçekleşmesi durumundaysa,  $k_{-1} \gg \sum k_B [B]$ , zwitteriyonun proton kaybettiği basamak hız belirleyici olur ve hız ifadesi Eşitlik 2.17'deki gibi ifade edilir.

$$r_{\text{obs}} = k_2 [\text{CO}_2] [\text{RNH}_2] \frac{\sum k_B [B]}{k_{-1}} \quad (2.17)$$

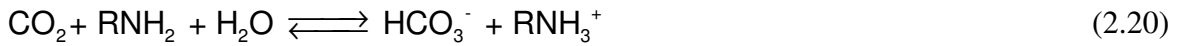
Zwitteriyon'un proton kaybettiği basamaktaki bazın amin olması durumunda ise tepkime amine göre ikinci dereceden olur. Sonuçta elde edilen net tepkime Eşitlik 2.18'deki gibidir.



Zwitteriyonun proton kaybındaki bazın sterik engelli bir amin olması durumunda oluşan karbamat sterik engel nedeniyle kararsız yapıda olduğu için, hızlı bir hidroliz tepkimesi meydana gelir. Bunun sonucu olarak, Eşitlik 2.19'da gösterilen serbest amin molekülleri ve bikarbonat oluşur:



Hidroliz sonucu oluşan serbest amin molekülleri karbon dioksit ile tekrar tepkime girer (Eşitlik 2.20). Bu tepkimelerin sonucunda ortamdaki karbamat iyonu miktarı bikarbonat iyonu miktarından çok daha az olur.



Sulu ortamdaki primer ya da sekonder amin çözeltisi içinde gerçekleşebilebilecek diğer tepkimeler aşağıdaki gibidir.



Eşitlik 2.21'de verilen amin tepkimesi ani olarak gerçekleşir. Aynı şekilde Eşitlik 2.23'teki karbon dioksit ve hidroksil iyonu tepkimesi de çok hızlıdır. Dolayısıyla, burada verilen

karbon dioksit tepkimelerinin (Eşitlik 2.23 ve Eşitlik 2.24) hız ifadelerinin toplanmasıyla Eşitlik 2.25 elde edilir.

$$r_{\text{obs}} = \left\{ \frac{k_2 [\text{RNH}_2]}{1 + \frac{k_{-1}}{\sum k_B [\text{B}]}} + k_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \right\} [\text{CO}_2] = k_o [\text{CO}_2] \quad (2.25)$$

Burada  $k_o$  ( $\text{s}^{-1}$ ), gözlenen tepkime hız sabitidir ve deneysel olarak ölçülebilir. Eşitlik 2.25'in her iki tarafı da karbon dioksit derişimine bölünürse, Eşitlik 2.26 elde edilir.

$$k_o = \left\{ \frac{k_2 [\text{RNH}_2]}{1 + \frac{k_{-1}}{\sum k_B [\text{B}]}} + k_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \right\} \quad (2.26)$$

$k_{\text{app}}$  ( $\text{s}^{-1}$ ), deney verilerinin analizi için kullanılan görünen tepkime hız sabiti ise Eşitlik 2.27'deki gibidir.

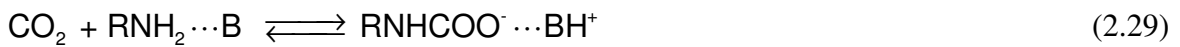
$$k_{\text{app}} = \frac{k_2 [\text{RNH}_2]}{1 + \frac{k_{-1}}{\sum k_B [\text{B}]}} \quad (2.27)$$

Görünen tepkime hız sabiti,  $k_{\text{app}}$ , ile ölçülen hız sabiti,  $k_o$ , arasındaki ilişki ise Eşitlik 2.28 ile verilmiştir.

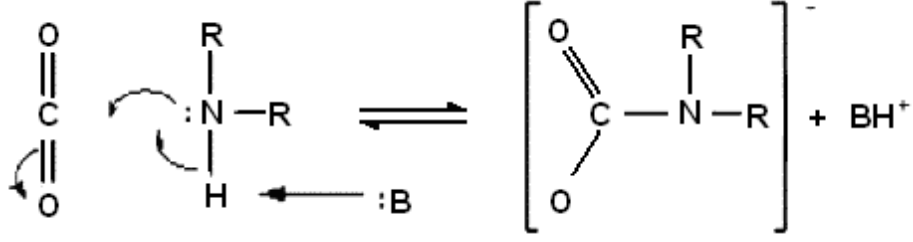
$$k_{\text{app}} = k_o - [k_{\text{H}_2\text{O}} (\text{H}_2\text{O}) + k_{\text{OH}^-} (\text{OH}^-)] \quad (2.28)$$

### 2.5.2. Üç moleküllü (Termoleküler) Tepkime Mekanizması

Önce Crooks ve Donellan (1989), sonrasında ise da Silva ve Svendsen (2004a) tarafından gündeme getirilen üç moleküllü tepkime mekanizmasının temel prensibi, aminin bir molekül karbon dioksit ve bir molekül baz ile aynı anda tepkimeye girdiği varsayımdır [109, 6]. Tepkime, Eşitlik 2.29'da gösterildiği gibi, tek basamakta ve oluşan zayıf bağlı ara ürün üzerinden gerçekleşir. Crooks ve Donellan (1989) tarafından önerilen termoleküler tepkime mekanizması şematik gösterimi Şekil 2.19'daki gibidir [109].







Şekil 2.19. Üç moleküllü tepkime mekanizması [109]

Oluşan zayıf bağlı ara ürünün bir kısmı tepkimeye giren karbon dioksit ve amine dönüşürken, küçük bir kısmı da bir molekül aminle daha tepkimeye girer ve iyonik ürünler oluşturur. Bu mekanizma için geçerli tepkime hız eşitliği, Eşitlik 2.30 ve Eşitlik 2.31’de verilmiştir. Tepkimeye giren tüm bazların etkisi tepkime hızı ifadesinde gösterilmiştir (Eşitlik 2.31)

$$r_{\text{obs}} = k_0 [\text{CO}_2] \quad (2.30)$$

$$r_{\text{obs}} = \{ k_{\text{RNH}_2} [\text{RNH}_2][\text{RNH}_2] + k_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}][\text{RNH}_2] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-][\text{RNH}_2] \} [\text{CO}_2] \quad (2.31)$$

Gözlenen, deneysel olarak ölçülebilir, tepkime hız sabiti  $k_0$  ( $\text{s}^{-1}$ ) ise Eşitlik 2.30 ve Eşitlik 2.31 kullanılarak Eşitlik 2.32 elde edilir.

$$k_0 = \{ k_{\text{RNH}_2} [\text{RNH}_2] + k_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \} [\text{RNH}_2] \quad (2.32)$$

Söz konusu tepkime mekanizmasının amine göre 1 ile 2 arasında değişen tepkime mertebesini açıklamak için uygun olduğu belirtilmiştir [110,111].

### 2.5.3. Baz-Katalizli Hidrasyon Mekanizması

Donaldson ve Nguyen (1980)’in alkanolaminlerin tepkime mekanizmaları konusunda yaptıkları çalışmada, tersiyer alkanolaminlerin karbon dioksitle direkt olarak tepkimeye giremeyeceğini öne sürmüşlerdir [112]. Ancak bu tersiyer aminlerin karbondioksitin hidrasyonuna neden olacak baz-katalitik etkisi vardır ve bu etki Eşitlik 2.33’teki gibi ifade edilebilir.



Sulu ortamda ise Eşitlik 2.34’deki gibi bir amin ayrışması tepkimesi de olabilir.



Jorgensen ve Faurholt (1954), tersiyer aminlerin çok yüksek pH değerlerinde karbondioksit ile direk tepkimeye girebileceğini, Benitez-Garcia ve Ruiz-Ibanez (1991) ise pH<12 değerlerinde bu tepkimenin ihmal edilebileceğini önermişlerdir [113, 114]. Dolayısıyla sulu ortamda karbon dioksit'e ait toplam tepkime hız ifadesi, Eşitlik 2.22, Eşitlik 2.23 ve Eşitlik 2.34 ile beraber Eşitlik 2.35'deki halini alır.

$$r_{\text{obs}} = \{ k'[\text{R}_3\text{N}] + k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] \} [\text{CO}_2] = k_o[\text{CO}_2] \quad (2.35)$$

Buna bağlı olarak gözlenen, deneysel olarak ölçülebilir tepkime hız sabiti  $k_o$  ( $\text{s}^{-1}$ ) ve görünür tepkime hız sabiti  $k_{\text{app}}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) eşitlikleri ise sırasıyla Eşitlik 2.36 ve Eşitlik 2.37'deki gibidir.

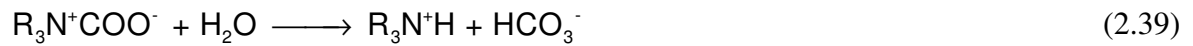
$$k_o = \{ k'[\text{R}_3\text{N}] + k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] \} \quad (2.36)$$

$$k_{\text{app}} = k'[\text{R}_3\text{N}] \quad (2.37)$$

Yu ve Astaria (1985), baz katalizli hidrasyon tepkimesinin iki yüklü iyon benzeri bir mekanizma ile de açıklanabileceğini önermiştir [59]. Bu önermeye göre tersiyer amin karbondioksitle tepkimeye girip kararsız bir ara ürün oluşturur:



Oluşan iki yüklü ara ürün benzeri yapı hidrolize olarak, bikarbonat oluşturur.



### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışması kapsamında, iyonik sıvılardan [emim][Tf<sub>2</sub>N] ile organik bazlardan DBU, TMG, DBN ve TBD'nin 1-hekzanol ve 1-propanol ortamlarında çözdürülmesiyle CO<sub>2</sub> yakalamada özgün olan yeni hibrit çözeltiler hazırlanmıştır. Farklı organik bazların kullanımının çözelti performansına ve tepkime hız sabitine etkisi incelenmiştir.

İyonik sıvı-karbon dioksit tutan organik sıvı hibrit sistemlerinin endüstriyel uygulamalarının verimli olup olmayacağına dair yapılacak tasarım çalışmaları için ise tepkime kinetiğine yönelik parametrelere ve aktivasyon enerjilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Daha önce literatürde tepkime kinetiği incelenmemiş olan KD-TOS sistemlerinden [emim][Tf<sub>2</sub>N] ile hazırlanmış hibrit çözücülerin birinci derecesli tepkime hız sabitleri durdurulmuş akış yöntemi ile farklı derişim ve sıcaklıklarda ölçülmüştür. Elde edilen bu veriler, üç moleküllü tepkime mekanizması eşitlikleri kullanılarak incelenmiş ve böylece ileri yöndeki tepkime hız sabitleri belirlenmiştir. Aynı derişimde fakat farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde, elde edilen birinci derecesli tepkime hız sabitlerinden Arrhenius grafikleri çizilmiş, buradan da tepkimelerin aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve yorumlanmıştır.

Hibrit çözeltilerin CO<sub>2</sub> yakalama performansı karıştırmalı gaz-sıvı temas sistemine bağlı yüksek kesinlikte ölçüm yapan akış ölçerler yardımıyla incelenmiştir. Sabit iyonik sıvı kütlece yüzdesinde, farklı organik baz kütlece yüzdelerinin CO<sub>2</sub> yakalama performansı üzerine etkisi tartışılmıştır. Gaz-sıvı temas sistemine bağlı akış ölçerler ile ölçülen anlık standart hacimsel akış hızlarının denge anına ulaşana kadarki miktarlarından yararlanarak deney süresi boyunca yakalanan CO<sub>2</sub>'nin miktarı sayısal integrasyon metoduyla hesaplanmış ve sonuçlar tartışılmıştır. Hesaplanan bu hacimsel miktar gerekli birim değişiklikleri yardımıyla molce tutulan CO<sub>2</sub>'ye çevrilmiştir. Çözeltiler tarafından tutulan molce CO<sub>2</sub>'nin zamana karşı çizilen grafiklerinde deney süresinin başlangıç kısmına uydurulan doğrusal eğriler yardımıyla başlangıç absorpsiyon hızları hesaplanmıştır. Hibrit çözeltilerin tekrar tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla, çözeltiler döngüsel olarak 5 kere absorpsiyon-desorpsiyon işlemine maruz bırakılmış ve çözeltilerin tekrarlanabilirlik performansı tartışılmıştır.

Yapılan bu çalışmalara ek olarak, bulgulardan emin olabilmek için FT-IR ve TG analiz yöntemlerine başvurulmuştur. FT-IR analizi, hibrit çözeltilerin tekrarlanabilir olarak kullanıldığını kanıtlamak ve olası performans kayıplarını gözlemlemek için uygulanmıştır.

Termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemine ise karbon dioksit içeren ve içermeyen çözeltilerin kütle kaybı gidişatı izlenerek uygun desorpsiyon sıcaklıklarının tespit edilmesinde başvurulmuştur.

### 3.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

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

Çizelge 3.1. Tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasallar ve kısaltmaları, saflık dereceleri ve temin edildikleri firmalar

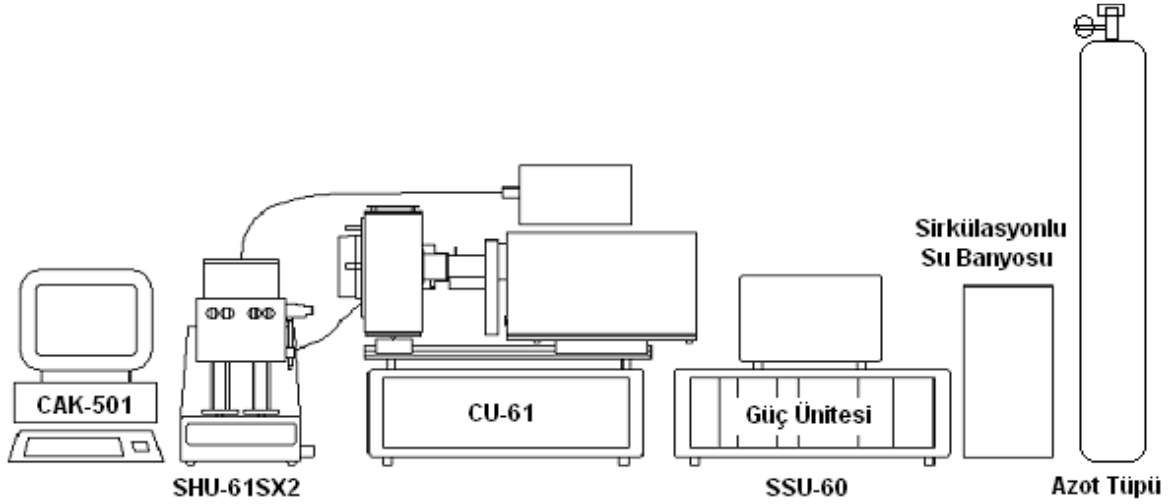
Kimyasal	Kısaltma	K.N. (°C)	Yoğunluk (g/ml)	Üretici Firma	CAS No.
1-Etil-3-metilimidazoliyum bis(triflorometilsülfonil)imid, %99	[emim] [Tf <sub>2</sub> N]	-	1.53	Merck	174899-82-2
1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en, ≥%99	DBU	256	1.018	Fluka	6674-22-2
1,1,3,3-Tetrametilguanidin, %99	TMG	162	0.918	ACROS Organics	80-70-6
1,5-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene, %98	DBN	256.7	1.005	Sigma- Aldrich	3001-72-7
1,5,7-Triazabisiklo[4.4.0]dec-5-ene, %99	TBD	222,3	1.14	Sigma- Aldrich	5807-14-7
Piperazin, ≥%99	PZ	146	1.1	Sigma- Aldrich	110-85-0
1-(2-Aminoetil)piperazine, %99	AEPZ	218	0.985	Sigma- Aldrich	111-27-3
1-(2-Hydroxyethyl)piperazine, %98.5	NHEPZ	246	1.06	ACROS Organics	103-76-4
1-Hekzanol, %98	-	157	0.8136	Aldrich	111-27-3
1-Propanol, %99	-	98	0.803	J.T. Baker	71-23-8
Karbondioksit, %99	CO <sub>2</sub>	-	-	Linde	124-38-9
Azot, %99.99	N <sub>2</sub>	-	-	Linde	7727-37-9

### 3.2. Çalışmada Kullanılan Ekipmanlar

#### 3.2.1. Durdurulmuş-Akış Cihazı

Bu tez çalışmasında karbondioksit ve amin tepkimelerinin gözlenen (ölçülebilir) birinci derecesli tepkime hız sabitlerinin  $k_0$  ( $s^{-1}$ ), elde edilebilmesi için durdurulmuş-akış tekniği kullanılmıştır.

Hi-Tech Scientific Ltd. (UK) tarafından üretilen SF-61SX2 durdurulmuş-akış cihazı dört ana bölümden oluşmaktadır. Bunlar; çözeltilerin karışmasının sağlandığı karıştırma ünitesi (SHU-61SX2), karıştırma ünitesine bağlı iletkenlik hücresi, hücredeki iletkenliği ölçen ve iletkenlikle doğru orantılı voltaj veren iletkenlik kontrol ünitesi (CAK-501) ve bir A/D dönüştürücüdür. Şekil 3.1.'de durdurulmuş-akış cihazının ünite bazındaki şematik gösterimi tavsiye edilen laboratuvar düzeninde konumlandırılmış hali ve Şekil 3.2'de laboratuvarımızda absorbands ünitesi ile bağlı şekliyle kurulmuş olan durdurulmuş-akış cihazının fotoğrafı verilmiştir. Şekil 3.1.'de gösterilen C-61 absorbands ünitesi, SSU-60 ise sistemin güç ünitesidir. Bunlara ek olarak, tepkimenin sabit sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlayan ısı kontrollü su banyosu (Labo B-100) ve karıştırma ünitesinin pistonuna gerekli hareket gücünü sağlayan hava tüpüdür. Kuru hava tüpünün analize kimyasal bir etkisi olmaz, sadece mekanik olarak sistemin bir parçasıdır.

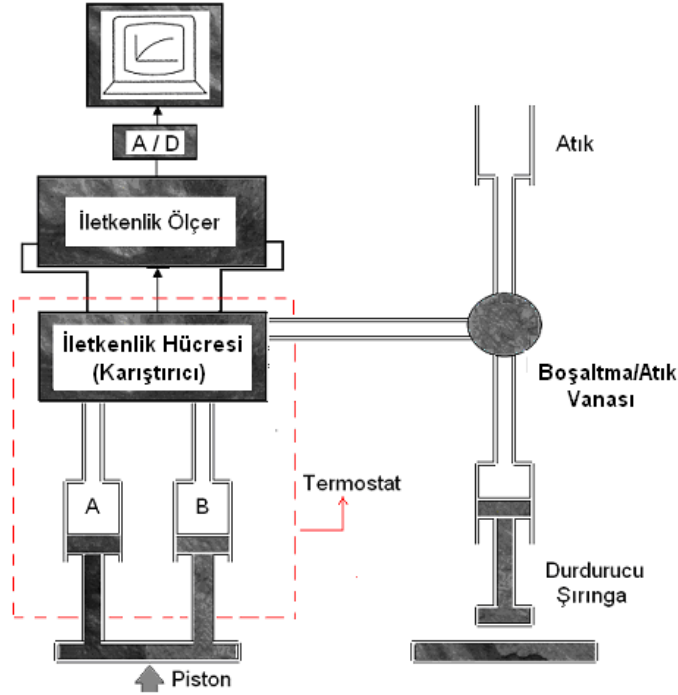


Şekil 3.1. Durdurulmuş-akış cihazı için önerilen tipik konfigürasyon



Şekil 3.2. Durdurulmuş-akış cihazının toplu görünüşü

Durdurulmuş akış sistemi, çok hızlı gerçekleşen tepkimelerin tepkime hızlarını ölçmek için geliştirilmiş bir yöntemdir ve sinyal değişimlerini ölçecek şekilde tasarlanmıştır. Cihaz çalıştığında karıştırma ünitesinin yürütücü şırıngalarında bulunan çözünmüş karbondioksit çözeltisi ile amin çözeltisi aniden akış sistemine sürülür ve reaktörde (iletkenlik hücrelerinde) karışmış olurlar.



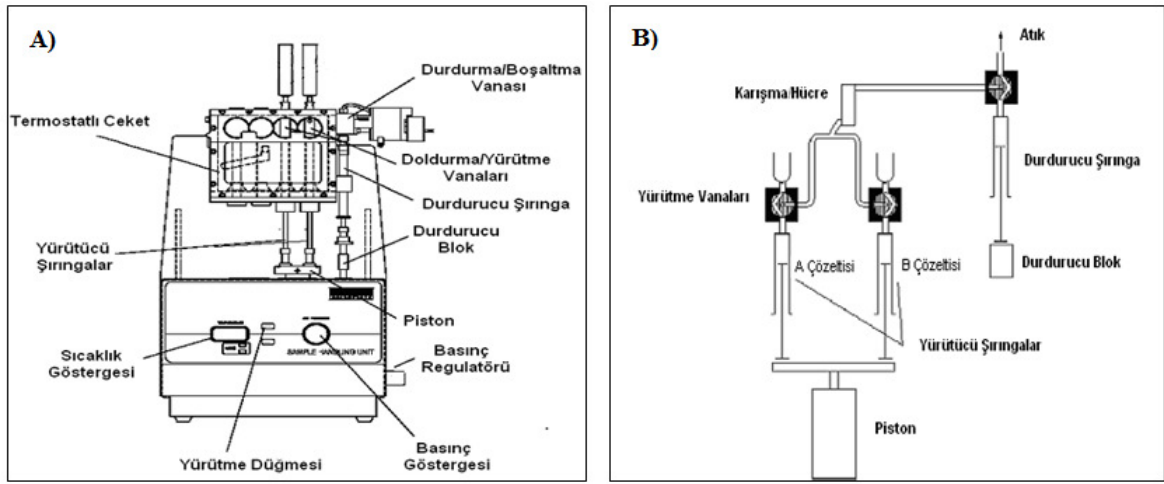
Şekil 3.3. Durdurulmuş-akış sisteminin şematik gösterimi

Aynı anda, bir önceki deneyden kalan karışım hücreden atılır. Bu akışın gerçekleştiği sistemin şematik gösterimi Şekil 3.3'teki gibidir. Bu şekilde başlayan akış, karıştırma ünitesi üzerinde bulunan durdurucu şırınga pistonunun önceden ayarlanan seviyesini doldurduğunda sonlanır. Piston durdurucu bloğa denk geldiğinde ise karıştırma biter ve veri alma işlemi başlar. Veri alınan süre isteğe bağlı olarak (esasen tepkimenin göreceli hızına bağlı olarak) 0.02 saniyeden birkaç saniyeye kadar değiştirilebilir.

### 3.2.1.1. Karıştırma Ünitesi (SHU-61SX2)

Karıştırma ünitesi, iki reaktantın hızlı bir şekilde karıştırılmasından sorumlu cihazın en önemli ünitesidir. Hemen hemen tamamı paslanmaz çelikten yapılmış olan kapalı bir akış devresinden oluşmaktadır. Ünitenin ön panelinde; sıcaklık ve basınç göstergeleri, doldurma ve boşaltma vanaları, çözeltilerin içinde bulunduğu yürütücü şırıngalar, bu şırıngaları iten piston, durdurucu şırınga, durdurucu blok ve sistemin yürütme düğmesi bulunmaktadır.

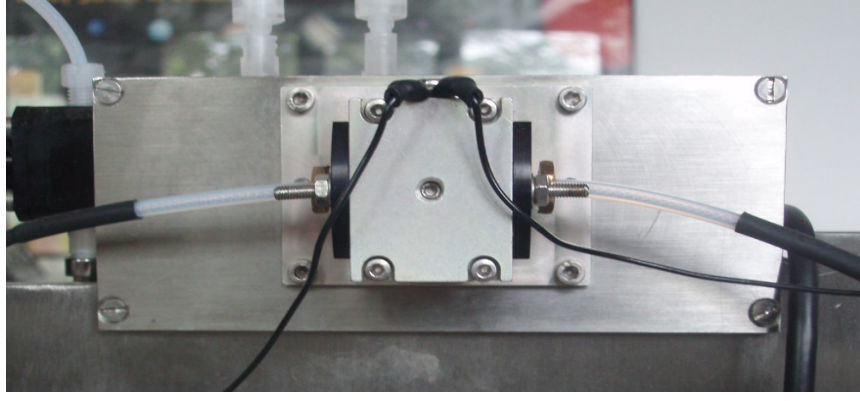
Piston, karbondioksit ve amin çözeltileri yüklenmiş yürütücü şırıngalara 6 bar basınç uygulayarak buradaki reaktantların pnömatik olarak iteklemesi ve iletkenlik hücresinin başında bulunan T kavşağında 10'ar µl eşit hacimlerde karışmasını sağlamaktadır. Sistemin yürütülmesi ya da durdurulması, karıştırma ünitesinin ön panelinde bulunan yürütme düğmesi ile ya da bilgisayar kontrollü olarak ayarlanabilmektedir. Durdurucu şırınga ise pistonun her hareketinde akış sistemine gidecek çözelti miktarını belirler. Sıcaklık ise bir sirkülasyonlu su banyosu sistemiyle 0-40 °C arasında kontrol edilebilmektedir. Termostatlı ceket içerisinde yer alan Pt 100 termočift sayesinde anlık sıcaklık 0.1 °C hassasiyetle ölçülmektedir. Şekil 3.4'te karıştırma ünitesinin mekanizması ve bileşenleri verilmiştir.



Şekil 3.4. Durdurulmuş-akış cihazı A) karıştırma ünitesi ve bileşenleri B) karıştırma ünitesinin mekanizması

### 3.2.1.2. İletkenlik Hücresi ve İletkenlik Kontrol Ünitesi (CAK-501)

İletkenlik hücresi, iki ucu platin elektrotlar ile kapatılmış, teflon bir blok içinde 3 mm çapında ve 3 mm boyunda 21 µl hacminde bir silindirik boşluktur. Elektrotların diğer uçları CAK-501 ünitesine bağlıdır. Yürütücü şırıngalardan gelen reaktif çözeltiler hücrenin hemen başında bir T kavşağında karıştığında oluşan iletkenlik, hücreye bağlı elektrotlarca ölçülür. Ölçülen veri elektronik ortama aktarılır ve zamana karşı iletkenlik grafiği Kinetic Studio yazılımı yardımı ile oluşturulur. Şekil 3.5'te karıştırma ünitesinin arkasına monte edilmiş iletkenlik hücresinin fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 3.5. Karıştırma ünitesinin arkasında bulunan iletkenlik hücresinin görünüşü

Sistemin iletkenlik ünitesi, iletkenlik (S) ölçmekte ve iletkenlikle doğru orantılı olarak Eşitlik 3.1’de gösterildiği gibi bir sinyal, voltaj (V) elde edilmektedir.

$$Y = - dY \times \exp(-k_o \times t) + Y_{(inf)} \quad (3.1)$$

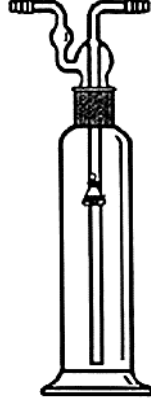
Y, volt cinsinden ölçülen sinyal, dY bu sinyalin volt cinsinden diferansiyeli,  $Y_{(inf)}$  dengedeki sinyalin sabit değeri, t zaman (saniye) ve  $k_o$  ( $s^{-1}$ ) birinci derecemsi hız sabitidir [115,116]. İletkenlik ünitesi üzerinden, ölçümün yapılacağı hassasiyet seçilebilir.

Elektronik ünite 6 bölgede;

1. Bölge: 0 ile 0.5 S arasında,
2. Bölge: 0 ile 0.05 S arasında,
3. Bölge: 0 ile 0.005 S arasında,
4. Bölge: 0 ile 0.0005 S arasında,
5. Bölge: 0 ile 0.00005 S arasında,
6. Bölge: 0 ile 0.000005 S arasında ölçüm yapabilmektedir.

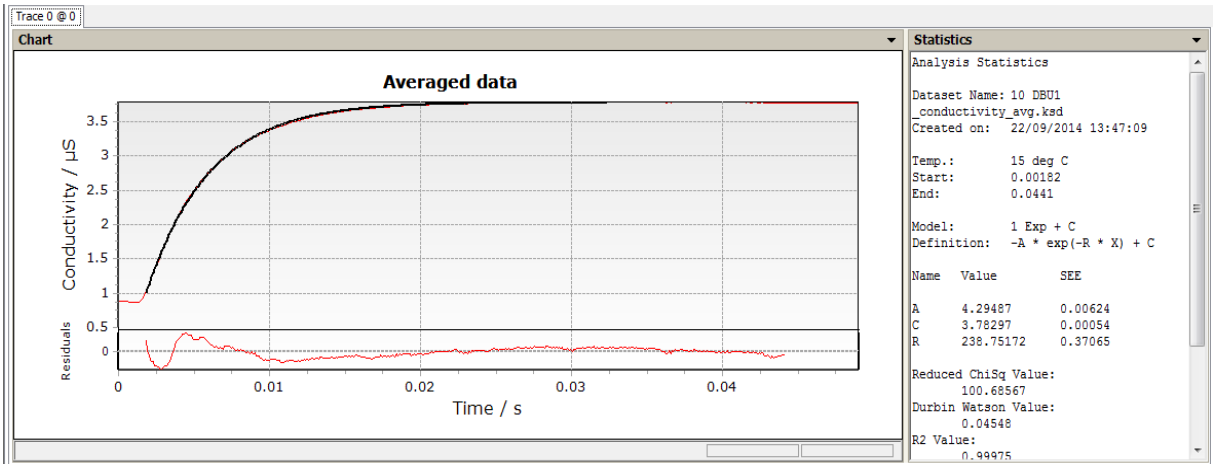
Durdurulmuş-akış sisteminde analiz yaparken, öncelikle bir gaz yıkama şişesinde çözücü içerisinde 5 dakika kadar süreyle karbon dioksit gazı geçirilir. Böylece karbon dioksitin sıvı ortama geçmesi sağlanır. Tipik bir gaz yıkama şişesinin şematik gösterimi Şekil 3.6’daki gibidir.





Şekil 3.6. Gaz yıkama şişesinin şematik gösterimi

Karbon dioksit geçirilen saf alkol çözeltisi karıştırma ünitesindeki yürütücü şırıngalardan birine doldurulur. Diğer şırıngaya ise karbon dioksit içermeyen hibrit çözelti konur. Tepkime esnasında aminin tükenmesini önlemek için amin konsantrasyonunun tepkime boyunca sabit tutulduğu birinci derecemsi koşulda deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu koşulu sağlamak için her deneyde amin konsantrasyonu CO<sub>2</sub> konsantrasyonundan en az 10 kat yüksek tutulmuştur [115]. Mevcut durdurulmuş-akış sisteminin KinetAsyst© yazılımı ile karıştırma işlemi gerçekleştirilir ve en az 10 kere tekrarlanır. Elde edilen tutarlı verilere ait grafikler bir araya getirilir ve KinetAsyst© yazılımı bünyesindeki regresyon aracıyla tepkimenin hız sabiti belirlenmiş olur. Örnek bir durdurulmuş-akış çıktısı Şekil 3.7’de görülebilir.



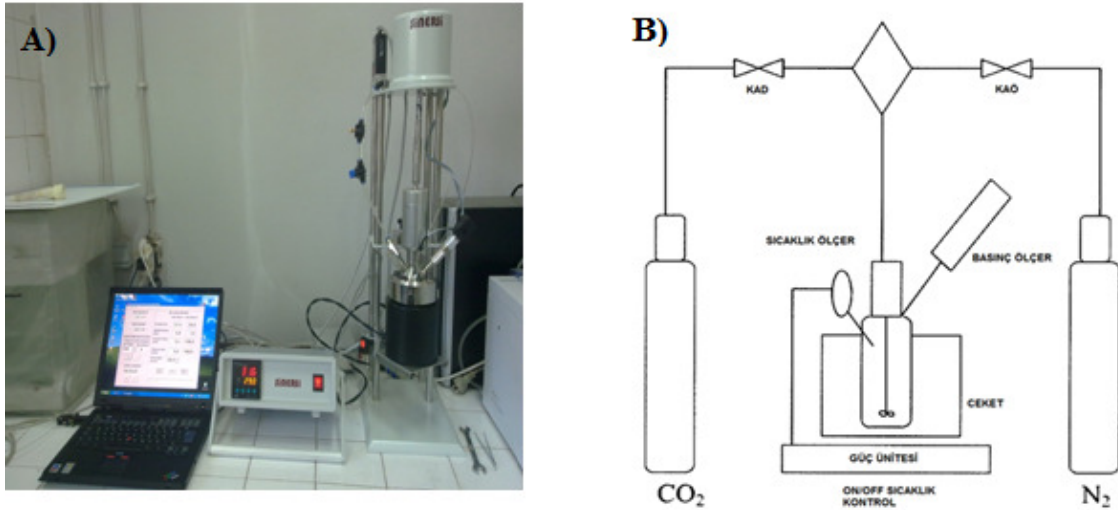
Şekil 3.7. Kütlece %10.0 DBU:1-Hekzanol Sistemi için 288 K’de durdurulmuş akış çıktısı

Şekil 3.7’den de görüldüğü gibi birleştirilen çıktı grafiklerinin regresyonu sonucunda kütlece %10’luk DBU:1-Hekzanol sisteminin birinci derecemsi tepkime hız sabiti 238.75 s<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.

### 3.2.2. Gaz-Sıvı temas sistemi ve bileşenleri

Bu tez çalışması kapsamında oluşturulan hibrit çözeltilerin absorpsiyon ve desorpsiyon performansları, yerel bir firmaya özel olarak imal ettirilen gaz-sıvı temas reaktör sisteminde ölçülmüştür. Literatürde kullanılan birçok cihazdan farklı olarak anlık hacimsel akış hızı ölçümü prensibine dayanan özgün bir deneysel yöntemdir.

Gaz- sıvı temas sistemi, paslanmaz çelikten imal edilmiş bir reaktör, sıcaklık kontrolünü sağlayan ısıtılmalı ceket, ısıtma ve karıştırmanın kontrolü için PID kontrollü güç ünitesi, bir adet akış ölçer, bir adet akış denetleyici ve verilerin kaydedilmesini sağlayan bir bilgisayardan oluşmaktadır. Gaz-sıvı temas sisteminin genel görünüşü Şekil 3.8'de görüldüğü gibidir.



Şekil 3.8. Gaz-Sıvı temas sisteminin A) Genel görünümü B) Şematik görünümü

Gaz-sıvı temas sisteminin reaktörüne ait teknik bilgiler Çizelge 3.2'deyir almaktadır. Bu reaktöre entegre olarak yerleştirilen bir termoçift ve basınç sensörü yardımıyla bilgisayara eş zamanlı olarak aktarılan veriler deney süresi boyunca tüm parametrelerin kontrol edilebilmesini sağlamaktadır.

Çizelge 3.2. Gaz-Sıvı temas reaktörüne ait teknik bilgiler

Model	RD-CSTR 200
Reaktör Tank Hacmi	200 ml
Reaktör Kilit Sistemi	Bolted Split Rings
Karıştırma Sistemi	Manyetik sürücü, Direct Coupled Servo, Motor (optik geribeslemeli)
Karıştırıcının Hız Kontrolü	50-500 rpm
Kütleli Akış Ölçerler	1-100 cm <sup>3</sup> /dak
Akış Kontrolü	1% to 100% (Tam kontrol)
Reaktör Desteği	Tezgâh üstü
Basınç	0-10 bar
Basınç Ölçümü	Dijital ölçüm ( basınç sensörü ile)
Sıcaklık Kontrolü	PID Denetleyici, 20- 110 °C
Reaktör Malzemesi	AISI 316 L

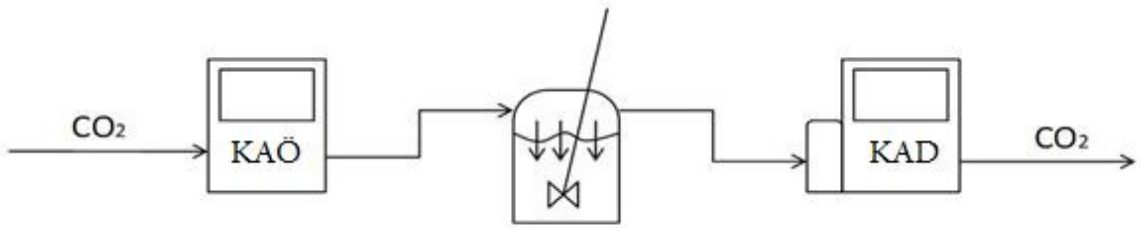
Gaz-sıvı temas sisteminin en önemli bileşenleri ise bir adet akış ölçer ve bir adet akış denetleyicidir. Bu bileşenlerin her ikisi de anlık olarak kütleli ve hacimsel akış hızlarını ölçerek hafızasında bulunan veri tabanından yararlanarak standart hacimsel akış hızına dönüştürebilmektedir. Bu standart hacimsel hızın, sıcaklık ve basınç gibi deneysel koşullara bağlı olmadığını vurgulamak amacıyla akış ölçerler, kütleli akış ölçer (KAÖ) ve akış denetleyicisi (KAD) olarak adlandırılacaktır. PID kontrollü kütleli akış denetleyicisi (KAD) sayesinde reaktöre beslenen veya reaktörden çıkan gaz akımının miktarı kontrol edilebilmekte ve bu sayede diğer akımdaki değişiklikler KAÖ vasıtasıyla ölçülebilmektedir. KAÖ ve KAD sırasıyla şekil 3.9’da görülebilir.



Şekil 3.9. A) Kütleli Akış Ölçer (KAÖ) B) Kütleli akış denetleyicisi (KAD)

İyonik sıvı-KD-TOS hibrit sistemlerinin gaz-sıvı temas sisteminde performansları incelenirken, karbon dioksit absorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri için farklı donanım

dizilimleri kullanılmıştır. Karbon dioksit absorpsiyon işlemi gerçekleştirilirken kullanılan dizilim Şekil 3.10'da görülmektedir. Bu dizilime göre CO<sub>2</sub> tüpünden beslenen yüksek saflıktaki karbon dioksit gazının miktarının ölçülmesi için KAÖ'ye gelir ve buradan sürekli karıştırmanın olduğu reaktöre beslenir. Reaktörde gerçekleşen fiziksel ve kimyasal absorpsiyon işleminden sonra reaktörü terkedecek olan karbon dioksitin kontrollü bir şekilde salınması için KAD'ye girer ve burada akış kontrolü yapılarak daha önceden belirlenen çıkış akış hızı değerine göre sistemi terk eder. Bu iki akım arasında oluşan fark ise soğurulan karbon dioksit miktarını vermiş olur. Tüm bu süreç boyunca reaktör içerisindeki ve akış hattındaki sıcaklık ve basınç sabit tutulmuştur.



Şekil 3.10. Gaz-sıvı temas sisteminde karbon dioksitin soğurulması için tasarlanan ekipman dizilimi

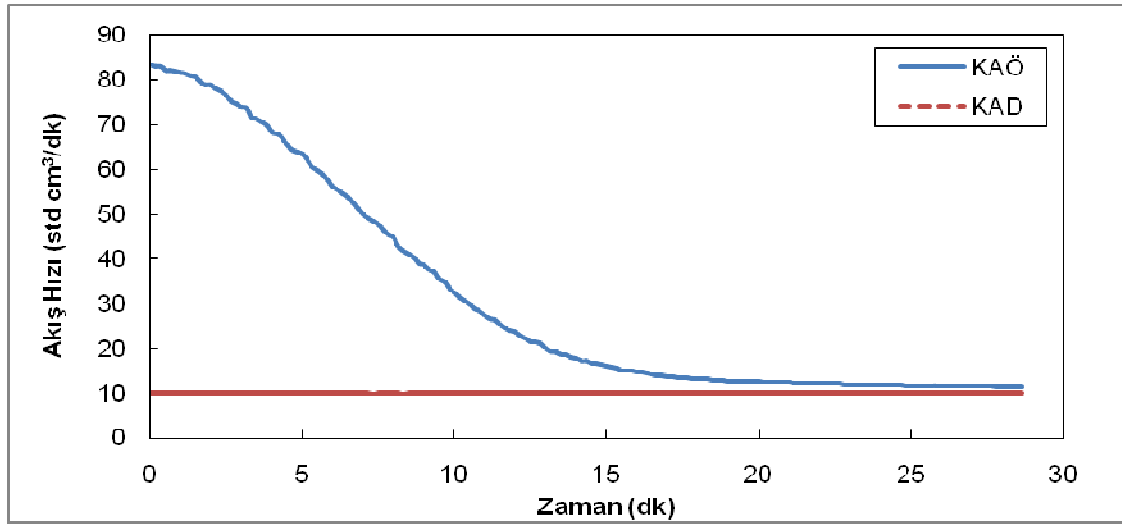
Sisteme saf karbon dioksit beslendiğinden, giriş ve çıkıştaki gazın akış hızları arasındaki fark, soğurulan hacimsel hızı verir ve gerekli birim değişiklikleri yapılarak molce absorpsiyon hızı hesaplanabilir. Bilinen karbon dioksit yayınlılık ve ara yüzey derişim değerleri ile tepkime hız sabitiyle soğurulma hızı Eşitlik 3.2 yardımıyla teorik olarak hesaplanabilir [117].

$$R_a = a [A^*] \sqrt{k_2 D_A B^0} \quad (3.2)$$

Burada R (kmol/m<sup>2</sup>s) absorpsiyon hızını, [A\*] (kmol/m<sup>3</sup>) karbon dioksit gazının gaz-sıvı arayüzeyindeki derişimini, k<sub>2</sub> (m<sup>3</sup>/kmol s) tepkime hız sabitini, D<sub>A</sub> (m<sup>2</sup>/s) karbon dioksitin yayınlık hızı sabitini, a (m<sup>2</sup>) kütle transferinin gerçekleştiği yüzey alanını, B<sup>0</sup> (kmol/m<sup>3</sup>) da çözeltideki reaktant maddenin derişimini (İyonik sıvı- KD-TOS hibrit sistemlerinde organik bazın derişimini) ifade etmektedir. Sisteme sürekli olarak beslenen gazın saflığında ve niteliğinde bir değişiklik olmadığından ve reaktör kesit alanı bilindiğinden akış ölçerler arasındaki hacimsel akış hızı farkından (standart cm<sup>3</sup>/dak) yola çıkılarak ve gerekli birim değişiklikleri yapılarak absorpsiyon hızı, R elde edilebilir.

Özel olarak tasarlanan ve imal edilen gaz-sıvı temas sisteminin performans denemeleri sırasında farklı kütlece yüzdelerine sahip [emin][Tf<sub>2</sub>N]:DBU:1-hekzanol çözeltisi gibi hibrit

sistemler karbon dioksit absorplaması için kullanılmıştır. Bu denemelerde reaktör tank basıncı 2 bar mutlak karbon dioksit basıncında, sıcaklık 30 °C'de tutulmuş, KAD 10 standart cm<sup>3</sup>/dk'ya ayarlanmıştır. Absorpsiyon işlemi sabit basınç altında gerçekleştiğinden çözeltiliye soğurulan karbon dioksit miktarı kadar sisteme sürekli karbon dioksit girdisi olacaktır. Zamanla çözeltilinin CO<sub>2</sub> tutma kapasitesi azalacak ve çözeltili dengeye geldiğinden reaktöre sadece kontrol edilen çıkış akımı kadar, yani 10 standart cm<sup>3</sup>/dk hızında karbon dioksit girdisi olabilecektir. Tüm deney süresi boyunca ölçülen akış hızlarındaki değişim Şekil 3.11'deki gibi bir deneysel çıktı ile örneklendirilmiştir.



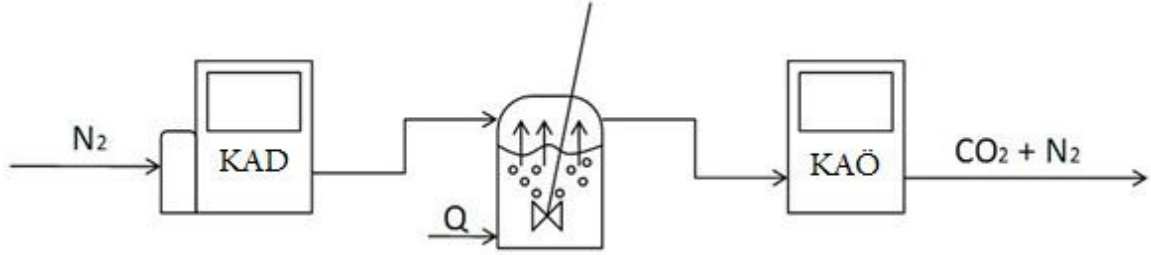
Şekil 3.11. Kütlece %10 İyonik sıvı- %10 DBU:1-Hekzanol sistemi için örnek absorpsiyon deney çıktısı

Örnek çıktıdan görüleceği üzere, çözeltilinin taze olduğu andaki deney başlangıç hızının zamanla çözeltilinin doygunluğa ulaşmasıyla azaldığı net bir şekilde görülmektedir. Bu grafikte KAD ile KAÖ eğrisi arasındaki alan deney süresi boyunca soğurulan CO<sub>2</sub> miktarını vermektedir. Bu alanın miktarının hesaplanması ilerleyen bölümlerde anlatılmıştır. Deney sonuna doğru KAÖ'de gözlemlenen akış değeri, daha önceden belirlenen KAD'ın değerine yaklaşmıştır ve artık dengeye ulaşmıştır. KAÖ ve KAD değerlerinin eşitlenmesi, çözeltilinin daha fazla karbon dioksit tutma işlemi gerçekleştiremeyeceğini ifade etmektedir. Bunlara ek olarak çözeltilerin hem tekrar kullanılabilirliğinin test edilmesi hem de sıyırılma performansının incelenmesi için aynı deneysel sistemin farklı dizilimleri kullanılmıştır.

Desorpsiyon işlemine karbon dioksit doymuş ve tam kapasiteye ulaşmış olan çözeltilinin reaktörden dışarı çıkarılmadan sadece gaz bağlantılarının değiştirilmesi ile çok kısa bir sürede başlanmasına özen gösterilmiştir. Bunun sebebi reaktördeki basıncın düşürülmesi

ve hibrit çözeltilerin oda sıcaklıklarında bile karbon dioksiti desorplamaya başlamasıdır [8].

Daha önce de belirtildiği gibi, desorpsiyon işleminin performansının izlenmesi için farklı ekipman dizilimi ve azot gazı girdisi gerekmektedir. Desorpsiyon işlemi için gerekli olan dizilim Şekil 3.12’ de verilmiştir.



Şekil 3.12. Gaz-sıvı temas sisteminde karbon dioksitin sıyrılması için tasarlanan ekipman dizilimi

Geliştirilen bu dizilimde, gaz silindirinden beslenen saf azot gazı KAD’ye gelir ve önceden ayarlanan akış hızında kontrollü bir şekilde reaktöre beslenmesi sağlanır. Sisteme azot gazı beslenmesinin sebebi, desorpsiyon sırasında çıkan karbon dioksitin gaz-sıvı ara yüzeyinden uzaklaştırılması ve yerel dengenin bozulmasıdır. Ayrıca azot gazının süpürücü etkisiyle karbondioksitreaktörde birikmeden sistemi terk edebilecek ve sistemde basınç artışı olmayacaktır. Karbon dioksitin çözeltilerden daha hızlı uzaklaştırılması için azot gazına ek olarak çözeltiler ısı ile maruz bırakılmıştır. Literatürde yapılan çalışmalardan ve termal gravimetrik analiz sonuçlarından yola çıkarak farklı çözeltiler için en uygun desorpsiyon sıcaklıkları belirlenmiş ve deneyler bu sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde reaktöre beslenen saf azotun akış hızı da önemli bir parametredir. Azot gazının akış hızının artması desorpsiyon performansını arttıracaktır; fakat akış ölçerlerin çalışma aralıkları 0-128 standart  $\text{cm}^3/\text{dk}$  olduğundan çok yüksek azot gazı akış hızlarında çıkış akımını analiz etmek mümkün olmayacaktır. Akış ölçerlerin çalışma prensibi geçen gazın viskozitesinden yararlanarak Poiseuille eşitliği kullanılarak hacimsel akış hızını hesaplamaktır. Buna göre:

$$\text{Azot gazının reaktöre giriş sıcaklığı (akış ölçerlerde gözlenen)} = \sim 20 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (3.3)$$

$$\text{Çözeltilerden ayrılan karbon dioksitin sıcaklığı} = \sim 90 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (3.4)$$

Bu gazların reaktördeki çözeltiler üzerinde eşit hacimde karıştırsa;

$$\text{Reaktörü terk eden ortalama gaz sıcaklığı: } (90 \text{ } ^\circ\text{C} + 20 \text{ } ^\circ\text{C}) / 2 = 55 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (3.5)$$

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

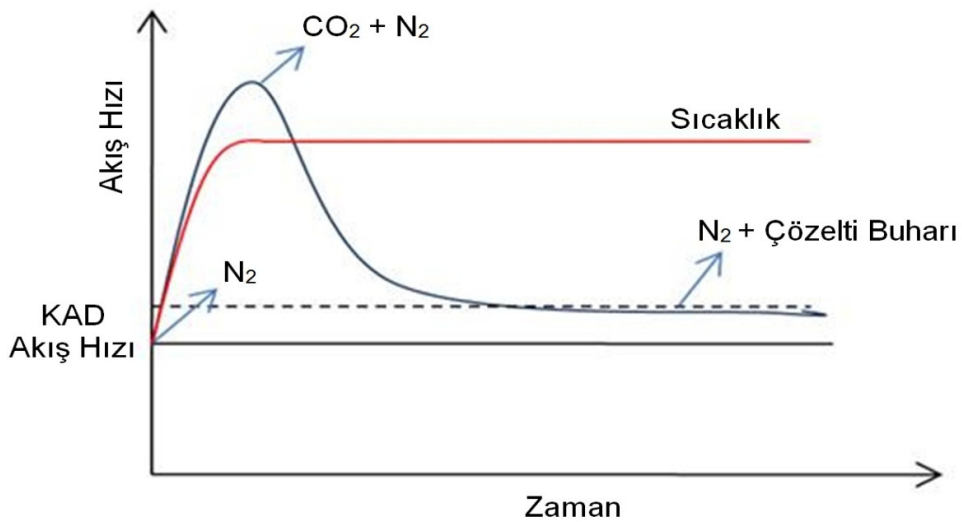
$$(1.79 p + 1.53 p) / 2 = 1,66 p \quad (3.6)$$

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

$$((1.79 p - 1.66 p) / (1.79 p)) \times \%100 = \%7.8 \quad (3.7)$$

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

Desorpsiyon işlemi için kurulan ekipman dizilime göre zamana karşı görülmesi beklenen kütleli akış hızı grafiği Şekil 3.13'deki gibidir.



Şekil 3.13. Karbon dioksit desorpsiyon işlemi için beklenen kütleli akış hızı grafiği

Şekil 3.13'de görüldüğü üzere, desorpsiyon işleminin başında reaktöre saf azot beslenmektedir. Ancak, artan sıcaklık ile birlikte çözeltilerde tutulmuş karbon dioksit gazı çözeltilerden ayrılır ve azot gazına karışır. Sıcaklık, desorpsiyon sıcaklığına ulaştığında en yüksek karbon dioksit çıkışı olacağından toplam gaz akımı maksimuma ulaşır. Zamanla çözeltilerdeki karbon dioksit miktarı azalır ve çıkış akımında sadece ihmal edilecek miktarda çözeltiler buharı ve azot gazı kalır.

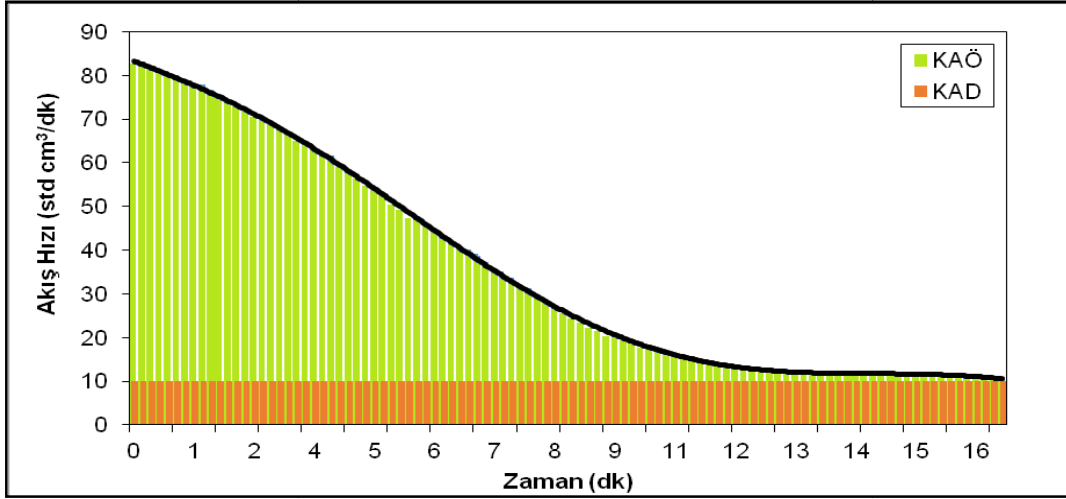
Gaz- sıvı temas sistemi ile yapılan çalışmalarda, arka arkaya yapılan absorpsiyon-desorpsiyon döngüsel işlemleri değerlendirilmiş, çözeltilerin muhtemel performans kayıpları tartışılmış ve iyonik sıvı- KD-TOS hibrit sistemlerinin endüstriye uygulanabilirlikleri test edilmiştir.

### **3.2.2.1. Karbon Dioksit Tutma Kapasitesinin ve Başlangıç Absorpsiyon Hızlarının Hesaplanması**

Tez çalışması kapsamında, iyonik sıvı- karbon dioksit tutan organik sıvı hibrit sistemlerinin karbon dioksit yakalama kapasitesinin belirlenmesi, karşılaştırılması ve başlangıç absorpsiyon hızlarının hesaplanması amaçlanmıştır. Bunun için, önceki bölümlerde belirtildiği üzere akış ölçerler yardımıyla tespit edilen gaz-sıvı temas sistemine giren ve çıkan akımlardaki hacimsel akış farkı tüm deney süresi boyunca takip edilmiştir. Bunun sonucunda denge anına kadar yakalanan karbon dioksit miktarı hesaplanmıştır. Karbon dioksit tutma kapasitesinin hesaplanması için absorpsiyon grafiklerinde KAÖ ve KAD eğrilerinin arasında kalan alanın hesaplanması gerekmektedir. Bunun için sayısal integrasyon yöntemi kullanılmıştır. Akış ölçerinin her bir veri alma aralığı olan 10 s zaman aralıklarındaki küçük dikdörtgen alanların toplanmasıyla çözeltilerin soğurduğu toplam CO<sub>2</sub> miktarı hesaplanabilmektedir. Bu toplama yöntemi Reiman toplamı olarak bilinmektedir. Bu yöntem sayesinde, ayrıca deney başlangıcından itibaren istenilen herhangi bir zaman aralığındaki ya da istenilen bir zamana kadarki toplam tutulan karbon dioksit miktarını tayin etmek mümkün olacaktır. Örnek bir absorpsiyon grafiği üzerinde bu küçük dikdörtgenlerin eğrilerin altında kalan alanı temsil biçimi Şekil 3.14'te gösterilmiştir.

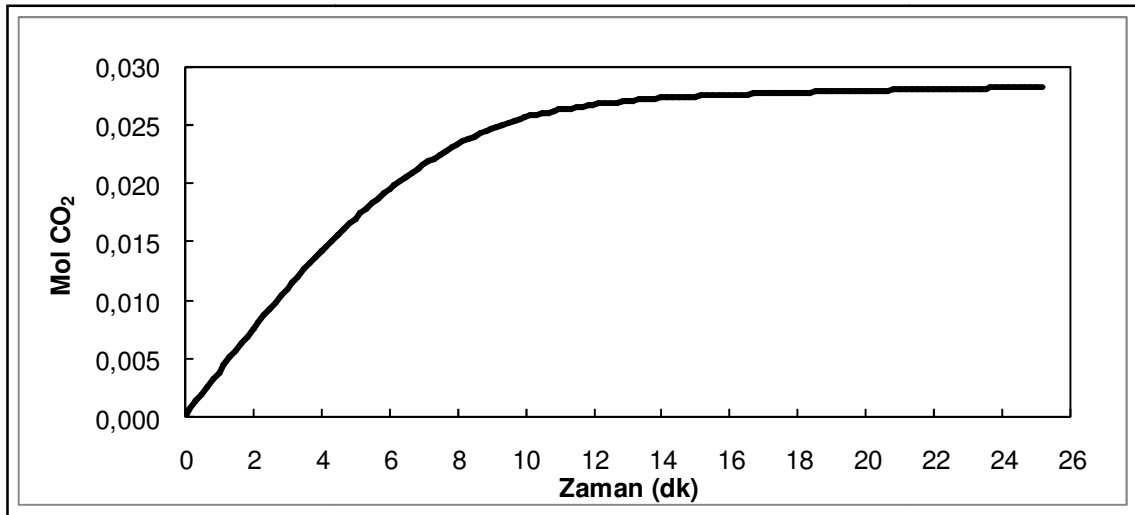
Şekil 3.14'te görüldüğü gibi, tüm deney süresine göre veri alınan zaman aralıklarının (10s) çok kısa olması bu küçük dikdörtgen alanlarının toplamının eğrinin altında kalan alana çok yakın olduğunu göstermektedir.





Şekil 3.14. KAD ve KAÖ arasındaki alanın dikdörtgen alanlarına parçalanması

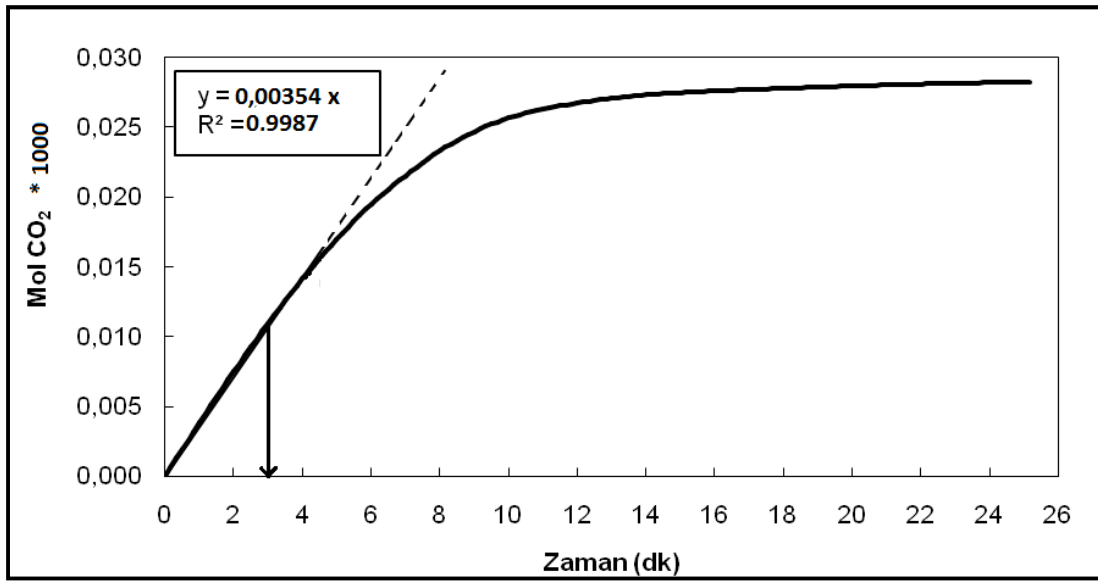
Akış ölçerlerin standart hacimsel akış hızında (cm<sup>3</sup>/dk) ölçüm yapmasından dolayı karbon dioksitin standart koşullardaki fiziksel özelliklerinden yararlanılmış ve gerekli birim değişiklikleri yapılarak her 10s zaman aralığındaki çözelti tarafından soğurulankarbon dioksit miktarı hesaplanmıştır. Molce yüklenen bu karbon dioksitin zamana karşı değişimi Şekil 3.15'te görüldüğü gibi grafiğe geçirilmiştir. Bu yükleme grafiği, hem çözelti kapasitesinin belirlenmesi hem de başlangıç absorpsiyon hızının bulunmasına olanak sağlamaktadır.



Şekil 3.15. Kütlece %10 İyonik Sıvı -%10 DBU: 1-Hekzanol sistemi için CO<sub>2</sub> yükleme grafiği

Şekil 3.15'te görüldüğü üzere, deney başlangıcında çözelti hızlı bir şekilde karbon dioksiti yakalamış ve zamanla çözeltildeki reaktantın derişimi azaldığından tepkime hızı düşmüş ve yüklenen karbon dioksit miktarı dengeye ulaşmıştır. Böylece, denge anına kadarki CO<sub>2</sub>yükleme miktarı belirlenmiştir. Ayrıca, absorpsiyon işleminin başlangıcından belli bir

süre zarfına kadarki yükleme hızının aynı olduğu grafiğin başlangıcının doğrusal olmasından anlaşılabilir. Bu doğrusal bölgenin eğimi başlangıç CO<sub>2</sub> yükleme hızını verecektir. Bu yükleme hızı (mol/s) bilinen reaktör kesit alanına bölünerek genel absorpsiyon başlangıç hızı olan (mol/m<sup>2</sup>.s) ifadesine ulaşılmıştır. Bu çalışmada, grafiklerin sabit eğimle devam ettiği ilk 180 saniye dikkate alınarak başlangıç absorpsiyon hızları hesaplanmıştır. Eğim değerinin daha çok basamakta ve net olarak elde edilebilmesi için soğurulan karbon dioksit miktarları 1000 ile çarpılmıştır. Başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması için yükleme grafiğine doğru uydurma yöntemi Şekil 3.16'da gösterilmiştir.



Şekil 3.16. CO<sub>2</sub> yükleme grafiğine doğru uydurulması ve başlangıç soğurma hızının hesaplanması

Tüm bu analizler boyunca oluşturulan çözeltilerin karbon dioksit ile etkileşimleri farklı olduğundan dengeye ulaşma süreleri arasındaki farklar gözlemlenmiştir.

### 3.2.3. Diğer Analizler

#### 3.2.3.1. Fourier Infrared Transform Spektroskopisi (FTIR) Analizleri

FTIR matematiksel Fourier dönüşümü yöntemi Fransız matematikçi Sean Fourier'in (1786-1830) geliştirdiği ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen bir kimyasal analitik yöntemdir. Kızıl ötesi (IR) ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Bu yöntem, IR radyasyonun absorpsiyonu ile kimyasal bağların titreşiminin ölçülmesi prensibine dayanır. IR radyasyonu kimyasal bağların gerilme, büzülme ve bükülme gibi farklı titreşim hareketleri ile absorbe edilir. Kızıl ötesi bölgesinde kimyasal bağların titreşimlerdeki değişim ve absorpsiyon özellikleri spektral piklerin oluşmasını sağlar. Her fonksiyonel grup kendine özgü titreşim sıklığına sahiptir ve

her kızıl ötesi ışık dizisi (spectrum) özgüdür. Matematiksel Fourier dönüşümü spektroskopisinde moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik yada alifatik olup olmadığı belirlenebilir.

İyonik sıvı içeren karbon dioksit tutan organik sıvı hibrit çözücü sistemlerinde gerçekleşen tepkimelerin tersinirliğini ve böylece tekrar tekrar kullanılabilirliğini kanıtlamak amacıyla FT-IR analizleri yapılmıştır. Bu amaçla, CO<sub>2</sub> yüklenmemiş saf iyonik sıvı içeren KD-TOS çözeltileri hazırlandıktan sonra FT-IR analizi yapılmış, ardından gaz-sıvı temas sisteminde CO<sub>2</sub> yüklemesi gerçekleştirilmiş ve tekrar analiz edilmiştir. Daha sonra, CO<sub>2</sub>'ce zengin çözelti sistemleri azot ortamında ısıl işleme maruz bırakılarak desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiş ve tekrar FT-IR analizleri Kimya Mühendisliği Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Thermo Scientific marka ve NICOLET 6700 model FT-IR cihazıyla yapılmıştır.

Yapılan analizler sonucunda, çözeltilerin CO<sub>2</sub> yüklemesi sonucu karakteristik C=O bağının parmak izi pikleri 1500-1600 dalga boyunda gözlemlenmiştir. Desorpsiyon sonrası analiz edilen sistemlerde ise parmak izi bölgesinde oluşan C=O bağının piklerinin hemen hemen kaybolduğu gözlemlenmiştir. Tüm bu işlemler 5 absorpsiyon ve desorpsiyon döngüsü için tekrarlanmış ve sistemlerin CO<sub>2</sub> ile tersinir tepkime gerçekleştiği kanıtlanmıştır. Yapılan bu analizlere dair FT-IR sonuçları Ekler kısmında sunulmuştur.

### **3.2.3.2. Termal Gravimetrik Analizler**

Bu tez çalışması kapsamında, iyonik sıvı içeren karbon dioksit tutan organik sıvı hibrit sistemlerinin olası desorpsiyon sıcaklıklarının tespit edilebilmesi için termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemi kullanılmıştır. SETERAM TG/DTA 6300 marka ve model TGA cihazı kullanılarak yapılan analizlerde karbon dioksit içeren çözeltiler ile karbon dioksit içermeyen çözeltilerin kütle kayıpları kıyaslanmış ve uygun desorpsiyon sıcaklıkları tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, karbon dioksit içermeyen ve karbondioksit içeren çözeltiler, azot gazı ortamında 10 °C/dk ısıtma hızında 300 °C sıcaklığa kadar çıkılarak analizler gerçekleştirilmiştir.

İncelenen hibrit sistemlere ait absorpsiyon sonrası TG analizleri grafiklerinde 145°C-155°C sıcaklığında bir kütle kaybı piki bulunmaktadır. Bu pikten yararlanarak uygun desorpsiyon sıcaklığının bu aralıkta olduğu düşünülmüştür. Ancak bu tez çalışması

kapsamında yapılan gaz-sıvı temas reaktörü çalışmalarında çözelti kayıplarının azaltılması için desorpsiyon işleminde 90 °C- 105 °C sıcaklık aralığında çalışılmıştır. Bu desorpsiyon sıcaklıkları, oluşturulan hibrit çözeltilerin kaynama noktalarının çok altındadır. Bu durum öngörülen hibrit sistemlerin endüstride kullanılan sulu alkanolamin proseslerine göre çok daha düşük enerji ihtiyacı gerektirmesi anlamına gelmektedir. Desorpsiyon esnasında, çözeltinin kaynaması söz konusu olmayacağından, kazan gerektirmeyen desorpsiyon kolonlarının büyük enerji tasarrufu sağlayacağı düşünülmektedir.

## 4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Bir önceki bölümde belirtildiği üzere deneysel bulguların analizi birkaç basamakta incelenmektedir. İlk aşamada 1- heksanol ve 1-propanol ortamında organik baz olarak 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en (DBU), 1,1,3,3-tetrametilguanidin (TMG), 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ve 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) içeren KD-TOS'ların kinetik parametleri incelenmiştir. İkinci aşamada ise; bahsedilen KD-TOS sistemlerine, iyonik sıvı olarak 1-etil, 3-metil imidazoliyum bis(triflorometilsülfonil)imid ([emim][Tf<sub>2</sub>N]) eklenmesiyle oluşturulan hibrit sistemlerinin kinetiğini incelemek için durdurulmuş-akış tekniği ile farklı sıcaklıklarda ve konsantrasyonlarda 1-heksanol ortamında çalışmalar yapılmıştır. Durdurulmuş-akış yöntemi kullanılarak tepkime hız sabitlerinin ve aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi amacıyla deneyler yapılmış ve sonuçları tartışılmıştır. Ayrıca, tepkime hızları düşük bulunan KD-TOS sistemlerinin tepkime hızlarının artırılmasına yönelik aktivatör ilaveli KD-TOS sistemlerinin karbondioksit ile tepkime kinetikleri incelenmiştir. Sonraki aşamada, öncelikle gaz-sıvı temas sisteminde karıştırma hızının absorpsiyon performansına etkisi incelenmiş ve bulunan optimum karıştırma hızı ile deneylere devam edilmiştir. Elde edilen hacimsel akış hızının zamanla değişim verileri analizlerden yola çıkarak hibrit çözeltilerin CO<sub>2</sub> tutma kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızları hesaplanmıştır. Farklı miktarlarda kullanılan organik bazların kapasiteye ve absorpsiyon hızlarına etkisi tartışılmıştır. Döngüsel olarak yapılan absorpsiyon-desorpsiyon işlemleri ile hibrit sistemlerin performans analizi yapılmış, performans kayıplarının olup olmadığı tartışılmıştır. Son aşamada ise, denge anında ulaşılan CO<sub>2</sub> molce kapasitesinin değişen organik baz molüne göre davranışı hesaplanmıştır.

### 4.1. Durdurulmuş-Akış Deneyleri ve Sonuçları

1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en (DBU), 1,1,3,3-tetrametilguanidin (TMG), 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ve 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) gibi organik bazlarla, 1- Heksanol ve 1- Propanol gibi alkollerin farklı konsantrasyonlarda birleşimleriyle oluşan karbon dioksit tutan organik sıvılarla (KD-TOS), 1-etil, 3-metil imidazoliyum bis(triflorometilsulfonil)imid (emim[TF<sub>2</sub>N]) iyonik sıvısının farklı konsantrasyonlarda oluşturulan hibrit çözücülere karbon dioksitin değişik sıcaklıklarda absorpsiyonunun kinetiği durdurulmuş akış tekniği kullanılarak elde edilmiştir.

Durdurulmuş-akış sistemi ile elde edilen veriler, farklı derişimlere ve sıcaklıklara ait her bir durdurulmuş-akış seansı sayısı 10 ile 15 arasında değişen tekil durdurulmuş-akış deneylerinden oluşur. Bu tekil durdurulmuş-akış deneylerinin birbirleriyle uyumuna göre, durdurulmuş-akış cihazına ait Kinetic Studio® yazılımı ile yapılan hata minimizasyonlu eğri uydurma sonucu bu seansa ait birinci derecemsi tepkime hız sabiti elde edilir. 1' den fazla durdurulmuş-akış seansı sonucu elde edilen ortalama ise nihai birinci derecemsi tepkime hız sabitini verir. Tepkime esnasında amin konsantrasyonunu CO<sub>2</sub> konsantrasyonundan en az 10 kat yüksek tutulmuştur. Yüksek amin derişimi ve düşük karbon dioksit derişimi şartlarına uyulduğundan, tepkime birinci derecemsi kabul edilebilmektedir.

#### **4.1.1. Karbondioksit ile CO<sub>2</sub>-Tutan Organik Sıvı (KD-TOS) Çözeltilerinin Kinetik Bulguları**

Çalışmanın bu kısmında, farklı organik baz derişimlerinde 1-hekzanol ve 1-propanol ortamlarında bir dizi karışım oluşturulup farklı sıcaklıklarda CO<sub>2</sub> ile tepkime kinetikleri durdurulmuş-akış tekniği ile incelenmiştir. Böylece amin karışımları için geçerli olabilecek kinetik eşitlikler önerilmiş ve karışımın CO<sub>2</sub> ile tepkimesine hangi organik bazın ve alkolün daha çok etki ettiği saptanmıştır.

##### **4.1.1.1. KD-TOS Sistemleri İçin Geçerli Olabilecek Kinetik Eşitlikler**

Daha önce bölüm 2.5.2'de detaylı olarak açıklanan üç molekülle tepkime mekanizması su yerine alkol içerecek şekilde tekrardan düzenlenmiştir. Elde edilen durdurulmuş akış verilerinin yorumlanmasında ve KD-TOS sistemlerinin karbon dioksit ile derecesi 1 ile 2 arasında değişen tepkimelerinin mekanizmasının belirlenmesinde bu eşitlikler kullanılmıştır. Her ne kadar pKa değerleri 16-18 arasında değişen lineer alkollerin (bu çalışmada 1-hekzanol ve 1-propanol) tepkimeye katkısı suya göre az olsa da ihmal edilemeyecek düzeydedir ve tepkime hız eşitliğinde gösterilmiştir. Söz konusu tepkime mekanizması için geçerli ölçülen tepkime hız sabiti eşitliği Eşitlik 4.1'de verilmiştir.

$$r_o = (k_{RNH_2}[RNH_2] + k_{ROH}[ROH])[RNH_2][CO_2] \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1'de görüldüğü gibi alkol ve amin toplam tepkimeyi etkileyebilir. Çözücü (örneğin, amin ve alkol) derişiminin fazla olacağı birinci derecemsi tepkime koşullarında tepkime hızı Eşitlik 4.2'deki gibi ifade edilebilir.

$$r_o = k_o[CO_2] \quad (4.2)$$

burada  $k_0$  ölçülebilir gözlenen tepkime hızı sabittir ve Eşitlik 4.3'te gösterildiği gibi ifade edilir.

$$k_0 = (k_{\text{RNH}_2}[\text{RNH}_2] + k_{\text{ROH}}[\text{ROH}]][\text{RNH}_2] \quad (4.3)$$

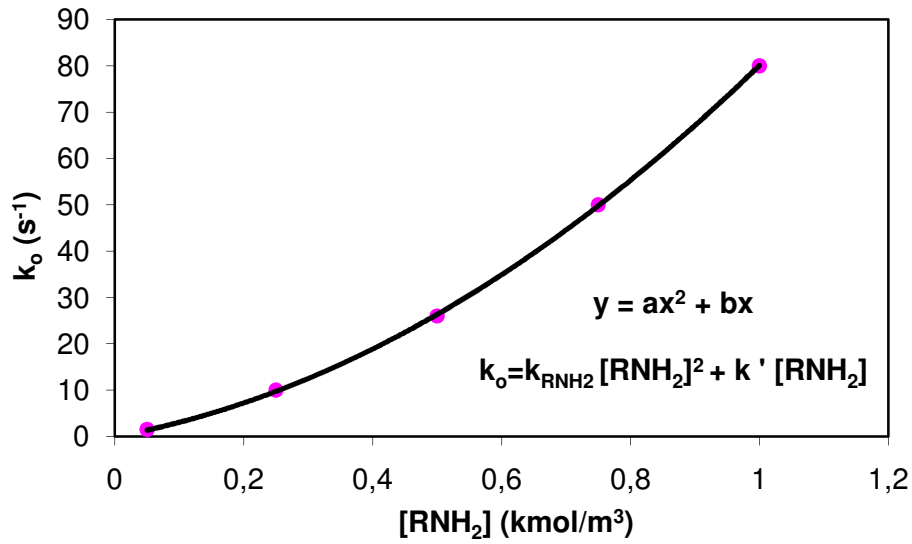
Ortamda alkol konsantrasyonunun değişmediği varsayılırsa;

$$k' = k_{\text{ROH}} [\text{ROH}] \quad (4.4)$$

$$k_0 = k' [\text{RNH}_2] + k_{\text{RNH}_2} [\text{RNH}_2]^2 \quad (4.5)$$

eşitlikleri elde edilir.

Şekil 4.1'de gösterildiği gibi  $k_0$  amin konsantrasyonuna  $[\text{RNH}_2]$  göre grafiğe geçirilirse,  $x=0$  noktasından geçen polinom regresyonu ile eğri denkleminde  $k'$  ve  $k_{\text{RNH}_2}$  elde edilebilir.



Şekil 4.1. Polinom regresyonu ile eğim denkleminde  $k'$  ve  $k_{\text{RNH}_2}$  elde edilmesi

Etki eden bazın büyük oranla amin olduğu ve alkolün tepkimeye etkisi amin yanında ihmal edilebilir düzeyde olduğu koşullarda tepkimenin amine göre derecesi 2 kabul edilir. Gözlenen birinci derecesli hız sabiti eşitliği Eşitlik 4.6'daki ifadeye dönüşür.

$$k_0 = k_{\text{RNH}_2}[\text{RNH}_2]^2 \quad (4.6)$$

Bu ifadeye göre  $k_0$ (s<sup>-1</sup>), amin konsantrasyonunun karesine ( $[\text{RNH}_2]^2$ ) göre grafiğe geçirilirse lineer regresyonla eğimden  $k_{\text{RNH}_2}$ (m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s) elde edilir. Ancak, alkol baskın baz ise tepkime amine göre derecesi 1 olur ve gözlenen birinci derecesli hız sabiti eşitliği,

$$k_0 = k' [\text{RNH}_2] \quad (4.7)$$

ifadesine dönüşür. Bu eşitliğe göre, eğer  $k_0$  ( $s^{-1}$ ), amin konsantrasyonuna göre grafiğe geçirilirse lineer regresyonla eğimden  $k'$  ( $m^3/kmol.s$ ) hız sabiti elde edilir.

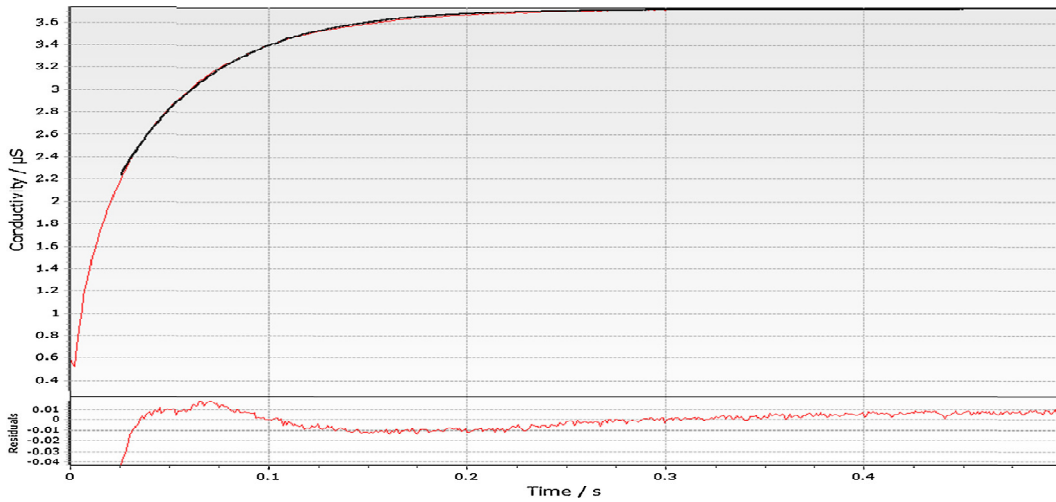
#### 4.1.1.2. TMG:1-Hekzanol Sisteminin Karbon Dioksit ile Tepkimesinin Kinetiği

Dört farklı (kütlece %2.5- %5- %7.5- %10) TMG:1-Hekzanol derişiminde hazırlanan karışımların 288, 293, 298, 303 ve 308 K'de  $CO_2$  ile tepkimesi sonucu ölçülen birinci derecemsi hız sabitleri  $k_0$  ( $s^{-1}$ ) Çizelge 4.1'de verilmiştir. Yapılan durdurulmuş-akış deneylerine ait çıktılardan biri örnek olarak Şekil 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Değişik sıcaklıklarda  $CO_2$ -TMG:1-Hekzanol tepkimesinde ölçülen hız sabitleri

TMG (wt%)	$k_0$ ( $s^{-1}$ )			
	2.5	5	7.5	10
288 K	20.0	34.5	-	-
293 K	20.2	39.2	-	-
298 K	23.8	41.1	70.8	91.5
303 K	24.0	44.5	-	-
308 K	25.4	45.3	-	-

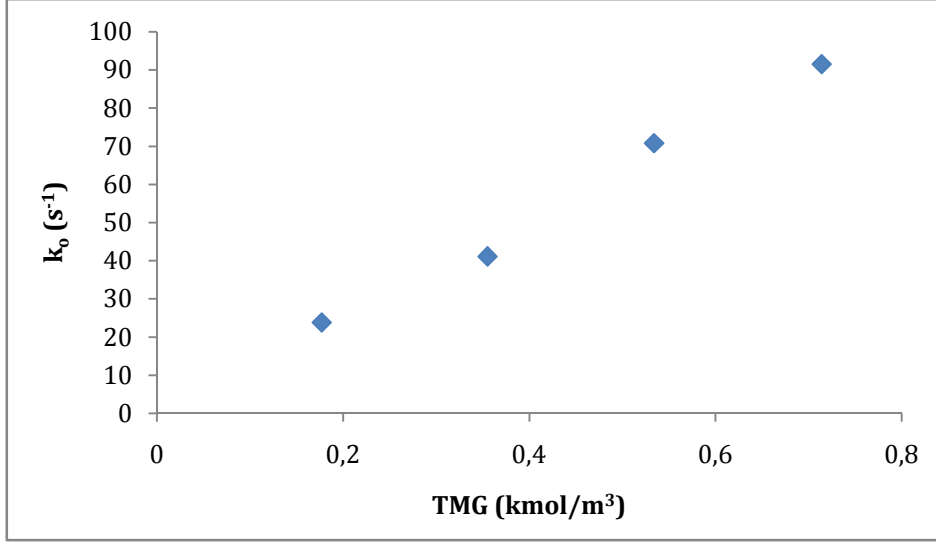
Hekzanol ortamda, 288, 293, 298, 303 ve 308 K'de ve farklı TMG konsantrasyonlarında ölçülen, birinci derecemsi hız sabitleri  $k_0$  ( $s^{-1}$ ) beklenildiği gibi, TMG konsantrasyonu ve sıcaklıkla artış göstermiştir.



Şekil 4.2. 288 K'de, %2.5 TMG:1-Hekzanol sistemi için örnek durdurulmuş-akış çıktısı

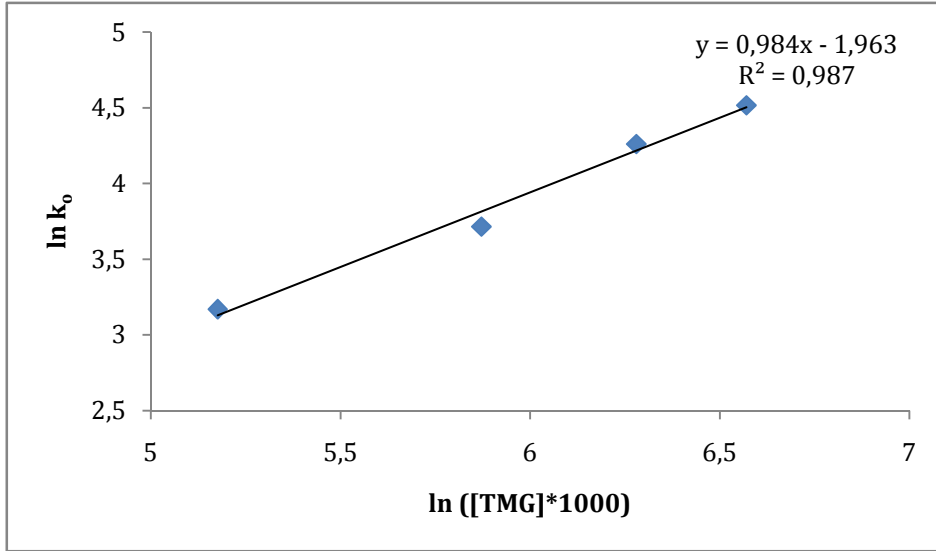
Şekil 4.3 farklı TMG konsantrasyonlarında ve 288 K'de ölçülen tepkime hız sabitlerinin  $k_0(s^{-1})$ , TMG konsantrasyonu ile değişimini göstermektedir.





Şekil 4.3. Hekzanol ortamında, 298 K’de CO<sub>2</sub>-TMG tepkimesi ölçülen hız sabitlerinin TMG konsantrasyonu ile değişimi

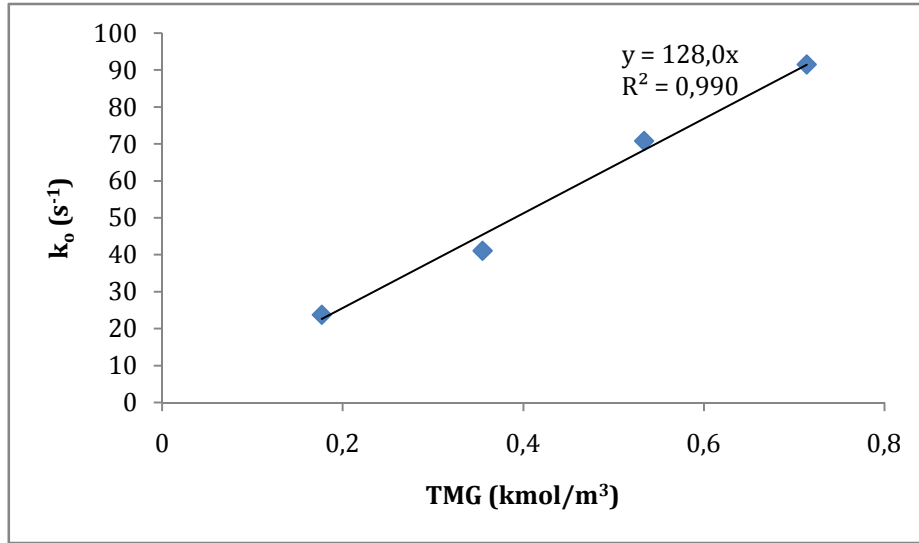
Şekil 4.3’te sunulan birinci derecemsi tepkime hız sabitlerinin artışına ait grafikte, bu artışın hangi matematiksel eğilimde olduğunu ve buna göre de tepkimenin derecesini belirlemek gerekmektedir. Bu amaçla birinci derecemsi tepkime hız sabitinin doğal logaritmasına karşılık, ilgili derişimlerin doğal logaritması grafiğe geçirilebilir. Burada, logaritmanın negatif çıkmasını önlemek amacıyla derişimler 1000 ile çarpılmıştır.



Şekil 4.4. Hekzanol ortamda 298 K’de CO<sub>2</sub>-TMG tepkimesinin amine göre derecelerinin belirlenmesi

Şekil 4.4’te görülen doğru uydurma yöntemi kullanıldığında elde edilen denklemde x’in katsayısı tepkimenin derecesini verecektir. Buna göre 298 K’de TMG:1-Hekzanol sistemi için tepkimenin derecesi 0,98 olarak belirlenmiştir. 298 K’de tepkimenin amine göre birinci dereceden olduğu söylenebilir. Bu durumda, termoleküler tepkime mekanizmasına

göre, amine zayıf bağlarla bağlanan bazın, amin olmadığı, hidroksil iyonu olduğu sonucu çıkmaktadır. Dolayısıyla, Eşitlik 4.7 geçerli olup, 298 K’de farklı TMG derişimlerdeki ölçülen birinci derecemsi hız sabitleri  $k_0$  ( $s^{-1}$ ), ilgili derişimlere karşı grafiğe geçirilir.



Şekil 4.5. 298 K’de TMG:1-Hekzanol sistemi için tepkime hız sabitinin TMG derişimi ile ilişkisi

Şekil 4.5’te söz konusu grafik görülmektedir. Bu verilere (0,0) noktasından geçen bir doğru uydurulur ve eğimden k' hız sabiti 128.0 m<sup>3</sup>/kmol.selde edilir.

Ölçülen birinci derecemsi hız sabitleri  $k_0$ ( $s^{-1}$ ) kullanılarak, Arrhenius grafikleri oluşturulabilir ve buradan tepkimenin aktivasyon enerjisi belirlenebilir. Eşitlik 4.8 Arrhenius eşitliğini göstermektedir.

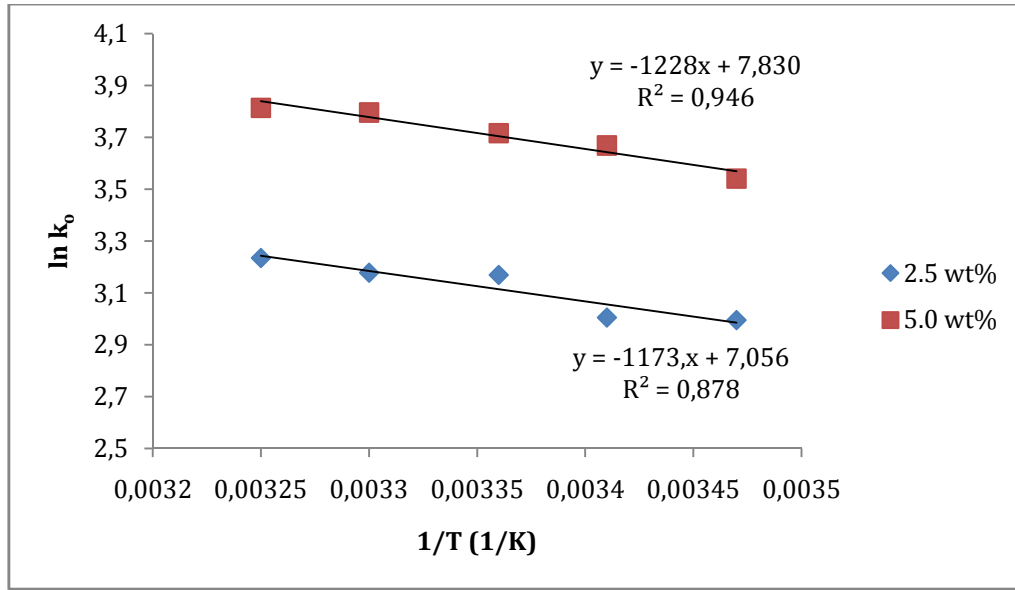
$$k_0 = A \exp^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (4.8)$$

Burada  $k_0$  ( $s^{-1}$ ) birinci derecemsi tepkime hız sabiti, A ( $s^{-1}$ ) Arrhenius faktörü,  $E_A$  tepkimenin aktivasyon enerjisi (kJ/mol), R ideal gaz sabiti (kJ/mol.K) ve T (K) mutlak sıcaklığı ifade etmektedir. Eşitlik 4.8’de eşitliğin her iki tarafının doğal logaritması alınır, elde edilecek olan eşitlik aşağıdaki gibi olacaktır.

$$\ln k_0 = \ln A + (-E_A/R) (1/T) \quad (4.9)$$

Dolayısıyla, Eşitlik 4.9 temel alınarak birinci derecemsi tepkime hız sabitlerinin doğal logaritmasına karşılık mutlak sıcaklığın tersinin logaritması grafiğe geçirilir ve bu verilere bir doğru uydurulursa, bu doğrunun eğimi ( $-E_A/R$ ) terimini verecektir.

Çizelge 4.1’de gösterilen ilgili verilere bahsedilen işlemler uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.6’da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-TMG sistemi için Arrhenius grafiği

Şekil 4.6'dan görülebileceği üzere, veriler uygun şekilde grafiğe geçirildiğinde beklendiği gibi doğrusal bir dizilim göstermektedir. Bu grafiklerdeki eğim değerleri Arrhenius eşitliğinde kullanılarak; hekzanol ortamında hazırlanan kütlece %2.5 TMG:1-Hekzanol ve kütlece %5.0 TMG:1-Hekzanol sistemleri için aktivasyon enerjileri sırasıyla 10.07 kJ/mol ve 9.62 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. TMG:1-Hekzanol sisteminin farklı derişimlerindeki aktivasyon enerjisi değerlerinin benzer olduğu söylenebilir.

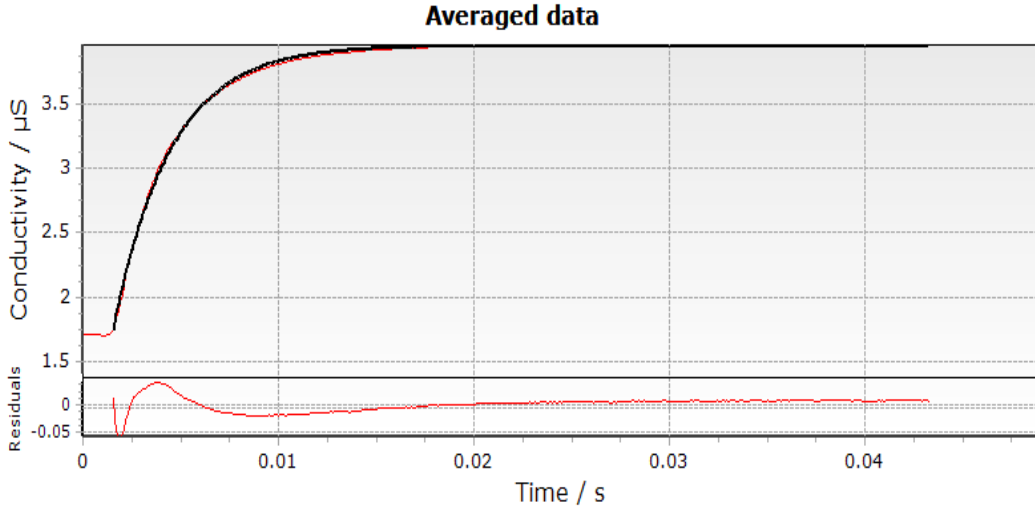
#### 4.1.1.3. DBU:1-Hekzanol Sisteminin Karbon Dioksit ile Tepkimesinin Kinetiği

TMG:1-Hekzanol sistemine ait deney ve analizlere benzer şekilde, bu aşamada da üç farklı (kütlece %2.5- %5- %10) DBU:1-Hekzanol derişiminde hazırlanan karışımların 288, 293, 298, 303 ve 308 K'de CO<sub>2</sub> ile tepkimesi sonucu ölçülen birinci derecemsi hız sabitleri k<sub>o</sub> (s<sup>-1</sup>) Çizelge 4.2'de sunulmuştur.

Çizelge 4.2. Değişik sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>-DBU:1-Hekzanol tepkimesinde ölçülen hız sabitleri

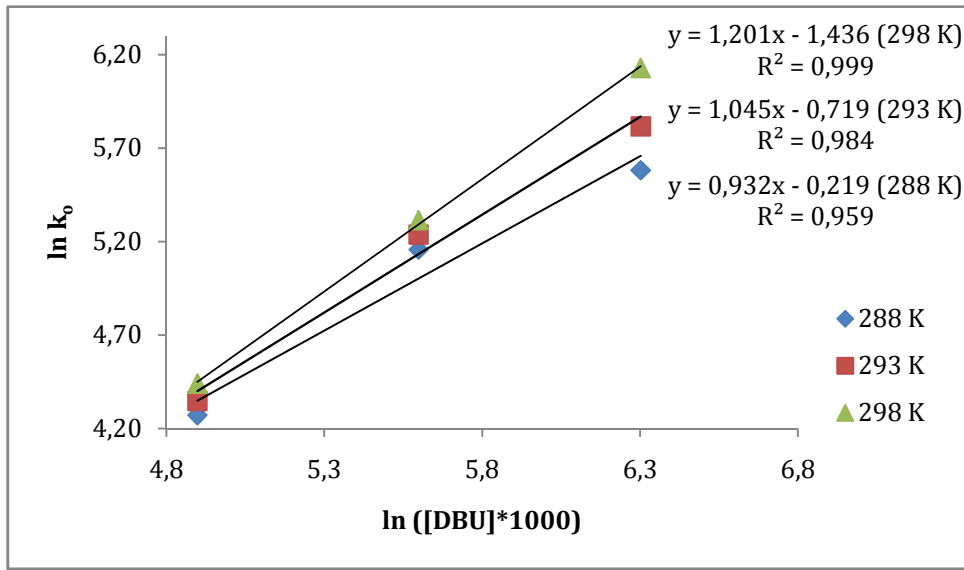
DBU (wt%)	k <sub>o</sub> (s <sup>-1</sup> )		
	2.5	5.0	10
288 K	71.6	173.7	265.5
298 K	84.7	210.3	450.7
308 K	104.8	-	-

Yapılan durdurulmuş-akış deneylerine ait çıktılardan biri örnek olarak Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Kütlece %5.0 DBU:1-Hekzanol Sistemi için 288 K’de deney sonuçları

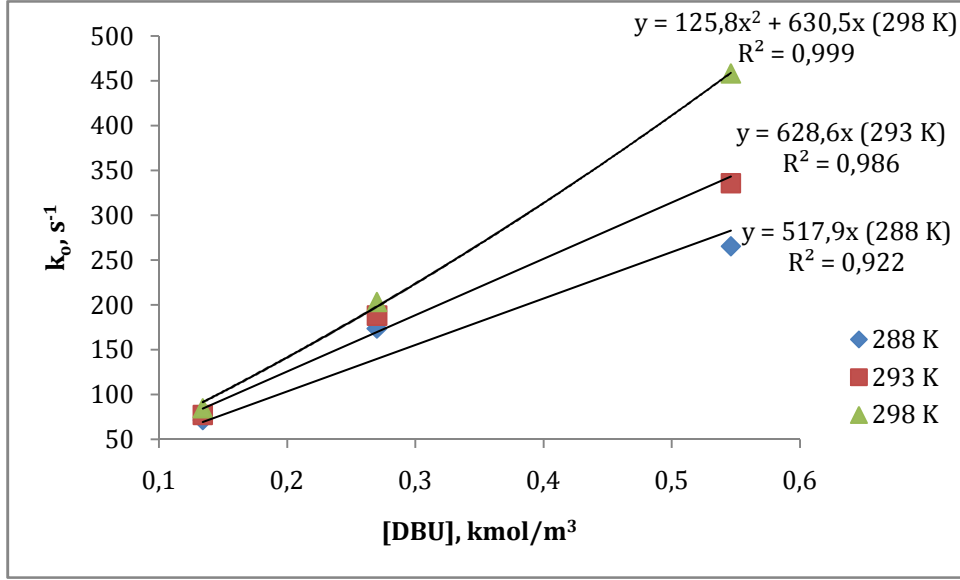
Şekil 4.8’de üç farklı derişimde ve 288, 293 ve 298 K’deki DBU:1-Hekzanol sistemi için çizilmiş tepkime derecesi grafiğı görölmektedir.



Şekil 4.8. Hekzanol ortamda CO<sub>2</sub>-DBU tepkimesinin amine göre derecelerinin belirlenmesi

Şekil 4.8’e göre DBU:1-Hekzanol sistemi için tepkimenin dereceleri 288 K’de 0.932, 293 K’de 1.045 ve 298 K’de 1.189 olarak belirlenmiştir. 288 ve 293 K’de tepkimenin amine göre birinci dereceden olduğu söylenebilir. Bu durumda, üç moleküllü tepkime mekanizmasına göre ise DBU’ya bağlanan bazın 1-hekzanol olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla, Eşitlik 4.7 geçerli olup, 298 K’de farklı DBU derişimlerdeki birinci derecemsi hız sabitleri  $k_0$  (s<sup>-1</sup>), ilgili derişimlere karşı grafiğı geçirilir. 298 K’de gerçekleşen deneyde ise tepkime derecesinin 1 ile 2 arasında olduğu görölmektedir. Böyle

bir durum içinse, üç moleküllü tepkime mekanizmasına göre etki eden baz DBU ya da 1-Hekzanol olabilir. Üç moleküllü tepkime mekanizması kullanıldığında, bir alkolün çözücü olarak kullanıldığı KD-TOS sistemleri için ölçülen tepkime hız sabitine ait denklem Eşitlik 4.5'te verilmiştir. DBU:1-Hekzanol sistemine ait veriler Eşitlik 4.7 ve Eşitlik 4.5 kullanılarak analiz edilmiş veyapılan doğru uydurmaları Şekil 4.9 üzerinde gösterilmiştir.



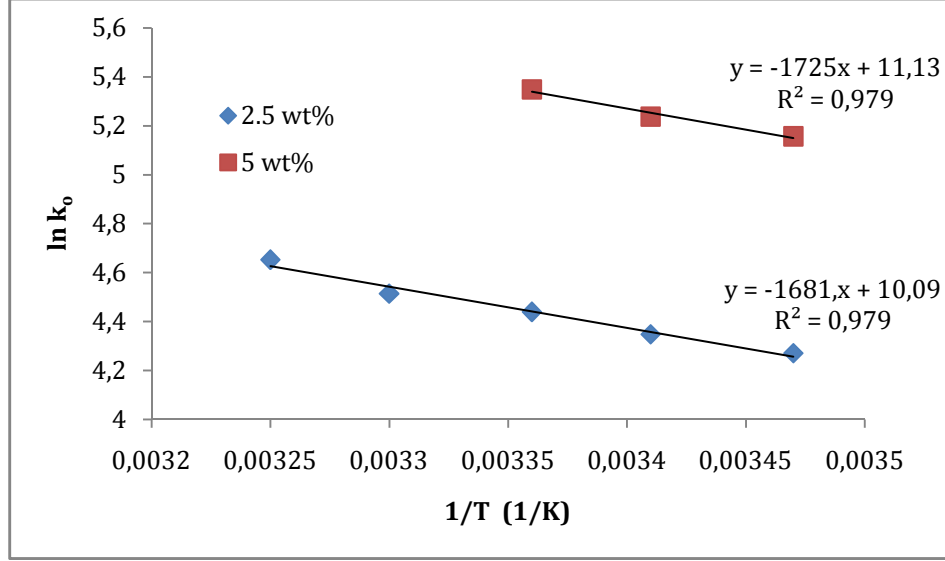
Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda DBU:1-Hekzanol sistemi için tepkime hız sabitinin DBU derişimi ile ilişkisi

Şekil 4.9'da ilgili verilerle uydurulan birinci ve ikinci dereceden polinomların uyumluluğu görülmektedir. Yapılan bu analizler sonucu elde edilen hız sabitleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklarda DBU:1-Hekzanol sistemine ait hız sabitleri

Sıcaklık (K)	k (m <sup>3</sup> /kmol.s)	k <sub>DBU</sub> (m <sup>6</sup> /kmol <sup>2</sup> .s)
288	517.9	-
293	628.6	-
298	630.5	125.8

DBU:1-Hekzanol sisteminin aktivasyon enerjisini bulmak için kütlece %2.5'lik ve %5'lik DBU:1-Hekzanol derişimde ve farklı sıcaklıklarda ölçülen birinci derecemsi hız sabitleri k<sub>o</sub> (s<sup>-1</sup>) kullanılarak, Arrhenius grafikleri oluşturulmuştur.



Şekil 4.10. Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-DBU sistemi için Arrhenius grafiği

Şekil 4.10'dan görülebileceği üzere, veriler uygun şekilde grafiğe geçirildiğinde beklendiği gibi doğrusal bir gidişat göstermektedir. Bu grafiklerdeki verilere yapılan doğru uydurma sonucu elde edilen denklemlerin eğimleri tepkimelerin aktivasyon enerjilerini vermektedir. Hekzanol ortamında hazırlanan kütlece %2.5 DBU:1-Hekzanol ve kütlece %5.0 DBU:1-Hekzanol sistemleri için aktivasyon enerjileri sırasıyla 13.78 kJ/mol ve 14.15 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. DBU:1-Hekzanol sisteminin farklı derişimlerdeki aktivasyon enerjisi değerlerinin benzer olduğu söylenebilir.

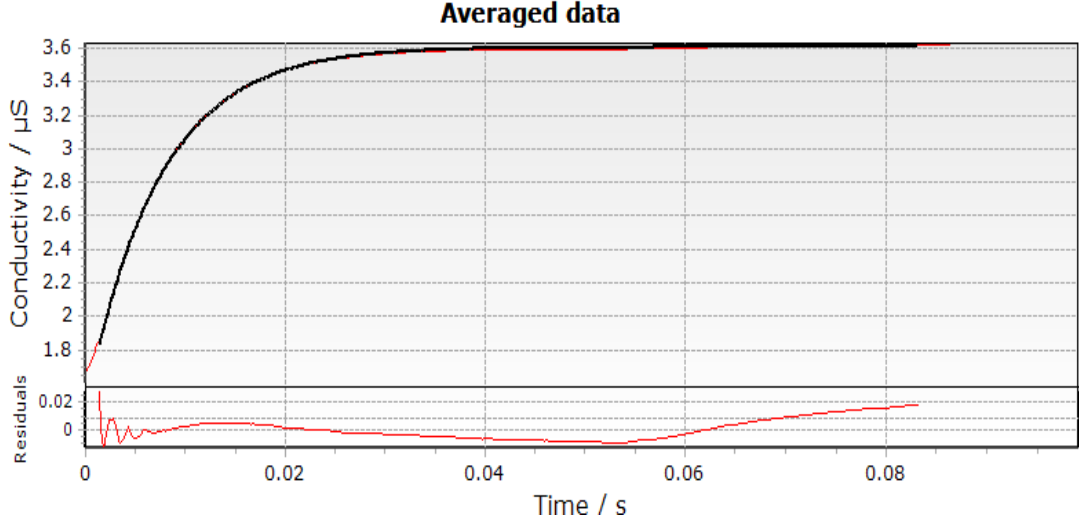
#### 4.1.1.4. DBN:1-Hekzanol Sisteminin Karbon Dioksit ile Tepkimesinin Kinetiği

Kütlece %2.5- %5- %7.5- %10 DBN:1-Hekzanol derişiminde hazırlanan karışımların 288, 293, 298, 303 ve 308 K'de CO<sub>2</sub> ile tepkimesi sonucu ölçülen birinci derecemsi hız sabitleri k<sub>0</sub>(s<sup>-1</sup>) Çizelge 4.4'te verilmiştir. Yapılan durdurulmuş-akış deneylerine ait çıktılardan biri örnek olarak Şekil 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Değişik sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>-DBN:1-Hekzanol tepkimesinde ölçülen hız sabitleri

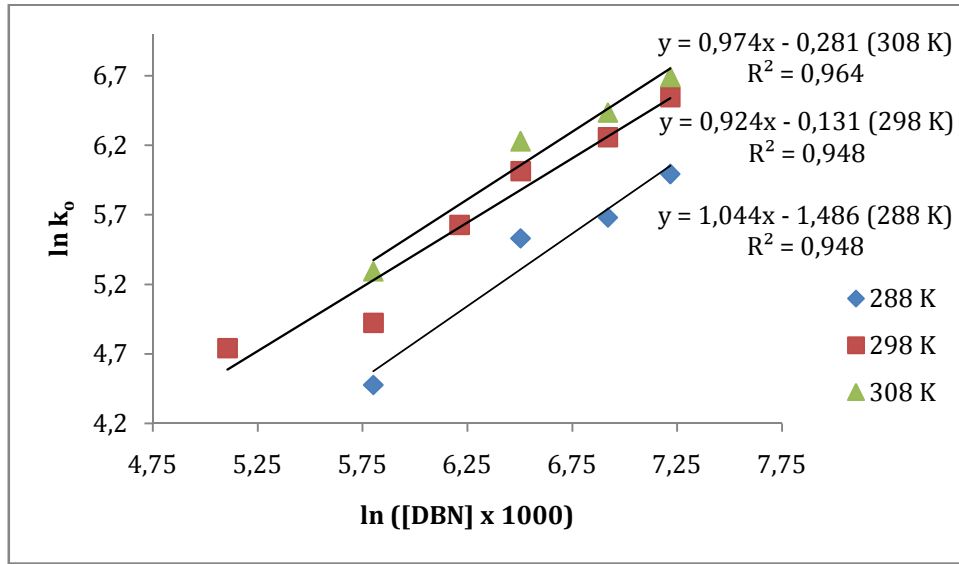
DBN (wt%)	k <sub>0</sub> (s <sup>-1</sup> )					
	2.5	5	7.5	10	15	20
288 K	-	87.88	-	252.5	292.93	400.45
298 K	114.54	137.35	278.11	409.3	521.93	697.36
308 K	-	199.07	-	506.54	624.07	804.22

Çizelge 4.4'te görüldüğü üzere k<sub>0</sub> hız sabiti, beklenildiği gibi, DBN konsantrasyonu ve sıcaklıkla artış göstermiştir.



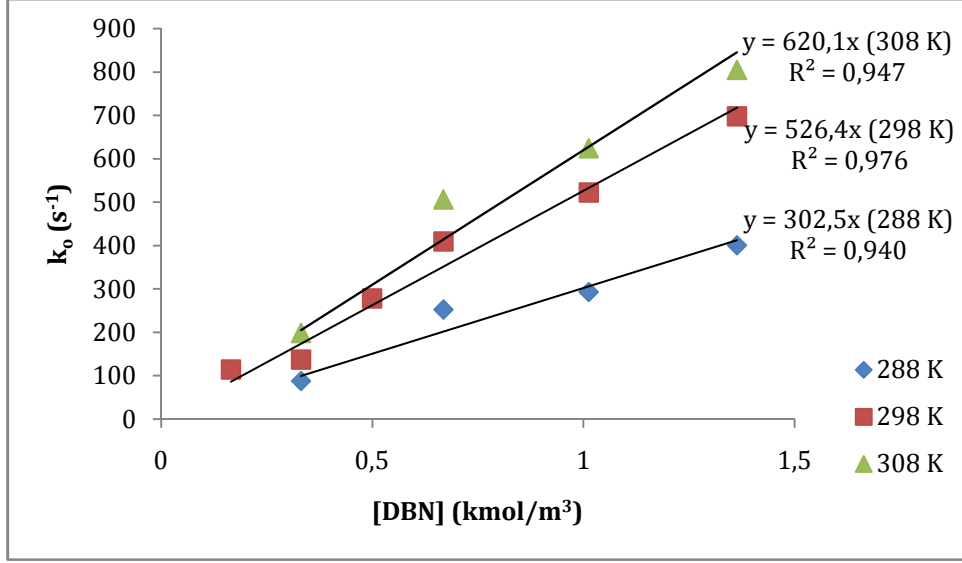
Şekil 4.11. 298 K’de, %5 DBN:1-Hekzanol sistemi için örnek durdurulmuş-akış çıktısı

Şekil 4.12’de farklı derişimde ve sıcaklıklardaki DBN:1-Hekzanol sistemi için çizilmiş tepkime derecesi grafiği görölmektedir.



Şekil 4.12. Hekzanol ortamda CO<sub>2</sub>-DBN tepkimesinin amine göre derecelerinin belirlenmesi

Şekil 4.12’e göre DBN:1-Hekzanol sistemi için tepkime derecesi 288, 298 ve 308 K’de 1.00 olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla, üç moleküllu tepkime mekanizmasına göre ise DBN’ye bağlanan bazın 1-Hekzanol olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. 288, 298 ve 308 K’de farklı DBN derişimlerdeki birinci derecemsi hız sabitleri k<sub>0</sub> (s<sup>-1</sup>), ilgili derişimlere karşı grafiğe geçirilir. DBN:1-Hekzanol sistemine ait veriler Eşitlik 4.5 kullanılarak analiz edilmiştir.



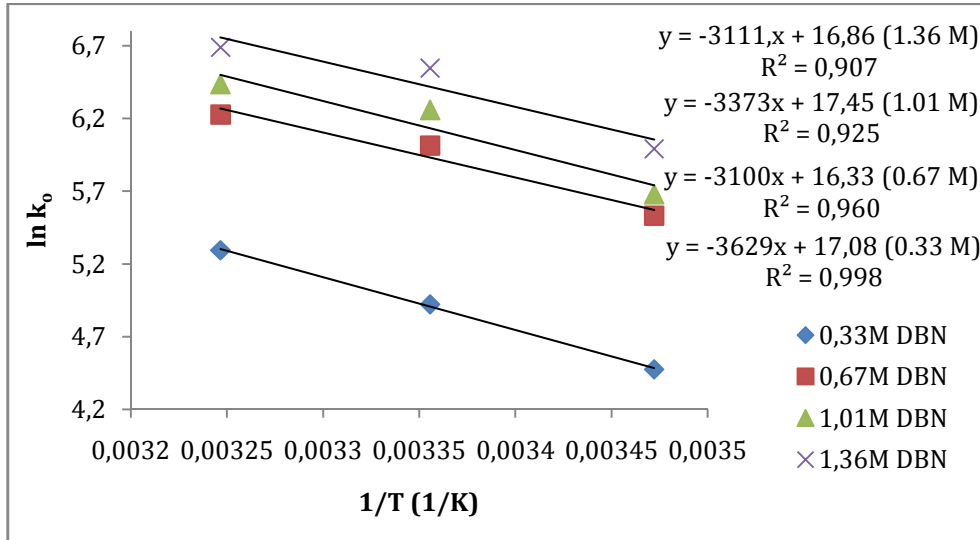
Şekil 4.13. DBN:1-Hekzanol sistemi için tepkime hız sabitinin DBN derişimi ile ilişkisi

Şekil 4.13'te ilgili verilerle uydurulan doğrunun uyumluluğu görölmektedir. Yapılan analizler sonucu elde edilen ileri yöndeki hız sabitleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Farklı sıcaklıklarda DBN:1-Hekzanol sistemine ait hız sabitleri

Sıcaklık (K)	288	298	308
k (m <sup>3</sup> /kmol.s)	302.5	526.4	620.1

DBN:1-Hekzanol sisteminin aktivasyon enerjisini bulmak için kütlece %5, 10, 15 ve 20'lik DBN:1-Hekzanol derişimde ve farklı sıcaklıklarda ölçölen birinci derecemsi hız sabitleri k<sub>0</sub> (s<sup>-1</sup>) kullanılarak, Arrhenius grafikleri oluşturulmuştur.



Şekil 4.14. Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-DBN sistemi için Arrhenius grafiği

Şekil 4.14'ten görölebileceği üzere, veriler uygun şekilde grafiğe geğirildiğinde beklendiği gibi doğrusal bir gidişat göstermektedir. Bu grafiklerdeki verilere yapılan doğru uydurma



sonucu elde edilen denklemlerin eğimleri tepkimelerin aktivasyon enerjilerini vermektedir. Hekzanol ortamında hazırlanan değişik oranlardaki DBN:1-Hekzanol sistemleri için aktivasyon enerjileri sırasıyla, 26.76 kJ/mol, 25.42 kJ/mol, 27.66 kJ/mol ve 25.51 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. DBN:1-Hekzanol sisteminin farklı derişimlerdeki aktivasyon enerjisi değerlerinin benzer olduğu söylenebilir.

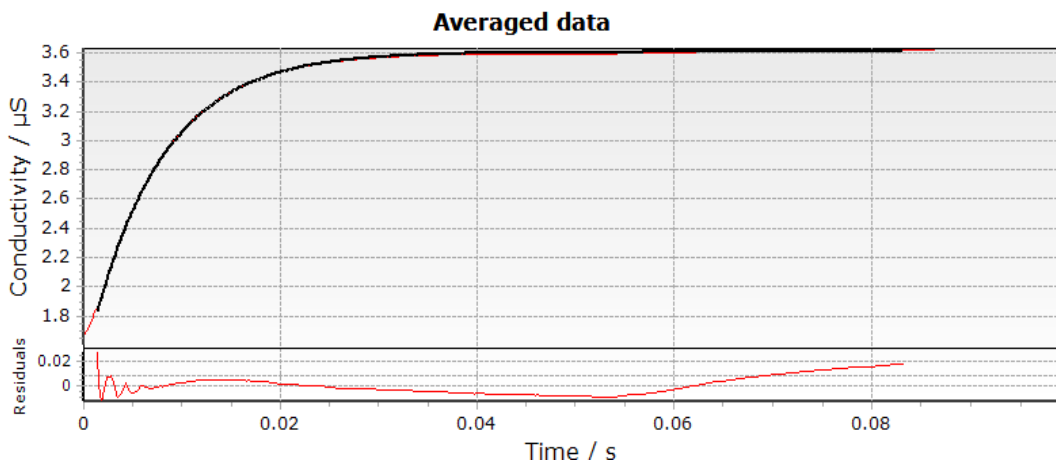
#### 4.1.1.5. TBD:1-Hekzanol Sisteminin Karbon Dioksit ile Tepkimesinin Kinetiği

Kütlece %5- %10- %15- %20 TBD:1-Hekzanol derişiminde hazırlanan karışımların 288, 293, 298, 303 ve 308 K'de CO<sub>2</sub> ile tepkimesi sonucu ölçülen birinci derecesi hız sabitleri  $k_0$  (s<sup>-1</sup>) Çizelge 4.6'da verilmiştir. Yapılan durdurulmuş-akış deneylerine ait çıktılardan biri örnek olarak Şekil 4.15'te verilmiştir.

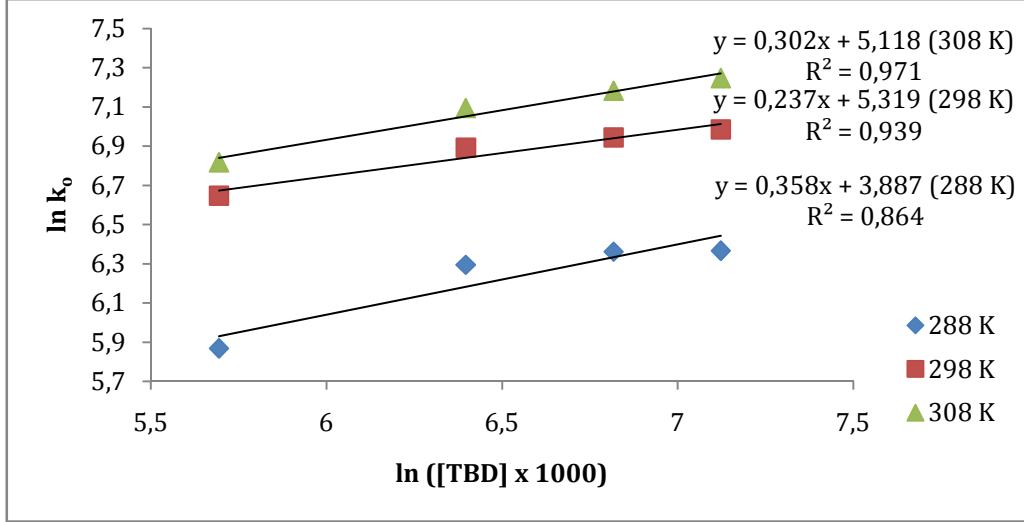
Çizelge 4.6. Değişik sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>-TBD:1-Hekzanol tepkimesinde ölçülen hız sabitleri

TBD (wt%)	$k_0$ (s <sup>-1</sup> )			
	5	10	15	20
288 K	353.24	541.42	579.24	581.4
298 K	770.13	984.73	1028.76	1080.62
308 K	912.32	1205.79	1317.09	1402.39

Hekzanol ortamda CO<sub>2</sub> ve TBD tepkimesinde 283, 288, 293, 303 ve 308 K'de farklı TBD konsantrasyonlarında ölçülen, birinci derecesi hız sabitleri  $k_0$  (s<sup>-1</sup>) verilmiştir.  $k_0$  hız sabiti, beklenildiği gibi, TBD konsantrasyonu ve sıcaklıkla artış göstermiştir.

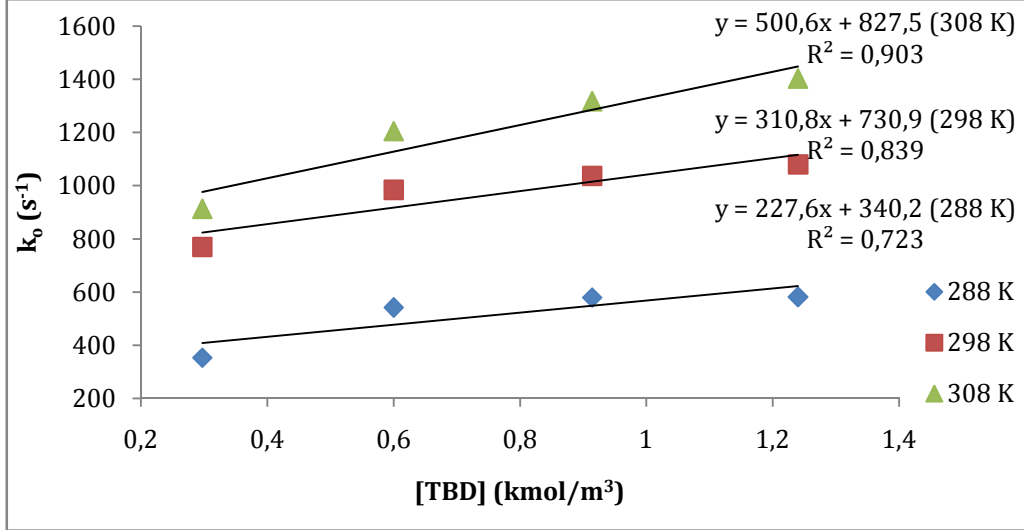


Şekil 4.15. 298 K'de, %5 TBD:1-Hekzanol sistemi için örnek durdurulmuş-akış çıktısı Şekil 4.16'da farklı derişimde ve sıcaklıklardaki TBD:1-Hekzanol sistemi için çizilmiş tepkime derecesi grafiği görülmektedir.



Şekil 4.16. Hekzanol ortamda CO<sub>2</sub>-TBD tepkimesinin amine göre derecelerinin belirlenmesi

Şekil 4.16'ya göre TBD:1-Hekzanol sistemi için tepkime derecesi 288, 298 ve 308 K'de 0.00 ile 1.00 arasında olarak belirlenmiştir. Şekil 4.17'de 288, 298 ve 308 K'de farklı TBD derişimlerinde ölçülen birinci derecemsi hız sabitlerinin  $k_0$  ( $s^{-1}$ ), ilgili derişimlerdeki davranışı görülmektedir. TBD:1-Hekzanol sistemine ait veriler Eşitlik 4.5 kullanılarak analiz edilmiştir.



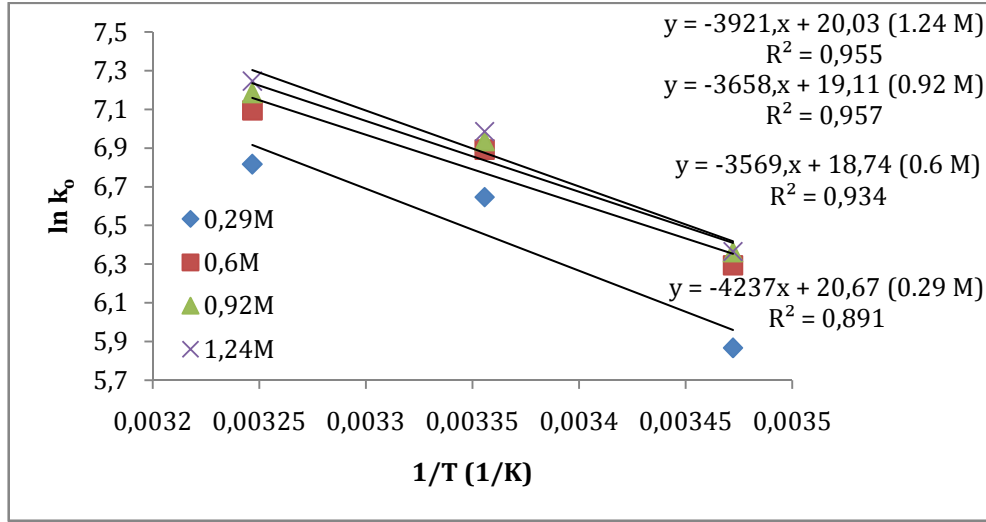
Şekil 4.17 Farklı sıcaklıklarda TBD:1-Hekzanol sistemi için tepkime hız sabitinin TBD derişimi ile ilişkisi

Şekil 4.17'de ilgili verilerle uydurulan doğrunun uyumluluğu görülmektedir. Yapılan analizler sonucu elde edilen ileri yöndeki hız sabitleri Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Farklı sıcaklıklarda TBD:1-Hekzanol sistemine ait hız sabitleri

Sıcaklık (K)	288	298	308
k (m <sup>3</sup> /kmol.s)	277.6	310.8	500.6

TBD:1-Hekzanol sisteminin aktivasyon enerjisini bulmak için kütlece %5, 10, 15 ve 20'lik TBD:1-Hekzanol derişimde ve farklı sıcaklıklarda ölçülen birinci derecemsi hız sabitleri  $k_0$  (s<sup>-1</sup>) kullanılarak, Arrhenius grafikleri oluşturulmuştur.



Şekil 4.18. Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-TBD sistemi için Arrhenius grafiği

Şekil 4.18'den görülebileceği üzere, veriler uygun şekilde grafiğe geçirildiğinde beklendiği gibi doğrusal bir gidişat göstermektedir. Bu grafiklerdeki verilere yapılan doğru uydurma sonucu elde edilen denklemlerin eğimleri tepkimelerin aktivasyon enerjilerini vermektedir. Hekzanol ortamında hazırlanan değişik oranlardaki TBD:1-Hekzanol sistemleri için aktivasyon enerjileri sırasıyla, 34.74 kJ/mol, 29.27 kJ/mol, 30.00 kJ/mol ve 34.74 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. TBD:1-Hekzanol sisteminin farklı derişimlerindeki aktivasyon enerjisi değerlerinin benzer olduğu söylenebilir.

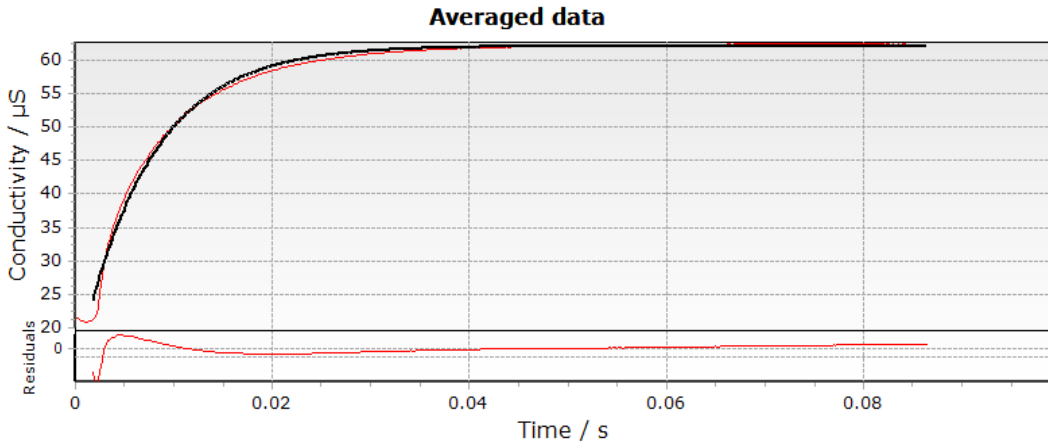
#### 4.1.1.6. TMG:1-Propanol Sisteminin Karbon Dioksit ile Tepkimesinin Kinetiği

Kütlece %2.5- %5- %7.5- %10TMG:1-Propanol derişiminde hazırlanan karışımların 288, 293, 298, 303 ve 308 K'de CO<sub>2</sub> ile tepkimesi sonucu ölçülen birinci derecemsi hız sabitleri  $k_0$  (s<sup>-1</sup>) Çizelge 4.8'de verilmiştir. Yapılan durdurulmuş-akış deneylerine ait çıktılardan biri örnek olarak Şekil 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.8. Değişik sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>-TMG:1-Propanol tepkimesinde ölçülen hız sabitleri

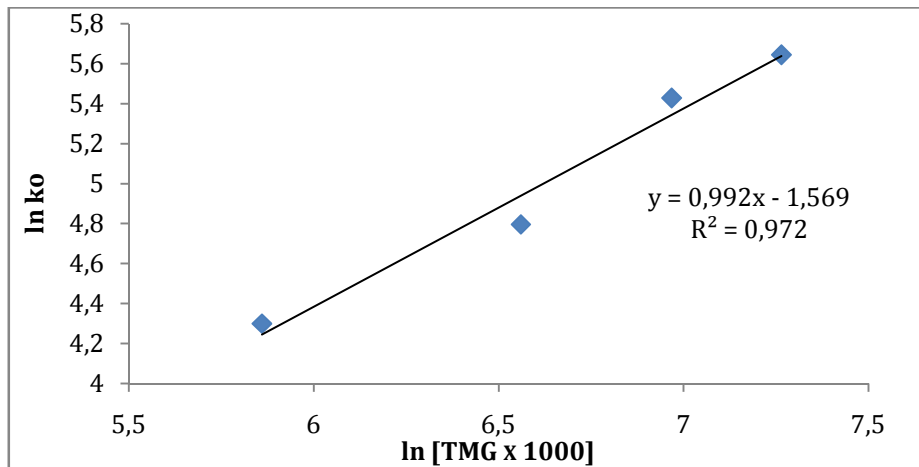
TMG (wt%)	$k_0$ (s <sup>-1</sup> )			
	2.5	5	7.5	10
288 K	66.78	113.5	-	-
293 K	72.78	121.72	-	-
298 K	73.65	121.02	227.67	282.68
303 K	75.18	125.5	-	-
308 K	76.77	128.38	-	-

Propanol ortamda CO<sub>2</sub> ve TMG tepkimesinde 283, 288, 293, 303 ve 308 K'de farklı TMG konsantrasyonlarında ölçülen, birinci derecesli hız sabitleri  $k_0$  (s<sup>-1</sup>) verilmiştir.  $k_0$  hız sabiti, beklenildiği gibi, TMG konsantrasyonu ve sıcaklıkla artış göstermiştir.



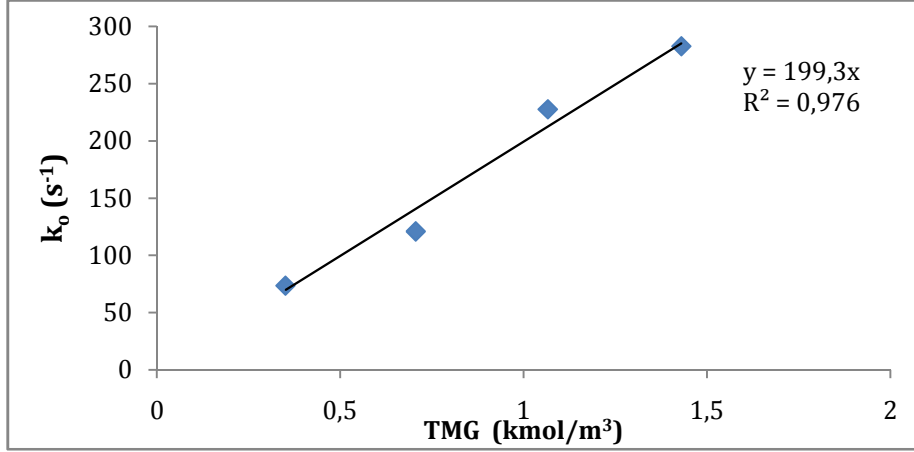
Şekil 4.19. 288 K'de, %5 TMG:1-Propanol sistemi için örnek durdurulmuş-akış çıktısı

Şekil 4.20'de dört farklı derişimde ve 298 K'deki TMG:1-Propanol sistemi için çizilmiş tepkime derecesi grafiği görülmektedir.



Şekil 4.20. Propanol ortamda CO<sub>2</sub>-TMG tepkimesininunun amine göre derecelerinin belirlenmesi

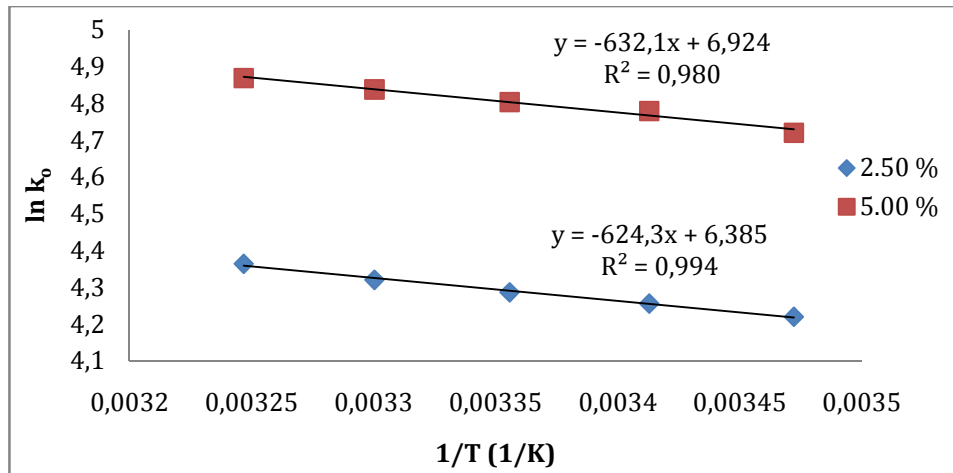
Şekil 4.20'ye göre TMG:1-Propanol sistemi için tepkime derecesi 298 K'de 0.992 olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla, üç moleküllü tepkime mekanizmasına göre ise TMG'ye bağlanan bazın 1-Propanol olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Şekil 4.21'de 298 K'de farklı TMG derişimlerinde ölçülen birinci derecemsi hız sabitlerinin  $k_0$  ( $s^{-1}$ ), ilgili derişimlerdeki davranışı görülmektedir. TMG:1-Propanol sistemine ait veriler Eşitlik 4.5 kullanılarak analiz edilmiştir.



Şekil 4.21. 298 K'de TMG:1-Propanol sistemi için tepkime hız sabitinin TMG derişimi ile ilişkisi

Şekil 4.21'de ilgili verilerle uydurulan doğrunun uyumluluğu görülmektedir. Yapılan analizler sonucu, TMG:1-Propanol sisteminin 298 K'deki hız sabiti 404.4 m<sup>3</sup>/kmol.s elde edilir.

TMG:1-Propanol sisteminin aktivasyon enerjisini bulmak için kütlece %2.5'lik ve %5'lik TMG:1-Propanol derişimde ve farklı sıcaklıklarda ölçülen birinci derecemsi hız sabitleri  $k_0$  ( $s^{-1}$ ) kullanılarak, Arrhenius grafikleri oluşturulmuştur.



Şekil 4.22. Propanol ortamında, CO<sub>2</sub>-TMG sistemi için Arrhenius grafiği

Şekil 4.22'den görülebileceği üzere, veriler uygun şekilde grafiğe geçirildiğinde beklendiği gibi doğrusal bir gidişat göstermektedir. Bu grafiklerdeki verilere yapılan doğru uydurma sonucu elde edilen denklemlerin eğimleri tepkimelerin aktivasyon enerjilerini vermektedir. Propanol ortamında hazırlanan kütlece %2.5 TMG:1-Propanol ve kütlece %5.0 TMG:1-Propanol sistemleri için aktivasyon enerjileri sırasıyla 5.19 kJ/mol ve 5.26 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. TMG:1-Propanol sisteminin farklı derişimlerdeki aktivasyon enerjisi değerlerinin benzer olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.9'da tez kapsamında çalışılan değişik KD-TOS'ların amine göre tepkime dereceleri, ileri yöndeki tepkime hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri özetlenmiştir. Hekzanol ortamda incelenen KDTOS'ların (TBD:1-Hekzanol hariç) tepkime derecelerinin 1 ile 2 arasında değiştiği ve önerilen termoleküler tepkime mekanizmadaki Eşitlik 4.5'e uyumlulukları görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre ileri yöndeki tepkime hız sabitleri DBU> DBN> TBD> TMG şeklinde sıralandırılır. Amidin bazı içeren KD-TOS'ların tepkime hızlarının guanidin bazı içeren KD-TOS'lara nazaran daha yüksek olduğu görülmektedir. Hatta halkalı yapıya sahip bazların tepkime hızlarının daha yüksek olduğu sonucuna da varılabilir.

Çizelge 4.9. Farklı KD-TOS'lar için hesaplanan tepkime dereceleri, ileri yöndeki hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri

Amin	TMG: 1-Hekzanol	DBU: 1-Hekzanol	TBD: 1-Hekzanol	DBN:1-Hekzanol	TMG:1-Propanol
Tepkime Derecesi, n (298 K)	0.984	1.189	0.24	0.924	0.992
k(m <sup>3</sup> / kmol.s) (298 K)	128.0	630.5	310.8	526.4	199.3
E <sub>A</sub> (kJ/mol)	9.85	13.97	31.54	26.09	5.23

KD-TOS'ları oluşturan alkollerin etkisi 1-propanol ve 1-hekzanol kullanılarak incelenmiştir. TMG:1-Propanol çözeltisinin tepkime hız sabitinin daha yüksek; aktivasyon enerjisinin ise daha düşük olduğu görülmüştür. Bunun sebebi 1-propanolün daha az sayıda karbon içermesinden kaynaklanan düşük molekül ağırlığıdır. Absorpsiyon işlemi CO<sub>2</sub>'nin, alkolün sahip olduğu -OH grubunu koparmasıyla gerçekleştiğinden, daha uzun zincirli bir alkolün kullanımı sterik engel yaratıp CO<sub>2</sub>'nin o alkole daha zor yaklaşmasına neden olmaktadır [118]. Fakat 1-propanolün düşük kaynama noktası sıcaklığı (97 °C) kullanımı

açısından kısıtlamalar doğurmaktadır. İleride absorpsiyon ve desorpsiyon analizleri de yapılacağı için çalışmanın kalan kısmı daha yüksek kaynama noktası sıcaklığına sahip 1-hekzanol (157 °C) ortamında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tepkime hız sabitlerinin yaygın kullanılan sulu amin çözeltilerinden (% 30 wt MEA/su: 5545 m<sup>3</sup>/kmol.s) oldukça düşük olmalarına rağmen tersinir olmaları, tekrar tekrar kullanılabilirliği, yüksek kaynama noktası sıcaklıklarına sahip olmaları ve rejenerasyonu için daha düşük enerji gereksinimleri gibi üstün özelliklerinden dolayı tercih edilebilecekleri düşünülmektedir [70].

#### **4.1.2. Karbondioksit ile CO<sub>2</sub>-Tutan Organik Sıvı (KD-TOS)- İyonik Sıvı Hibrit Çözeltilerinin Kinetik Bulguları**

Çalışmanın bu kısmında, sabit organik baz miktarında değişen iyonik sıvı yüzdesi ile sabit iyonik sıvı yüzdesinde değişen organik baz yüzdesinin hekzanol ortamında 283, 288, 298 ve 303 K sıcaklıklarda CO<sub>2</sub> ile tepkime kinetikleri incelenmiştir. Bu karışımların CO<sub>2</sub> ile tepkime kinetiğini yorumlayabilmek için kütlece %10 organik baz konsantrasyonu sabit tutulup, kütlece %5, %10, %15, %20 iyonik sıvı içeren hibrit sistemlerin ya da tam tersi yapılarak (kütlece %10 iyonik sıvı yüzdesinde %5, %10, %15, %20 organik baz içeren) bir dizi karışım oluşturulup durdurulmuş-akış tekniği ile kinetik sabitleri ölçülmüştür. Böylece karışımın CO<sub>2</sub> ile tepkimesine hangi aminin daha çok etki ettiği gözlenmiş ve literatürde daha önce yayınlanmamış, amin karışımları için geçerli olabilecek kinetik eşitlikler önerilmiştir.

##### **4.1.2.1. İyonik Sıvı+ KD-TOS Hibrit Sistemler İçin Geçerli Olabilecek Kinetik Eşitlikler**

Karbondioksit absorpsiyonu için en uygun özelliklere sahip olan bir iyonik sıvı ([emim][Tf<sub>2</sub>N]) ile amidin (ya da guanidin)/lineer alkolden (DBU, DBN, TBD ya da TMG)/1-hekzanol) oluşan bir hibrit sistemlerin termoleküler tepkime mekanizmasına göre görünür birincimsi dereceden hız sabiti için aşağıdaki eşitliğin geçerli olması gerekir:

$$k_o = k_{OH}[OH] [\dot{I}S] + k'_{OH}[OH][B] + k_{IS}[\dot{I}S][\dot{I}S] + k_B[B][B] + k_{IS-B} [\dot{I}S][B] \quad (4.10)$$

Burada [B], amidin ya da guanidin bazının derişimidir. Alkol konsantrasyonunun sabit kaldığı düşünülüp,  $k = k_{OH} [OH]$  ve  $k^* = k'_{OH}[OH]$  alınırsa Eşitlik 4.11 elde edilir.

$$k_o = (k + k_{IS} [\dot{I}S])[\dot{I}S] + (k^* + k_B [B] ) [B] + k_{IS-B}[\dot{I}S][B] \quad (4.11)$$

Durdurulmuş-akış tekniği ile yapılan deneylerde ya  $[\dot{I}S]$  sabit tutulmuş, [B] değiştirilmiştir; ya da [B] sabit tutulup  $[\dot{I}S]$  değiştirilmiştir.

[B], [B]<sub>0</sub> 'da sabit tutulduğunda aşağıdaki eşitlikler elde edilir:

$$k_o = (k + k_{IS} [IS]) [IS] + (k^* + k_B [B]_0) [B]_0 + k_{IS-B} [IS] [B]_0 \quad (4.12)$$

$$k_o = k_4 + k_3 [IS] + k_{IS} [IS] [IS] \quad (4.13)$$

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

Benzer şekilde [IS], [IS]<sub>0</sub> 'da sabit tutulduğunda Eşitlik 4.14 elde edilir:

$$k_o = k_6 + k_5 [B] + k_B [B] [B] \quad (4.14)$$

Burada ise,  $k_6 = (k + k_{IS} [IS]_0) [IS]_0$  ve  $k_5 = k^* + k_{IS-B} [IS]_0$  olup, deney şartlarında sabittirler.

Eşitlik 4.10- 4.14 ile verilen ve amin karışımları için geçerli olabilecek bu tür kinetik eşitlikler özgün olup, literatürde daha önce önerilmemiştir. Bu çalışmada, Eşitlik 4.13 ya da Eşitlik 4.14 kullanılarak hibrit karışımların hız sabitleri elde edilmiştir.

İyonik sıvı konsantrasyonunun sabit tutulduğu bir tepkimenin amine göre derecesi 1.00 ise, termoleküler tepkime mekanizması esas alınarak elde edilen, gözlenen birinci derecemsi hız sabiti eşitliği;

$$k_o = k [B] \quad (4.15)$$

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

Tepkimenin amine göre derecesi 1.00 ile 2.00 arasında ise, üç moleküllü tepkime mekanizmasına göre etki eden baz [B] ya da 1-hekzanol olabilir ve gözlenen birinci derecemsi hız sabiti eşitliği;

$$k_o = k [B] + k_B [B]^2 \quad (4.16)$$

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

Tepkimenin amine göre derecesi 2 kabul edilirse, termoleküler ve iki yüklü iyon mekanizmalarına göre, etki eden bazın büyük oranla amin olduğu sonucunu vermektedir. Hekzanolün tepkimeye baz olarak etkisi amin yanında ihmal edilebilir düzeydedir. Termoleküler tepkime mekanizması esas alınarak elde edilen, gözlenen birinci derecemsi hız sabiti eşitliği Eşitlik 4.17'deki ifadeye dönüşür.

$$k_o = k_B [B]^2 \quad (4.17)$$



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

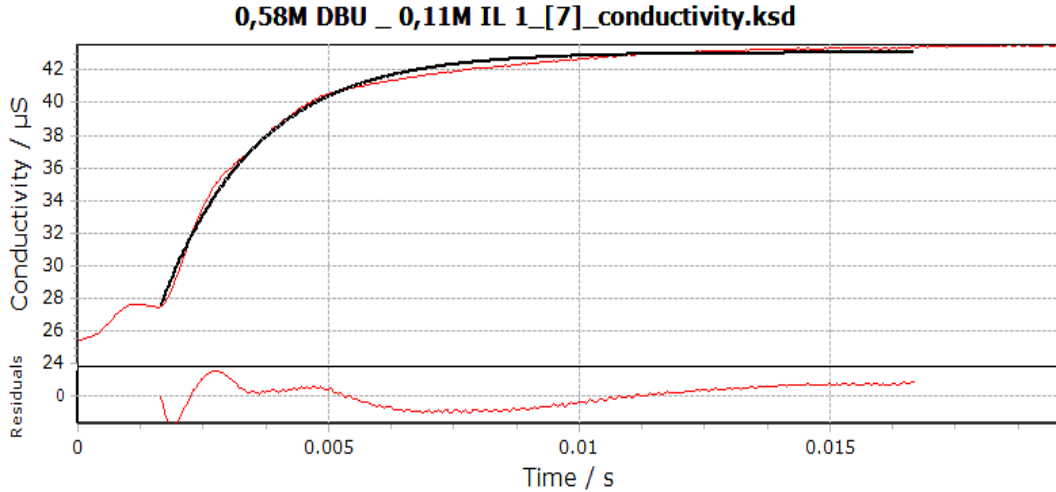
#### 4.1.2.2. Hekzanol Ortamında CO<sub>2</sub>- Kütlece %10 DBU- İyonik Sıvı İçeren Hibrit Sistemlerin Tepkimesi Kinetiği

Çizelge 4.10'da hekzanol ortamda kütlece %10 DBU konsantrasyonu sabit tutulup, İS konsantrasyonu kütlece %5- %10- %15- %20 değiştirilerek hazırlanan karışımların 283, 288, 298 ve 303 K'de CO<sub>2</sub> ile tepkimesi sonucu ölçülen birinci derecemsi hız sabitleri  $k_o$  ( $s^{-1}$ ) verilmiştir.

Çizelge 4.10. Hekzanol ortamda değişik sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>-[Kütlece %10 DBU]+İS] tepkimesinde ölçülen hız sabitleri

IL (%)	$k_o$ ( $s^{-1}$ )			
	283 K	288 K	298 K	303 K
5	125.69	244.86	526.07	720.87
10	133.25	259.05	563.02	742.38
15	171.96	300.06	592.83	813.80
20	196.43	334.94	654.74	869.28

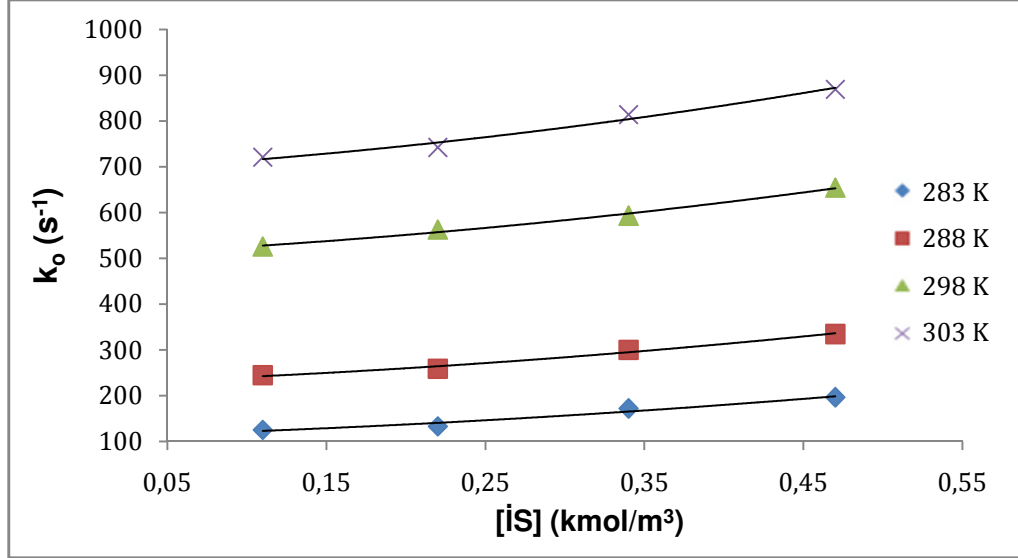
$k_o$  hız sabiti, beklenildiği gibi, İS konsantrasyonu ve sıcaklıkla artış göstermiştir. Yapılan durdurulmuş-akış deneylerine ait çıktılardan biri örnek olarak Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.23. 298 K'de, Kütlece %10 DBU, Kütlece %10 İS:1-Hekzanol sistemi için örnek durdurulmuş-akış çıktısı

Şekil 4.24'te hekzanol ortamda kütlece %10 DBU ve farklı konsantrasyonlarda İS içeren karışımların 283, 288, 298 ve 303 K'de CO<sub>2</sub> ile tepkimeleri ölçülen hız sabitlerinin, iyonik sıvı konsantrasyonu ile değişimini gösteren grafik bulunmaktadır. DBU konsantrasyonu sabit tutulan hekzanol ortamındaki iyonik sıvı-DBU karışımlarının CO<sub>2</sub> ile tepkimesi

Eşitlik 4.13 kullanılarak analiz edilmiştir. Tepkimenin ileri yöndeki hız sabitleri  $k_4$  ( $s^{-1}$ ),  $k_3$  ( $m^3/kmol.s$ ) ve  $k_{iS}$  ( $m^6/kmol^2.s$ ) Şekil 4.24'ten polinom regresyonu ile elde edilmiştir. Şekil 4.22'de verilerin uydurulan 2. dereceden polinom ile gösterdiği uyumluluk açıkça görülmektedir. Sonuçlar Çizelge 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.24. Hekzanol ortamında,  $CO_2$ -[(Kütlece %10 DBU)+İS] tepkimesi ileri yöndeki hız sabitlerinin belirlenmesi

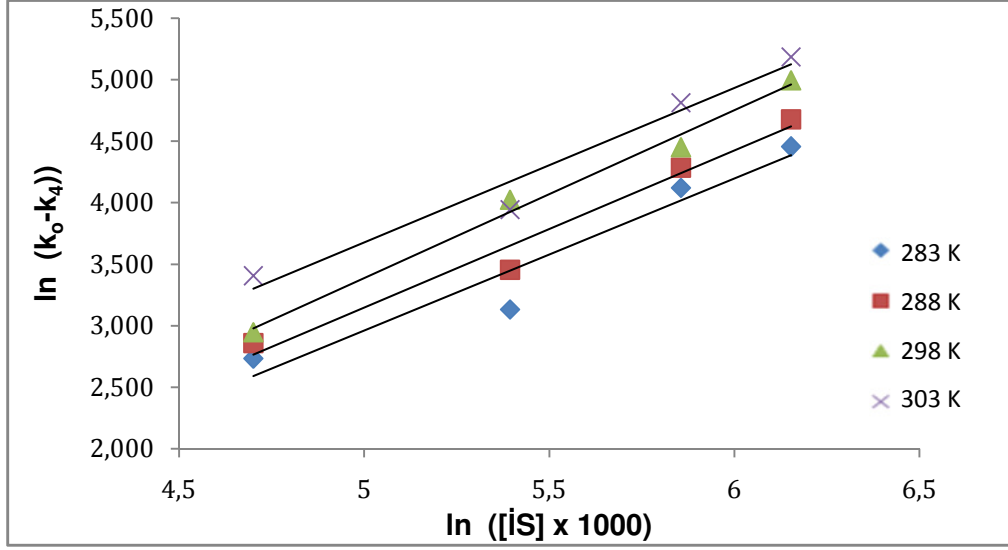
$k_4$  ( $s^{-1}$ ) ileri yöndeki hız sabiti aynı zamanda hekzanol ortamda hiç iyonik sıvı olmadığı durumda 283, 288, 298 ve 303 K'de sadece kütlece %10 DBU'nun  $CO_2$  ile tepkimesinde belirtilen sıcaklıklarda ölçülen hız sabitidir.

Çizelge 4.11. Hekzanol ortamda değişik sıcaklıklarda  $CO_2$ -[(Kütlece %10 DBU)+İS] tepkimesi ileri yöndeki hız sabitleri

	$k_{iS}$ ( $m^6/kmol^2.s$ )	$k_3$ ( $m^3/kmol.s$ )	$k_4$ ( $s^{-1}$ )
<b>283 K</b>	201.0	93.0	110.3
<b>288 K</b>	254.5	112.3	227.4
<b>298 K</b>	239.8	155.7	507.0
<b>303 K</b>	411.4	192.8	690.7

Yapılan üç moleküllü tepkime mekanizması varsayımının doğruluğunun tespiti için tepkime derecesi belirlenmiştir. Bu amaçla, birinci derecesli tepkime hız sabitinden ( $k_0$  ( $s^{-1}$ )), neredeyse kendisine yakın büyüklükte ve  $[İS]^0$  'ın fonksiyonu olan ileri yöndeki hız sabitinin ( $k_4$  ( $s^{-1}$ )) çıkarılmasıyla elde edilen değerlerin doğal logaritmasına karşılık, ilgili derişimlerin doğal logaritması grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.23'te dört farklı derişimde ve

dört farklı sıcaklıkta (Kütlece %10 DBU)+İS sistemi için çizilmiş tepkime derecesi grafiği görülmektedir.



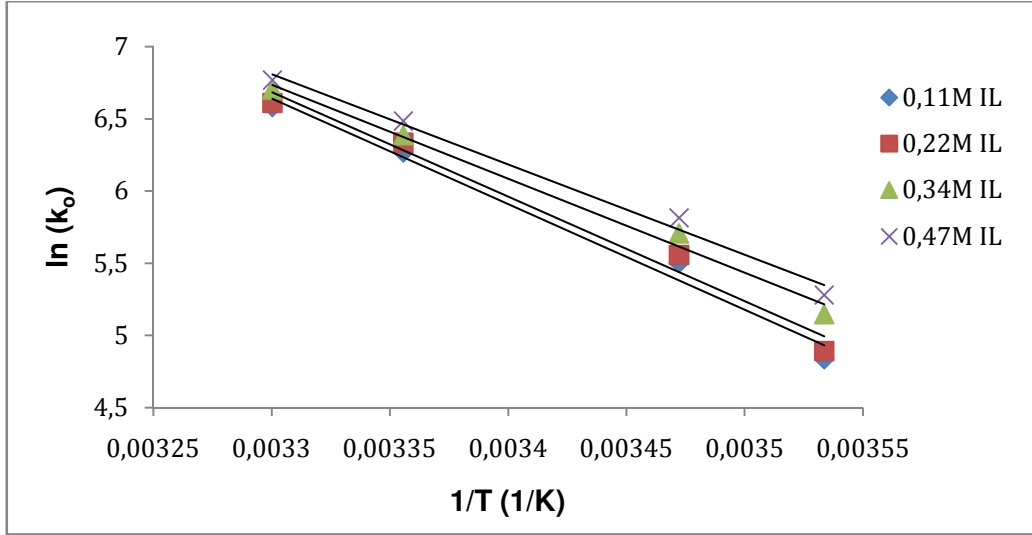
Şekil 4.25. Hekzanol ortamda CO<sub>2</sub>-(Kütlece %10 DBU)+İS tepkimesinin amine göre derecelerinin belirlenmesi

Şekil 4.25'e göre (Kütlece %10 DBU)+İS sistemi için 283, 288, 298 ve 303 K'de gerçekleşen tepkimelerde tepkime dereceleri beklenildiği gibi 1.00 ile 2.00 arasında olduğu görülmektedir. Üç moleküllü tepkime mekanizmasına göre etki eden baz İS ya da 1-Hekzanol olabilir. Şekil 4.25'te ilgili verilerle uydurulan doğruların uyumluluğu görülmektedir. Yapılan bu analizler sonucu elde edilen tepkime dereceleri Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Hekzanol ortamda değişik sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10 DBU)+İS] tepkimelerin amine göre dereceleri

283 K	288 K	298 K	303 K
1.24	1.28	1.36	1.26

Ölçülen birinci derecemi hız sabitleri  $k_o$  ( $s^{-1}$ ) kullanılarak, Arrhenius grafikleri oluşturulabilir ve buradan tepkimenin aktivasyon enerjisi belirlenebilir. Çizelge 4.10'da gösterilen ilgili verilere bahsedilen işlemlere uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.26'da gösterilmiştir.



Şekil 4.26. Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10 DBU)+İS] sistemi için Arrhenius grafiği

Şekil 4.26'dan görülebileceği üzere, veriler uygun şekilde grafiğe geçirildiğinde beklendiği gibi doğrusal bir dizilim göstermektedir. Bu grafiklerdeki eğim değerleri Arrhenius eşitliğinde kullanılarak; hekzanol ortamında hazırlanan %10 DBU:%5 İS, %10 DBU:%10 İS, %10 DBU:%15 İS ve %10 DBU:%20 İS sistemi için bulunan aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 4.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.13. Hekzanol ortamında, [(Kütlece %10 DBU)+İS] sistemi ve karbon dioksit tepkimesinin hesaplanan aktivasyon enerjileri

[İS] (%)	E <sub>A</sub> (kJ/mol)
5	60.15
10	59.51
15	53.50
20	51.47
<b>ORT:</b>	<b>56.16</b>

Çizelge 4.13'teki verilerden yola çıkarak CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10 DBU)+İS] sisteminin farklı derişimlerdeki aktivasyon enerjisi değerlerinin benzer olduğu söylenebilir.

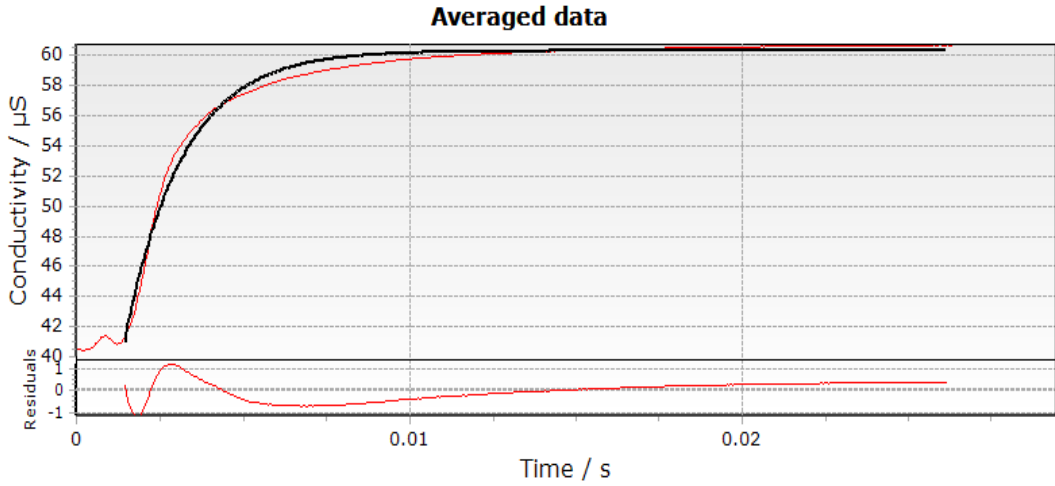
#### 4.1.2.3. Hekzanol Ortamında CO<sub>2</sub>- Kütlece %10 TMG- İyonik Sıvı İçeren Hibrit Sistemlerin Tepkimesi Kinetiği

Hekzanol ortamında kütlece %10 TMG konsantrasyonu sabit tutulup, iyonik sıvı konsantrasyonu kütlece %5- %10- %15- %20 değiştirilerek hazırlanan karışımların 283, 288, 298 ve 303 K'de CO<sub>2</sub> ile tepkimesi sonucu ölçülen hız sabitleri Çizelge 4.14'te verilmiştir.

Çizelge 4.14. Hekzanol ortamda değişik sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10TMG)+İS] tepkimesinde ölçülen hız sabitleri

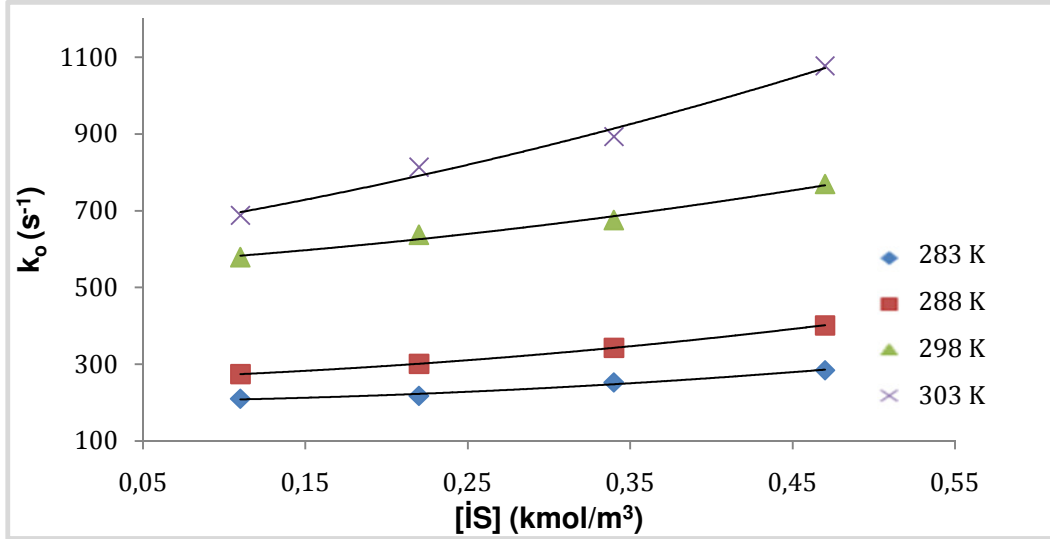
IL (%)	k <sub>o</sub> (s <sup>-1</sup> )			
	283 K	288 K	298 K	303 K
5	210.22	274.25	578.20	688.17
10	217.49	300.67	636.79	813.49
15	252.55	342.75	675.12	893.24
20	284.08	401.21	769.68	1077.69

k<sub>o</sub> hız sabiti, beklenildiği gibi, TMG konsantrasyonu ve sıcaklıkla artış göstermiştir. Yapılan durdurulmuş-akış deneylerine ait çıktılardan biri örnek olarak Şekil 4.27’te verilmiştir.



Şekil 4.27. 298 K’de, Kütlece %10 TMG, %5 İS:1-Hekzanol sistemi için örnek durdurulmuş-akış çıktısı

Şekil 4.28’de hekzanol ortamda kütlece %10 TMG ve farklı konsantrasyonlarda İS içeren karışımların 283, 288, 298 ve 303 K’de CO<sub>2</sub> ile tepkimeleri ölçülen hız sabitlerinin, iyonik sıvı konsantrasyonu ile değişimini gösteren grafik bulunmaktadır. TMG konsantrasyonu sabit tutulan hekzanol ortamındaki iyonik sıvı- TMG karışımlarının CO<sub>2</sub> ile tepkimesi Eşitlik 4.13 kullanılarak analiz edilmiştir.



Şekil 4.28. Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10TMG)+İS] tepkimesi ileri yöndeki hız sabitlerinin belirlenmesi

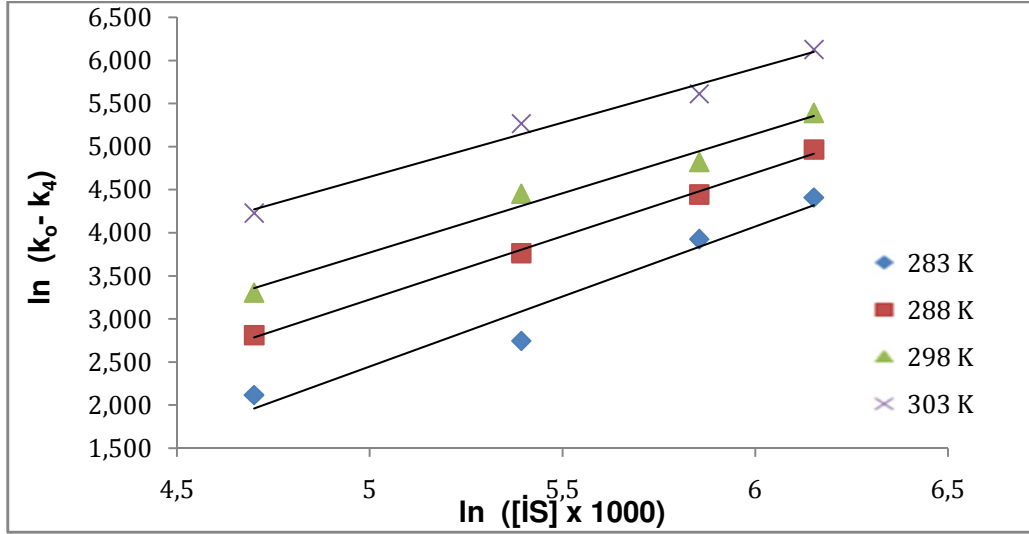
Tepkimenin ileri yöndeki hız sabitleri  $k_4$  (s<sup>-1</sup>),  $k_3$  (m<sup>3</sup>/kmol.s) ve  $k_{iS}$  (m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s) Şekil 4.26'dan polinom regresyonu ile elde edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.15'te verilmiştir.  $k_4$  (s<sup>-1</sup>) ileri yöndeki hız sabiti aynı zamanda hekzanol ortamda hiç iyonik sıvı olmadığı durumda 283, 288, 298 ve 303 K'de sadece kütlece %10 TMG' nin CO<sub>2</sub> ile tepkimesinde ölçülen hız sabitidir ve değeri durdurulmuş-akış tekniği sırasıyla 201.9 s<sup>-1</sup>, 257.6 s<sup>-1</sup>, 550.9 s<sup>-1</sup> ve 619.5 s<sup>-1</sup> bulunmuştur.  $k_4$  (s<sup>-1</sup>) ve  $k_3$  (m<sup>3</sup>/kmol.s) hız sabitleri kullanılarak hekzanol ortamında farklı konsantrasyonlarda iyonik sıvı ve kütlece %10 TMG içeren karışımların belirtilen sıcaklıklarda birinci derecemsi hız sabitleri her hangi bir ölçüm olmaksızın önerilen eşitlikle  $\pm\%5$  hata ile hesaplanabilmektedir.

Çizelge 4.15. Hekzanol ortamda değişik sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10TMG)+İS] tepkimesi ileri yöndeki hız sabitleri

	$k_{iS}$ (m <sup>6</sup> /kmol <sup>2</sup> .s)	$k_3$ (m <sup>3</sup> /kmol.s)	$k_4$ (s <sup>-1</sup> )
<b>283 K</b>	333.0	21.4	201.9
<b>288 K</b>	434.1	101.5	257.6
<b>298 K</b>	480.5	232.7	550.9
<b>303 K</b>	730.5	617.7	619.5

Yapılan üç moleküllü tepkime mekanizması varsayımının doğruluğunun tespiti için tepkime derecesi belirlenmiştir. Bu amaçla, birinci derecemsi tepkime hız sabitinden ( $k_0$  (s<sup>-1</sup>)), neredeyse kendisine yakın büyüklükte ve  $[İS]^0$  ın fonksiyonu olan ileri yöndeki hız sabitinin ( $k_4$  (s<sup>-1</sup>)) çıkarılmasıyla elde edilen değer doğal logaritmasına karşılık, ilgili

derişimlerin doğal logaritması grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.29’da dđrt farklı derişimde ve dđrt farklı sıcaklıkta (Ktlece %10 TMG)+İS sistemi için ęizilmiř tepkime derecesi grafiği gđrđlmektedir.



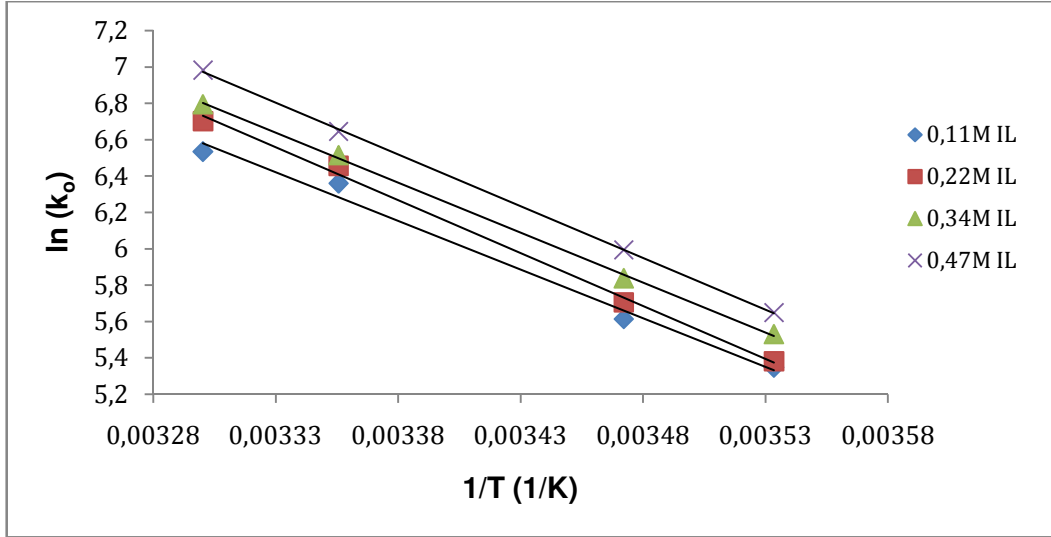
Şekil 4.29. Hekzanol ortamda CO<sub>2</sub>- (Ktlece %10 TMG)+İS tepkimesinin amine gđre derecelerinin belirlenmesi

Şekil 4.29’de ilgili verilerle uydurulan doğruların uyumluluğu gđrđlmektedir. (Ktlece %10 TMG)+İS sistemi için 283, 288, 298 ve 303 K’de geręekleřen tepkimelerde tepkime dereceleri beklenildiği gibi 1.00 ile 2.00 arasında olduğu gđrđlmektedir. Üç molekđllü tepkime mekanizmasına gđre etki eden baz İS ya da 1-Hekzanol olabilir. Yapılan bu analizler sonucu elde edilen tepkime dereceleri ęizelge 4.16’da verilmiştir.

ęizelge 4.16. Hekzanol ortamda değişik sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>-[(Ktlece %10 TMG)+İS] tepkimelerin amine gđre dereceleri

283 K	288 K	298 K	303 K
1.62	1.47	1.38	1.26

ęizelge 4.14’teki ölçđlen birinci derecemsi hız sabitleri k<sub>0</sub> (s<sup>-1</sup>) kullanılarak, Şekil 4.30’da gđsterilen Arrhenius grafikleri oluşturulmuş ve bu grafiklerdeki verilere uygun doğrular uydurularak tepkimenin aktivasyon enerjisi dđrt farklı derişim için de elde edilmiştir.



Şekil 4.30. Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10TMG)+İS] sistemi için Arrhenius grafiği

Şekil 4.30’da görülen grafiklerde veriler beklendiği gibi doğrusal bir gidişat göstermiştir. Bu grafiklerdeki veriler ışığında yapılan doğru uydurma sonucu elde edilen denklemlerin eğimi tepkimelerin aktivasyon enerjilerini vermiştir. Hekzanol ortamında hazırlanan kütlece %10 TMG:%5 İS, %10 TMG:%10 İS, %10TMG:%15 İS ve %10TMG:%20 İS sistemi için bulunan aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 4.17’de verilmiştir.

Çizelge 4.17. Hekzanol ortamında, [(Kütlece %10TMG)+İS] sistemi ve karbon dioksit tepkimesinin hesaplanan aktivasyon enerjileri

[İS] (%)	E <sub>A</sub> (kJ/mol)
5	43.98
10	47.79
15	45.18
20	46.77
<b>ORT:</b>	<b>45.93</b>

Çizelge 4.17’deki verilerden yola çıkarak CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10 TMG)+İS] sisteminin farklı derişimlerdeki aktivasyon enerjisi değerlerinin benzer olduğu söylenebilir.

#### 4.1.2.4. Hekzanol Ortamında CO<sub>2</sub>- Kütlece %10 İyonik Sıvı- DBU İçeren Hibrit Sistemlerin Tepkimesi Kinetiği

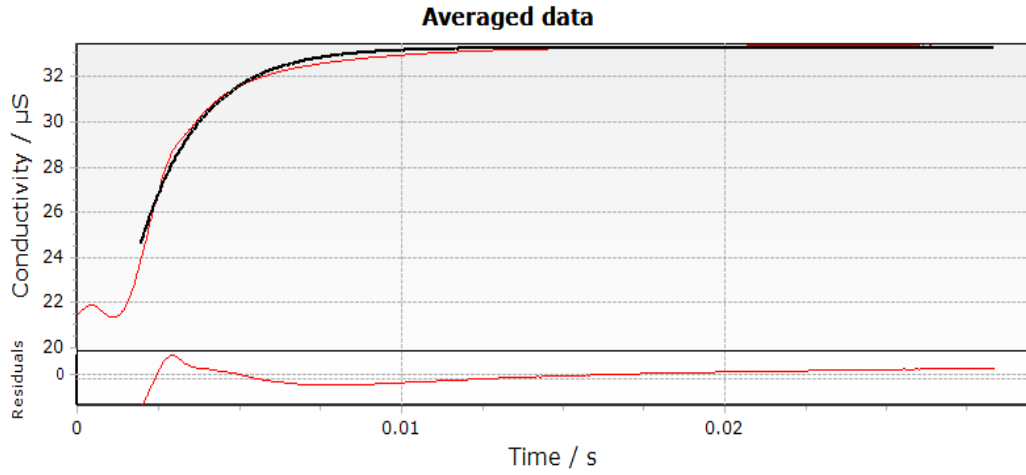
Hekzanol ortamında kütlece %10 İS konsantrasyonu sabit tutulup, DBU konsantrasyonu kütlece %5- %10- %15- %20 değiştirilerek hazırlanan karışımların 283, 288, 298 ve 303 K’de CO<sub>2</sub> ile tepkimesi sonucu ölçülen hız sabitleri Çizelge 4.18’de verilmiştir.



Çizelge 4.18. Hekzanol ortamda değişik sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>-[(0.22 kmol/m<sup>3</sup>İS)+DBU] tepkimesinde ölçülen hız sabitleri

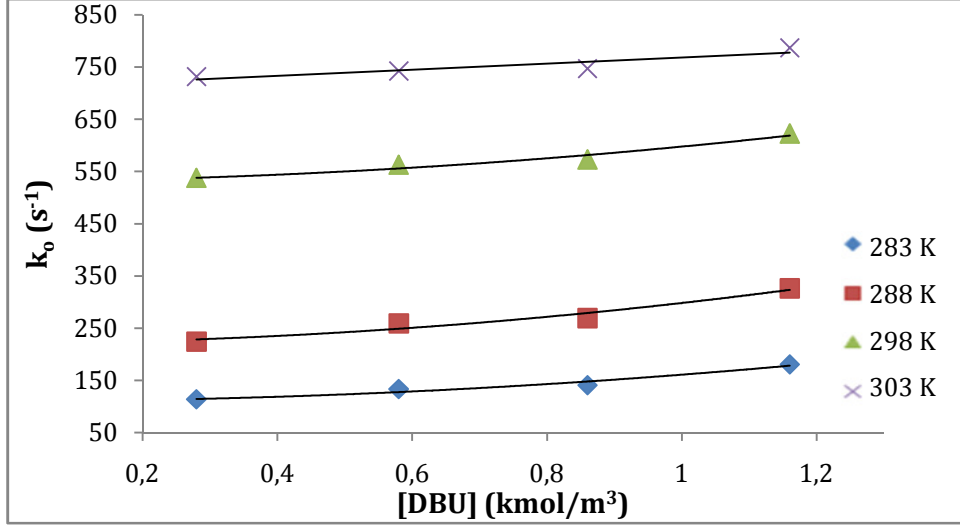
DBU (%)	k <sub>o</sub> (s <sup>-1</sup> )			
	283 K	288 K	298 K	303 K
5	113.74	224.18	537.89	731.50
10	133.25	259.05	563.02	742.38
15	140.83	269.12	572.58	746.92
20	180.62	326.19	622.24	786.67

k<sub>o</sub> hız sabiti, beklenildiği gibi, DBU konsantrasyonu ve sıcaklıkla artış göstermiştir. Yapılan durdurulmuş-akış deneylerine ait çıktılardan biri örnek olarak Şekil 4.31'de verilmiştir.



Şekil 4.31. 298 K'de, %10 İS, %5 DBU:1-Hekzanol sistemi için örnek durdurulmuş-akış çıktısı

Şekil 4.31'de hekzanol ortamda kütlece %10 İS ve farklı konsantrasyonlarda (%5- %10- %15- %20) DBU içeren karışımların 283, 288, 298 ve 303 K'de CO<sub>2</sub> ile tepkimeleri ölçülen hız sabitlerinin, DBU konsantrasyonu ile değişimini gösteren grafik bulunmaktadır. İyonik sıvı konsantrasyonu sabit tutulan hekzanol ortamındaki iyonik sıvı-DBU karışımlarının ileri yöndeki hız sabitleri Çizelge 4.19'da verilmiştir



Şekil 4.32. Hekzanol ortamında, farklı sıcaklıklarda, CO<sub>2</sub>- [(Kütlece %10 İS)+DBU] tepkimesi ileri yöndeki hız sabitlerinin belirlenmesi

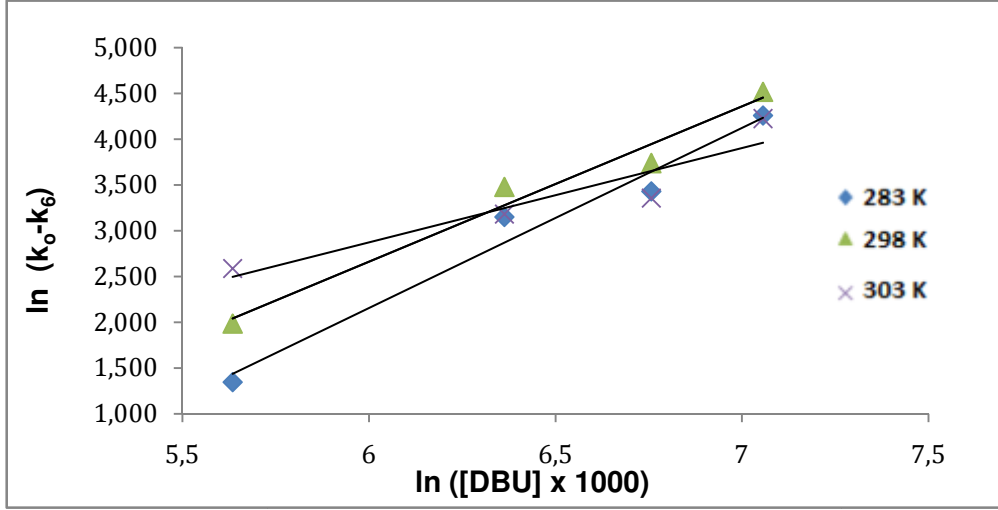
Tepkimenin ileri yöndeki hız sabitleri  $k_6$  (s<sup>-1</sup>),  $k_5$  (m<sup>3</sup>/kmol.s) ve  $k_{DBU}$  (m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s) Şekil 4.32'den polinom regresyonu ile elde edilmiştir. Tepkimenin ileri yöndeki hız sabitleri Çizelge 4.19'da verilmiştir.  $k_6$  (s<sup>-1</sup>) ileri yöndeki hız sabiti aynı zamanda hekzanol ortamda hiç iyonik sıvı olmadığı durumda 283, 288, 298 ve 303 K'de sadece kütlece %10 DBU'nun CO<sub>2</sub> ile tepkimesinde ölçülen hız sabitidir ve değeri durdurulmuş-akış tekniği sırasıyla 109.9 s<sup>-1</sup>, 220.3 s<sup>-1</sup>, 530.6 s<sup>-1</sup> ve 709.8 s<sup>-1</sup> bulunmuştur.  $k_6$  (s<sup>-1</sup>) ve  $k_5$  (m<sup>3</sup>/kmol.s) hız sabitleri kullanılarak hekzanol ortamında farklı konsantrasyonlarda iyonik sıvı ve kütlece %10 DBU içeren karışımların belirtilen sıcaklıklarda birinci derecemi hız sabitleri herhangi bir ölçüm olmaksızın önerilen eşitlikle  $\pm\%5$  hata ile hesaplanabilmektedir.

Çizelge 4.19. Hekzanol ortamda 283, 288, 298 ve 303 K'de CO<sub>2</sub>- [(Kütlece %10 İS)+DBU] tepkimesi ileri yöndeki hız sabitleri

Sıcaklık (K)	$k_{DBU}$ (m <sup>6</sup> /kmol <sup>2</sup> .s)	$k_5$ (m <sup>3</sup> /kmol.s)	$k_6$ (s <sup>-1</sup> )
283	58.27	1.81	109.9
288	63.78	8.99	220.3
298	70.48	11.05	530.6
303	-	58.42	709.8

Yapılan üç moleküllü tepkime mekanizması varsayımının doğruluğunun tespiti için tepkime derecesi belirlenmiştir. Bu amaçla, birinci derecemi tepkime hız sabitinden ( $k_0$  (s<sup>-1</sup>)), neredeyse kendisine yakın büyüklükte ve [DBU]<sup>0</sup> nun fonksiyonu olan ileri yöndeki hız sabitinin ( $k_6$ (s<sup>-1</sup>)) çıkarılmasıyla elde edilen değerlerin doğal logaritmasına karşılık, ilgili derişimlerin doğal logaritması grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.33'te dört farklı derişimde ve

üç farklı sıcaklıkta (Kütlece %10 İS)+DBU sistemi için çizilmiş tepkime derecesi grafiği görülmektedir.



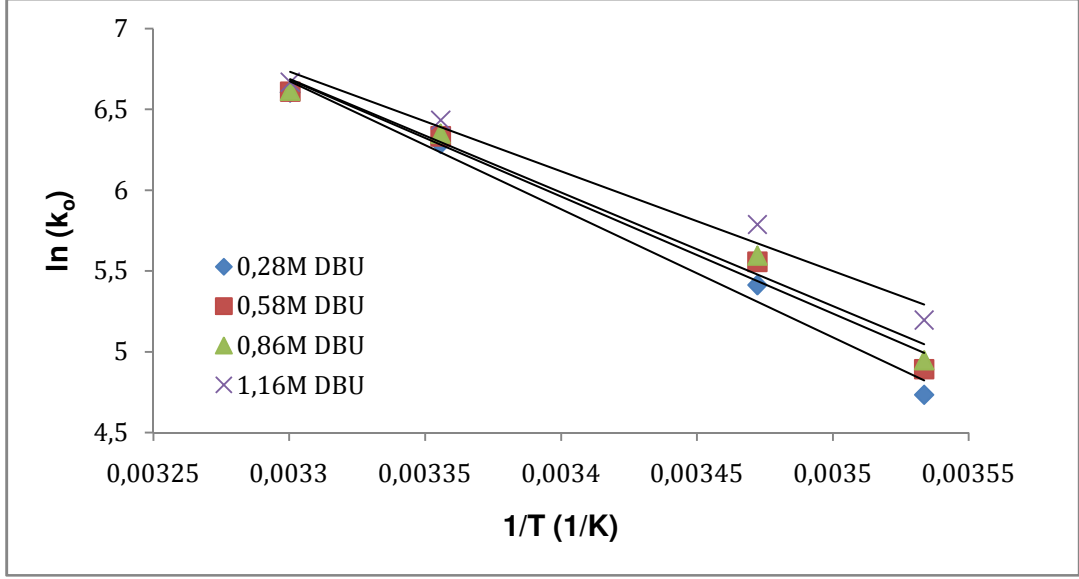
Şekil 4.33. Hekzanol ortamında CO<sub>2</sub>-(Kütlece %10 İS)+DBU tepkimesinin amine göre derecelerinin belirlenmesi

Şekil 4.33'e göre; 303 K'de gerçekleşen tepkimenin tepkime derecesinin 1.00 olduğu belirlenmiştir. 283 ve 298 K'de gerçekleşen tepkimelerin tepkime dereceleri ise 1.00 ile 2.00 arasında olduğu görülmektedir. Yapılan bu analizler sonucu elde edilen tepkime dereceleri Çizelge 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.20. Hekzanol ortamında değişik sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10 İS)+DBU] tepkimeleri amine göre dereceleri

283 K	298 K	303 K
1.97	1.69	1.03

Çizelge 4.20'deki ölçülen birinci derecemsi hız sabitleri k<sub>0</sub> (s<sup>-1</sup>) kullanılarak, Şekil 4.31'te gösterilen Arrhenius grafikleri oluşturulmuş ve bu grafiklerdeki verilere uygun doğrular uydurularak tepkimenin aktivasyon enerjisi dört farklı derişim için de elde edilmiştir.



Şekil 4.34 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10İS)+DBU] sistemi için Arrhenius grafiği

Şekil 4.34'te görülen grafiklerde veriler beklendiği gibi doğrusal bir gidişat göstermiştir. Bu grafiklerdeki veriler ışığında yapılan doğru uydurma sonucu elde edilen denklemlerin eğimi tepkimelerin aktivasyon enerjilerini vermiştir. Hekzanol ortamında hazırlanan kütlece %10 İS:%5 DBU, %10 İS:%10 DBU, %10 İS:%15 DBU ve %10 İS:%20 DBU sistemi için bulunan aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 4.21'de verilmiştir.

Çizelge 4.21 Hekzanol ortamında, [(Kütlece %10İS)+DBU] sistemi ve karbon dioksit tepkimesinin hesaplanan aktivasyon enerjileri

[DBU] (%)	E <sub>A</sub> (kJ/mol)
5	65.04
10	57.67
15	59.36
20	50.59
<b>ORT:</b>	<b>58.17</b>

Çizelge 4.21'deki verilerden yola çıkarak CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10 İS)+DBU] sisteminin farklı derişimlerdeki aktivasyon enerjisi değerlerinin benzer olduğu söylenebilir.

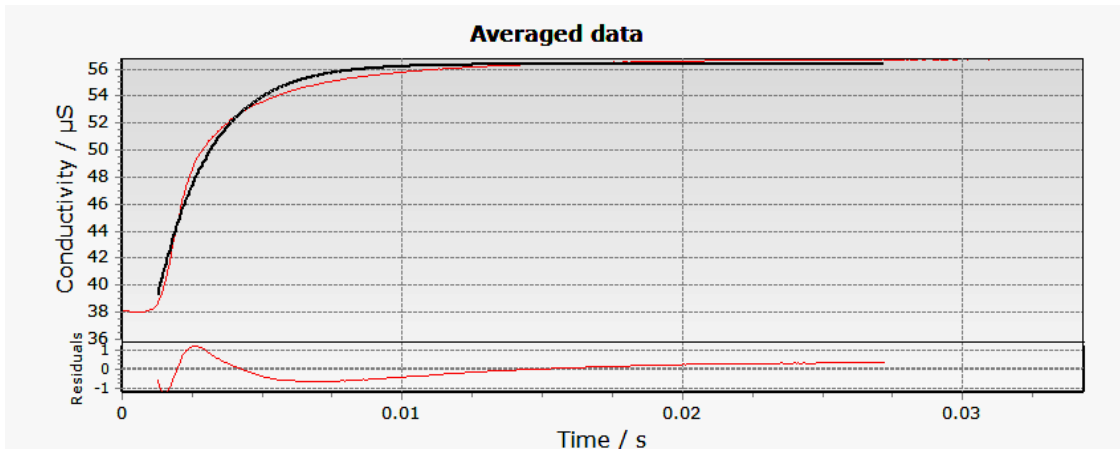
#### 4.1.2.5. Hekzanol Ortamında CO<sub>2</sub>- Kütlece %10 İyonik Sıvı- TMG İçeren Hibrit Sistemlerin Tepkimesi Kinetiği

Hekzanol ortamında kütlece %10 İS konsantrasyonu sabit tutulup, TMG konsantrasyonu kütlece %5- %10- %15- %20 değiştirilerek hazırlanan karışımların 283, 288, 298 ve 303 K'de CO<sub>2</sub> ile tepkimesi sonucu ölçülen hız sabitleri Çizelge 4.22'de verilmiştir.

Çizelge 4.22. Hekzanol ortamda değişik sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10 İS)+TMG] tepkimesinde ölçülen hız sabitleri

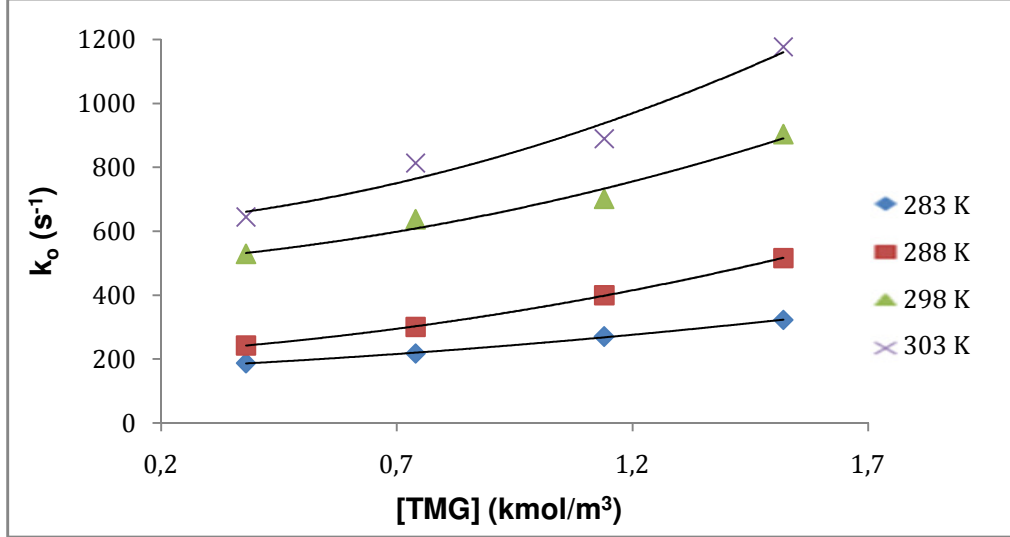
TMG (%)	k <sub>o</sub> (s <sup>-1</sup> )			
	283 K	288 K	298 K	303 K
5	187.17	242.71	528.66	645.09
10	217.49	300.67	636.79	813.49
15	270.28	399.85	701.21	889.59
20	322.55	516.31	903.30	1177.19

k<sub>o</sub> hız sabiti, beklenildiği gibi, TMG konsantrasyonu ve sıcaklıkla artış göstermiştir. Yapılan durdurulmuş-akış deneylerine ait çıktılardan biri örnek olarak Şekil 4.34'te verilmiştir.



Şekil 4.35. 298 K'de, Kütlece %10İS, %5 TMG:1-Hekzanol sistemi için örnek durdurulmuş-akış çıktısı

Şekil 4.36'da hekzanol ortamda kütlece %10 İS ve farklı konsantrasyonlarda (%5- %10- %15- %20) TMG içeren karışımların 283, 288, 298 ve 303 K'de CO<sub>2</sub> ile tepkimeleri ölçülen hız sabitlerinin, TMG konsantrasyonu ile değişimini gösteren grafik bulunmaktadır. İyonik sıvı konsantrasyonu sabit tutulan hekzanol ortamındaki iyonik sıvı-TMG karışımlarının CO<sub>2</sub> ile tepkimesi Eşitlik 4.14 kullanılarak analiz edilmiştir. Tepkimenin ileri yöndeki hız sabitleri k<sub>6</sub> (s<sup>-1</sup>), k<sub>5</sub> (m<sup>3</sup>/kmol.s) ve k<sub>TMG</sub> (m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s) Şekil 4.36'dan polinom regresyonu ile elde edilmiştir.



Şekil 4.36. Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10İS)+TMG] tepkimesi ileri yöndeki hız sabitlerinin belirlenmesi

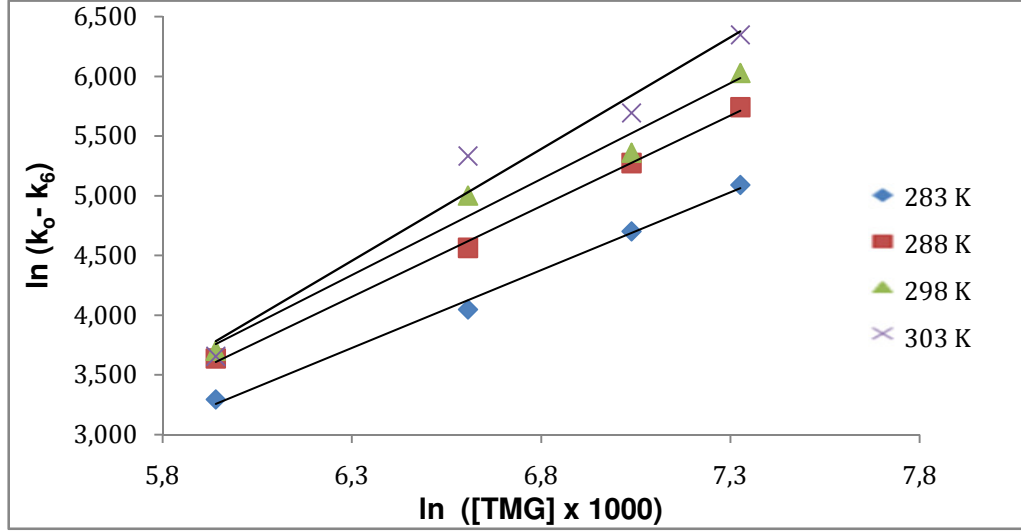
Tepkimenin ileri yöndeki hız sabitleri  $k_6$  (s<sup>-1</sup>),  $k_5$  (m<sup>3</sup>/kmol.s) ve  $k_{TMG}$  (m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s) Çizelge 4.23'te verilmiştir.  $k_6$  (s<sup>-1</sup>) ileri yöndeki hız sabiti aynı zamanda hekzanol ortamda hiç TMG olmadığı durumda 283, 288, 298 ve 303 K'de sadece kütlece %10 iyonik sıvının CO<sub>2</sub> ile tepkimesinde ölçülen hız sabitidir ve değeri durdurulmuş-akış tekniği sırasıyla 160.2 s<sup>-1</sup>, 204.7 s<sup>-1</sup>, 488.2 s<sup>-1</sup> ve 606.4 s<sup>-1</sup> bulunmuştur.  $k_6$  (s<sup>-1</sup>) ve  $k_5$  (m<sup>3</sup>/kmol.s) hız sabitleri kullanılarak hekzanol ortamında farklı konsantrasyonlarda TMG ve kütlece %10 iyonik sıvı içeren karışımların belirtilen sıcaklıklarda birinci derecesli hız sabitleri herhangi bir ölçüm olmaksızın önerilen eşitlikle  $\pm\%5$  hata ile hesaplanabilmektedir.

Çizelge 4.23. Hekzanol ortamda değişik sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10İS)+TMG] tepkimesi ileri yöndeki hız sabitleri

	$k_{TMG}$ (m <sup>6</sup> /kmol <sup>2</sup> .s)	$k_5$ (m <sup>3</sup> /kmol.s)	$k_6$ (s <sup>-1</sup> )
<b>283 K</b>	34.1	55.5	160.2
<b>288 K</b>	94.1	62.3	204.7
<b>298 K</b>	156.9	67.3	488.2
<b>303 K</b>	198.7	71.2	606.4

Yapılan üç moleküllü tepkime mekanizması varsayımının doğruluğunun tespiti için tepkime derecesi belirlenmiştir. Bu amaçla, birinci derecesli tepkime hız sabitinden ( $k_0$  (s<sup>-1</sup>)), neredeyse kendisine yakın büyüklükte ve  $[TMG]^0$ 'nin fonksiyonu olan ileri yöndeki hız sabitinin ( $k_6$  (s<sup>-1</sup>)) çıkarılmasıyla elde edilen değerlerin doğal logaritmasına karşılık, ilgili derişimlerin doğal logaritması grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.37'de dört farklı derişimde ve

dört farklı sıcaklıkta (Kütlece %10 İS)+TMG sistemi için çizilmiş tepkime derecesi grafiği görülmektedir.



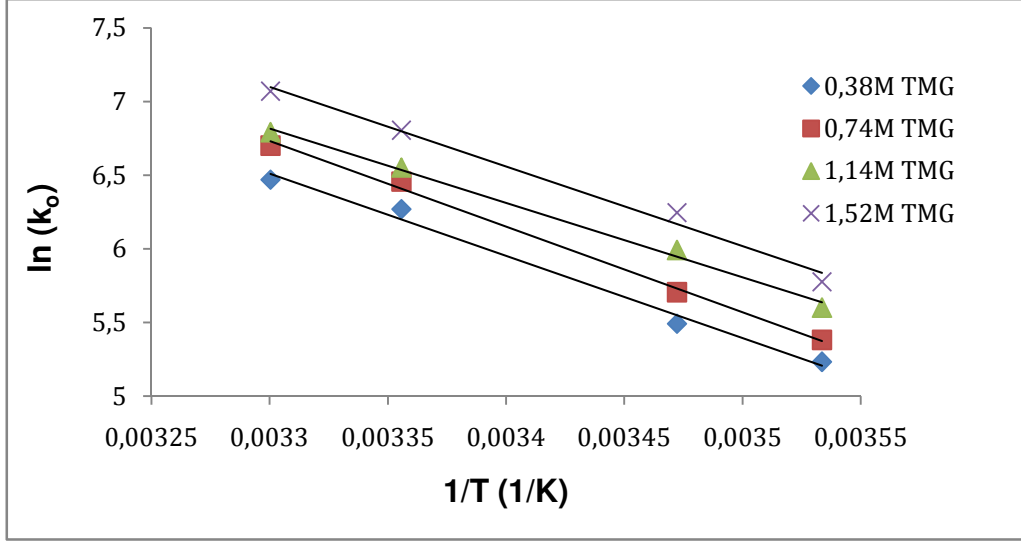
Şekil 4.37. Hekzanol ortamda CO<sub>2</sub>-(Kütlece %10 İS)+TMG tepkimesinin amine göre derecelerinin belirlenmesi

Şekil 4.37'ye göre; 283, 288, 298 ve 303 K'de gerçekleşen tepkimelerde tepkime dereceleri 1.00 ile 2.00 arasında olduğu belirlenmiştir. Yapılan bu analizler sonucu elde edilen tepkime dereceleri Çizelge 4.24'te verilmiştir.

Çizelge 4.24. Hekzanol ortamda değişik sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10 İS)+TMG] tepkimeleri amine göre dereceleri

283 K	288 K	298 K	303 K
1.30	1.52	1.61	1.87

Çizelge 4.22'deki ölçülen birinci derecemsi hız sabitleri k<sub>o</sub> (s<sup>-1</sup>) kullanılarak, Şekil 4.38'de gösterilen Arrhenius grafikleri oluşturulmuş ve bu grafiklerdeki verilere uygun doğrular uydurularak tepkimenin aktivasyon enerjisi dört farklı derişim için elde edilmiştir.



Şekil 4.38. Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10İS)+TMG] sistemi için Arrhenius grafiği

Şekil 4.38’de görülen grafiklerde veriler beklendiği gibi doğrusal bir gidişat göstermiştir. Bu grafiklerdeki veriler ışığında yapılan doğru uydurma sonucu elde edilen denklemlerin eğimi tepkimelerin aktivasyon enerjilerini vermiştir. Hekzanol ortamında hazırlanan kütlece%10 İS:%5TMG, %10 İS:%10TMG, %10 İS:%15TMG ve %10 İS:%20TMG sistemi için bulunan aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 4.25’te verilmiştir.

Çizelge 4.25. Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10İS)+TMG] sistemi ve karbon dioksit tepkimesinin hesaplanan aktivasyon enerjileri

[TMG] (%)	E <sub>A</sub> (kJ/mol)
5	45.88
10	47.79
15	41.55
20	44.45
<b>ORT:</b>	<b>44.92</b>

Çizelge 4.25’deki verilerden yola çıkarak CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10 İS)+TMG] sisteminin farklı derişimlerindeki aktivasyon enerjisi değerlerinin benzer olduğu söylenebilir.

#### 4.1.2.6. Hekzanol Ortamında CO<sub>2</sub>- Kütlece %10 İyonik Sıvı- DBN İçeren Hibrit Sistemlerin Tepkimesi Kinetiği

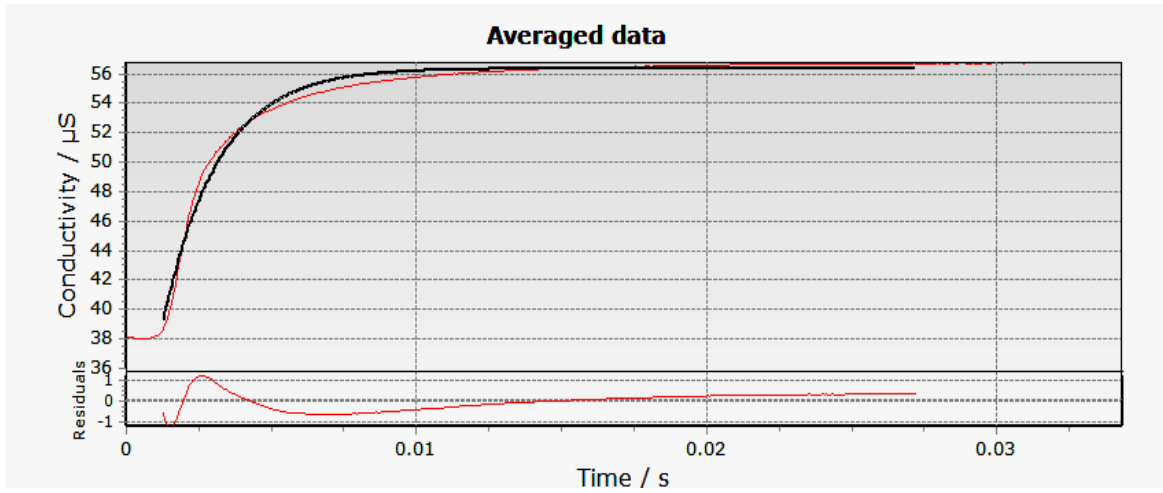
Hekzanol ortamında kütlece %10 İS konsantrasyonu sabit tutulup, DBN konsantrasyonu kütlece %5-%10-%15-%20 değiştirilerek hazırlanan karışımların 283, 288, 298 ve 303 K’de CO<sub>2</sub> ile tepkimesi sonucu ölçülen hız sabitleri Çizelge 4.26’da verilmiştir.



Çizelge 4.26. Hekzanol ortamda değişik sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10 İS)+DBN] tepkimesinde ölçülen hız sabitleri

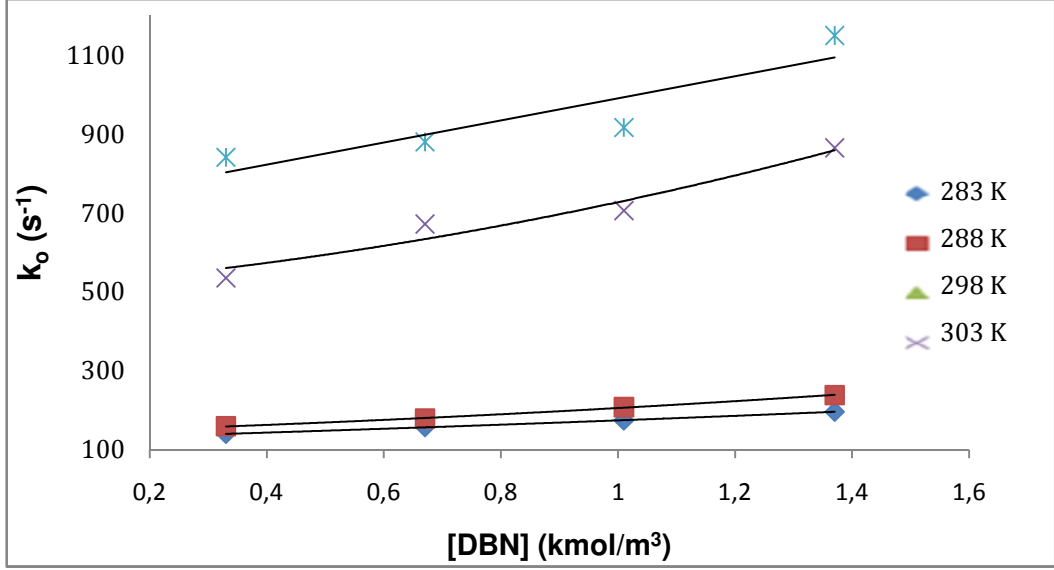
DBN (%)	k <sub>o</sub> (s <sup>-1</sup> )			
	283 K	288 K	298 K	303 K
5	140.59	159.97	535.47	841.88
10	157.66	179.24	672.42	880.74
15	174.66	208.35	706.42	917.14
20	196.40	238.73	865.69	1150.44

k<sub>o</sub> hız sabiti, beklenildiği gibi, DBN konsantrasyonu ve sıcaklıkla artış göstermiştir. Yapılan durdurulmuş-akış deneylerine ait çıktılardan biri örnek olarak Şekil 4.39'da verilmiştir.



Şekil 4.39. 298 K'de, Kütlece %10 İS, %5DBN:1-Hekzanol sistemi için örnek durdurulmuş-akış çıktısı

Şekil 4.39'da hekzanol ortamda kütlece %10 İS ve farklı konsantrasyonlarda (%5- %10- %15- %20) DBN içeren karışımların 283, 288, 298 ve 303 K'de CO<sub>2</sub> ile tepkimeleri ölçülen hız sabitlerinin, DBN konsantrasyonu ile değişimini gösteren grafik bulunmaktadır. 283, 288 ve 298 K'de iyonik sıvı konsantrasyonu sabit tutulan hekzanol ortamındaki iyonik sıvı-DBN karışımlarının CO<sub>2</sub> ile tepkimesi Eşitlik 4.14 kullanılarak analiz edilmiştir. Tepkimenin ileri yöndeki hız sabitleri k<sub>6</sub> (s<sup>-1</sup>), k<sub>5</sub> (m<sup>3</sup>/kmol.s) ve k<sub>DBN</sub> (m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s) Şekil 4.39'dan polinom regresyonu ile elde edilmiştir. 303 K'de ise Eşitlik 4.15'ten yararlanarak k<sub>o</sub> (s<sup>-1</sup>) ölçülen hız sabitleri, DBN konsantrasyonuna göre grafiğe geçirilmiş lineer regresyonla eğimden k (m<sup>3</sup>/kmol.s) hız sabiti elde edilmiştir.



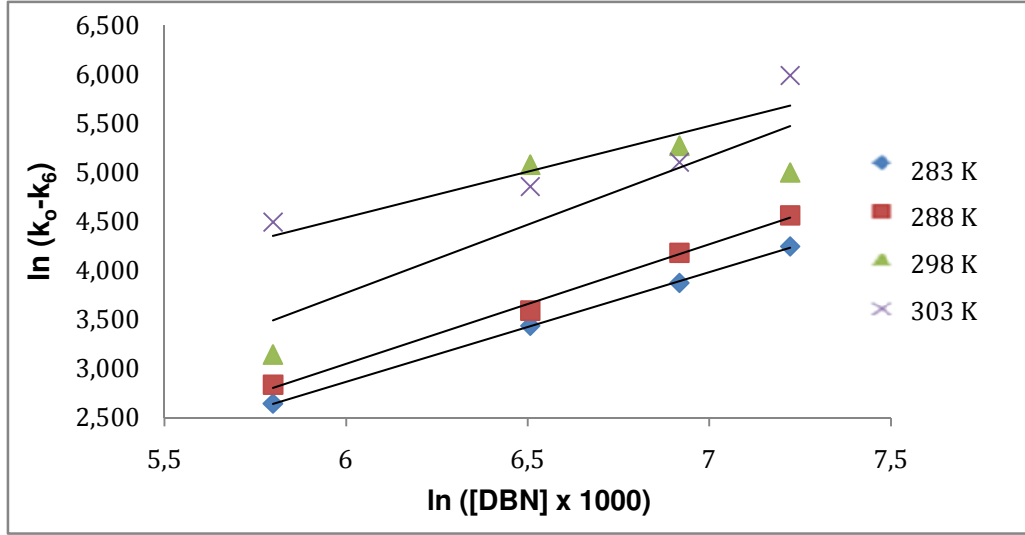
Şekil 4.40. Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10 İS)+DBN] tepkimesi ileri yöndeki hız sabitlerinin belirlenmesi

Tepkimenin ileri yöndeki hız sabitleri  $k_6$  (s<sup>-1</sup>),  $k_5$  (m<sup>3</sup>/kmol.s) ve  $k_{DBN}$  (m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s) Çizelge 4.27’de verilmiştir.  $k_6$ (s<sup>-1</sup>) ileri yöndeki hız sabiti aynı zamanda hekzanol ortamda hiç DBN olmadığı durumda 283, 288, 298 ve 303 K’de sadece kütlece %10 iyonik sıvının CO<sub>2</sub> ile tepkimesinde ölçülen hız sabitidir ve değeri durdurulmuş-akış tekniği sırasıyla 126.5 s<sup>-1</sup>, 142.9 s<sup>-1</sup>, 512.3 s<sup>-1</sup> ve 710.9 s<sup>-1</sup> bulunmuştur.  $k_6$  (s<sup>-1</sup>) ve  $k_5$  (m<sup>3</sup>/kmol.s) hız sabitleri kullanılarak hekzanol ortamında farklı konsantrasyonlarda DBN ve kütlece %10 iyonik sıvı içeren karışımların belirtilen sıcaklıklarda birinci derecesli hız sabitleri her hangi bir ölçüm olmaksızın önerilen eşitlikle  $\pm\%5$  hata ile hesaplanabilmektedir.

Çizelge 4.27. Hekzanol ortamda değişik sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10 İS)+DBN] tepkimesi ileri yöndeki hız sabitleri

	$k_{DBN}$ (m <sup>6</sup> /kmol <sup>2</sup> .s)	$k_5$ (m <sup>3</sup> /kmol.s)	$k_6$ (s <sup>-1</sup> )
<b>283 K</b>	7.55	40.50	126.5
<b>288 K</b>	19.63	43.35	142.9
<b>298 K</b>	37.83	113.9	512.3
<b>303 K</b>	-	279.9	710.9

Yapılan üç moleküllü tepkime mekanizması varsayımının doğruluğunun tespiti için tepkime derecesi belirlenmiştir. Bu amaçla, birinci derecesli tepkime hız sabitinden ( $k_0$  ( $s^{-1}$ )), neredeyse kendisine yakın büyüklükte ve  $[DBN]^{0.9}$  nin fonksiyonu olan ileri yöndeki hız sabitinin ( $k_6$  ( $s^{-1}$ )) çıkarılmasıyla elde edilen değerlerin doğal logaritmasına karşılık, ilgili derişimlerin doğal logaritması grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.41’de dört farklı derişimde ve dört farklı sıcaklıkta (Kütlece %10 İS)+ DBN sistemi için çizilmiş tepkime derecesi grafiği görülmektedir.



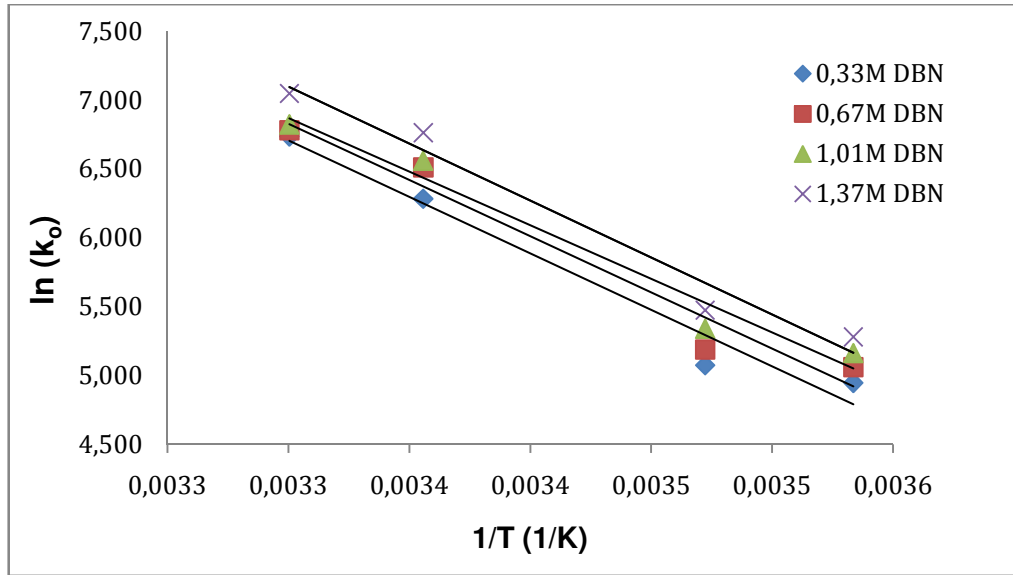
Şekil 4.41. Hekzanol ortamda CO<sub>2</sub>-(Kütlece %10 İS)+DBN tepkimesinin amine göre derecelerinin belirlenmesi

Şekil 4.41’e göre; 283, 288, 298 ve 303 K’de gerçekleşen tepkimelerde tepkime dereceleri 283, 288 ve 298 K’de 1.00 ile 2.00 arasında; 303 K’de ise 1.00 olduğu belirlenmiştir. Yapılan bu analizler sonucu elde edilen tepkime dereceleri Çizelge 4.28’de verilmiştir.

Çizelge 4.28. Hekzanol ortamda değişik sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10 İS)+DBN] tepkimeleri amine göre dereceleri

283 K	288 K	298 K	303 K
1.12	1.22	1.39	0.93

Çizelge 4.26’daki ölçülen birinci derecesli hız sabitleri  $k_0$  ( $s^{-1}$ ) kullanılarak, Şekil 4.42’de gösterilen Arrhenius grafikleri oluşturulmuş ve bu grafiklerdeki verilere uygun doğrular uydurularak tepkimenin aktivasyon enerjisi dört farklı derişim için de elde edilmiştir.



Şekil 4.42. Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10 İS)+DBN] sistemi için Arrhenius grafiği

Şekil 4.42’de görülen grafiklerde veriler beklendiği gibi doğrusal bir gidişat göstermiştir. Bu grafiklerdeki veriler ışığında yapılan doğru uydurma sonucu elde edilen denklemlerin eğimi tepkimelerin aktivasyon enerjilerini vermiştir. Hekzanol ortamında hazırlanan kütlece %10 İS:%5 DBN, %10 İS:%10 DBN, %10 İS:%15 DBN ve %10 İS:%20 DBN sistemi için bulunan aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 4.29’da verilmiştir.

Çizelge 4.29. Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10 İS)+DBN] sistemi ve karbon dioksit tepkimesinin hesaplanan aktivasyon enerjileri

[DBN] (%)	E <sub>A</sub> (kJ/mol)
5	67.36
10	67.08
15	63.93
20	67.96
<b>ORT:</b>	<b>66.58</b>

Çizelge 4.29’daki verilerden yola çıkarak CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10 İS)+DBN] sisteminin farklı derişimlerindeki aktivasyon enerjisi değerlerinin benzer olduğu söylenebilir.

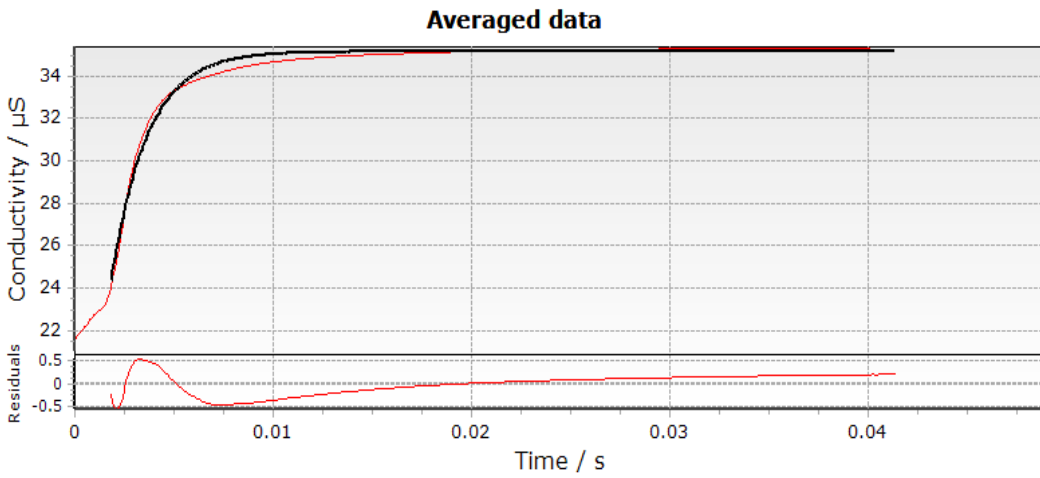
#### 4.1.2.7. Hekzanol Ortamında CO<sub>2</sub>- Kütlece %10 İyonik Sıvı- TBD İçeren Hibrit Sistemlerin Tepkimesi Kinetiği

Hekzanol ortamında kütlece %10 İS konsantrasyonu sabit tutulup, TBD konsantrasyonu kütlece %5- %10- %15- %20 değiştirilerek hazırlanan karışımların 283, 288, 298 ve 303 K’de CO<sub>2</sub> ile tepkimesi sonucu ölçülen hız sabitleri Çizelge 4.30’da verilmiştir.

Çizelge 4.30. Hekzanol ortamda değişik sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10 İS)+TBD] tepkimesinde ölçülen hız sabitleri

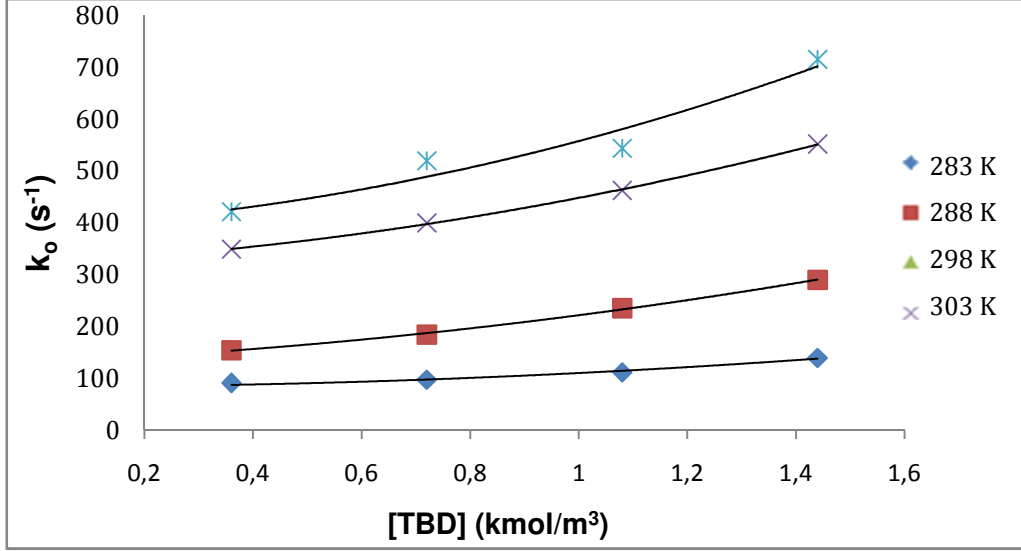
TBD (%)	k <sub>o</sub> (s <sup>-1</sup> )			
	283 K	288 K	298 K	303 K
5	91.38	154.48	349.51	421.74
10	97.89	185.00	400.28	519.89
15	112.06	235.81	462.79	543.79
20	139.82	290.13	552.14	715.31

k<sub>o</sub> hız sabiti, beklenildiği gibi, TBD konsantrasyonu ve sıcaklıkla artış göstermiştir. Yapılan durdurulmuş-akış deneylerine ait çıktılardan biri örnek olarak Şekil 4.43'de verilmiştir.



Şekil 4.43. 298 K'de, Kütlece %10 İS, %5 TBD:1-Hekzanol sistemi için örnek durdurulmuş-akış çıktısı

Şekil 4.44'te hekzanol ortamda kütlece %10 İS ve farklı konsantrasyonlarda (%5- %10- %15- %20) TBD içeren karışımların 283, 288, 298 ve 303 K'de CO<sub>2</sub> ile tepkimeleri ölçülen hız sabitlerinin, TBD konsantrasyonu ile değişimini gösteren grafik bulunmaktadır. 283, 288, 298 ve 303K'de iyonik sıvı konsantrasyonu sabit tutulan hekzanol ortamındaki iyonik sıvı-TBD karışımlarının CO<sub>2</sub> ile tepkimesi Eşitlik 4.14 kullanılarak analiz edilmiştir. Tepkimenin ileri yöndeki hız sabitleri k<sub>6</sub> (s<sup>-1</sup>), k<sub>5</sub> (m<sup>3</sup>/kmol.s) ve k<sub>TBD</sub> (m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s) Şekil 4.43'ten polinom regresyonu ile elde edilmiştir.



Şekil 4.44. Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10 İS)+TBD] tepkimesi ileri yöndeki hız sabitlerinin belirlenmesi

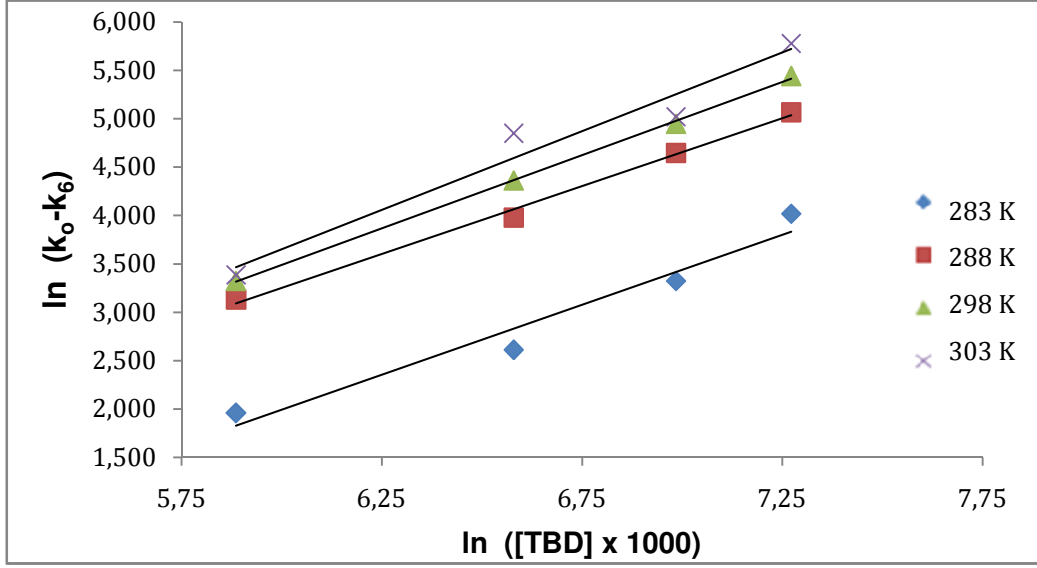
Tepkimenin ileri yöndeki hız sabitleri  $k_6$  (s<sup>-1</sup>),  $k_5$  (m<sup>3</sup>/kmol.s) ve  $k_{TBD}$  (m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s) Çizelge 4.31’de verilmiştir.  $k_6$  (s<sup>-1</sup>) ileri yöndeki hız sabiti aynı zamanda hekzanol ortamda hiç TBD olmadığı durumda 283, 288, 298 ve 303 K’de sadece kütlece %10 iyonik sıvının CO<sub>2</sub> ile tepkimesinde ölçülen hız sabitidir ve değeri durdurulmuş-akış tekniği sırasıyla 84.3 s<sup>-1</sup>, 131.6 s<sup>-1</sup>, 321.8 s<sup>-1</sup>ve 392.2 s<sup>-1</sup> bulunmuştur.  $k_6$  (s<sup>-1</sup>) ve  $k_5$  (m<sup>3</sup>/kmol.s) hız sabitleri kullanılarak hekzanol ortamında farklı konsantrasyonlarda TBD ve kütlece %10 iyonik sıvı içeren karışımların belirtilen sıcaklıklarda birinci derecemi hız sabitleri herhangi bir ölçüm olmaksızın önerilen eşitlikle  $\pm\%5$  hata ile hesaplanabilmektedir.

Çizelge 4.31. Hekzanol ortamda değişik sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10 İS)+TBD] tepkimesi ileri yöndeki hız sabitleri

	$k_{TBD}$ (m <sup>6</sup> /kmol <sup>2</sup> .s)	$k_5$ (m <sup>3</sup> /kmol.s)	$k_6$ (s <sup>-1</sup> )
<b>283 K</b>	41.00	11.83	79.90
<b>288 K</b>	45.92	44.49	131.60
<b>298 K</b>	74.43	52.24	321.80
<b>303 K</b>	141.5	53.37	392.20

Yapılan üç moleküllü tepkime mekanizması varsayımının doğruluğunun tespiti için tepkime derecesi belirlenmiştir. Bu amaçla, birinci derecemi tepkime hız sabitinden ( $k_0$  (s<sup>-1</sup>)), neredeyse kendisine yakın büyüklükte ve  $[TBD]^{0^o}$  nin fonksiyonu olan ileri yöndeki hız sabitinin ( $k_6$  (s<sup>-1</sup>)) çıkarılmasıyla elde edilen değerlerin doğal logaritmasına karşılık, ilgili derişimlerin doğal logaritması grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.45’te dört farklı derişimde ve

dört farklı sıcaklıkta (Kütlece %10 İS)+TBD sistemi için çizilmiş tepkime derecesi grafiği görülmektedir.



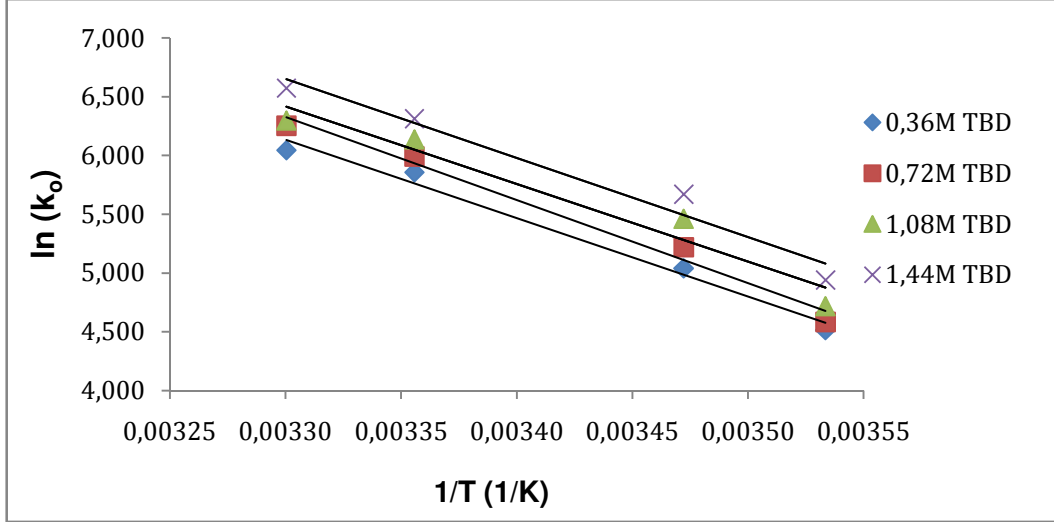
Şekil 4.45. Hekzanol ortamda CO<sub>2</sub>-(Kütlece %10 İS)+TBD tepkimesinin amine göre derecelerinin belirlenmesi

Şekil 4.45'e göre; 283, 288, 298 ve 303 K'de gerçekleşen tepkimelerde tepkime dereceleri 1.00 ile 2.00 arasında olduğu belirlenmiştir. Yapılan bu analizler sonucu elde edilen tepkime dereceleri Çizelge 4.32'de verilmiştir.

Çizelge 4.32. Hekzanol ortamda değişik sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10 İS)+TBD] tepkimeleri amine göre dereceleri

283 K	288 K	298 K	303 K
1.45	1.40	1.51	1.63

Çizelge 4.30'daki ölçülen birinci derecemsi hız sabitleri  $k_0$  ( $s^{-1}$ ) kullanılarak, Şekil 4.46'da gösterilen Arrhenius grafikleri oluşturulmuş ve bu grafiklerdeki verilere uygun doğrular uydurularak tepkimenin aktivasyon enerjisi dört farklı derişim için de elde edilmiştir.



Şekil 4.46. Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10 İS)+TBD] sistemi için Arrhenius grafiği Şekil 4.46’da görülen grafiklerde veriler beklendiği gibi doğrusal bir gidişat göstermiştir. Bu grafiklerdeki veriler ışığında yapılan doğru uydurma sonucu elde edilen denklemlerin eğimi tepkimelerin aktivasyon enerjilerini vermiştir. Hekzanol ortamında hazırlanan kütlece %10 İS:%5 TBD, %10 İS:%10 TBD, %10 İS:%15 TBD ve %10 İS:%20 TBD sistemi için bulunan aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 4.33’te verilmiştir.

Çizelge 4.33. Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10 İS)+TBD] sistemi ve karbon dioksit tepkimesinin hesaplanan aktivasyon enerjileri

[TBD] (%)	E <sub>A</sub> (kJ/mol)
5	54.74
10	58.08
15	54.24
20	55.26
<b>ORT:</b>	<b>55.58</b>

Çizelge 4.33’deki verilerden yola çıkarak CO<sub>2</sub>-[(Kütlece %10 İS)+TBD] sisteminin farklı derişimlerindeki aktivasyon enerjisi değerlerinin benzer olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.34’te hekzanol ortamında, iyonik sıvı+ KD-TOS hibrit sistemler için hesaplanan tepkime dereceleri, ileri yöndeki hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri görülmektedir.



Çizelge 4.34. Hekzanol ortamında, İyonik Sıvı+ KD-TOS hibrit sistemler için hesaplanan tepkime dereceleri, ileri yöndeki hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri

Hibrit Sistem	%10 DBU + İS : 1- Hekzanol	%10 TMG + İS : 1- Hekzanol	%10 İS + DBU : 1- Hekzanol	%10 İS + TMG : 1- Hekzanol	%10 İS + DBN : 1- Hekzanol	%10 İS + TBD : 1- Hekzanol
Tepkime Derecesi, n (298 K)	1.36	1.38	1.69	1.61	1.39	1.51
k (m <sup>3</sup> /kmol.s) (298 K)	155.7	232.7	11.05	67.3	113.9	52.24
k (m <sup>6</sup> /kmol <sup>2</sup> .s) (298 K)	239.8	480.5	70.48	156.9	37.83	74.73
E <sub>A</sub> (kJ/mol)	56.16	45.93	58.17	44.92	66.58	55.58

Çizelge 4.34’de görüldüğü üzere, bu tez çalışması kapsamında incelenen organik bazların 298 K’de sabit iyonik sıvı yüzdesinde elde edilen tepkime hız sabitlerine etkileri TMG> TBD≥ DBU> DBN şeklinde sıralanabilir. Sabit organik baz miktarında artan iyonik sıvı miktarının tepkime hızına etkisi incelendiğinde ise TMG içeren hibrit sistemlerin DBU içeren hibrit sistemlere göre daha yüksek hız sabitine ve daha düşük aktivasyon enerjisine sahip olduğu görülmektedir.

#### 4.1.3. Hekzanol Ortamında CO<sub>2</sub> ile Aktivatör ilaveli KD-TOS Tepkimesinin Kinetiği

KD-TOS’lar yüksek CO<sub>2</sub> yükleme kapasitesine ve rejenerasyonu için daha az enerji tüketimi gereksimine sahip olmalarına rağmen tepkime hızları nispeten düşüktür [78,80]. Öte yandan, Piperazin ve türevlerinin sulu amin sistemlerinin tepkime hızlarını arttırdığı bilinmektedir [13,75,119]. Çalışmanın bu kısmının amacı, CO<sub>2</sub> ile KD-TOS arasındaki tepkime hızının küçük miktarlarda eklenen PZ ve PZ türevleri ile arttırılabileceğini deneysel olarak incelemektir. Çalışmada aktivatör olarak, halkalı yapıya ve birden fazla amino grubuna sahip Piperazin (PZ), AEPZ (1-(2-Aminoethyl)piperazine) ve NHEPZ (1-(2-Hydroxyethyl)piperazine) kullanılmıştır.

##### 4.1.3.1. Hekzanol Ortamında CO<sub>2</sub>-Aktivatör ilaveli DBU İçeren KD-TOS Tepkimesi Kinetiği

Daha önce CO<sub>2</sub> ile tepkimeleri sonucu elde edilen DBU:1-Hekzanol çözeltisinin düşük olan ileri yöndeki hız sabitlerini arttırmak için piperazin ve piperazin türevi olan aminler kullanılarak karışımlar oluşturulmuş 298 K sıcaklıkta CO<sub>2</sub> ile tepkime kinetikleri incelenmiştir. Durdurulmuş-akış tekniği ile yapılan deneylerde, bu karışımların CO<sub>2</sub> ile tepkime kinetiğini yorumlayabilmek için DBU konsantrasyonu sabit tutulup, aktivatör

konsantrasyonu [A] değiştirilerek durdurulmuş-akış tekniği ile kinetik sabitleri ölçülmüştür. Böylece karışımın CO<sub>2</sub> ile tepkimesine hangi aktivatörün daha çok etki ettiği gözlenmiştir. Son yıllarda piperazin aktiveli amin karışımlarının karakteristiği ve performansı üzerinde pek çok çalışma yapılmış ancak KD-TOS ile kinetiğine dair literatürde çalışma bulunmamaktadır.

Aktivatör (PZ, AEPZ ve NHEPZ) ile amidin/ lineer alkolden (DBU/1-hekzanol) oluşan bir hibrit sistemin termoleküler tepkime mekanizmasına göre görünür birincimsi dereceden hız sabiti için aşağıdaki eşitliğin geçerli olması gerekir:

$$k_o = (k + k_{DBU} [DBU])[DBU] + (k^* + k_A [A])[A] + k_{DBU-A}[DBU][A] \quad (4.18)$$

[DBU], [DBU]<sub>0</sub> 'da sabit tutulduğunda aşağıdaki eşitlikler elde edilir:

$$k_o = (k + k_A [A])[A] + (k^* + k_{DBU} [DBU]_0)[DBU]_0 + k_{DBU-A} [A][DBU]_0 \quad (4.19)$$

$$k_o = k_6 + k_5[A] + k_A[A][A] \quad (4.20)$$

Burada ise,  $k_6 = (k^* + k_{DBU} [DBU]_0)[DBU]_0$  ve  $k_5 = k + k_{DBU-A}[DBU]_0$  olup, deney şartlarında sabittirler.

Eşitlik 4.20'de verilen ve aktivatör ilaveli KD-TOS karışımları için geçerli olabilecek bu tür kinetik eşitlikler özgün olup, literatürde daha önce önerilmemiştir. Bu çalışmada, Eşitlik 4.20 kullanılarak hibrit karışımların hız sabitleri elde edilmiştir.

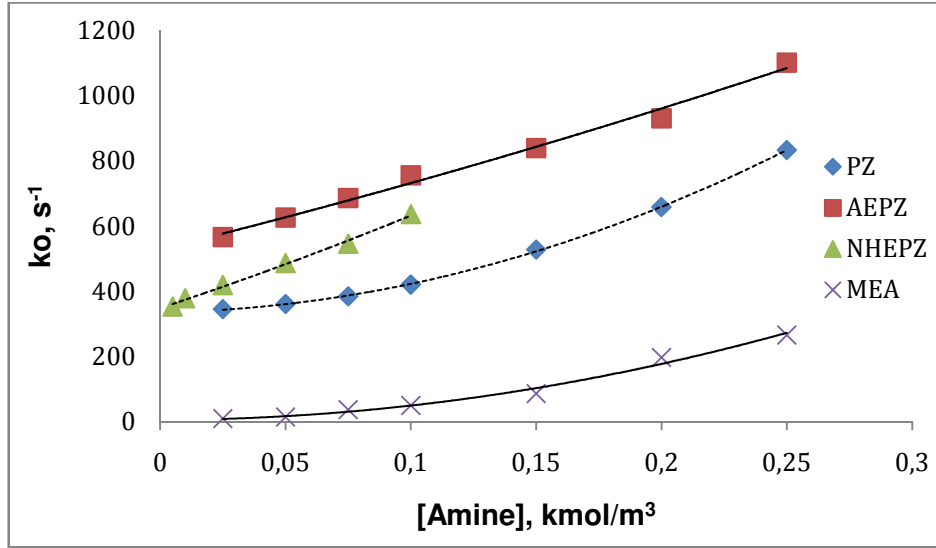
Hekzanol ortamında kütlece %10 (0.55M) DBU sabit tutulup, aktivatör konsantrasyonu değiştirilerek hazırlanan karışımların 298 K'de CO<sub>2</sub> ile tepkimesi sonucu ölçülen hız sabitleri Çizelge 4.35'te verilmiştir.

Çizelge 4.35. Hekzanol ortamda değişik sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>-[DBU + Aktivatör] tepkimesinde ölçülen hız sabitleri

DBU (kmol/m <sup>3</sup> )	[PZ] (kmol/m <sup>3</sup> )	k <sub>o</sub> (s <sup>-1</sup> )	[AEPZ] (kmol/m <sup>3</sup> )	k <sub>o</sub> (s <sup>-1</sup> )	[NHEPZ] (kmol/m <sup>3</sup> )	k <sub>o</sub> (s <sup>-1</sup> )
0.55	0.0	330.01	0	330.01	0	330.01
0.55	0.025	345.12	0.025	566.16	0.005	353.18
0.55	0.050	360.72	0.050	625.89	0.010	378.72
0.55	0.075	384.31	0.075	685.70	0.025	418.86
0.55	0.100	420.38	0.100	755.72	0.050	486.53
0.55	0.150	527.66	0.150	839.02	0.075	545.58
0.55	0.200	658.23	0.200	930.20	0.100	636.61
0.55	0.250	833.16	0.250	1101.3		

k<sub>o</sub> hız sabitleri, beklenildiği gibi, aktivatör ilavesiyle artış göstermiştir. Şekil 4.47'de hekzanol ortamında 0.55M DBU ve farklı konsantrasyonlarda PZ, AEPZ ve NHEPZ içeren

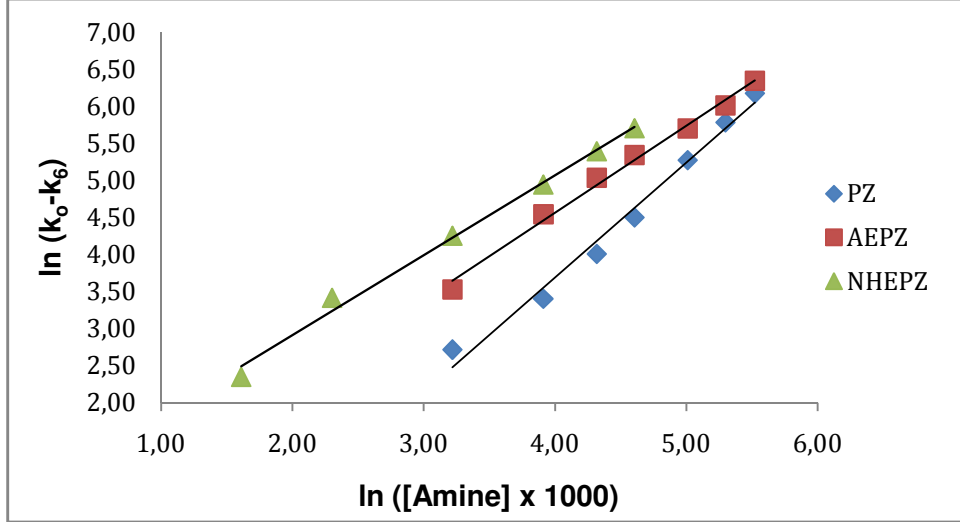
karışımların 299 K'de CO<sub>2</sub> ile tepkimelerinde ölçülen hız sabitlerinin, aktivatör konsantrasyonu ile değişimini gösteren grafik bulunmaktadır. Hekzanol ortamında, DBU konsantrasyonu sabit tutulan aktivatör ilaveli KD-TOS karışımlarının CO<sub>2</sub> ile tepkimesi Eşitlik 4.20 kullanılarak analiz edilmiştir. Tepkimenin ileri yöndeki hız sabitleri  $k_6$  (s<sup>-1</sup>),  $k_5$  (m<sup>3</sup>/kmol.s) ve  $k_A$  (m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s) Şekil 4.47'den polinom regresyonu ile elde edilebilmektedir.



Şekil 4.47. Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[(Aktivatör)+DBU] tepkimesi ileri yöndeki hız sabitlerinin belirlenmesi

Şekil 4.47'de eser miktarda eklenen aktivatörlerin KD-TOS'ların tepkime hızlarını önemli ölçüde arttırdığı görülmektedir. Aktivatör ilaveli KD-TOS'ların tepkime hızlarının, endüstride yaygın olarak kullanılan MEA'in hekzanol ortamında çözündürülmesiyle elde edilen tepkime hızlarından daha yüksek olması bu sistemleri avantajlı kılmaktadır.

Yapılan üç moleküllü tepkime mekanizması varsayımının doğruluğunun tespiti için tepkime derecesi belirlenmiştir. Bu amaçla, birinci derecemi tepkime hız sabitinden ( $k_0$  (s<sup>-1</sup>)), neredeyse kendisine yakın büyüklükte ve  $[A]^{0,}$  nun fonksiyonu olan ileri yöndeki hız sabitinin ( $k_6$  (s<sup>-1</sup>)) çıkarılmasıyla elde edilen değer doğal logaritmasına karşılık, ilgili derişimlerin doğal logaritması grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.48'de farklı farklı aktivatör sistemleri için çizilmiş tepkime derecesi grafiği görülmektedir.



Şekil 4.48. Hekzanol ortamda CO<sub>2</sub>-(Aktivatör)+DBU tepkimesinin amine göre derecelerinin belirlenmesi

Şekil 4.48'e göre; 298 K'de gerçekleşen tepkimelerde tepkime dereceleri 1.00 ile 2.00 arasında olduğu belirlenmiştir. Yapılan bu analizler sonucu elde edilen tepkime dereceleri Çizelge 4.36'da verilmiştir.

Çizelge 4.36 Hekzanol ortamda değişik sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>-[(Aktivatör)+DBU] tepkimeleri amine göre dereceleri

PZ	AEPZ	NHEPZ
1.55	1.17	1.08

#### 4.1.3.2. Hekzanol Ortamında CO<sub>2</sub>-Aktivatör ilaveli TMG İçeren KD-TOS Tepkimesi Kinetiği

Daha önce CO<sub>2</sub> ile tepkimeleri sonucu elde edilen TMG:1-Hekzanol çözeltisinin düşük olan ileri yöndeki hız sabitlerini arttırmak için piperazin ve piperazin türevi olan aminler kullanılarak karışımlar oluşturulmuş 298 K sıcaklıkta CO<sub>2</sub> ile tepkime kinetikleri incelenmiştir. Durdurulmuş-akış tekniği ile yapılan deneylerde, bu karışımların CO<sub>2</sub> ile tepkime kinetiğini yorumlayabilmek için TMG konsantrasyonu sabit tutulup, aktivatör konsantrasyonu [A] değiştirilerek durdurulmuş-akış tekniği ile kinetik sabitleri ölçülmüştür. Böylece karışımın CO<sub>2</sub> ile tepkimesine hangi aktivatörün daha çok etki ettiği gözlenmiştir. Son yıllarda piperazin aktiveli amin karışımlarının karakteristiği ve performansı üzerinde pek çok çalışma yapılmış ancak KD-TOS ile kinetiğine dair literatürde çalışma bulunmamaktadır.

Aktivatör (PZ, AEPZ ve NHEPZ) ile guanidin/ lineer alkolden (TMG/1-hekzanol) oluşan bir hibrit sistemin termoleküler tepkime mekanizmasına göre görünür birincimsi dereceden hız sabiti için aşağıdaki eşitliğin geçerli olması gerekir:

$$k_o = (k + k_{TMG} [TMG])[TMG] + (k^* + k_A [A] ) [A] + k_{TMG-A} [TMG] [A] \quad (4.21)$$

[TMG], [TMG]<sub>0</sub> 'da sabit tutulduğunda aşağıdaki eşitlikler elde edilir:

$$k_o = (k + k_A [A] ) [A] + (k^* + k_{TMG} [TMG]_0) [TMG]_0 + k_{TMG-A} [A] [TMG]_0 \quad (4.22)$$

$$k_o = k_6 + k_5 [A] + k_A [A] [A] \quad (4.23)$$

Burada ise,  $k_6 = (k^* + k_{TMG} [TMG]_0) [TMG]_0$  ve  $k_5 = k + k_{TMG-A} [TMG]_0$  olup, deney şartlarında sabittirler.

Eşitlik 4.23'te verilen ve aktivatör ilaveli KD-TOS karışımları için geçerli olabilecek bu tür kinetik eşitlikler özgün olup, literatürde daha önce önerilmemiştir. Bu çalışmada, Eşitlik 4.23 kullanılarak hibrit karışımların hız sabitleri elde edilmiştir.

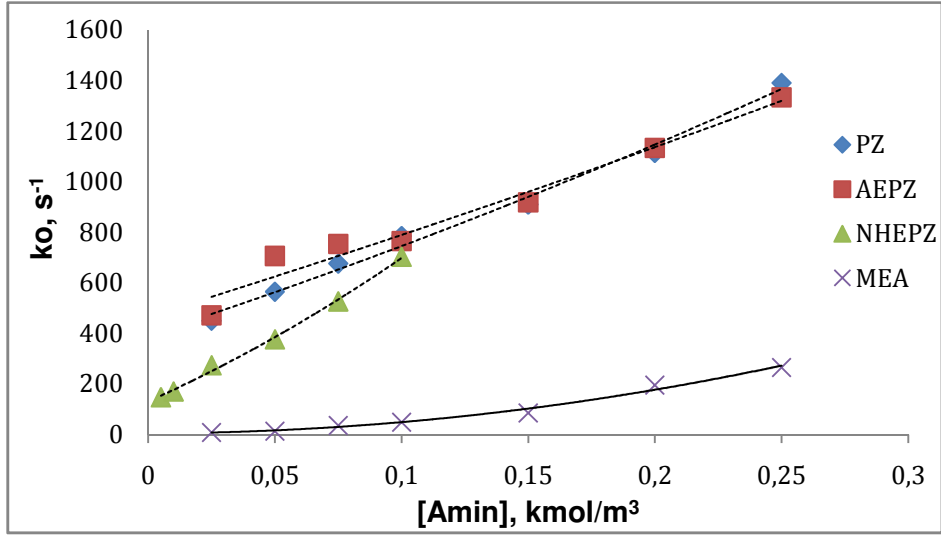
Hekzanol ortamında kütlece %10 (0.75M) TMG sabit tutulup, aktivatör konsantrasyonu değiştirilerek hazırlanan karışımların 298 K'de CO<sub>2</sub> ile tepkimesi sonucu ölçülen hız sabitleri Çizelge 4.37'de verilmiştir.

Çizelge 4.37. Hekzanol ortamda değişik sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>-[TMG + Aktivatör] tepkimesinde ölçülen hız sabitleri

TMG (kmol/m <sup>3</sup> )	[PZ] (kmol/m <sup>3</sup> )	k <sub>o</sub> (s <sup>-1</sup> )	[AEPZ] (kmol/m <sup>3</sup> )	k <sub>o</sub> (s <sup>-1</sup> )	NHEPZ (kmol/m <sup>3</sup> )	k <sub>o</sub> (s <sup>-1</sup> )
0.75	0	109.66	0	109.66	0	109.66
0.75	0.025	450.33	0.025	471.50	0.005	148.65
0.75	0.050	565.03	0.050	706.33	0.010	171.15
0.75	0.075	676.41	0.075	753.89	0.025	275.03
0.75	0.100	785.00	0.100	765.00	0.050	377.24
0.75	0.150	910.20	0.150	918.32	0.075	526.89
0.75	0.200	1114.04	0.200	1133.41	0.100	703.15
0.75	0.250	1390.49	0.250	1333.46		

k<sub>o</sub> hız sabiti, beklenildiği gibi, aktivatör konsantrasyonuyla artış göstermiştir. Şekil 4.47'de hekzanol ortamda 0.75M TMG ve farklı konsantrasyonlarda PZ, AEPZ ve NHEPZ içeren karışımların 299 K'de CO<sub>2</sub> ile tepkimelerinde ölçülen hız sabitlerinin, aktivatör konsantrasyonu ile değişimini gösteren grafik bulunmaktadır. 298 K'de TMG konsantrasyonu sabit tutulan hekzanol ortamındaki aktivatör ilaveli KD-TOS karışımlarının CO<sub>2</sub> ile tepkimesi Eşitlik 4.23 kullanılarak analiz edilmiştir. Tepkimenin

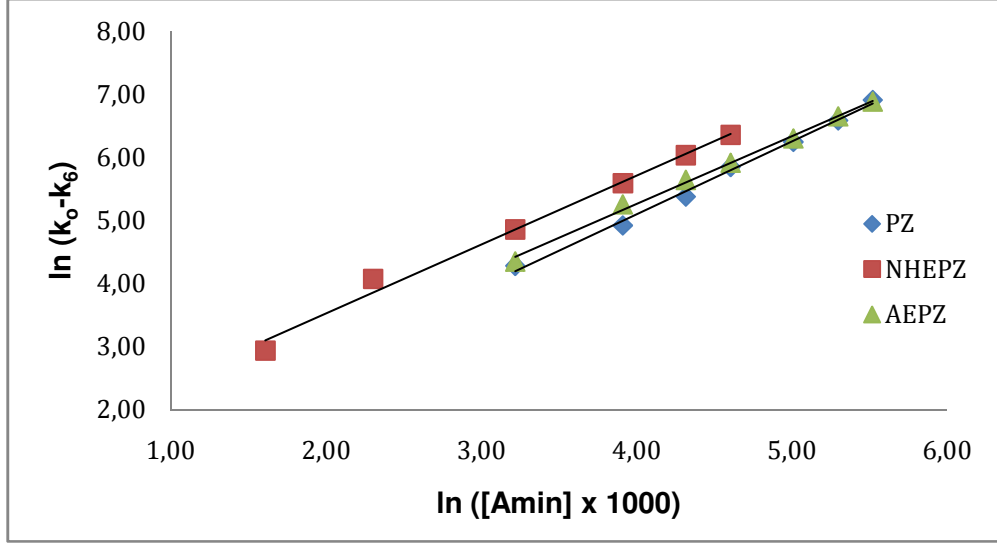
ileri yöndeki hız sabitleri  $k_6$  ( $s^{-1}$ ),  $k_5$  ( $m^3/kmol.s$ ) ve  $k_A$  ( $m^6/kmol^2.s$ ) Şekil 4.49'dan polinom regresyonu ile elde edilebilmektedir.



Şekil 4.49. Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[(Aktivatör)+TMG] tepkimesi ileri yöndeki hız sabitlerinin belirlenmesi

CO<sub>2</sub>-[(Aktivatör)+DBU] sistemlerine benzer şekilde, piperazin ve türevleri gibi aktivatörlerin eklenmesi TMG içeren KD-TOS sistemlerinin tepkime hızlarını arttırmaktadır. Şekil 4.49'da görüldüğü üzere, aktivatör ilaveli KD-TOS sistemlerinin tepkime hızları, MEA:1-hekzanol sisteminin tepkime hızlarından oldukça yüksektir. Aktivatör ilaveli KD-TOS'lar yüksek tepkime hızları, yüksek absorpsiyon kapasiteleri ve tekrar tekrar kullanılabilirlikleri sebebiyle CO<sub>2</sub> yakalamada kullanılabilecek alternatif bir çözelti sistemleridir.

Yapılan üç moleküllü tepkime mekanizması varsayımının doğruluğunun tespiti için tepkime derecesi belirlenmiştir. Bu amaçla, birinci derecemi tepkime hız sabitinden ( $k_0$  ( $s^{-1}$ )), neredeyse kendisine yakın büyüklükte ve  $[A]^{0,5}$  nun fonksiyonu olan ileri yöndeki hız sabitinin ( $k_6$  ( $s^{-1}$ )) çıkarılmasıyla elde edilen değer doğal logaritmasına karşılık, ilgili derişimlerin doğal logaritması grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.50'de farklı aktivatör sistemleri için çizilmiş tepkime derecesi grafiği görülmektedir.



Şekil 4.50. Hekzanol ortamda CO<sub>2</sub>-[(Aktivatör)+TMG] tepkimesinin amine göre derecelerinin belirlenmesi

Şekil 4.50'ye göre; 298 K'de gerçekleşen tepkimelerde tepkime dereceleri 1.00 ile 2.00 arasında olduğu belirlenmiştir. Yapılan bu analizler sonucu elde edilen tepkime dereceleri Çizelge 4.38'de verilmiştir.

Çizelge 4.38 Hekzanol ortamda değişik sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>-[(Aktivatör)+DBU] tepkimelerin amine göre dereceleri

PZ	AEPZ	NHEPZ
1.16	1.10	1.08

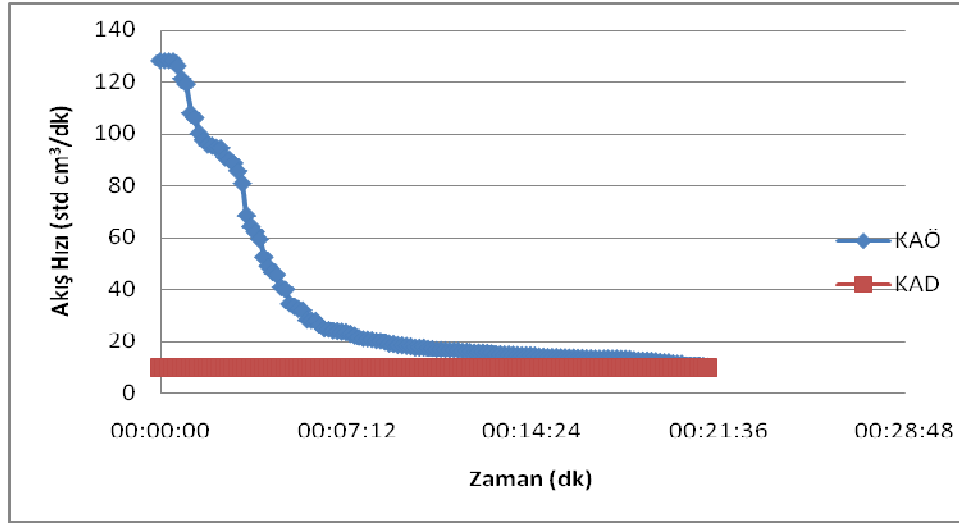
## 4.2. Gaz-Sıvı Temas Reaktörü Deney Sonuçları

Gaz-sıvı temas reaktöründe gerçekleşen deneyler için 30 ml toplam hacimde farklı miktarlarda iyonik sıvı ve organik baz içeren hibrit çözeltiler hazırlanmıştır. 30 °C ve 1 barg'da gerçekleştirilen absorpsiyon işleminin ardından TGA analizlerinden elde edilen uygun desorpsiyon sıcaklıklarında ve 0.1 barg azot basıncı altında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Zamanla akış hızında ve sıcaklıktaki meydana gelen değişimler kaydedilmiştir.

### 4.2.1. Karıştırma Hızının Etkisinin İncelenmesi

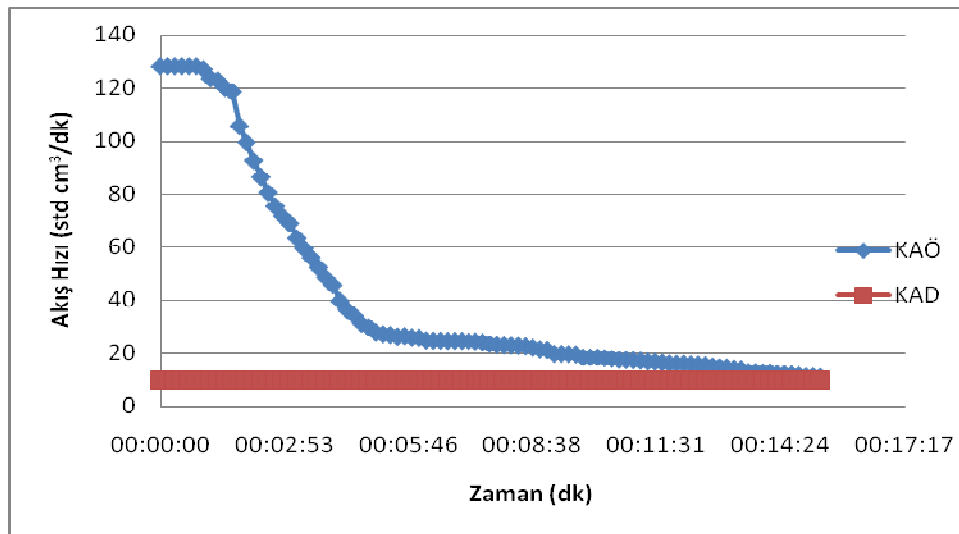
İyonik Sıvı + KD-TOS hibrit sistemlerin farklı karıştırma hızlarında CO<sub>2</sub> yakalama performansına etkisini gözlemleyebilmek amacıyla 50 ml hacme sahip 0.01 mol İS, 0.02 mol DBU ve 0.4 mol hekzanol içeren sistemler 100 rpm, 300 rpm ve 500 rpm karıştırma hızlarında incelenmiştir. Deneyler süresince 10 s aralıklarla giren ve çıkan standart gaz

akış hızları akış ölçerler yardımıyla ölçülmüştür. Giriş ve çıkış gaz akımlarının standart gaz akış hızları birbirine eşit olana dek deneyler sürdürülmüştür. Standart gaz akış hızı değerleri program yardımıyla kaydedilmiş ve zamana karşı standart gaz akış hızı grafikleri elde edilmiştir. Şekil 4.51’de 0.01 mol İS, 0.02 mol DBU ve 0.4 mol hekzanol içeren hibrit sisteme ait ilkabsorpsiyon işlemi için 100 rpm karıştırma hızında karbon dioksit gaz akış hızının zamanla değişim grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.51. 0.01 mol İS, 0.02 mol DBU ve 0.4 mol hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg’da CO<sub>2</sub> soğrulması (100 rpm)

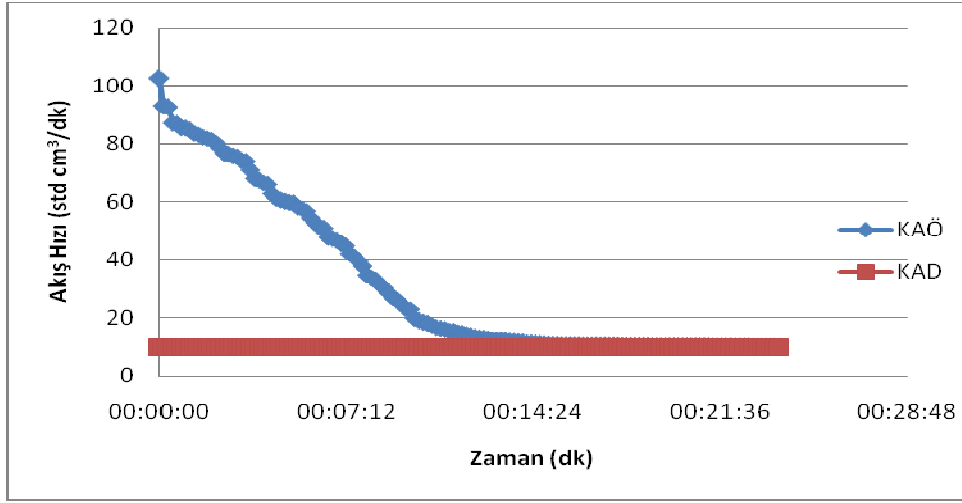
Şekil 4.52’de 0.01 mol İS, 0.02 mol DBU ve 0.4 mol hekzanol içeren hibrit sisteme ait ilk absorpsiyon işlemi için 300 rpm karıştırma hızında karbon dioksit gaz akış hızının zamanla değişim grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.52. 0.01 mol İS, 0.02 mol DBU ve 0.4 mol hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg’da CO<sub>2</sub> soğrulması (300 rpm)

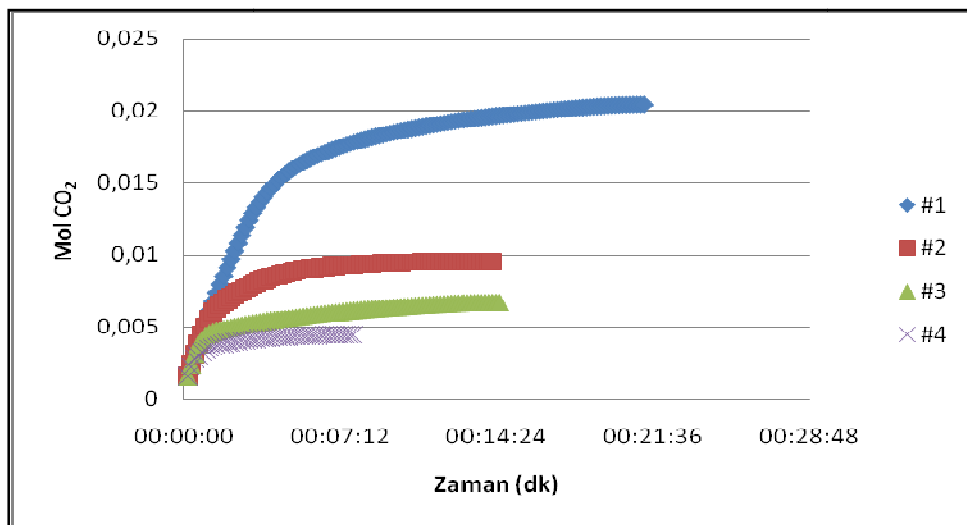


Şekil 4.53’de 0.01 mol İS, 0.02 mol DBU ve 0.4 mol hekzanol içeren hibrit sisteme ait ilk absorpsiyon işlemi için 500 rpm karıştırma hızında karbon dioksit gaz akış hızının zamanla değişim grafiği gösterilmiştir.



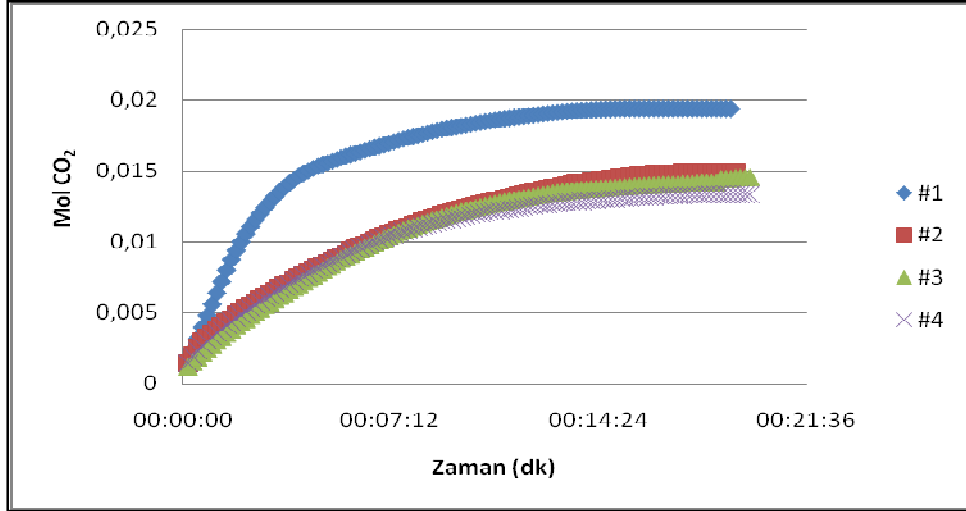
Şekil 4.53. 0.01 mol İS, 0.02 mol DBU ve 0.4 mol hekzanol sistemine 30<sup>0</sup>C ve 1 barg’da CO<sub>2</sub> soğrulması (500 rpm)

Yukarıdaki absorpsiyon grafiklerinden görüldüğü üzere, başlangıç anında reaktöre yoğun CO<sub>2</sub> girişi söz konusudur ve zamanla çözelti kapasitesi azalmaya başlamış; CO<sub>2</sub> girişi yavaşlamıştır. Ayrıca, karıştırma hızı arttıkça dengeye ulaşma sürelerinin azaldığı görülmektedir. Deneysel çalışmalar bölümünde değinildiği üzere giriş ve çıkış akımları eğrileri arasında kalan alan deney boyunca tutulan CO<sub>2</sub> miktarını vermektedir. 100 rpm karıştırma hızında 0.01 mol İS, 0.02 mol DBU ve 0.4 mol hekzanol çözeltisi tarafından ilk dört absorpsiyon için tutulan CO<sub>2</sub> miktarının zamanla değişimi Şekil 4.54’te gösterilmiştir.



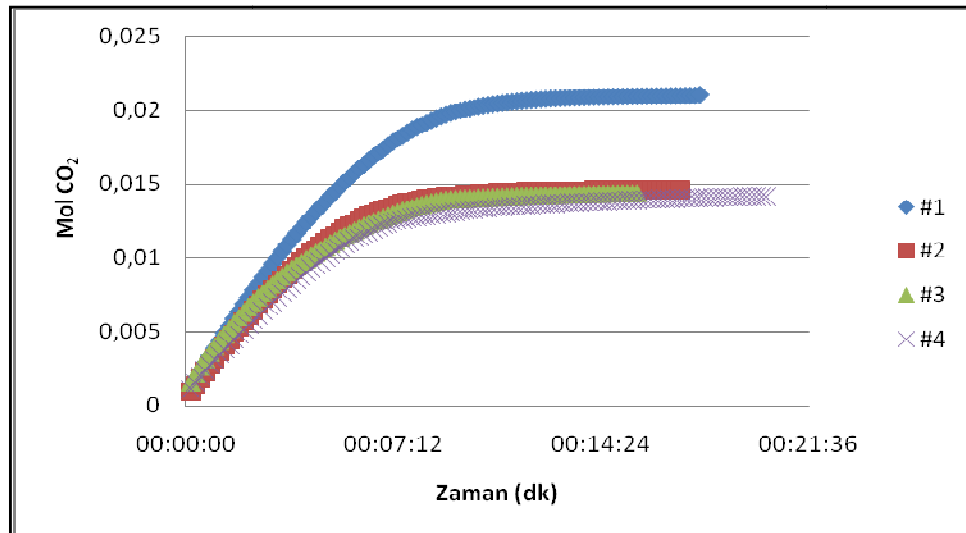
Şekil 4.54. 0.01 mol İS, 0.02 mol DBU ve 0.4 mol hekzanol sisteminin 30<sup>0</sup>C ve 1 barg’da CO<sub>2</sub> yüklemesi (100 rpm)

Şekil 4.55'te gösterilen CO<sub>2</sub> yükleme grafiğinden, 100 rpm karıştırma hızında ilk absorpsiyon işlemine ait çözelti kapasitesi 0.0205 mol CO<sub>2</sub> olarak tespit edilmiştir. 300 rpm karıştırma hızında 0.01 mol İS, 0.02 mol DBU ve 0.4 mol hekzanol çözeltisi tarafından ilk dört absorpsiyon için tutulan CO<sub>2</sub> miktarının zamanla değişimi Şekil 4.53'te gösterilmiştir.



Şekil 4.55. 0.01 mol İS, 0.02 mol DBU ve 0.4 mol hekzanol sisteminin 30 °C ve 1 barg'da CO<sub>2</sub> yüklemesi (300 rpm)

Şekil 4.55'te gösterilen CO<sub>2</sub> yükleme grafiğinden, 300 rpm karıştırma hızında ilk absorpsiyon işlemine ait çözelti kapasitesi 0.0194 mol CO<sub>2</sub> olarak tespit edilmiştir. 500 rpm karıştırma hızında 0.01 mol İS, 0.02 mol DBU ve 0.4 mol hekzanol çözeltisi tarafından ilk dört absorpsiyon için tutulan CO<sub>2</sub> miktarının zamanla değişimi Şekil 4.56'de gösterilmiştir.



Şekil 4.56. 0.01 mol İS, 0.02 mol DBU ve 0.4 mol hekzanol sisteminin 30 °C ve 1 barg'da CO<sub>2</sub> yüklemesi (500 rpm)

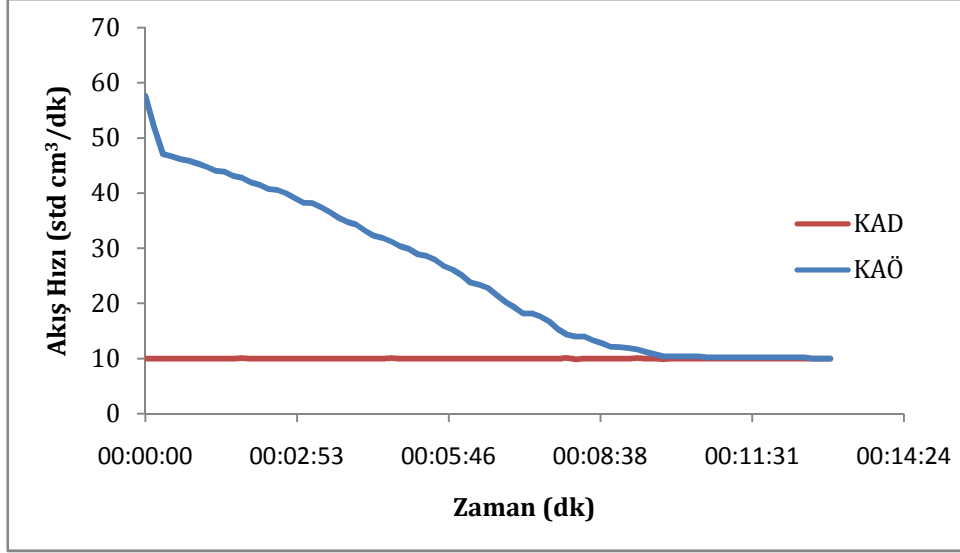
Şekil 4.56'da gösterilen CO<sub>2</sub> yükleme grafiğinden, 500 rpm karıştırma hızında ilk absorpsiyon işlemine ait çözelti kapasitesi 0.0211 mol CO<sub>2</sub> olarak tespit edilmiştir. CO<sub>2</sub> yükleme grafiklerinden görüldüğü üzere farklı karıştırma hızlarında tutulan CO<sub>2</sub> miktarlarının benzer olduğu ama dengeye ulaşma sürelerinin değiştiği görülmektedir. Yapılan tüm deneysel işlemlerde, kütle transfer hızını arttırmak için yüksek hızda karıştırma yapılmıştır. Bu amaçla, mevcut gaz-sıvı temas sisteminin maksimum karıştırma hızı olan 500 rpm'de çalışılmış ve böylece çözeltilerin çok iyi karıştığı varsayımı yapılmıştır. Hazırlanan hibrit çözeltiler ekipman diziliminin değiştirilmesi yardımıyla ardışık olarak 5 absorpsiyon ve 5 desorpsiyon işlemi için tekrarlanmıştır.

#### **4.2.2. İyonik Sıvı- DBU: 1-Hekzanol Sistemlerinin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı**

İyonik sıvı ve DBU içeren hibrit sistemlerden; kütlece %10 iyonik sıvı- %5 DBU, %10 iyonik sıvı- %10 DBU, %10 iyonik sıvı- %15 DBU, %10 iyonik sıvı- %20 DBU olmak üzere 4 farklı çözelti kombinasyonu hazırlanmıştır. Sabit iyonik sıvı derişiminde artan DBU miktarının karbon dioksit absorpsiyon performansına ve başlangıç absorpsiyon hızına etkisi tartışılmıştır.

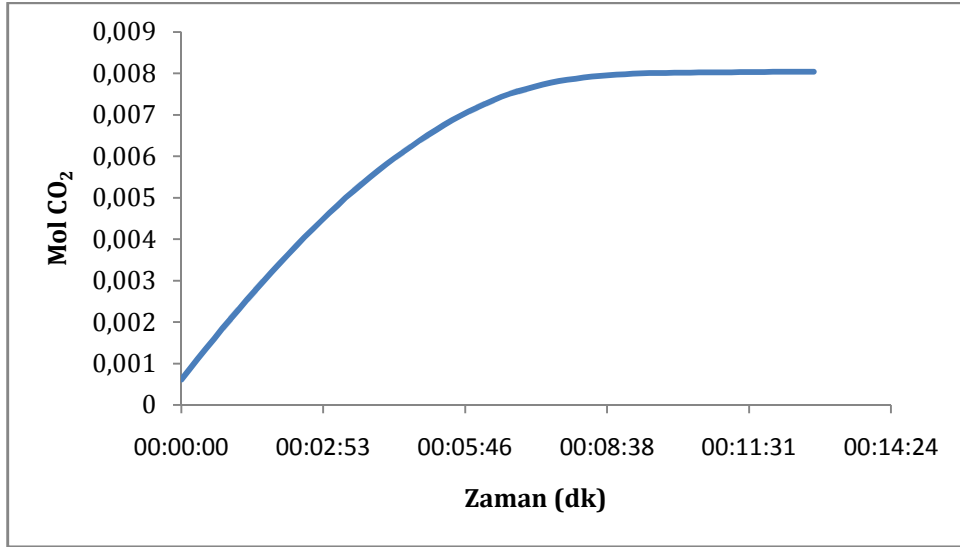
##### **4.2.2.1. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %5 DBU: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı**

Kütlece %10 iyonik sıvı-% 5 DBU hibrit çözelti sisteminin absorpsiyon performansını incelemek amacıyla, 30 ml hacime sahip 0,0069 mol İS, 0,008 mol DBU ve 0,215 mol 1-hekzanol çözeltisinin 30 °C sıcaklık ve 1 barg basınçta karbondioksit absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çözeltide 1-hekzanol miktarı diğer bileşenlere göre çok daha yüksek tutulmuştur. Bunun nedeni hekzanolün bu sistemde çözücü ortam olarak kullanılmasıdır. Böylece, hem çözeltinin viskozitesini düşmekte hem de absorpsiyon davranışına DBU miktarının etkisi rahatlıkla incelenebilmektedir. Deneysel çalışmalar bölümünde detaylı anlatıldığı üzere, absorpsiyon-desorpsiyon deneyleri süresince reaktöre giren ve çıkan standart gaz akış hızları program yardımıyla 10 saniye aralıklarla kaydedilmiştir. 30 °C ve 1 barg'da gerçekleştirilen absorpsiyon işlemi reaktöre giren ve çıkan standart gaz akış hızları birbirine eşit olana dek sürdürülmüştür. Şekil 4.57'de kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DBU ve hekzanolhibrit çözeltisinin ilk absorpsiyon işlemi için karbon dioksit gaz akış hızının zamanla değişim grafiği gösterilmiştir.



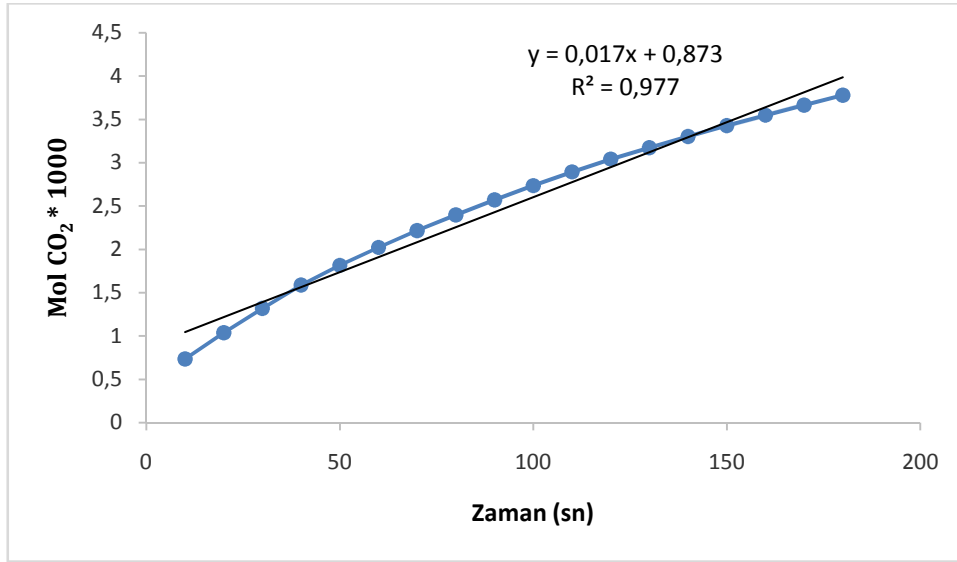
Şekil 4.57. Kütlece %10 iyonik sıvı-%5 DBU:1-Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit soğrulması (1. Absorpsiyon)

Şekil 4.57'de karbon dioksit akış hızının deneyin başlangıcında yoğun olduğu ama hızlı bir şekilde azaldığı görülmektedir. Beklenildiği üzere, taze çözeltiliye CO<sub>2</sub> yüklendikçe absorpsiyon kapasitesi azalmaya başlamış ve daha yavaş bir şekilde dengeye ulaşmıştır. Şekil 4.57'deki grafikte giren ve çıkan gaz akış hızları eğrileri arasında kalan alan deney süresince tutulan karbon dioksit miktarını vermektedir. Bu alan sayısal integrasyon yöntemi ile hesaplanmış ve tutulan karbon dioksit miktarının zamanla değişim grafiği elde edilmiştir. Şekil 4.58'de kütlece %10 iyonik sıvı ve %5 DBU sistemine ait ilk absorpsiyon için absorplanan karbon dioksit miktarının zamanla değişim grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.58. Kütlece %10 iyonik sıvı -%5 DBU:1- Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

CO<sub>2</sub> yükleme grafiğinden kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DBU ve hekzanol sistemine ait 1. Absorpsiyon için çözelti kapasitesi 0.008 mol CO<sub>2</sub> olarak bulunmuştur. Deney başlangıcından 7-8 dakika sonra bu değere ulaşılmıştır. Daha sonrasında ise çözelti karbon dioksit'e doydukça itici güç azalmış ve absorpsiyon işlemi daha yavaş bir şekilde gerçekleşmiştir. Hibrit çözeltinin başlangıç absorpsiyon hız değeri, yükleme grafiğın eğiminden yararlanarak belirlenmiştir. Başlangıç absorpsiyon hızlarının diğeri hibrit sistemlerle kıyaslanabilmesi için bütün sistemlerde grafiğın sabit eğimle devam ettiğii ilk 180 saniyelik kısmın eğimi hesaplanmıştır. Şekil 4.59'da başlangıç absorpsiyon hızı değeri hesaplandığı eğim grafiğii gösterilmiştir.

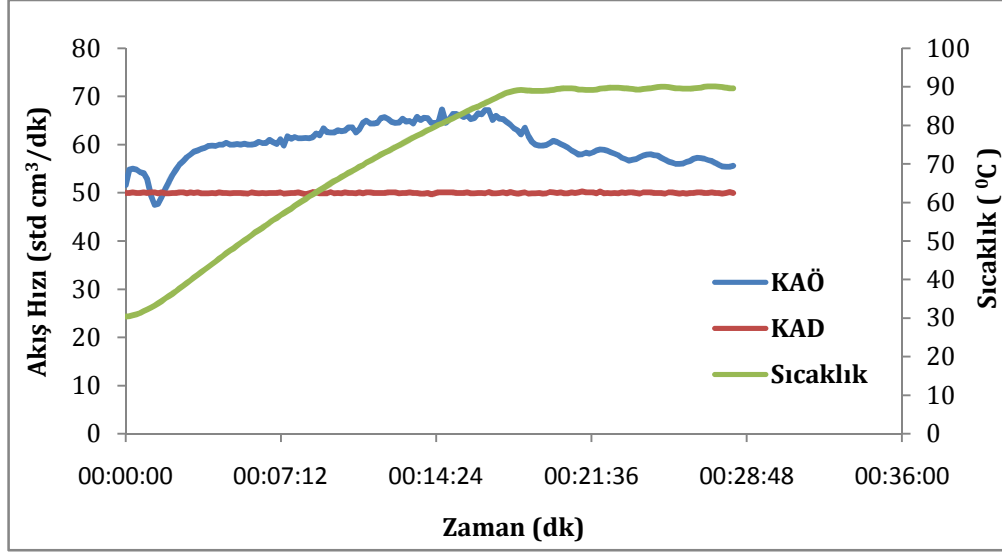


Şekil 4.59. Kütlece %10 iyonik sıvı -%5 DBU:1-hekzanol sisteminin başlangıç absorpsiyon hızının hesaplanması(1. Absorpsiyon)

Bu grafiğın eğimi değeri reaktörün kesit alanına bölünerek ve gerekli birim değışiklikleri yapılarak tepkimenin başlangıç absorpsiyon hızı değeri  $1.14 \times 10^{-5}$  kmol/m<sup>2</sup>.s olarak hesaplanmıştır.

Kütlece %10 iyonik sıvı-%5 DBU:1- hekzanol sisteminin tekrarlanabilirlik performansının anlaşılabilmesi için çözelti 90 °C sıcaklık ve 1,1 bar basınçlı azot ortamında desorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. TGA cihazında karbon dioksit'e maruz bırakılmamış kütlece %10 iyonik sıvı-%5 DBU:1-hekzanol çözeltisi ile absorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiş çözeltinin analizleri gerçekleştirilmiştir. TG analizleri sonucu bu hibrit çözelti için en uygun desorpsiyon sıcaklığı 90 °C olarak belirlenmiştir. TG analizleri sonucu elde edilen grafikler Ekler kısmında verilmiştir. Reaktöre giren ve çıkan azot gazı hızlarının eşit

olduğu 50 standart  $\text{cm}^3/\text{dk}$  değerine kadar desorpsiyon işlemi sürdürülmüştür. Şekil 4.60'ta kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DBU sistemine ait 1. desorpsiyon işlemi için azot gazı akış hızının zamanla değişim grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.60. Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DBU:1-Hekzanol sisteminin 1. desorpsiyon grafiği

Grafikte görüldüğü gibi azot gazının ve sıcaklığın artmasının etkisiyle desorpsiyon işlemi hemen başlamıştır. Sıcaklığın artmasıyla gaz çıkış hızı değeri de artmıştır.  $\text{CO}_2$  çıkışının en yüksek değeri olan 67.3 standart  $\text{cm}^3/\text{dk}$  değerine  $80.5^{\circ}\text{C}$  sıcaklığında ulaşılmıştır. İyonik sıvı, DBU ve hekzanol içeren hibrit sistemlerin desorpsiyon işleminin daha etkin gerçekleştirilmesi amacıyla çözeltiler  $90^{\circ}\text{C}$  sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Kütlece %10 iyonik sıvı- %5 DBU:1- hekzanol sistemi için ardışık olarak 5 absorpsiyon ve 5 desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiş ve her birine 1. Absorpsiyon işlemi için uygulanan hesaplama yöntemleri uygulanmıştır. Ardışık olarak tekrarlanan absorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinden sonra oluşan/kaybolan yapıların gözlemlenebilmesi ve absorplanan karbondioksitin desorpsiyon işlemi sonrası başarılı bir şekilde giderilip giderilmediğinin değerlendirilmesi için FT-IR analizleri yapılmıştır. FT-IR analiz sonuçları Ekler kısmında sunulmuştur. Ayrıca tez kapsamında gerçekleştirilen tüm desorpsiyon işlemleri sonrasında çözelti hacmi ölçülmüş ve tüm döngü boyunca toplam %2-5'lik bir hacim kaybı gözlemlenmiştir. Çizelge 4.39'da kütlece %10 iyonik sıvı ve %5 DBU:1- hekzanol sistemi için döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç hız değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.39. Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DBU:1-Hekzanol sisteminin dögüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

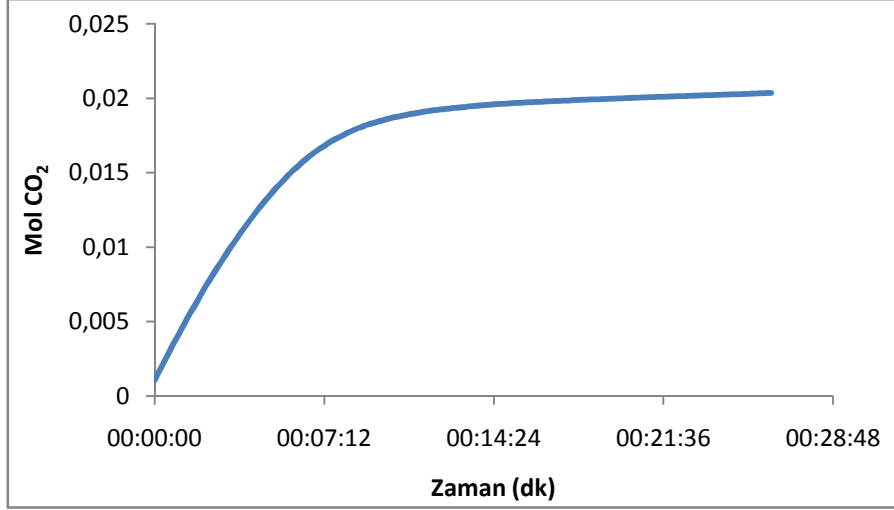
%10 İS - %5 DBU	Tutulan Mol CO <sub>2</sub>	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m <sup>2</sup> .s) x(10 <sup>5</sup> )
1. absorpsiyon	0.0080	1.14
2. absorpsiyon	0.0071	0.91
3. absorpsiyon	0.0055	0.77
4. absorpsiyon	0.0054	0.77
5. absorpsiyon	0.0045	0.77

Çizelge 4.39'a göre en yüksek CO<sub>2</sub> yükleme kapasitesine ilk absorpsiyon işleminde ulaşılmış ve bunu takip eden diğer absorpsiyon dögülerinde düzenli bir düşüş gözlenmiştir. Absorpsiyon kapasitesindeki bu azalışın nedenlerinden biri ilk absorpsiyon işleminde iyonik sıvının karbondioksiti yüksek oranda çözmesi fakat zamanla bu çözünürlükte bir azalış meydana gelmesidir. Diğer bir neden ise desorpsiyon işlemi sırasında absorplanan tüm karbondioksitin uzaklaştırılmamış olmasıdır. Absorpsiyon kapasitelerinde dramatik bir düşüşün gözlenmeyişi, çözeltilerin sıcaklık etkisiyle kimyasal bozunmaya uğramadığı ve tekrarlanabilirliğin en az 5 absorpsiyon dögüsü için geçerli olduğu sonucu çıkarılmıştır.

Ayrıca Çizelge 4.39'da görüldüğü üzere azalan absorpsiyon kapasitesi ile birlikte başlangıç absorpsiyon hız değerlerinde de bir azalma gözlenmiştir. Başlangıçta daha hızlı absorpsiyon gerçekleştirmiş ve taze çözeltideki CO<sub>2</sub>'nin çözünürlüğünün daha yüksek olduğu ve dolayısıyla daha çok karbon dioksiti soğurduğu düşünülmüştür.

#### 4.2.2.2. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %10 DBU: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı

Sabit iyonik sıvı miktarında, reaktant olan DBU miktarının değiştirilmesiyle karbon dioksit yakalama kapasitesi ve hızına etkisini inceleyebilmek için, 30 ml olarak hazırlanan 0.0069 mol iyonik sıvı, 0.0017 mol DBU ve 0.205 mol 1-hekzanol içeren kütlece %10 iyonik sıvı ve % 10 DBU çözeltisi hazırlanmıştır. Absorpsiyon deneyleri 30 °C ve 1 barg basınçta gerçekleştirilmiştir. Kütlece %10 iyonik sıvı- %10 DBU:1-Hekzanol sistemine ait ilk absorpsiyon işleminden elde edilen CO<sub>2</sub> yükleme grafiği Şekil 4.61'de gösterilmiştir.



Şekil 4.61. Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DBU:1- Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Karbondioksit yükleme grafiğinden görüldüğü üzere başlangıçta yoğun bir gaz yüklemesi gerçekleşmiş ve zaman ilerledikçe bu yükleme miktarı azalmıştır. Sistemin yükleme kapasitesine ulaşması için geçen süre de kütlece %10 iyonik sıvı ve %5 DBU sistemine göre daha uzun sürmüştür. Bu durumun absorplanan karbon dioksit molü miktarının daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DBU:1- Hekzanol sistemi için ilk absorpsiyon kapasitesi 0.0204 mol CO<sub>2</sub> olarak hesaplanmıştır. Bu değer kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DBU sisteminin kapasitesinin iki katından fazladır. DBU miktarının artması absorpsiyon kapasitesini de yüksek oranda arttırmıştır. CO<sub>2</sub> yükleme grafiğinin başlangıç eğiminden daha önce bahsedilen yöntemle hibrit sistemin başlangıç absorpsiyon hız değeri hesaplanmıştır.

Kütlece %10 iyonik sıvı- %10 DBU:1- Hekzanol çözeltisinin tekrarlanabilirlik performansının incelenebilmesi için CO<sub>2</sub>'ce zengin olan çözelti 90 °C sıcaklık ve 1.1 barbasıncılı azot ortamında desorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Döngüsel olarak 5 absorpsiyon ve 5 desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlere ait çözelti kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızları Çizelge 4.40'ta verilmiştir.



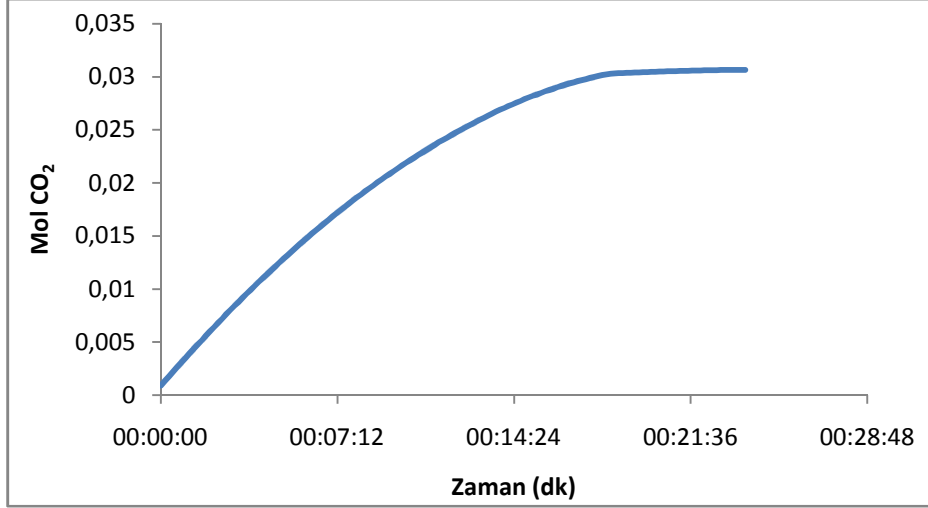
Çizelge 4.40. Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DBU:1-Hekzanol sisteminin dögüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

% 10 İS - % 10 DBU	Tutulan Mol CO <sub>2</sub>	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m <sup>2</sup> .s) x(10 <sup>5</sup> )
1. absorpsiyon	0.0204	2.14
2. absorpsiyon	0.0170	1.55
3. absorpsiyon	0.0169	1.50
4. absorpsiyon	0.0129	1.23
5. absorpsiyon	0.0118	1.09

Çizelge 4.40 incelendiğinde kütlece %10 iyonik sıvı- %10 DBU:1-Hekzanol sisteminde çözeltili kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızlarında kararlı bir azalış görölmüştür. Beklenildiği gibi, hız değerleri ile yüklenen karbon dioksit miktarları arasında paralellik olduğu görölmüştür. İlk ve son absorpsiyon işlemlerinde ulaşılan kapasiteler arasındaki farkın çok fazla olmayışı, bu çözeltili sistemi için tekrarlanabilirlik performansının yüksek olduğunu göstermektedir. Tüm absorpsiyon işlemlerinde tutulan karbondioksit miktarının kütlece %10 iyonik sıvı- %5 DBU:1-Hekzanol sistemine göre yüksek oluşu, çözeltideki DBU miktarının artırılmasının hem absorpsiyon kapasitesine hem de hızına doğrusal bir artış kazandırdığı göstermiştir.

#### 4.2.2.3. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %15 DBU: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı

İyonik sıvı- DBU: 1-hekzanol sistemlerinde DBU'nun absorpsiyon performansına etkisinin daha iyi incelenebilmesi için 0.0069 mol iyonik sıvı ve 0.026 mol DBU ve 0.195 mol 1-hekzanol içeren 30 ml'lik kütlece %10 iyonik sıvı- %15 DBU: 1-hekzanol çözeltisi hazırlanmıştır. Gaz-sıvı temas sisteminde 30 °C sıcaklık ve 1 barg basınçta dögüsel absorpsiyon performansları analiz edilmiştir. Şekil 4.62'de ilk absorpsiyon işlemi sonunda çözeltili kapasitesini belirten CO<sub>2</sub> yükleme grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.62. Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DBU:1- Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Şekil 4.62'deki yükleme grafiğinden ilk absorpsiyon işlemi için çözelti kapasitesi 0.031 mol CO<sub>2</sub> olarak hesaplanmıştır. Bu değer kütlece %10 iyonik sıvı- %5 DBU: 1-hekzanol sisteminin ilk absorpsiyon kapasitesinin üç katından daha yüksektir. Absorpsiyon kapasitesinin kütlece %10 iyonik sıvı- %10 DBU: 1-hekzanol sistemine göre artmasına rağmen denge zamanının çok fazla değişmediği gözlenmemiştir. Bu durum, başlangıç absorpsiyon hızı değerinin daha yüksek olabileceği fikrini doğurmuştur.

Absorpsiyon işlemi sonrasında kütlece %10 iyonik sıvı- %15 DBU: 1-hekzanol sisteminin tekrarlanabilirliğini izlemek için CO<sub>2</sub>'ce zengin olan çözeltinin 90 °C sıcaklıkta ve 1.1 bar azot basıncında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Döngüsel absorpsiyon işlemlerine ait CO<sub>2</sub> yükleme kapasitesi ve absorpsiyon hızı değerleri Çizelge 4.41'de verilmiştir.

Çizelge 4.41. Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DBU: 1-Hekzanol sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

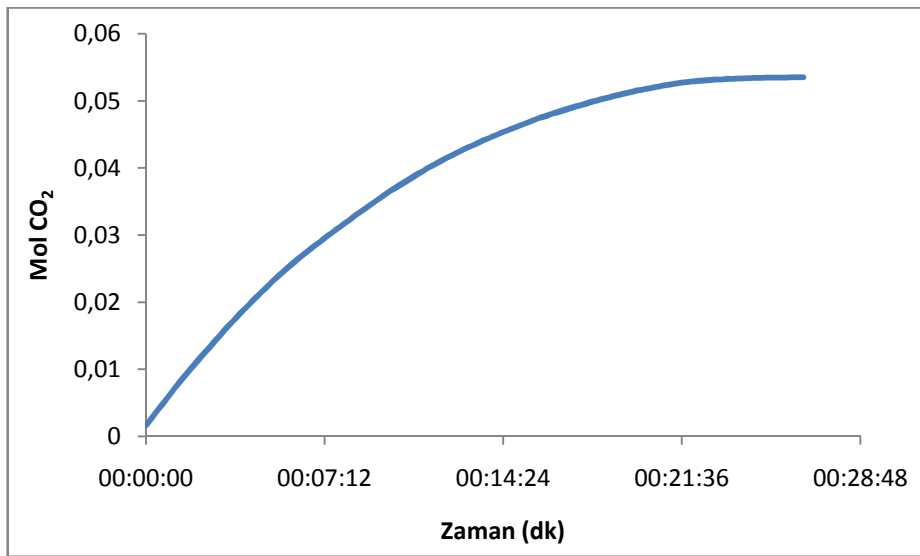
% 10 İS - % 15 DBU	Tutulan Mol CO <sub>2</sub>	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m <sup>2</sup> .s) x(10 <sup>5</sup> )
1. absorpsiyon	0.0307	1.86
2. absorpsiyon	0.0221	1.86
3. absorpsiyon	0.0219	1.77
4. absorpsiyon	0.0214	1.77
5. absorpsiyon	0.0185	1.46

Çizelge 4.41'de görüldüğü üzere ardışık absorpsiyon işlemlerinde çözelti kapasitesinde ve başlangıç absorpsiyon hızında kararlı bir azalma gözlemlenmektedir. İlk absorpsiyondan sonra en yüksek performan kaybı gözlenirken ilk absorpsiyonu takip eden absorpsiyon işlemlerinde belirgin bir performans kaybı gözlenmemiştir. Bu durum çözeltinin kararlı

yapsını koruduğu ve tekrarlanabilirlik performansının yüksek olduğu şeklinde açıklanabilir.

#### 4.2.2.4. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %20 DBU: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı

Artan DBU miktarının absorpsiyon performansına etkisini inceleme amacıyla son olarak 0.0069 mol iyonik sıvı, 0.035 mol DBU ve 0.184 mol hekzanol içeren 30 ml hacme sahip kütlece %10 iyonik sıvı- %20 DBU: 1-hekzanol çözeltisi hazırlanmıştır. Bu sisteme ait ilk absorpsiyon işlemi için karbon dioksit yüklemesinin zamanla değişimi Şekil 4.63'te gösterilmiştir.



Şekil 4.63. Kütlece %10 iyonik sıvı - %20 DBU:1- Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Şekil 4.63'te görüldüğü üzere kütlece %10 iyonik sıvı - %20 DBU: 1-hekzanol sisteminin ilk absorpsiyon kapasitesi 0.0535 mol CO<sub>2</sub> olarak belirlenmiştir. Bu değer kütlece %10 iyonik sıvı- %5 DBU: 1-hekzanol sisteminin absorpsiyon kapasitesinin dört katından fazladır. Dolayısıyla çözeltideki DBU miktarının artışıyla birlikte absorpsiyon kapasitesi polinom fonksiyona bağlı olarak artmaktadır.

Sistemin tekrarlanabilirlik performansının incelemesi için 90 °C sıcaklıkta ve 1.1 bar basınçta azot ortamında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan 5 döngüsel absorpsiyon işlemlerine ait CO<sub>2</sub> yükleme kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri Çizelge 4.42'de verilmiştir.

Çizelge 4.42. Kütlece %10 iyonik sıvı - %20 DBU: 1-Hekzanol sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

%10 İS - %20 DBU	Tutulan Mol CO <sub>2</sub>	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m <sup>2</sup> .s) x(10 <sup>5</sup> )
1. absorpsiyon	0.0535	3.41
2. absorpsiyon	0.0312	2.32
3. absorpsiyon	0.0282	1.73
4. absorpsiyon	0.0265	2.23
5. absorpsiyon	0.0235	1.86

Çizelge 4.42 incelendiğinde diğer iyonik sıvı- DBU: 1-hekzanol sistemlerinde olduğu gibi absorpsiyon işlemi tekrarlandıkça CO<sub>2</sub> yükleme kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızında bir azalış görülmektedir. Ancak ilk absorpsiyon sonrası çözelti kapasitesinde ciddi bir azalış görülmektedir. Bu azalışın sebebi, ilk absorpsiyon sonrası karbon dioksitin çözeltiliye kararlı bir şekilde bağlanması ve desorpsiyon işlemi sonucunda çözeltiden tam olarak uzaklaştırılmaması olabilir. Diğer bir ihtimal ise DBU reaktantının içinde bulunan az miktarda suyun karbon dioksitle tepkimesi sonucu karbamat tuzu oluşmasıdır. Bu tuz normal koşullarda 120 °C sıcaklıkta bozunmaktadır. 90 °C olarak belirlenen desorpsiyon sıcaklığı bu kararlı karbamatları tam olarak rejenere edemediği düşünülmektedir. Ama kararsız olan DBU bikarbonat tuzları 58 °C'nin üzerinde DBU ve CO<sub>2</sub>'e bozunmaya başlarlar. Böylece ısıtmanın etkisiyle kolay rejenere olan bir hibrit çözelti tersinir olarak defalarca kullanılabilir [120].

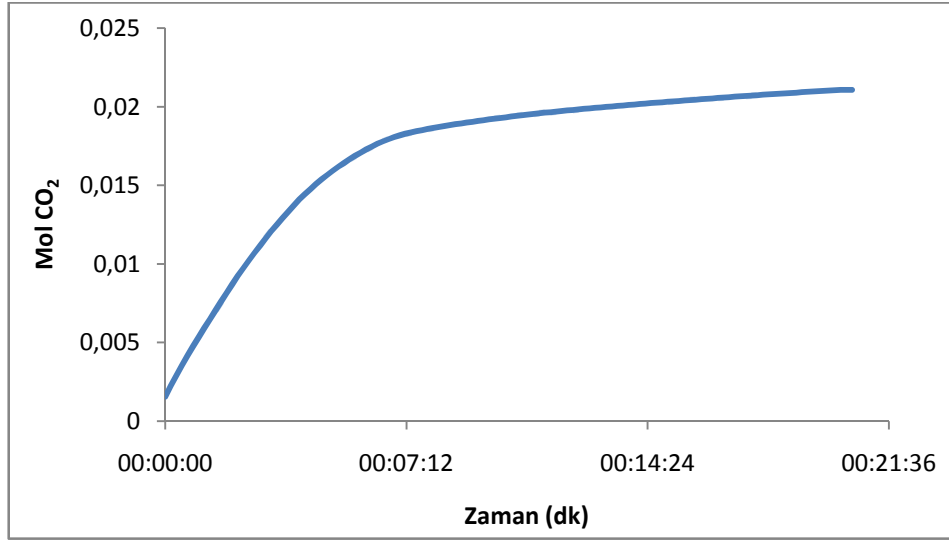
İyonik sıvı miktarının sabit tutulup DBU miktarının artırılmasıyla elde edilen çözeltilerin absorpsiyon performansları incelendiğinde, genel olarak reaktant olan DBU miktarının artmasıyla absorpsiyon kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızının arttığı gözlemlenmiştir. Hibrit çözeltide DBU bazı katalizör görevini üstlenmiştir.

#### 4.2.3. İyonik Sıvı- DBN: 1-Hekzanol Sistemlerinin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı

İyonik sıvı ve DBN içeren hibrit sistemlerden; kütlece %10 iyonik sıvı- %5 DBN, %10 iyonik sıvı- %10 DBN, %10 iyonik sıvı- %15 DBN ve %10 iyonik sıvı - %20 DBN olmak üzere 4 farklı çözelti kombinasyonu hazırlanmıştır. Sabit iyonik sıvı derişiminde artan DBN miktarının karbon dioksit absorpsiyon performansına ve başlangıç absorpsiyon hızına etkisi tartışılmıştır.

#### 4.2.3.1. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %5 DBN: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı

Deneysel bulguların bu kısmında, bisiklik amidinlerden DBN'nin sabit iyonik sıvı miktarında iyonik sıvı- DBN:1-hekzanol hibrit çözeltilerinin absorpsiyon performansına etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 30 ml hacminde 0.0069 mol iyonik sıvı ve 0.01 mol DBN ve 0.215 mol hekzanol içeren kütlece %10 iyonik sıvı- %5 DBN: 1-hekzanol çözeltisi hazırlanmıştır. 30 °C sıcaklık ve 1 barg CO<sub>2</sub> basıncı altında absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Hibrit çözelti tarafından absorplanan molce karbon dioksitin zamanla değişimi Şekil 4.64'te gösterilmiştir.



Şekil 4.64. Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DBN:1- Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

CO<sub>2</sub> yükleme grafiğinden hibrit sistemin ilk absorpsiyon kapasitesi 0.0191 mol CO<sub>2</sub> olarak tespit edilmiştir. Bu değer kütlece % 10 iyonik sıvı- %5 DBU: 1-hekzanol sistemiyle kıyaslandığında daha düşüktür. Absorpsiyon işlemi başladıktan 8 dakika içerisinde kütlece % 10 iyonik sıvı- %5 DBN: 1-hekzanol çözelti kapasitesinin %85'i kadar karbon dioksit yakalama işlemi gerçekleşmiştir.

Tekrarlanabilirlik analizi için absorpsiyon işleminin hemen ardından 90 °C sıcaklıkta ve 1.1 bar basınçta azot ortamında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Döngüsel olarak yapılan 5 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri Çizelge 4.43'te verilmiştir.

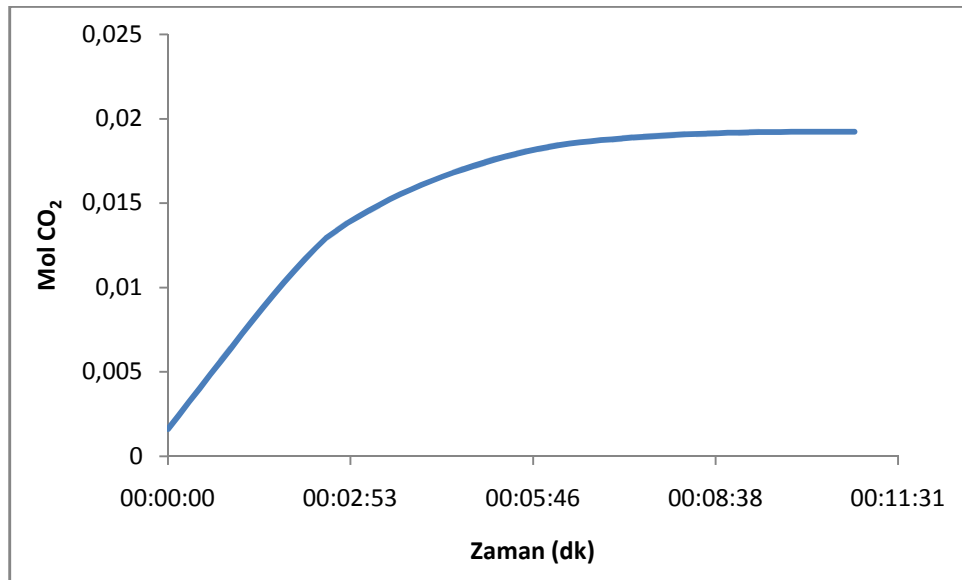
Çizelge 4.43. Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DBN: 1-Hekzanol sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

% 10 İS - %5 DBN	Tutulan Mol CO <sub>2</sub>	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m <sup>2</sup> .s) x(10 <sup>5</sup> )
1. absorpsiyon	0.0191	2.55
2. absorpsiyon	0.0189	2.55
3. absorpsiyon	0.0128	1.77
4. absorpsiyon	0.0119	1.77
5. absorpsiyon	0.0105	1.14

Çizelge 4.43 incelendiğinde kütlece % 10 iyonik sıvı- %5 DBN: 1-hekzanol sisteminin 1. ve 2. absorpsiyonda kapasitesini koruduğu ancak 2. absorpsiyon işleminden sonra çözelti kapasitesinde ciddi bir azalma olduğu görülmüştür. Benzer şekilde başlangıç absorpsiyon hızında da düzenli bir azalış görülmektedir.

#### 4.2.3.2. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %10 DBN: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı

DBN miktarının artışının absorpsiyon performansına etkisinin detaylı incelemek amacıyla, 30 ml hacme sahip 0.0069 mol iyonik sıvı, 0.021 mol DBN ve 0.205 mol hekzanol içeren kütlece %10 iyonik sıvı- % 10 DBN: 1-hekzanol çözeltisi hazırlanmıştır. Absorpsiyon deneyleri 30 °C sıcaklık ve 1 barg basınçta gerçekleştirilmiştir. Kütlece %10 iyonik sıvı- % 10 DBN: 1-hekzanol sistemine ait karbon dioksit yükleme grafiği Şekil 4.65'te gösterilmiştir.



Şekil 4.65. Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DBN:1- Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Kütlece %10 iyonik sıvı- % 10 DBN: 1-hekzanol sistemi için ilk absorpsiyon kapasitesi 0.0192 mol CO<sub>2</sub> olarak belirlenmiştir. Bu değer kütlece %10 iyonik sıvı- %5 DBN: 1-hekzanol sisteminin CO<sub>2</sub> yükleme kapasitesiyle hemen hemen aynıdır ancak dengeye ulaşma süresi daha kısadır. Dolayısıyla daha yüksek hızla soğrulduğu düşünülmektedir.

Tekrarlanabilirlik analizi için absorpsiyon işleminin hemen ardından 90 °C sıcaklıkta ve 1.1 bar basınçta azot ortamında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Döngüsel olarak yapılan 5 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri Çizelge 4.44'te verilmiştir.

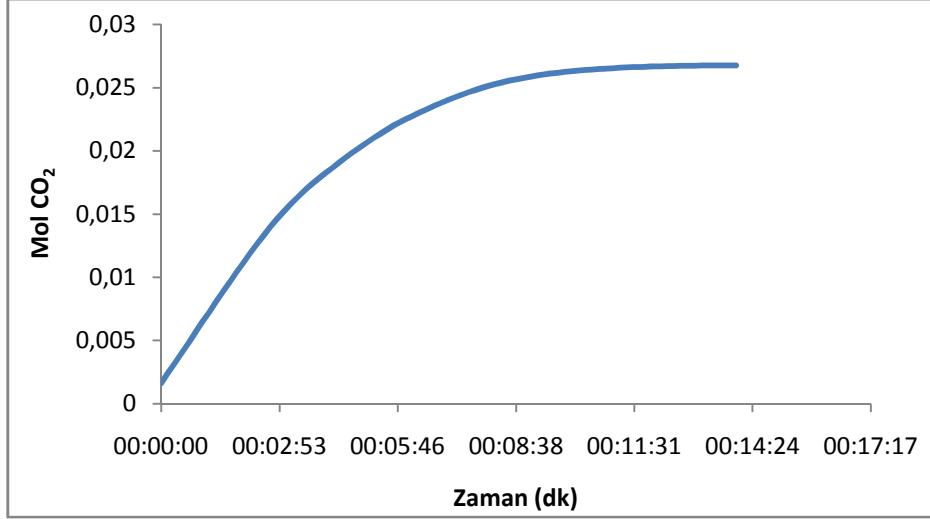
Çizelge 4.44.Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DBN: 1-Hekzanol sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

<b>%10 İS - %10 DBN</b>	<b>Tutulan Mol CO<sub>2</sub></b>	<b>Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m<sup>2</sup>.s) x(10<sup>5</sup>)</b>
1. absorpsiyon	0.0192	3.36
2. absorpsiyon	0.0164	2.14
3. absorpsiyon	0.0134	1.86
4. absorpsiyon	0.0131	1.68
5. absorpsiyon	0.0126	1.77

Çizelge 4.44 incelendiğinde kütlece %10 iyonik sıvı- %10 DBN: 1- hekzanol sistemi tarafından tutulan CO<sub>2</sub> miktarının ve başlangıç absorpsiyon hızı değerlerinin her absorpsiyon işlemi sonrasında bir miktar azaldığı gözlemlenmiştir. Kütlece %10 iyonik sıvı- %5 DBN: 1- hekzanol sistemiyle kıyaslandığında ise artan DBN miktarının CO<sub>2</sub> yükleme performansına pek bir etkisi gözlenmezken başlangıç absorpsiyon hızını arttırdığı sonucu çıkarılabilir.

#### **4.2.3.3. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %15 DBN: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı**

Artan DBN yüzdesinin absorpsiyon performansına etkisini incelemek amacıyla, 30 ml hacme sahip 0.0069 mol iyonik sıvı, 0.031 mol DBN ve 0.194 mol hekzanol içeren kütlece %10 iyonik sıvı- % 15 DBN: 1-hekzanol çözeltisi hazırlanmıştır. Absorpsiyon deneyleri 30 °C sıcaklık ve 1 barg basınçta gerçekleştirilmiştir. Kütlece %10 iyonik sıvı- % 15 DBN: 1-hekzanol sistemine ait karbon dioksit yükleme grafiği Şekil 4.66'da gösterilmiştir.



Şekil 4.66. Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DBN:1- Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Kütlece %10 iyonik sıvı- % 15 DBN: 1-hekzanol sistemi için ilk absorpsiyon kapasitesi 0.0266 mol CO<sub>2</sub> olarak belirlenmiştir. Bu değer kütlece %10 iyonik sıvı- %10 DBN: 1-hekzanol sisteminin CO<sub>2</sub> yükleme kapasitesinden yüksektir. DBN reaktantının etkisinin tam olarak anlaşılabilmesi için bir sonraki bölümde kütlece %10 iyonik sıvı- %20 DBN: 1-hekzanol isteminin analizi gerekmektedir.

Tekrarlanabilirlik analizi için absorpsiyon işleminin hemen ardından 90 °C sıcaklıkta ve 1.1 bar basınçta azot ortamında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Döngüsel olarak yapılan 5 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri Çizelge 4.45'te verilmiştir.

Çizelge 4.45. Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DBN: 1-Hekzanol sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

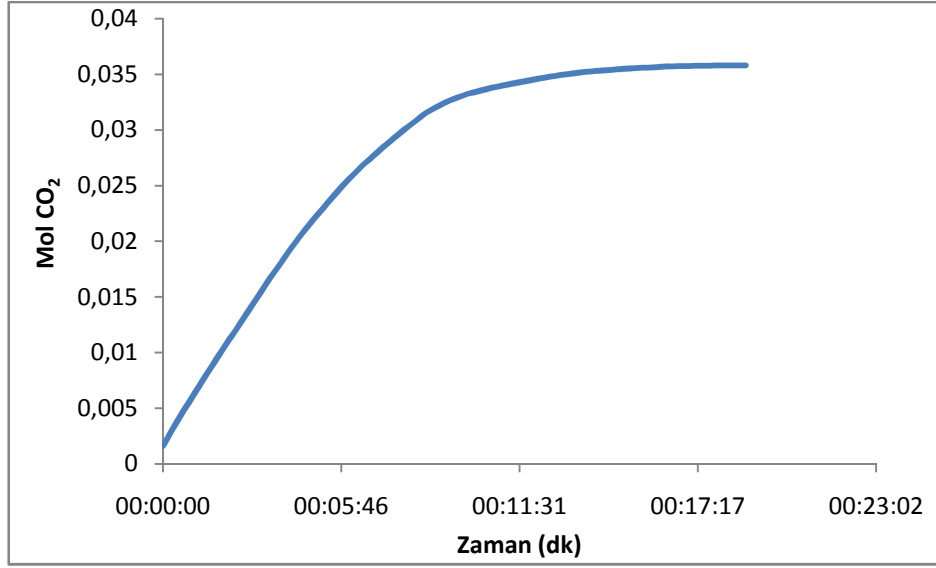
<b>% 10 İS - % 15 DBN</b>	<b>Tutulan Mol CO<sub>2</sub></b>	<b>Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m<sup>2</sup>.s) x(10<sup>5</sup>)</b>
1. absorpsiyon	0.0266	3.50
2. absorpsiyon	0.0261	3.23
3. absorpsiyon	0.0218	3.05
4. absorpsiyon	0.0206	2.64
5. absorpsiyon	0.0196	2.59

Çizelge 4.45 incelendiğinde kütlece %10 iyonik sıvı- %15 DBN: 1- hekzanol sistemi tarafından tutulan CO<sub>2</sub> miktarının ve başlangıç absorpsiyon hızı değerlerinin her absorpsiyon işlemi sonrasında bir miktar azaldığı gözlemlenmiştir. Kütlece %10 iyonik sıvı- %10 DBN: 1-hekzanol sistemiyle kıyaslandığında ise artan DBN miktarının CO<sub>2</sub> yükleme performansını ve başlangıç absorpsiyon hızını artırdığı gözlemlenmiştir.



#### 4.2.3.4. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %20 DBN: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı

Artan DBN yüzdesinin absorpsiyon performansına etkisini incelemek amacıyla, 30 ml hacme sahip 0.0069 mol iyonik sıvı, 0.043 mol DBN ve 0.183 mol hekzanol içeren kütlece %10 iyonik sıvı- % 20 DBN: 1-hekzanol çözeltisi hazırlanmıştır. Absorpsiyon deneyleri 30 °C sıcaklık ve 1 barg basınçta gerçekleştirilmiştir. Kütlece %10 iyonik sıvı- % 20 DBN: 1-hekzanol sistemine ait karbon dioksit yükleme grafiği Şekil 4.67’de gösterilmiştir.



Şekil 4.67. Kütlece %10 iyonik sıvı - %20 DBN:1- Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg’da karbondioksit yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Kütlece %10 iyonik sıvı- % 20 DBN: 1-hekzanol sistemi için ilk absorpsiyon kapasitesi 0.0374 mol CO<sub>2</sub> olarak belirlenmiştir. Bu değer kütlece %10 iyonik sıvı- %15 DBN: 1-hekzanol sisteminin CO<sub>2</sub> yükleme kapasitesinden yüksektir. Artan DBN miktarıyla CO<sub>2</sub> yükleme kapasitesinde ve başlangıç absorpsiyon hızında düzenli bir artışın olduğu gözlemlenmiştir.

Tekrarlanabilirlik analizi için absorpsiyon işleminin hemen ardından 90 °C sıcaklıkta ve 1.1 bar basınçta azot ortamında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Döngüsel olarak yapılan 5 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri Çizelge 4.46’da verilmiştir.

Çizelge 4.46. Kütlece %10 iyonik sıvı - %20DBN: 1-Hekzanol sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

<b>%10 İS - %20 DBN</b>	<b>Tutulan Mol CO<sub>2</sub></b>	<b>Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m<sup>2</sup>.s) x(10<sup>5</sup>)</b>
1. absorpsiyon	0.0374	3.64
2. absorpsiyon	0.0373	3.64
3. absorpsiyon	0.0369	3.55
4. absorpsiyon	0.0338	3.27
5. absorpsiyon	0.0338	3.55

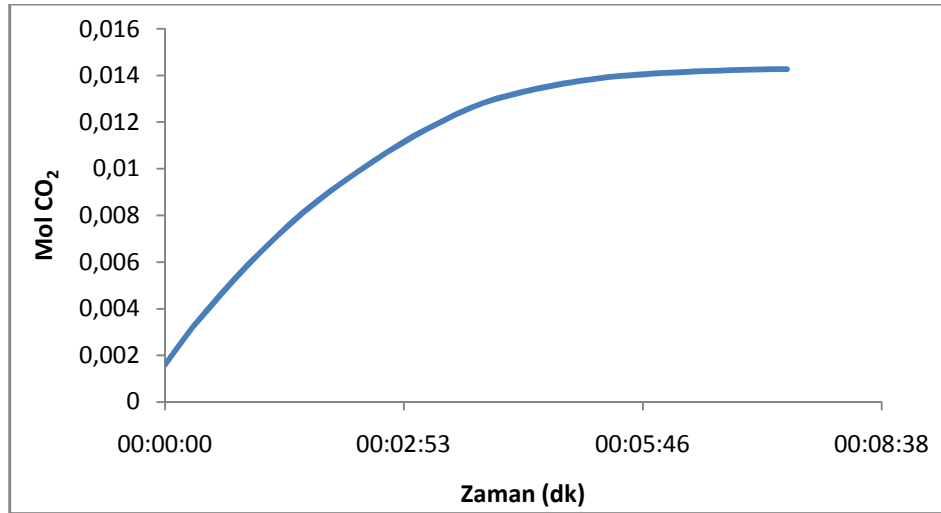
Çizelge 4.46 incelendiğinde kütlece %10 iyonik sıvı- %20 DBN: 1- hekzanol sistemi tarafından tutulan CO<sub>2</sub> miktarının ve başlangıç absorpsiyon hızı değerlerinin her absorpsiyon işlemi sonrasında bir miktar azaldığı gözlemlenmiştir. Kütlece %10 iyonik sıvı- %15 DBN: 1-hekzanol sistemiyle kıyaslandığında ise artan DBN miktarının CO<sub>2</sub> yükleme performansını ve başlangıç absorpsiyon hızını arttırdığı gözlemlenmiştir. DBN ve DBU içeren hibrit çözücülerin başlangıç absorpsiyon hızları kıyaslandığında ise imin yapısı etrafında daha az sterik engelli olan DBN içeren hibrit çözeltilerin daha hızlı absorpsiyon yeteneği olduğu görülmüştür.

#### **4.2.4. İyonik Sıvı- TMG: 1-Hekzanol Sistemlerinin Ardışık Absorpsiyon-Desorpsiyon Davranışı**

İyonik sıvı ve TMG içeren hibrit sistemlerden; kütlece %10 iyonik sıvı- %5 TMG, %10 iyonik sıvı- %10 TMG, %10 iyonik sıvı- %15 TMG ve %10 iyonik sıvı- %20 TMG olmak üzere 4 farklı çözelti kombinasyonu hazırlanmıştır. Sabit iyonik sıvı derişiminde artan TMG miktarının karbon dioksit absorpsiyon performansına ve başlangıç absorpsiyon hızına etkisi tartışılmıştır.

##### **4.2.4.1. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %5 TMG: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı**

Guanidin bazlarından biri olan TMG'nin absorpsiyon performansına etkisini incelemek amacıyla, 30 ml hacme sahip 0.0069 mol iyonik sıvı, 0.011 mol TMG ve 0.214 mol hekzanol içeren kütlece %10 iyonik sıvı- % 5 TMG: 1-hekzanol çözeltisi hazırlanmıştır. Absorpsiyon deneyleri 30 °C sıcaklık ve 1 barg basınçta gerçekleştirilmiştir. Çözeltide 1-hekzanol miktarının diğer bileşenlere göre yüksek tutulmasının sebebi önceden belirtildiği üzere hem çözeltinin viskozitesini düşürmek hemde reaktant olan TMG miktarının etkisini kolaylıkla inceleyebilmektir. Kütlece %10 iyonik sıvı- % 5 TMG: 1-hekzanol sistemine ait karbon dioksit yükleme grafiği Şekil 4.68'de gösterilmiştir.



Şekil 4.68. Kütlice %10 iyonik sıvı - %5 TMG:1- Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Şekil 4.68'de görüldüğü üzere, kütlice %10 iyonik sıvı- % 5 TMG: 1-hekzanol sistemi için ilk absorpsiyon kapasitesi 0.0169 mol CO<sub>2</sub> olarak belirlenmiştir. Bu değer kütlice %10 iyonik sıvı- %5 DBU: 1- hekzanol sisteminin CO<sub>2</sub> yükleme kapasitesinden yüksek; %10 iyonik sıvı- %5 DBN: 1- hekzanol sisteminin CO<sub>2</sub> yükleme kapasitesinden düşüktür. Daha önce incelenen yükleme grafiklerinden farklı olarak, çözelti nihai kapasitesine tüm deney sürecinde ulaşmıştır. İlk 4 dakika içinde yüksek ivmeli ve doğrusal olan bu davranış, daha sonra denge değerine yaklaşıncaya kadar azalarak artış göstermiştir. Bu durum ilk süreçte kimyasal absorpsiyon baskın iken azalan reaktant miktarıyla birlikte fiziksel absorpsiyonun baskın hale geldiği şekilde yorumlanabilir. Bu eğilimin sürekliliğini sınamak için artan TMG miktarıyla ardışık absorpsiyon ve desorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

Tekrarlanabilirlik analizi için absorpsiyon işleminin hemen ardından 105 °C sıcaklıkta ve 1.1 bar basınçta azot ortamında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Termal gravimetrik analizler sonucunda optimum desorpsiyon sıcaklığı 105 °C olarak belirlenmiştir. Döngüsel olarak yapılan 5 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri Çizelge 4.47'de verilmiştir.

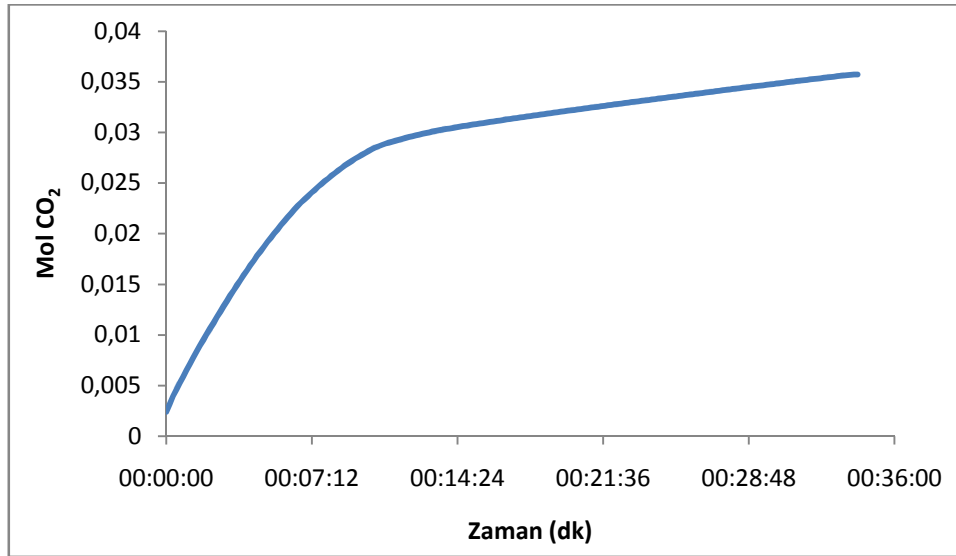
Çizelge 4.47. Kütlice %10 iyonik sıvı - %5 TMG: 1-Hekzanol sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

% 10 İS - %5 TMG	Tutulan Mol CO <sub>2</sub>	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m <sup>2</sup> .s) x(10 <sup>5</sup> )
1. absorpsiyon	0.0169	2.95
2. absorpsiyon	0.0151	2.73
3. absorpsiyon	0.0145	2.50
4. absorpsiyon	0.0143	2.50
5. absorpsiyon	0.0143	1.41

Çizelge 4.47 incelendiğinde ilk absorpsiyon işlemi sonrasında kütlece %10 iyonik sıvı- %5TMG: 1- hekzanol sistemi tarafından tutulan CO<sub>2</sub> miktarında ve başlangıç absorpsiyon hızında karakteristik bir azalma gözlemlenmiştir. Ancak devam eden absorpsiyon işlemlerinde gözlemlenen kararlı kapasite ve başlangıç absorpsiyon hızı, TMG bazlı sistemlerde kararlı absorpsiyon davranışı olduğunu göstermektedir. Diğer döngülerdeki düşük miktardaki kapasite kayıpları ise karbondioksit çözünürlüğünün azalması ile ilişkilendirilmiştir.

#### 4.2.4.2. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %10 TMG: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı

TMG'nin absorpsiyon performansına etkisini incelemek amacıyla, 30 ml hacme sahip 0.0069 mol iyonik sıvı, 0.022 mol TMG ve 0.203 mol hekzanol içeren kütlece %10 iyonik sıvı- % 5 TMG: 1-hekzanol çözeltisi hazırlanmıştır. Absorpsiyon deneyleri 30 °C sıcaklık ve 1 barg basınçta gerçekleştirilmiştir. Kütlece %10 iyonik sıvı- % 10 TMG: 1-hekzanol sistemine ait karbon dioksit yükleme grafiği Şekil 4.69'da gösterilmiştir.



Şekil 4.69. Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 TMG: 1- Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Şekil 4.69'da görüldüğü üzere, kütlece %10 iyonik sıvı- % 10 TMG: 1-hekzanol sistemi için ilk absorpsiyon kapasitesi 0.0361 mol CO<sub>2</sub> olarak belirlenmiştir. TMG miktarındaki artış, CO<sub>2</sub> yükleme kapasitesine de paralel olarak yansımıştır. Bu değer kütlece %10 iyonik sıvı- %10 DBU: 1- hekzanol ve kütlece %10 iyonik sıvı- %10 DBN: 1- hekzanol sistemlerinin CO<sub>2</sub> yükleme kapasitelerinden yüksektir. Kütlece %10 iyonik sıvı- % 5 TMG: 1-hekzanol sistemi CO<sub>2</sub> yükleme grafiğine benzer olarak, çözelti nihai kapasitesine tüm deney sürecinde ulaşmıştır. İlk 8 dakika içinde yüksek ivmeli ve doğrusal olan bu

davranış, daha sonra denge değerine yaklaşıncaya kadar azalarak artış göstermiştir. Bu durum ilk süreçte kimyasal absorpsiyon baskın iken azalan reaktant miktarıyla birlikte fiziksel absorpsiyonun baskın hale geldiği şeklinde yorumlanabilir.

Tekrarlanabilirlik analizi için absorpsiyon işleminin hemen ardından 105 °C sıcaklıkta ve 1.1 bar basınçta azot ortamında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Termal gravimetrik analizler sonucunda optimumdesorpsiyon sıcaklığı 105 °C olarak belirlenmiştir. Döngüsel olarak yapılan 5 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri Çizelge 4.48’de verilmiştir.

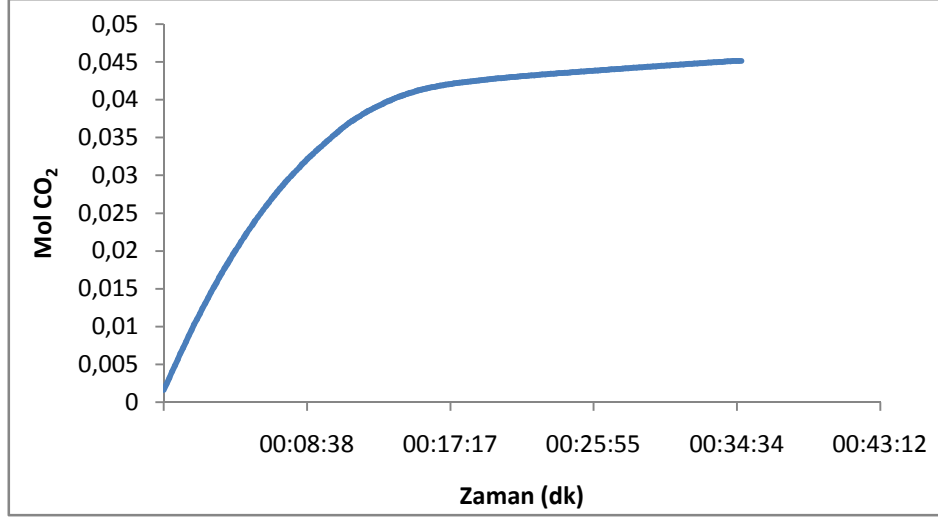
Çizelge 4.48. Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 TMG: 1-Hekzanol sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

<b>%10 İS - %10 TMG</b>	<b>Tutulan Mol CO<sub>2</sub></b>	<b>Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m<sup>2</sup>.s) x(10<sup>5</sup>)</b>
1. absorpsiyon	0.0361	2.82
2. absorpsiyon	0.0357	2.59
3. absorpsiyon	0.0311	2.58
4. absorpsiyon	0.0247	2.09
5. absorpsiyon	0.0207	2.23

Çizelge 4.48 incelendiğinde kütlece %10 iyonik sıvı- %10 TMG: 1- hekzanol sistemi tarafından tutulan CO<sub>2</sub> miktarının ve başlangıç absorpsiyon hızı değerlerinin tekrarlanan absorpsiyon işlemi sonrasında azaldığı gözlemlenmiştir.

#### **4.2.4.3. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %15 TMG: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı**

TMG’nin absorpsiyon performansına etkisini incelemek amacıyla, 30 ml hacme sahip 0.0069 mol iyonik sıvı, 0.033 mol TMG ve 0.192 mol hekzanol içeren kütlece %10 iyonik sıvı- %15 TMG: 1-hekzanol çözeltisi hazırlanmıştır. Absorpsiyon deneyleri 30 °C sıcaklık ve 1 barg basınçta gerçekleştirilmiştir. Kütlece %10 iyonik sıvı- %15 TMG: 1-hekzanol sistemine ait karbon dioksit yükleme grafiği Şekil 4.70’te gösterilmiştir.



Şekil 4.70. Küttelece %10 iyonik sıvı - %15 TMG:1- Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Şekil 4.70'te görüldüğü üzere, küttelece %10 iyonik sıvı- %15 TMG: 1-hekzanol sistemi için ilk absorpsiyon kapasitesi 0.040 mol CO<sub>2</sub> olarak belirlenmiştir. Ancak TMG miktarındaki 1.5 katlık artış, CO<sub>2</sub> yükleme kapasitesine aynı oranla yansımamıştır. Yine de bu değer küttelece %10 iyonik sıvı- %15 DBU: 1- hekzanol ve küttelece %10 iyonik sıvı- %15 DBN: 1- hekzanol sistemlerinin CO<sub>2</sub> yükleme kapasitelerinden yüksektir. Daha önceki iyonik sıvı- TMG: 1-hekzanol CO<sub>2</sub> yükleme grafiklerine benzer olarak, çözelti nihai kapasitesine tüm deney sürecinde ulaşmıştır. İlk 14 dakika içinde yüksek ivmeli ve doğrusal olan bu davranış, daha sonra denge değerine yaklaşıncaya kadar azalarak artış göstermiştir. Bu durum ilk süreçte kimyasal absorpsiyon baskın iken azalan reaktant (TMG) miktarıyla birlikte fiziksel absorpsiyonun baskın hale geldiği şeklinde yorumlanabilir.

Tekrarlanabilirlik analizi için absorpsiyon işleminin hemen ardından 105 °C sıcaklıkta ve 1.1 bar basınçta azot ortamında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Termal gravimetrik analizler sonucunda optimumdesorpsiyon sıcaklığı 105 °C olarak belirlenmiştir. Döngüsel olarak yapılan 5 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri Çizelge 4.49'da verilmiştir.

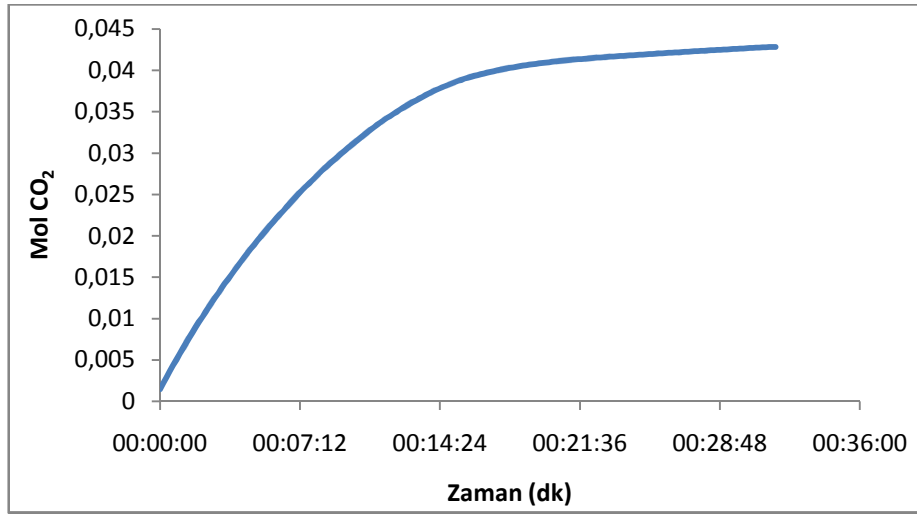
Çizelge 4.49. Küttelece %10 iyonik sıvı - %15 TMG: 1-Hekzanol sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

%10 İS - %15 TMG	Tutulan Mol CO <sub>2</sub>	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m <sup>2</sup> .s) x(10 <sup>5</sup> )
1. absorpsiyon	0.0402	3.46
2. absorpsiyon	0.0337	2.91
3. absorpsiyon	0.0343	2.82
4. absorpsiyon	0.0337	2.32
5. absorpsiyon	0.0318	2.27

Çizelge 4.49 incelendiğinde kütlece %10 iyonik sıvı- %15 TMG: 1- hekzanol sistemi tarafından tutulan CO<sub>2</sub> miktarının ve başlangıç absorpsiyon hızı değerlerinin ilk absorpsiyon işlemi sonrasında ciddi miktarda azaldığı gözlemlenmiştir. Devam eden absorpsiyon döngülerinde ise neredeyse hiç kapasite kaybı gözlemlenmemiştir. Bu durum artan TMG miktarının çözeltiye kararlılık getirdiği görüşünü pekiştirmektedir. Böylece hem çözelti kaybında hem de sıcaklığın etkisiyle çözeltilerde görülebilecek bozunmalarda azalmalar olmuştur.

#### 4.2.4.4. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %20 TMG: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı

TMG'nin absorpsiyon performansına etkisini incelemek amacıyla, 30 ml hacme sahip 0.0069 mol iyonik sıvı, 0.044 mol TMG ve 0.180 mol hekzanol içeren kütlece %10 iyonik sıvı- % 20 TMG: 1-hekzanol çözeltisi hazırlanmıştır. Absorpsiyon deneyleri 30 °C sıcaklık ve 1 barg basınçta gerçekleştirilmiştir. Kütlece %10 iyonik sıvı- % 20 TMG: 1-hekzanol sistemine ait karbon dioksit yükleme grafiği Şekil 4.71'de gösterilmiştir.



Şekil 4.71. Kütlece %10 iyonik sıvı - %20 TMG:1- Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Şekil 4.71'de görüldüğü üzere, kütlece %10 iyonik sıvı- % 20 TMG: 1-hekzanol sistemi için ilk absorpsiyon kapasitesi 0.043 mol CO<sub>2</sub> olarak belirlenmiştir. Ancak TMG miktarındaki artış, CO<sub>2</sub> yükleme kapasitesine aynı oranla yansımamıştır. Her ne kadar TMG artışı CO<sub>2</sub> yükleme kapasitesini arttırsa da yüksek TMG miktarlarında bu artış performansında azalışlar belirlenmiştir. Daha önceki iyonik sıvı-TMG: 1-hekzanol CO<sub>2</sub> yükleme grafiklerine benzer olarak, çözelti nihai kapasitesine tüm deney sürecinde ulaşmıştır. İlk 14 dakika içinde yüksek ivmeli ve doğrusal olan bu davranış, daha sonra denge değerine yaklaşıncaya kadar azalarak artış göstermiştir. Bu durum ilk süreçte kimyasal

absorpsiyon baskın iken azalan reaktant (TMG) miktarıyla birlikte fiziksel absorpsiyonun baskın hale geldiği şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca TMG miktarındaki artış, çözeltinin dengeye gelme süresini de uzatmıştır.

Tekrarlanabilirlik analizi için absorpsiyon işleminin hemen ardından 105 °C sıcaklıkta ve 1.1 bar basınçta azot ortamında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Termal gravimetrik analizler sonucunda optimum desorpsiyon sıcaklığı 105 °C olarak belirlenmiştir. Döngüsel olarak yapılan 5 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri Çizelge 4.50’de verilmiştir.

Çizelge 4.50. Kütlece %10 iyonik sıvı - %20 TMG: 1-Hekzanol sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

<b>%10 İS - %20 TMG</b>	<b>Tutulan Mol CO<sub>2</sub></b>	<b>Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m<sup>2</sup>.s) x(10<sup>5</sup>)</b>
1. absorpsiyon	0.0430	2.96
2. absorpsiyon	0.0416	3.41
3. absorpsiyon	0.0398	3.09
4. absorpsiyon	0.0361	2.77
5. absorpsiyon	0.0300	2.46

Çizelge 4.50 incelendiğinde kütlece %10 iyonik sıvı- %20 TMG: 1- hekzanol sistemi tarafından tutulan CO<sub>2</sub> miktarının ve başlangıç absorpsiyon hızı değerlerinin ilk absorpsiyon işlemi sonrasında azaldığı gözlemlenmiştir.

#### **4.2.5. İyonik sıvı– TBD: 1-Hekzanol Sistemlerinin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı**

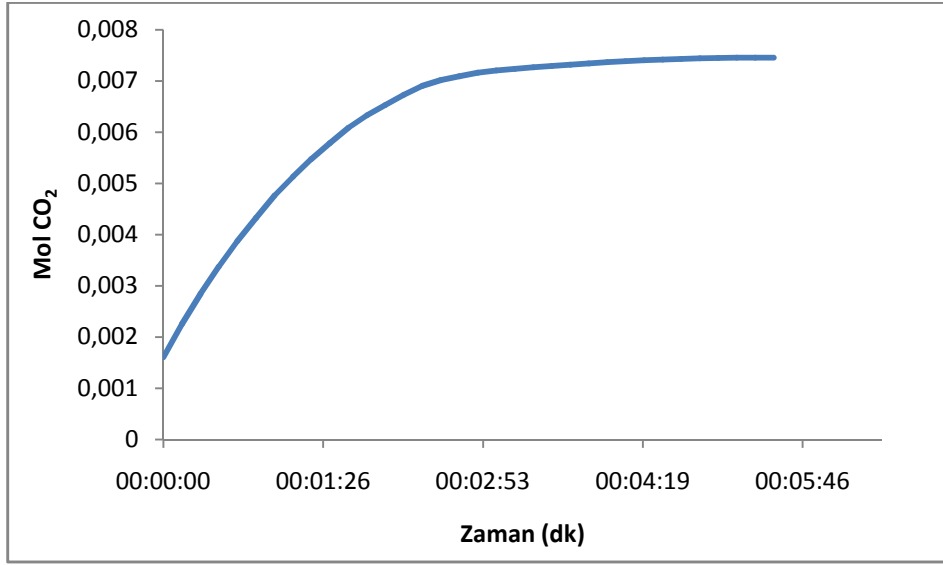
İyonik sıvı ve TBD içeren hibrit sistemlerden; kütlece %10 iyonik sıvı- %5 TBD ve %10 iyonik sıvı- %10 TBD olmak üzere 2 farklı çözelti kombinasyonu hazırlanmıştır. Sabit iyonik sıvı derişiminde artan TBD miktarının karbon dioksit absorpsiyon performansına ve başlangıç absorpsiyon hızına etkisi tartışılmıştır.

##### **4.2.5.1. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %5 TBD: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı**

Guanidin bazlarından bir diğeri olan TBD’nin absorpsiyon performansına etkisini incelemek amacıyla, 30 ml hacme sahip 0.0069 mol iyonik sıvı, 0.009 mol TBD ve 0.216 mol hekzanol içeren kütlece %10 iyonik sıvı- %5 TBD: 1-hekzanol çözeltisi hazırlanmıştır. Absorpsiyon deneyleri 30 °C sıcaklık ve 1 barg basınçta gerçekleştirilmiştir. Çözeltide 1-hekzanol miktarının diğeri bileşenlere göre yüksek tutulmasının sebebi önceden de belirtildiği üzere hem çözeltinin viskozitesini düşürmek hemde reaktant olan TBD



miktarının etkisini kolaylıkla inceleyebilmektir. Kütlece %10 iyonik sıvı- %5 TBD: 1-hekzanol sistemine ait karbon dioksit yükleme grafiği Şekil 4.72’de gösterilmiştir.



Şekil 4.72. Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 TBD: 1- Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg’da karbondioksit yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Şekil 4.72’de görüldüğü üzere, kütlece %10 iyonik sıvı- % 5 TBD: 1-hekzanol sistemi çok kısa bir sürede dengeye ulaşmış ve toplamda 0.008 mol CO<sub>2</sub> soğurmuştur. Bu değer, kütlece %10 iyonik sıvı- %5 DBU/ DBN/ TMG: 1- hekzanol sistemlerinin CO<sub>2</sub> yükleme kapasitelerinden oldukça düşüktür. Bu davranışın sebebi TBD’nin katı formda olması ve yüksek viskoziteye sahip olması şeklinde açıklanabilir. Başlangıçta hibrit çözeltide iyi çözünen TBD, CO<sub>2</sub> ile teması sonrasında bikarbonat tuzlarına dönüşmekte ve zamanla jelleşmektedir.

Tekrarlanabilirlik analizi için absorpsiyon işleminin hemen ardından 90 °C sıcaklıkta ve 1.1 bar basınçta azot ortamında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Termal gravimetrik analizler sonucunda optimum desorpsiyon sıcaklığı 90 °C olarak belirlenmiştir. Döngüsel olarak yapılan 4 absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri Çizelge 4.51’de verilmiştir.

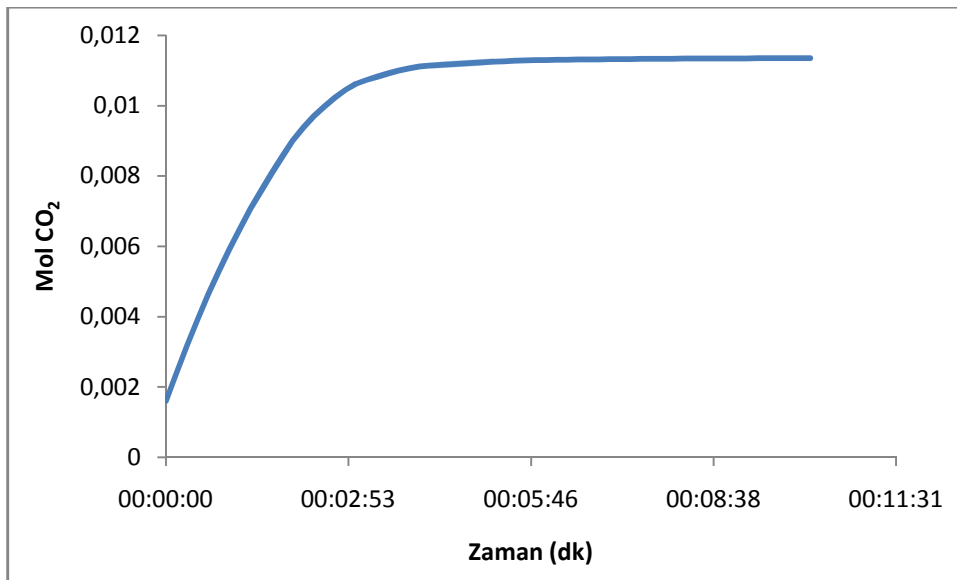
Çizelge 4.51. Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 TBD: 1-Hekzanol sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

% 10 İS - %5 TBD	Tutulan Mol CO <sub>2</sub>	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m <sup>2</sup> .s) x(10 <sup>5</sup> )
1. absorpsiyon	0.0075	1.46
2. absorpsiyon	0.0016	0.045
3. absorpsiyon	0.0009	-
4. absorpsiyon	0.0006	-

Çizelge 4.51 incelendiğinde ilk absorpsiyon işlemi sonrasında kütlece %10 iyonik sıvı- %5 TBD: 1- hekzanol sistemi tarafından tutulan CO<sub>2</sub> miktarında ve başlangıç absorpsiyon hızında karakteristik bir azalma gözlemlenmiştir. Takip eden döngülerdeki düşük miktardaki kapasite kayıpları ise zamanla viskozitesi artan çözeltideki karbondioksit çözünürlüğünün azalması ile ilişkilendirilmiştir. 3. ve 4. absorpsiyon döngülerinde CO<sub>2</sub> yükleme kapasitesinin çok düşük olmasının yanısıra başlangıç absorpsiyon hızı hesaplanamayacak kadar küçüktür. Bu sebeple, 4. absorpsiyon işleminde deney bitirilmiştir. Artan TBD miktarının absorpsiyon performansına etkisinin daha detaylı incelenebilmesi için kütlece %10 iyonik sıvı- % 10 TBD: 1-hekzanol çözeltisi ile deneyler gerçekleştirilmiştir.

#### 4.2.5.2. Kütlece %10 İyonik Sıvı- %10 TBD: 1-Hekzanol Sisteminin Ardışık Absorpsiyon- Desorpsiyon Davranışı

Guanidin bazlarından TBD'nin absorpsiyon performansına etkisini incelemek amacıyla, 30 ml hacme sahip 0.0069 mol iyonik sıvı, 0.019 mol TBD ve 0.207 mol hekzanol içeren kütlece %10 iyonik sıvı- %10 TBD: 1-hekzanol çözeltisi hazırlanmıştır. Absorpsiyon deneyleri 30 °C sıcaklık ve 1 barg basınçta gerçekleştirilmiştir. Kütlece %10 iyonik sıvı- % 10 TBD: 1-hekzanol sistemine ait karbon dioksit yükleme grafiği Şekil 4.73'de gösterilmiştir.



Şekil 4.73. Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 TBD:1- Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit yüklenmesi (1. Absorpsiyon)

Şekil 4.73'de görüldüğü üzere, kütlece %10 iyonik sıvı- % 10 TBD: 1-hekzanol sistemi için ilk absorpsiyon kapasitesi 0.011 mol CO<sub>2</sub> olarak belirlenmiştir. Bu değer, kütlece %10 iyonik sıvı- %10 DBU/ DBN/ TMG: 1- hekzanol sisteminin CO<sub>2</sub> yükleme kapasitelerinden

oldukça düşüktür. Bu davranışın sebebi TBD'nin katı formda olması ve yüksek viskoziteye sahip olması şeklinde açıklanabilir. Başlangıçta hibrit çözeltide iyi çözünen TBD, CO<sub>2</sub> ile teması sonrasında bikarbonat tuzlarına dönüşmekte ve bir miktar çökmektedir.

Tekrarlanabilirlik analizi için absorpsiyon işleminin hemen ardından 90 °C sıcaklıkta ve 1.1 bar basınçta azot ortamında desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Termal gravimetrik analizler sonucunda optimumdesorpsiyon sıcaklığı 90 °C olarak belirlenmiştir. Döngüsel olarak yapılan 4absorpsiyon deneyi için çözelti kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri Çizelge 4.52'de verilmiştir.

Çizelge 4.52. Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 TMG: 1-Hekzanol sisteminin döngüsel absorpsiyon kapasiteleri ve başlangıç absorpsiyon hızı değerleri

<b>%10 İS - %10 TBD</b>	<b>Tutulan Mol CO<sub>2</sub></b>	<b>Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m<sup>2</sup>.s) x(10<sup>5</sup>)</b>
1. absorpsiyon	0.0114	2.36
2. absorpsiyon	0.0055	0.50
3. absorpsiyon	0.0048	0.32
4. absorpsiyon	0.0038	0.46

Çizelge 4.52 incelendiğinde ilk absorpsiyon işlemi sonrasında kütlece %10 iyonik sıvı-%10 TBD: 1- hekzanol sistemi tarafından tutulan CO<sub>2</sub> miktarında ve başlangıç absorpsiyon hızında karakteristik bir azalma gözlemlenmiştir. Oldukça düşük absorpsiyon performansına rağmen TBD-CO<sub>2</sub> ürünü yüksek termal stabilite göstermektedir ve hafif ısıtma ile kısa sürede tersinmektedir. Bu özelliğiyle TBD içeren hibrit çözeltiler enerji tasarrufu sağlamaktadırlar.

#### **4.2.6. Sabit İyonik Sıvı Yüzdesinde Artan Organik Baz Yüzdesini CO<sub>2</sub> Yükleme Performansına Etkisi**

Bu tez çalışması kapsamında gaz-sıvı temas reaktörü ile yapılan deneylerde, karbon dioksit gazının iyonik sıvı: KD-TOS hibrit çözücülere absorpsiyon performansı incelenmiştir. Kütlece %10 iyonik sıvı yüzdesinde %5, %10, %15, %20 organik baz içeren hibrit sistemlerin CO<sub>2</sub> yüklemesinin zamanla değişimi tespit edilmiştir. Kıyaslamalar için daha kararlı oldukları görülen 1. absorpsiyonlar referans alınmıştır. Çizelge 4.53'te sabit iyonik sıvı yüzdesinde artan DBU miktarlarının absorpsiyon kapasitesine ve başlangıç absorpsiyon hızına etkisi incelenmiştir.

Çizelge 4.53. Sabit iyonik sıvı miktarında artan DBU miktarının absorpsiyon davranışına etkisi

Hibrit Sistem	Tutulan Mol CO <sub>2</sub>	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m <sup>2</sup> .s) x(10 <sup>5</sup> )
%10 İS - %5 DBU	0.0080	1.14
%10 İS - %10 DBU	0.0204	2.14
%10 İS - %15 DBU	0.0307	1.86
%10 İS - %20 DBU	0.0535	3.41

Çizelge 4.54'te sabit iyonik sıvı yüzdesinde artan DBN miktarlarının absorpsiyon kapasitesine ve başlangıç absorpsiyon hızına etkisi incelenmiştir.

Çizelge 4.54. Sabit iyonik sıvı miktarında artan DBN miktarının absorpsiyon davranışına etkisi

Hibrit Sistem	Tutulan Mol CO <sub>2</sub>	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m <sup>2</sup> .s) x(10 <sup>5</sup> )
%10 İS - %5 DBN	0.0191	2.55
%10 İS - %10 DBN	0.0192	3.36
%10 İS - %15 DBN	0.0266	3.50
%10 İS - %20 DBN	0.0374	3.64

Çizelge 4.55'de sabit iyonik sıvı yüzdesinde artan TMG miktarlarının absorpsiyon kapasitesine ve başlangıç absorpsiyon hızına etkisi incelenmiştir.

Çizelge 4.55. Sabit iyonik sıvı miktarında artan TMG miktarının absorpsiyon davranışına etkisi

Hibrit Sistem	Tutulan Mol CO <sub>2</sub>	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m <sup>2</sup> .s) x(10 <sup>5</sup> )
%10 İS - %5 TMG	0.0169	2.95
%10 İS - %10 TMG	0.0361	2.82
%10 İS - %15 TMG	0.0402	3.46
%10 İS - %20 TMG	0.0430	2.96

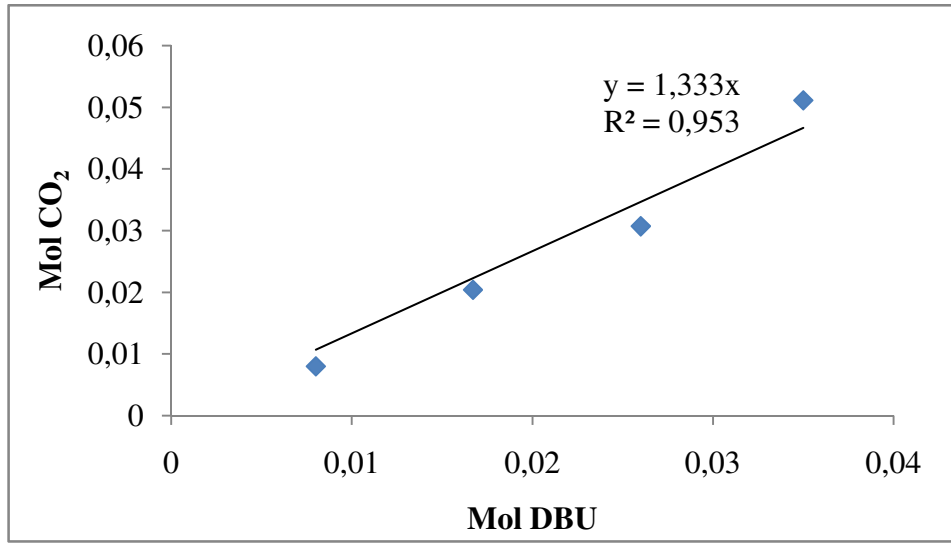
Çizelge 4.56'da sabit iyonik sıvı yüzdesinde artan TBD miktarlarının absorpsiyon kapasitesine ve başlangıç absorpsiyon hızına etkisi incelenmiştir.

Çizelge 4.56. Sabit iyonik sıvı miktarında artan TBD miktarının absorpsiyon davranışına etkisi

Hibrit Sistem	Tutulan Mol CO <sub>2</sub>	Başlangıç Absorpsiyon Hızı (kmol/m <sup>2</sup> .s) x(10 <sup>5</sup> )
%10 İS - %5 TBD	0.0075	1.46
%10 İS - %10 TBD	0.0114	2.36

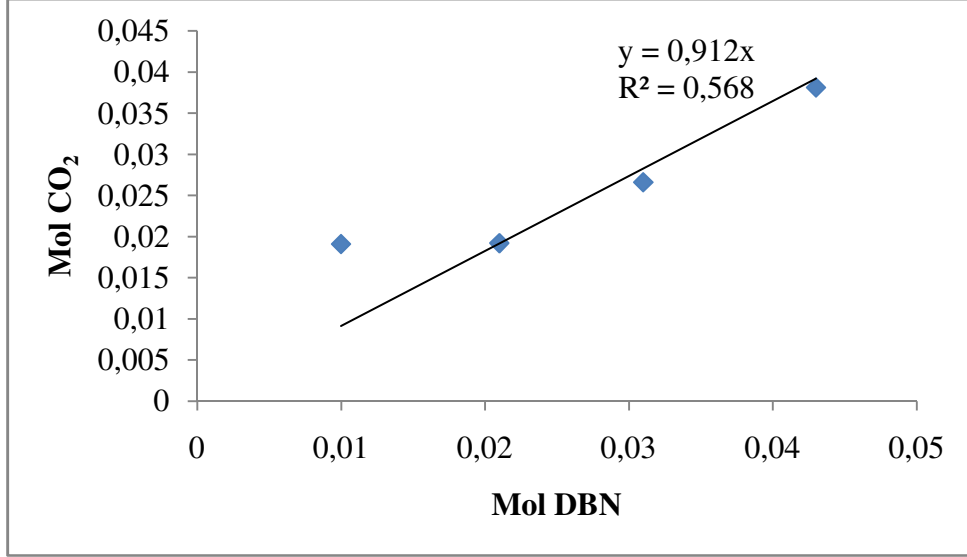
Çizelgeler incelendiğinde tüm sistemler için organik bazmiktarındaki artışın absorpsiyon kapasitelerini arttırdığı gözlenmiştir. Bunun nedeni hekzanol ortamında organik bazların karbon dioksiti kimyasal olarak yakalamasıdır. Tez kapsamında incelenen organik bazların

CO<sub>2</sub> yükleme kapasiteleri TMG> DBU≥ DBN> TBD şeklinde sıralanabilir. Artan organik baz miktarının başlangıç absorpsiyon hızlarını da genel olarak arttırdığı gözlemlenmiştir. Tez kapsamında incelenen organik bazların başlangıç absorpsiyon hızları DBN> TMG> DBU> TBD şeklinde sıralanabilir. İncelenen hibrit sistemler ile karbon dioksit arasında gerçekleşen tepkimelerin stokiyometrisi hakkında bilgi sahibi olabilmek için organik bazın molüyle değişen denge anında ulaşılan karbon dioksit molüne karşı davranışı incelenmiştir. Şekil 4.74'te iyonik sıvı- DBU: 1-hekzanol hibrit sisteminin karbon dioksitle gerçekleşen tepkimesinde, denge anında ulaşılan CO<sub>2</sub> molce kapasitesinin değişen DBU molüne göre davranışı gösterilmiştir.



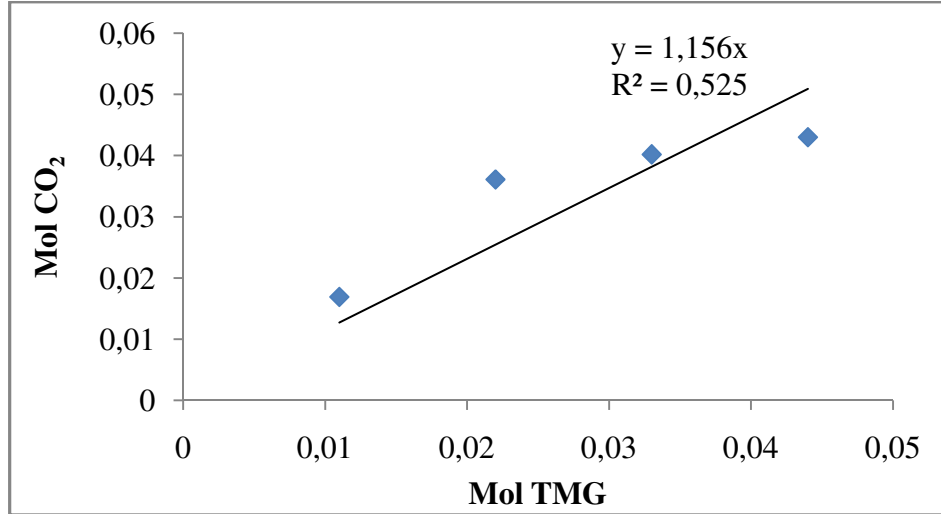
Şekil 4.74. DBU miktarının absorpsiyon kapasitesine etkisi

Şekil 4.74'te görülen grafiğin eğim değerinden yararlanarak hesaplanan 1 mol DBU başına absorplanan karbon dioksit miktarı 1.33 mol olarak belirlenmiştir. Bu değer Heldebrant ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptıkları çalışmadan elde ettikleri DBU:1-hekzanol sisteminin absorpsiyon kapasitesiyle neredeyse aynıdır [121]. Ekstra 0.3 mol CO<sub>2</sub> tutumu fiziksel absorpsiyondan kaynaklandığı düşünülmektedir. KD-TOS'ların sahip olduğu fiziksel ve kimyasal absorpsiyonun bileşimi, sulu etanolamin sistemlerinin gravimetrik ve hacimsel absorpsiyon kapasitelerinden Şekil 4.75'te iyonik sıvı- DBN: 1-hekzanol hibrit sisteminin karbon dioksitle gerçekleşen tepkimesinde, denge anında ulaşılan CO<sub>2</sub> molce kapasitesinin değişen DBN molüne göre davranışı gösterilmiştir.



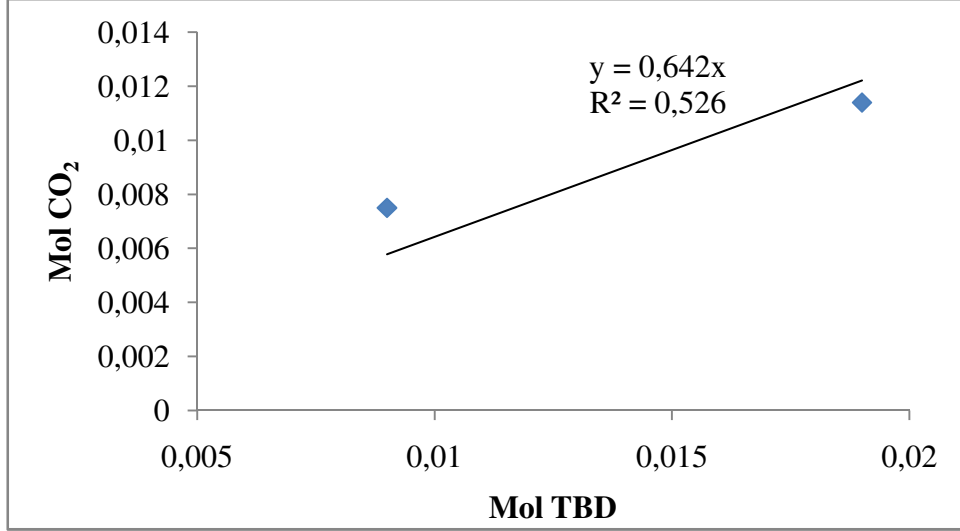
Şekil 4.75. DBN miktarının absorpsiyon kapasitesine etkisi

Şekil 4.75'te görülen grafiğin eğim değerinden yararlanarak hesaplanan 1 mol DBN başına absorplanan karbon dioksit miktarı 0.91 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.76'da iyonik sıvı- TMG: 1-hekzanol hibrit sisteminin karbon dioksitle gerçekleşen tepkimesinde, denge anında ulaşılan CO<sub>2</sub> molce kapasitesinin değişen TMG molüne göre davranışı gösterilmiştir.



Şekil 4.76. TMG miktarının absorpsiyon kapasitesine etkisi

Şekil 4.76'da görülen grafiğin eğim değerinden yararlanarak hesaplanan 1 mol TMG başına absorplanan karbon dioksit miktarı 1.16 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.77'de iyonik sıvı- TBD: 1-hekzanol hibrit sisteminin karbon dioksitle gerçekleşen tepkimesinde, denge anında ulaşılan CO<sub>2</sub> molce kapasitesinin değişen TBD molüne göre davranışı gösterilmiştir.



Şekil 4.77. TBD miktarının absorpsiyon kapasitesine etkisi

Şekil 4.77’de görülen grafiğin eğim değerinden yararlanarak hesaplanan 1 mol TBD başına absorplanan karbon dioksit miktarı 0.64 olarak belirlenmiştir. 2 farklı TBD miktarıyla gerçekleştirilen deney sonuçlarına göre elde edilen bu değer çok güvenilir olmamakla birlikte TBD’nin absorpsiyon kapasitesi hakkında fikir vermektedir.

Tez çalışması kapsamında incelenen organik bazların CO<sub>2</sub> absorpsiyon kapasiteleri, günümüzde en yaygın kullanılan teoride 1 mol amin başına 0.5 mol karbon dioksit yakalayabilen sulu monoetanol amin proseslerinin absorpsiyon kapasitesinden daha yüksektir. Bu nedenle geliştirilen hibrit sistemlerin endüstriyel olarak kullanılması proses ekonomisine büyük katkılar sağlayacaktır.

## 5. SONUÇLAR

1- TMG:1-Hekzanol sisteminin karbon dioksitle gerçekleşen tepkimesine ait ileri yöndeki tepkime hız sabiti 298 K için  $128.0 \text{ m}^3/\text{kmol.s}$  olarak bulunmuştur. Tepkimenin TMG'ye göre derecesi ise 0.98 olarak belirlenmiştir. Aynı sistem için 288 K, 293 K, 298 K, 303 K ve 308 K olmak üzere 5 farklı sıcaklıkta kütlece %2.5'lik ve %5'lik derişimlerde yapılan deneyler sonucunda TMG: 1-Hekzanol sisteminin karbon dioksit ile tepkimesinin aktivasyon enerjisi sırasıyla  $10.07 \text{ kJ/mol}$  ve  $9.62 \text{ kJ/mol}$  olarak hesaplanmıştır.

2- DBU:1-Hekzanol sistemi için yapılan durdurulmuş-akış deneylerinde üç farklı derişim (kütlece %2.5, %5 ve %10) ve üç farklı sıcaklıkta (288 K, 298 K, 308 K) yapılan deneylerde, DBU:1-Hekzanol ile karbon dioksit arasındaki tepkimenin 288 K ve 293 K'de DBU'ya göre birinci dereceden davranış gösterdiği (sırasıyla 0.932 ve 1.045) 298 K'de ise 1 ile 2. derece arası (1.19) davrandığı tespit edilmiştir. DBU:1-Hekzanol sisteminin karbon dioksitle gerçekleşen tepkimesi için ileri yöndeki tepkime hız sabiti 288 K için  $517.9 \text{ m}^3/\text{kmol.s}$ , 293 K için  $628.6 \text{ m}^3/\text{kmol.s}$  ve de 298 K için  $630.5 \text{ m}^3/\text{kmol.s}$  olarak bulunmuştur. Kütlece %2.5'lik ve %5'lik DBU:1-Hekzanol sistemi kullanılarak 288 K, 293 K ve 298 K sıcaklıklarında yapılan deneyler sonucunda tepkimelerin aktivasyon enerjileri sırasıyla  $13.78 \text{ kJ/mol}$  ve  $14.15 \text{ kJ/mol}$  olarak bulunmuştur.

3- DBN:1-Hekzanol sisteminin karbon dioksitle gerçekleşen tepkimesinin kinetiğinin belirlenmesi amacıyla kütlece %2.5, %5, %7.5, %10, %15 ve %20'lik DBN:1-Hekzanol derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda tepkimenin DBN'ye göre 288 K'de derecesi 1.04, 298 K'de 0.92 ve 308 K'de 0.97 olarak bulunmuştur. DBN:1-Hekzanol sisteminin karbon dioksit ile tepkimesinin ileri yöndeki tepkime hız 288 K için  $302.5 \text{ m}^3/\text{kmol.s}$ , 293 K için  $526.4 \text{ m}^3/\text{kmol.s}$  ve de 298 K için  $620.1 \text{ m}^3/\text{kmol.s}$  olarak belirlenmiştir. Kütlece %5'lik, %10'luk, %15'lik ve %20'lik DBN:1-Hekzanol sistemi kullanılarak 288 K, 298 K ve 308 K sıcaklıklarında yapılan deneyler sonucunda tepkimelerin aktivasyon enerjileri sırasıyla  $26.76 \text{ kJ/mol}$ ,  $25.42 \text{ kJ/mol}$ ,  $27.66 \text{ kJ/mol}$  ve  $25.51 \text{ kJ/mol}$  olarak hesaplanmıştır.

4- TBD:1-Hekzanol sisteminin karbon dioksitle tepkimesinin incelenmesi ve kinetiğinin belirlenmesi amacıyla kütlece %5- %10- %15- %20TBD:1-Hekzanol derişiminde deneyler yapılmış ve bu deneyler sonucunda tepkimenin TBD'ye göre derecesinin 288, 298 ve 308 K'de 0.00 ile 1.00 arasında olduğu saptanmıştır. TBD:1-Hekzanol sisteminin karbon dioksit ile tepkimesinin ileri yöndeki tepkime hız 288 K için  $277.6 \text{ m}^3/\text{kmol.s}$ , 298 K için  $310.8 \text{ m}^3/\text{kmol.s}$  ve de 308 K için  $500.6 \text{ m}^3/\text{kmol.s}$  olarak belirlenmiştir. TMG:1-Hekzanol



sistemine benzer şekilde, TBD:1-Hekzanol sisteminin ileri yöndeki tepkime hız sabitleri oldukça küçüktür. Kütlece %5'lik, %10'luk, %15'lik ve %20'lik DBN:1-Hekzanol sistemi kullanılarak 288 K, 298 K ve 308 K sıcaklıklarında yapılan deneyler sonucunda tepkimelerin aktivasyon enerjileri sırasıyla 34.74 kJ/mol, 29.27 kJ/mol, 30.00 kJ/mol ve 34.74 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

**5-** TMG:1-Propanol sisteminin karbon dioksitle tepkimesinin incelenmesi ve kinetiğinin belirlenmesi amacıyla kütlece %2.5- %5- %7.5 ve %10TMG:1-Propanol derişiminde deneyler yapılmış ve bu deneyler sonucunda tepkimenin TMG'ye göre derecesinin 298 K'de 1.00 olarak belirlenmiştir. TMG:1-Propanol sisteminin karbon dioksit ile tepkimesinin ileri yöndeki tepkime hız sabiti 298 K'de 404.4 m<sup>3</sup>/kmol.s olarak belirlenmiştir. Kütlece %2.5'lik ve %5'lik TMG:1-Propanol sistemi kullanılarak 288 K, 293 K, 298 K, 303 K ve 308 K sıcaklıklarında yapılan deneyler sonucunda tepkimelerin aktivasyon enerjileri sırasıyla 4.13 kJ/mol ve 4.55 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. TMG:1-Hekzanol ve TMG:1-Propanol sistemlerine ait tepkimelerin ileri yöndeki tepkime hız sabitleri kıyaslanacak olursa, çözücü olarak kullanılan doğrusal alkolün zincir uzunluğunun tepkimenin hız sabitiyle ters orantılı olduğu yorumu yapılabilir.

**6-** DBU:[emim][Tf<sub>2</sub>N]:1-Hekzanol hibrit sisteminde, %10 DBU:%5 iyonik sıvı, %10 DBU:%10 iyonik sıvı, %10 DBU:%15 iyonik sıvı ve %10 DBU:%20 iyonik sıvı olarak hazırlanan 4 farklı iyonik sıvı kütlece yüzdesindeki çözeltilerin karbon dioksitle gerçekleşen tepkimesine ait ileri yöndeki tepkime hız sabitleri 283 K için 201.0 m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s, 288 K için 254.5 m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s, 298 K için 239.8 m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s ve 303 K için 411.4 m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s olarak bulunmuştur.

Aynı sistem için 283 K, 288 K, 298 K ve 303 K olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta kütlece %5- %10- %15 ve %20'lik iyonik sıvı derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda [DBU+İS]:1-Hekzanol sisteminin karbon dioksit ile tepkimelerinin dereceleri sırasıyla 1.24, 1.28, 1.36 ve 1.26; aktivasyon enerjileri ise sırasıyla 60.15 kJ/mol, 59.51 kJ/mol, 53.50 kJ/mol ve 51.47 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

**7-** TMG:[emim][Tf<sub>2</sub>N]:1-Hekzanol hibrit sisteminde, %10 TMG:%5 iyonik sıvı, %10 TMG:%10 iyonik sıvı, %10 TMG:%15 iyonik sıvı ve %10 TMG:%20 iyonik sıvı olarak hazırlanan 4 farklı iyonik sıvı kütlece yüzdesindeki çözeltilerin karbon dioksitle gerçekleşen tepkimesine ait ileri yöndeki tepkime hız sabitleri 283 K için 333.0m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s,

288 K için  $434.1 \text{ m}^6/\text{kmol}^2.\text{s}$ , 298 K için  $480.5 \text{ m}^6/\text{kmol}^2.\text{s}$  ve 303 K için  $730.5 \text{ m}^6/\text{kmol}^2.\text{s}$  olarak bulunmuştur.

Aynı sistem için 283 K, 288 K, 298 K ve 303 K olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta kütlece %5- %10- %15 ve %20'lik iyonik sıvı derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda [DBU+İS]:1-Hekzanol sisteminin karbon dioksit ile tepkimelerinin dereceleri sırasıyla 1.62, 1.47, 1.38 ve 1.26; aktivasyon enerjileri ise sırasıyla 43.98 kJ/mol, 47.79 kJ/mol, 45.18 kJ/mol ve 46.77 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

**8-** Çalışma kapsamında, sabit iyonik sıvı yüzdesinde artan organik baz yüzdesinin tepkime hız sabitlerine etkileri incelenmiştir. DBU:[emim][Tf<sub>2</sub>N]:1-Hekzanol ve TMG:[emim][Tf<sub>2</sub>N]:1-Hekzanol hibrit sistemlerine ait tepkimelerin ileri yöndeki tepkime hız sabitleri kıyaslanacak olursa, baz olarak TMG kullanıldığında tepkime hız sabitinin genellikle daha yüksek olduğu; aktivasyon enerjilerinin ise daha düşük olduğu görülmüştür.

**9-** DBU:[emim][Tf<sub>2</sub>N]:1-Hekzanol hibrit sisteminde %10 iyonik sıvı:%5 DBU, %10 iyonik sıvı:%10 DBU, %10 iyonik sıvı:%15 DBU ve %10 iyonik sıvı:%20 DBU olarak hazırlanan 4 farklı DBU kütlece yüzdesindeki çözeltilerin karbon dioksitle gerçekleşen tepkimesine ait ileri yöndeki tepkime hız sabitleri 283 K için  $58.27 \text{ m}^6/\text{kmol}^2.\text{s}$ , 288 K için  $63.78 \text{ m}^6/\text{kmol}^2.\text{s}$ , 298 K için  $70.48 \text{ m}^6/\text{kmol}^2.\text{s}$  ve 303 K için  $58.42 \text{ m}^3/\text{kmol}.\text{s}$  olarak bulunmuştur.

Aynı sistem için 283 K, 298 K ve 303 K olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta kütlece %5- %10- %15 ve %20'lik DBU derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda [DBU+İS]:1-Hekzanol sisteminin karbon dioksit ile tepkimesinin dereceleri sırasıyla 1.97, 1.69 ve 1.03; aktivasyon enerjileri ise sırasıyla 65.04 kJ/mol, 57.67 kJ/mol, 59.36 kJ/mol ve 50.59 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

**10-** TMG:[emim][Tf<sub>2</sub>N]:1-Hekzanol hibrit sisteminde %10 iyonik sıvı:%5 TMG, %10 iyonik sıvı:%10 TMG, %10 iyonik sıvı:%15 TMG ve %10 iyonik sıvı:%20 TMG olarak hazırlanan 4 farklı TMG kütlece yüzdesindeki çözeltilerin karbon dioksitle gerçekleşen tepkimesine ait ileri yöndeki tepkime hız sabitleri 283 K için  $34.1 \text{ m}^6/\text{kmol}^2.\text{s}$ , 288 K için  $94.1 \text{ m}^6/\text{kmol}^2.\text{s}$ , 298 K için  $156.9 \text{ m}^6/\text{kmol}^2.\text{s}$  ve 303 K için  $198.7 \text{ m}^6/\text{kmol}^2.\text{s}$  olarak bulunmuştur.

Aynı sistem için 283 K, 288 K, 298 K ve 303 K olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta kütlece %5- %10- %15 ve %20'lik TMG derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda [TMG+İS]:1-

Hekzanol sisteminin karbon dioksit ile tepkimesinin dereceleri sırasıyla 1.30, 1.52, 1.61 ve 1.87; aktivasyon enerjileri ise sırasıyla 65.04 kJ/mol, 57.67 kJ/mol, 59.36 kJ/mol ve 50.59 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

**11-** DBN:[emim][Tf<sub>2</sub>N]:1-Hekzanol hibrit sisteminde %10 iyonik sıvı:%5 DBN, %10 iyonik sıvı:%10 DBN, %10 iyonik sıvı:%15 DBN ve %10 iyonik sıvı:%20 DBN olarak hazırlanan 4 farklı DBN kütlece yüzdesindeki çözeltilerin karbon dioksitle gerçekleşen tepkimesine ait ileri yöndeki tepkime hız sabitleri 283 K için 7.55 m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s, 288 K için 19.63 m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s, 298 K için 37.83 m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s ve 303 K için 279.9 m<sup>3</sup>/kmol.s olarak bulunmuştur.

Aynı sistem için 283 K, 288 K, 298 K ve 303 K olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta kütlece %5- %10- %15 ve %20'lik DBN derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda [DBN+İS]:1-Hekzanol sisteminin karbon dioksit ile tepkimesinin dereceleri sırasıyla 1.12, 1.22, 1.39 ve 0.93; aktivasyon enerjileri ise sırasıyla 67.36 kJ/mol, 67.08 kJ/mol, 63.93 kJ/mol ve 67.96 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

**12-** TBD:[emim][Tf<sub>2</sub>N]:1-Hekzanol hibrit sisteminde %10 iyonik sıvı:%5 TBD, %10 iyonik sıvı:%10 TBD, %10 iyonik sıvı:%15 TBD ve %10 iyonik sıvı:%20 TBD olarak hazırlanan 4 farklı TBD kütlece yüzdesindeki çözeltilerin karbon dioksitle gerçekleşen tepkimesine ait ileri yöndeki tepkime hız sabitleri 283 K için 41.00 m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s, 288 K için 45.92 m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s, 298 K için 74.43 m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s ve 303 K için 141.5 m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s olarak bulunmuştur.

Aynı sistem için 283 K, 288 K, 298 K ve 303 K olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta kütlece %5- %10- %15 ve %20'lik TMG derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda [TMG+İS]:1-Hekzanol sisteminin karbon dioksit ile tepkimesinin dereceleri sırasıyla 1.45, 1.40, 1.651 ve 1.63; aktivasyon enerjileri ise sırasıyla 54.74 kJ/mol, 58.08 kJ/mol, 54.24 kJ/mol ve 52.26 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

**13-** Bu tez çalışması kapsamında incelenen organik bazlarınsabit iyonik sıvı yüzdesinde elde edilen tepkime hız sabitlerine etkileri TMG> TBD≥ DBU> DBNşeklinde sıralanabilir. Mevcut literatürdeiyonik sıvı- CO<sub>2</sub> tutan organik sıvı hibrit çözücü sistemlerinin karbon dioksitle gerçekleşen tepkimesinin kinetiğine dair bir çalışmaya rastlanmamıştır. Dolayısıyla elde edilen verilerin kıyaslanması mümkün olmamıştır. Ancak, popüler bir amin olan DEA için durdurulmuş akış sistemiyle Siemieniec vd. (2012) elde ettiği sonuçlarla bir karşılaştırma yapılırsa aynı sıcaklık ve baz derişiminde tepkime hız sabitinin

KD-TOS sistemlerinde yaklaşık iki kat daha büyük olduğu görülmüştür. Örneğin, 25 °C de sulu 0.5M DEA için  $k_0$  236,5 s<sup>-1</sup> iken (Siemieniec vd. (2012) ), bu çalışmada 1-hekzanol ortamında 0.22M İS ve 0.58M DBU içeren çözücünün  $k_0$  değeri 563 s<sup>-1</sup> bulunmuştur.

**14-** Hekzanol ortamında CO<sub>2</sub> ile aktivatör ilaveli KD-TOS'ların tepkimesinin kinetiğini incelemek için halkalı yapıya ve birden fazla amino grubuna sahip Piperazin (PZ), AEPZ (1-(2-Aminoethyl)piperazine) ve NHEPZ (1-(2-Hydroxyethyl)piperazine) kullanılmıştır. Hekzanol ortamında kütlece %10 (0.55M) DBU konsantrasyonu sabit tutulup, aktivatör konsantrasyonu (0.0 kmol/m<sup>3</sup>– 0.25 kmol/m<sup>3</sup>) değiştirilerek hazırlanan karışımların 298 K'deileri yöndeki hız sabitleri PZ için 7448.19 m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s, AEPZ için 1274.75 m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s ve NHEPZ için 2853.75 m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s olarak bulunmuştur. Bu veriler ışığında, tepkime hızları nispeten küçük olan KD-TOS sistemlerinin tepkime hızlarının küçük miktarlarda eklenen PZ ve PZ türevleri ile arttırılabileceği ispat edilmiştir.

**15-** Hekzanol ortamında kütlece %10 (0.75M) TMG konsantrasyonu sabit tutulup, aktivatör konsantrasyonu (0.0 kmol/m<sup>3</sup>– 0.25 kmol/m<sup>3</sup>) değiştirilerek hazırlanan karışımların 298 K'de ileri yöndeki hız sabitleri PZ için 2475.81 m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s, AEPZ için 1232.45 m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s ve NHEPZ için 11699.91 m<sup>6</sup>/kmol<sup>2</sup>.s olarak bulunmuştur. Bu veriler ışığında, tepkime hızları nispeten küçük olan KD-TOS sistemlerinin tepkime hızlarının küçük miktarlarda eklenen PZ ve PZ türevleri ile arttırılabileceği ispat edilmiştir.

**16-** Gaz-sıvı temas sistemiyle gerçekleştirilen ardışık absorpsiyon-desorpsiyon deneylerinde 0.01 mol İS, 0.02 mol DBU ve 0.4 mol hekzanol sisteminin 30 °C ve 1 barg'da farklı karıştırma hızlarında tutulan CO<sub>2</sub> miktarlarının benzer olduğu ama dengeye ulaşma sürelerinin artan karıştırma hızıyla azaldığı görülmüştür. Yapılan tüm deneysel işlemlerde, kütle transfer hızını arttırmak için yüksek hızda karıştırma yapılmıştır. Bu amaçla, gaz-sıvı temas sisteminin maksimum karıştırma hızı olan 500 rpm'de çalışılmış ve böylece çözeltilerin çok iyi karıştığı varsayımı yapılmıştır.

**17-** 30 ml olarak hazırlanan kütlece %10 iyonik sıvı- %5 DBU, %10 iyonik sıvı- %10 DBU, %10 iyonik sıvı- %15 DBU ve %10 iyonik sıvı- %20 DBU olmak üzere 4 farklı DBU:[emim][Tf<sub>2</sub>N]:1-Hekzanol hibrit sisteminin ilk absorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0.0080, 0.0204, 0.0307 ve 0.0535 mol CO<sub>2</sub> olarak belirlenmiştir. Aynı çözeltilerin başlangıç absorpsiyon hızları ise sırasıyla 1.14x10<sup>-5</sup>, 2.14x10<sup>-5</sup>, 1.86x10<sup>-5</sup> ve 3.41x10<sup>-5</sup> kmol/m<sup>2</sup>.s olarak hesaplanmıştır.

**18-** 30 ml olarak hazırlanan küttelece %10 iyonik sıvı- %5 DBN, %10 iyonik sıvı- %10 DBN, %10 iyonik sıvı- %15 DBN ve %10 iyonik sıvı- %20 DBN olmak üzere 4 farklı DBN:[emim][Tf<sub>2</sub>N]:1-Hekzanol hibrit sisteminin ilk absorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0.0191, 0.0192, 0.0266 ve 0.0374 mol CO<sub>2</sub> olarak belirlenmiştir. Aynı çözeltilerin başlangıç absorpsiyon hızları ise sırasıyla 2.55x10<sup>-5</sup>, 3.36x10<sup>-5</sup>, 3.50x10<sup>-5</sup> ve 3.64x10<sup>-5</sup> kmol/m<sup>2</sup>.s olarak hesaplanmıştır.

**19-** 30 ml olarak hazırlanan küttelece %10 iyonik sıvı- %5 TMG, %10 iyonik sıvı- %10 TMG, %10 iyonik sıvı- %15 TMG ve %10 iyonik sıvı- %20 TMG olmak üzere 4 farklı TMG:[emim][Tf<sub>2</sub>N]:1-Hekzanol hibrit sisteminin ilk absorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0.0169, 0.0361, 0.0402 ve 0.04305 mol CO<sub>2</sub> olarak belirlenmiştir. Aynı çözeltilerin başlangıç absorpsiyon hızları ise sırasıyla 2.95x10<sup>-5</sup>, 2.82x10<sup>-5</sup>, 3.46x10<sup>-5</sup> ve 2.96x10<sup>-5</sup> kmol/m<sup>2</sup>.s olarak hesaplanmıştır.

**20-** 30 ml olarak hazırlanan küttelece %10 iyonik sıvı- %5 TBD ve %10 iyonik sıvı- %10 TBD olmak üzere 2 farklı TBD:[emim][Tf<sub>2</sub>N]:1-Hekzanol hibrit sisteminin ilk absorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0.0075, 0.0114 mol CO<sub>2</sub> olarak belirlenmiştir. Aynı çözeltilerin başlangıç absorpsiyon hızları ise sırasıyla 1.46x10<sup>-5</sup> ve 2.36 x10<sup>-5</sup> kmol/m<sup>2</sup>.s olarak hesaplanmıştır.

**21-** Sabit iyonik sıvı yüzdesinde artan organik baz yüzdesini CO<sub>2</sub> yükleme performansına etkisi incelendiğinde artan reaktant miktarı absorpsiyon kapasitesi ve başlangıç absorpsiyon hızı değerlerini arttırdığı gözlemlenmiştir. DBU:[emim][Tf<sub>2</sub>N]:1-Hekzanol hibrit sisteminde birim DBU molü başına 1.33 mol CO<sub>2</sub> absorplanmıştır. DBN:[emim][Tf<sub>2</sub>N]:1-Hekzanol hibrit sisteminde birim DBN molü başına 0.91 mol CO<sub>2</sub> absorplanmıştır. TMG:[emim][Tf<sub>2</sub>N]:1-Hekzanol hibrit sisteminde birim TMG molü başına 1.16 mol CO<sub>2</sub> absorplanmıştır. TBD:[emim][Tf<sub>2</sub>N]:1-Hekzanol hibrit sisteminde ise birim TBD molü başına 0.64 mol CO<sub>2</sub> absorplanmıştır. Hazırlanan hibrit çözeltilerin soğurduğu karbon dioksit miktarları ticari monoetanol amin proseslerinde ulaşılan 0.5 mol CO<sub>2</sub> değerinden yüksektir.

**22-** Yapılan termal gravimetrik analizler, hibrit sistemlerin yüksek sıcaklıklara kadar kararlılıklarını korudukları ve uygun desorpsiyon sıcaklığının 90-105°C aralığında olabileceğini göstermiştir. Ayrıca, hibrit sistemlerde iyonik sıvı yüzdesindeki artışın çözeltiyi termal olarak daha kararlı hale getirdiği sonucuna varılmıştır. Bu kapsamda kullanılan [emim][Tf<sub>2</sub>N]'nin bozunma sıcaklığının 475 °C olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca

her absorpsiyon ve desorpsiyon döngüsünden sonra yapılan FT-IR analizleri ile hibrit sistemlerin CO<sub>2</sub> ile tersinir tepkime verdiği kanıtlanmıştır.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] B., Metz, O., Davidson, H., de Coninck, M., Loos, L., Meyer (Eds.), *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, New York, **2005**.
- [2] Halmann, M., M., Stenberg, M., *Greenhouse Gas Carbon Dioxide Mitigation*, CRC Press LLC, Boca Raton, FL, **1999**.
- [3] C., Stewart, M., A., Hessami, A Study of Methods of Carbon Dioxide Capture and Sequestration - The Sustainability of a Photosynthetic Bioreactor Approach, *Energy Convers. Manage.*, 46, 403–420, **2005**.
- [4] The Scientific Basis, Impacts, Adaptation and Vulnerability Mitigation, *International Panel on Climate Change*, **2001**.
- [5] Anonim, Accelerating the Uptak 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] da Silva, E., F., and Svendsen, H., F., Study of the Carbamate Stability of Amines Using ab Initio Methods and Free-Energy Perturbations, (Trondheim, Norway), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 2497-2504, **2006**.
- [7] Li, J., Henni, A., Tontiwachwuthikul, P., Reaction Kinetics of CO<sub>2</sub> in Aqueous Ethylenediamine, Ethyl Ethanolamine, and Diethyl Monoethanolamine Solutions in the Temperature Range of 298-313 K: Using Stopped-Flow Technique, (Trondheim, Norway), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 990, **2008**.
- [8] 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, (Oxford, United Kingdom), *Energy Procedia*, 1187-1195, **2009**.
- [9] Peeters, A., N., M., Faaij, A., P., C., Turkenburg, W., C., Techno-Economic Analysis of Natural Gas Combined Cycles with Post-Combustion CO<sub>2</sub> Absorption, Including a Detailed Evaluation of the Development Potential, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, (The Netherlands), 1, 396-417, **2007**.
- [10] Kohl, A., and Nielsen, R., *Gas Purification*, 5. Edition, Gulf Publishing Company, Texas, **1997**.

- [11] CO<sub>2</sub> Capture and Geological Storage: State of the Art, *Oil & Gas Science and Technology*, 60, 3, **2005**.
- [12] Bishnoi, S., and Rochelle, G., T., Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Piperazine: Reaction Kinetics, Mass Transfer and Solubility, *Chem. Eng. Sci.*, 55, 5531, **2000**.
- [13] C., S., Ume, P., Gördesli, E., Alper, Kinetics of Carbon Dioxide Reaction with Aqueous Mixture of Piperazine and 2-amino-2-ethyl-1,3-propanediol, *International Journal of Chemical Kinetics*, **2012**.
- [14] F., P., Gordesli, E., Alper, The Kinetics of Carbon Dioxide Capture by Solutions of Piperazine and N-Methyl Piperazine, *Int.Journal of Warming*, 3, 67-76, **2011**.
- [15] M., Hasib-ur-Rahman, M., Siaj, F., Larachi, Ionic Liquids for CO<sub>2</sub> Capture- Development and Progress, *Chemical Engineering and Processing*, 49, 4, 313-322, **2010**.
- [16] Anthony, J., L., Maginn, E., J., Brennecke, J., F., Solubilities and Thermodynamic Properties of Gases in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3- Methylimidazolium Hexafluorophosphate, *J. Phys. Chem. B.*, 106, 7315-7320, **2002**.
- [17] C., Cadena, J., L., Anthony, J., K., Shah, T., I., Morrow, Why is CO<sub>2</sub> So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids? Notre Dame, Indiana, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 5300–5308, **2004**.
- [18] D., Camper, J., E., Bara, D., L., Gin, R., D., Noble, Room-Temperature Ionic Liquid-Amine Solutions: Tunable Solvents for Efficient and Reversible Capture of CO<sub>2</sub>, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 8496–8498, **2008**.
- [19] K., E., Gutowski, E., J., Maginn, Amine-Functionalized Task-Specific Ionic Liquids: A Mechanistic Explanation for the Dramatic Increase in Viscosity Upon Complexation with CO<sub>2</sub> From Molecular Simulation, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 14690–14704, **2008**.
- [20] Li, X., and Jessop, P., G., *CO<sub>2</sub> Based Polarity Switchable Solvents and Applications*, Doctorate Thesis, Queen's University, Ontario, Canada, **2006**.
- [21] Eckert, C., A., Liotta, C., L., Bush, D., Brown, J., S., Hallett, J., P., Sustainable Reactions in Tunable Solvents, *J. Phys. Chem.*, 108, 18108-18118, **2004**.
- [22] Phan, L., Jessop, P., G., Chiu, D., Heldebrant, D., J., Huttenhower, H., John, E., Li, X., Pollet, P., Wang, R., Eckert, C., A., Liotta, C., L., Switchable Solvents Consisting of Amidine/Alcohol or Guanidine/Alcohol Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 539-545, **2008**.



- [23] Herzog, H., J., Scaling Up Carbon Dioxide Capture and Storage: From Megatons to Gigatons. *Energy Economics*, 33(4): 597-604, **2011**.
- [24] Orr, J., F., M., CO<sub>2</sub> Capture and Storage: Are We Ready?, *Energy & Environmental Science*, 2(5): 449-458, **2009**.
- [25] Schach, M., O., et al., Techno-Economic Analysis of Postcombustion Processes for the Capture of Carbon Dioxide from Power Plant Flue Gas, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(5): 2363-2370, **2010**.
- [26] Zhang, X, et.al, Carbon Capture with Ionic Liquids: Overview and Progress. *Energy Environ, Sci. Energy and Environmental Science*, 5(5): 6668-6681, **2012**.
- [27] Uner, D., Oymak, M., Mert, Ipek, Bahar, CO<sub>2</sub> Utilisation by Photocatalytic Conversion to Methane and Methanol, *International Journal of Global Warming*, 3, 142-162, **2011**.
- [28] Druckenmiller, M., L., Maroto-Valer, M., M., Carbon Sequestration Using Brine of Adjusted pH to Form Mineral Carbonates, *Fuel Process. Technol.* 86, 1599–1614, **2005**.
- [29] Patel, H., A., Yavuz, C., T., Noninvasive Functionalization of Polymers of Intrinsic Microporosity for Enhanced CO<sub>2</sub> Capture, *Chem. Commun.*, 48, 9989-9991, **2012**.
- [30] MacDowell, N., Florin, N., Buchard, A., Hallett, J., Galindo, A., Jackson, G., Adjiman, C., S., Williams, C., K., Shah, N., Fennell, P., An Overview of CO<sub>2</sub> Capture Technologies, *Energ. Environ., Sci.* 3, 1645-1669, **2010**.
- [31] Patel, H., A., Karadas, F., Canlier, A., Park, J., Deniz, E., Jung, Y., Atilhan, M., Yavuz, C., T., High Capacity Carbon Dioxide Adsorption by Inexpensive Covalent Organic Polymers, *J. Mater. Chem.*, 22, 8431-8437, **2012**.
- [32] Patel et al., Carbon Dioxide Laser Operating Upon a Vibrational-Rotational Transition Carbon Dioxide Laser, *Patent No. 3*, 596, 202, **2012**.
- [33] Barzagli, F., Mani, M., Peruzzini, A., <sup>13</sup>C NMR Study of The Carbon Dioxideabsorption and Desorption Equilibria by Aqueous 2-Aminoethanol and Nmethyl-Substituted 2-Aminoethanol, *Energy Environ., Sci.* 2, 322–330, **2009**.
- [34] Mandal, B., P., Kundu, M., Bandyopadhyay, S., S., Physical Solubility and Diffusivity of N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> Into Aqueous Solutions of (2-Amino-2-Methyl-1-Propanol + Monoethanolamine) and (N-Methyldiethanolamine + Monoethanolamine), *J. Chem. Eng.*, 50, 352–358, **2005**.
- [35] Chaffee, A., L., Knowles, G., P., Z., Liang, CO<sub>2</sub> Capture by Adsorption: Materials and Process Development, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 1, 11–18, **2007**.

- [36] Ebner, D., Ritter, J., A., State-of-The-Art Adsorption and Membrane Separation Processes for Carbon Dioxide Production From Carbon Dioxide Emitting Industries, *Sep. Sci. Technol.*, 44, 1273–1421, **2009**.
- [37] Powell, C., E., and G., G., Qiao, Polymeric CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gas Separation Membranes for The Capture of Carbon Dioxide from Power Plant Flue Gases, *Journal of Membrane Science*, 279(1–2): 1-49, **2006**.
- [38] Zelenak, V., Badanicova, M., Halamova, D., Amine-Modified ordered Mesoporous Silica: Effect of Pore Size On Carbon Dioxide Capture, *Chem. Eng. J.*, 144, 336–342, **2008**.
- [39] Serna-Guerrero, R., Da'na E., Sayari, A., New insights into the interactions of CO<sub>2</sub> with amine-functionalized silica, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 9406–9412, **2008**.
- [40] Druckenmiller, M., L., Maroto-Valer M., M., Carbon Sequestration Using Brine of Adjusted pH to Form Mineral Carbonates, *Fuel Process. Technol.*, 86, 1599–1614, **2005**.
- [41] Bilsen Beşergil, *Petrokimya Teknolojisi*, Kimya Dizisi, 392 s, Gezi Kitabevi, Ankara, ISBN : 9789754837964, **2000**.
- [42] S., Miller, Ethylene and Its Industrial Derivative, *Ernest Benn Limited*, London, 948, **1969**.
- [43] Kirk- Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed. , Vol., 9(Ethylene Oxide, pp9 15-959), Wiley, **1994**.
- [44] Bilsen Beşergil, *Hampetrolden Petrokimyasallara El Kitabı*, Gazi Kitabevi, ISBN 978-975-01762-0-3, 780, **2007**.
- [45] Chauvel, a., Lefebvre, g., Synthesis-Gas Derivatives and Major Hydrocarbons, Editions Technip, Petrochemical Processes, Volume 1, 405, **1989**.
- [46] Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R., B., Bland, A., E., Wright, I., Progress in Carbon Dioxide Separation and Capture, (*China*), a review, *Journal of Environmental Science*, 20, 14–27, **2008**.
- [47] Bert, Metz, III, *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture And Storage*. United States: Cambridge University Press, New York, **2005**.
- [48] Hu, Y., H., Ruckenstein, E., Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO<sub>2</sub> Reforming, in Advances in Catalysis. *Academic Press*, 297-345, **2004**.

- [49] 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**.
- [50] Ramdin, M., De Loos, T., W., Vlugt, 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**.
- [51] Gantert, S., Möller, D., Ultrasonic Desorption of CO<sub>2</sub> – A New Technology to Save Energy and Prevent Solvent Degradation, *Chem.Eng.Technol.*, 35,3, 576-78, **2012**.
- [52] Stern et al, An Electrochemically-Mediated Gas Separation Process for Carbon Abatement, *Energy Procedia*, 37, 1172 – 1179, **2013**.
- [53] 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**.
- [54] 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**.
- [55] J., Van Der Sluijs, C., Hendriks, K., Blok, Feasibility of polymer membranes for carbon dioxide recovery from flue gasses, *Energy Convers. Manag.*, 33, 429, **1992**.
- [56] P., Feron, A., Jansen, R., Klaassen, Membrane Technology in Technology in Carbon Dioxide Removal, *Energy Convers. Manag.* 33, 421, **1992**.
- [57] Haupt, G., Zimmerman, R., Pruschek, G., Oeljeklaus, GHGT-6, *Sixth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, October 1–4, Kyoto, Japan, **2002**.
- [58] Abu-Zahra, M., R., Léon, H., J., Schneiders<sup>a</sup>, John, P., M., Niederer<sup>b</sup>, Geert, F., Versteeg<sup>b</sup>, Paul, H., M., Feron, CO<sub>2</sub> Capture From Power Plants: Part I. A Parametric Study Of The Technical Performance Based on Monoethanolamine, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1, 1, 37–46, **2007**.
- [59] Giovanni, Astarita, David, W., Savage, Attilio, Bisio, Gas Treating with Chemical Solvents, *John Wiley*, 493, **1983**.

- [60] Henni, A., J., Hromek, P., Tontiwachwuthikul, A Comprehensive Study of Various Aqueous Alkanolamine Solutions: Excess Volumes and Viscosity Deviations, *The 52<sup>nd</sup> Canadian Chemical Engineering Conference*, October 20-24, Vancouver, **2002**.
- [61] Pennline, H., W., et al., Progress in Carbon Dioxide Capture and Separation Research for Gasification-Based Power Generation Point Sources. *Fuel Processing Technology*, 89, 9, 897-907, **2008**.
- [62] Olajire, A., A., CO<sub>2</sub> Capture and Separation Technologies for End-of-Pipe Applications, *A Review. Energy*, 35: 2610–2628, **2010**.
- [63] Tan, C., Chen, J., Absorption of Carbon Dioxide with Piperazine and Its Mixtures in a Rotating Packed Bed, *Sep. Purif. Technol.*49, 174–180, **2006**.
- [64] Yu, C., H., Cheng, H.,H., Tan, C., S., CO<sub>2</sub> Capture by Alkanolamine Solutions Containing Diethylenetriamine and Piperazine in a Rotating Packed Bed, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 9: 136–147, **2012**.
- [65] Figueroa, J., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H., Srivastava, R., Advances in CO<sub>2</sub> Capture Technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2: 9–20. **2008**.
- [66] Huang, C., H., Chang, K., P., Yu, C., T., Chiang, P., C., Wang, C., F., Development of High-Temperature CO<sub>2</sub> Sorbents Made of CaO-based Mesoporous Silica, *Chem. Eng. J.*161: 129–135, **2010**.
- [67] Bobicki, E.,R., Liu, Q., Xu, Z., Zeng, H., Carbon Capture and Storage Using Alkaline Industrial Wastes. *Prog., Energy Combust. Sci.*38: 302–320, **2012**.
- [68] Lide, D., R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84 ed., CRC Press: Boca Raton, Florida, **2003**.
- [69] Benamor, A., Si-Ali, B., Aroua, M., K., Kinetic of CO<sub>2</sub> Absorption and Carbamate Formation in Aqueous Solutions of Diethanolamine, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **2007**.
- [70] Alper, E., Reaction-Mechanism and Kinetics of Aqueous-Solutions of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol and Carbon Dioxide, *Industrial & Engineering Chemistry Research*,29, 8, 1725-1728,**1990**.
- [71] Ali, S., H., Kinetic Study of The Reaction of Diethanolamine with Carbon Dioxide in Aqueous and Mixed Solvent Systems: Application to Acid Gas Cleaning, *Sep. and Purif. Tech.*, 38, 28, **2004**.

- [72] Versteeg, G., F., Van Dijck, L., A., J., van Swaaij, W., P., M., On the Kinetics Between CO<sub>2</sub> And Alkanolamines Both in Aqueous and Non-Aqueous Solutions. An overview, *Chem. Eng. Comm.* 144, 113, **1996**.
- [73] Carson, J., K., Marsh, K., N., Mather., A., E., Enthalpy of Solution of Carbon Dioxide in (Water + Monoethanolamine, or Diethanolamine, or N-Methyldiethanolamine) and (Water + Monoethanolamine + N-Methyldiethanolamine at T = 298.15 K, *J. Chem. Therm.*, 32:1285–1296, **2000**.
- [74] Benamor, A, Aroua, M., K., Modeling of CO<sub>2</sub> Solubility and Carbamate Concentration in DEA, MDEA and Their Mixtures Using the Deshmukh-Mather Model, *Fluid Phase Equilibria Journal*, 231 150–162, **2005**.
- [75] Ume, C., S., Ozturk, M., C., Alper, E., Kinetics of CO<sub>2</sub> Absorption by a Blended Aqueous Amine Solution, *Chemical Engineering & Technology*, 35, 3, 464-468, **2012**.
- [76] Heldebrant, D., J., 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**.
- [77] Jessop, P., et.al., Green chemistry: Reversible Nonpolar-to-Polar Solvent. *Nature*, 436, 7054, **2005**.
- [78] Öztürk, M. C., Ume, C. S. , Alper, E., Reaction Mechanism and Kinetics of 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene and Carbon Dioxide in Alkanol Solutions, *Chemical Engineering & Technology*, 35, 12, **2012**.
- [79] 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**.
- [80] Yuksel-Orhan, O. , Ozturk, M. C., Seker, A. , Alper, E., Kinetics and performance studies of switchable solvent TMG (1,1,3,3-tetramethylguanidine)/1-propanol/carbon dioxide system, *Turkish Journal of Chemistry*, doi:10.3906/kim-1401-56, **2014**.
- [81] Muldoon, M., J., Aki, S., N., V., K., Anderson, J., L., Dixon, J., K., Brennecke, J., F., Improving Carbon Dioxide Solubility in Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B.*, 111, 9001-9009, **2007**.

- [82] Muhammad, Waseem, Arshad, Master Thesis, *CO<sub>2</sub> Capture Using Ionic Liquids*, Department of Chemical and Biochemical Engineering Technical University of Denmark, **2009**.
- [83] McEwen, A., B., Ngo, H., L., LeCompte, K., Goldman, J., L., Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 1687-1695, **1999**.
- [84] Seddon, K., R., Stark, A., Torres, M., J., Influence of Chloride, Water, and Organic Solvents on the Physical Properties of Ionic Solids, *Pure Appl. Chem.*, 72, 2275-2287, **2000**.
- [85] Huddleston, J., G., Visser, A., E., Reichert, W., M., Willauer, H., D., Broker, G., A., Rogers, R., D., Characterization and Comparison of Hydrophilic and Hydrophobic Room Temperature Ionic Liquids Incorporating the Imidazolium Cation. *Green Chem.*, 3, 156-164, **2001**.
- [86] E., K., Shin, B., C., Lee, High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Ionic Liquids, 1-alkyl-3-Methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate, *J. Chem. Eng. Data* 53, 2728-2734, **2008**.
- [87] J., Palgunadi, J., E., Kang, D., Q., Nguyen, J., H., Kim, B., K., Min, S., D., Lee, H., Kim, H., S., Kim, Solubility of CO<sub>2</sub> in Dialkylimidazolium Dialkylphosphate Ionic Liquids, *Thermochim. Acta*, 494, 94-98, **2009**.
- [88] R., E., Baltus, B., H., Culbertson, S., Dai, H., Luo, D., W., DePaoli, Low-Pressure Solubility of Carbon Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids Measured with a Quartz Crystal Microbalance, *J. Phys. Chem. B*, 108 721-727, **2004**.
- [89] Y., Hou, R., E., Baltus, Experimental Measurement of The Solubility and Diffusivity of CO<sub>2</sub> in Room-Temperature Ionic Liquids Using a Transient Thin-Liquid-Film Method, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 8166-8175, **2007**.
- [90] M., B., Shiflett, A., Yokozeki, Solubilities and Diffusivities of Carbon Dioxide in Ionic Liquids: [Bmim][PF<sub>6</sub>] and [Bmim][BF<sub>4</sub>], *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 4453-4464, 2005.
- [91] Anthony, J., L., Anderson, J., L., Maginn, E., J., Brennecke, J., F., Anion Effects on Gas Solubility in IIs., *J. Phys. Chem. B*, 109, 6366-6374, **2005**.
- [92] Camper, D., Becker, C., Koval, C., Noble, R., Low Pressure Hydrocarbon Solubility in Room Temperature IIs Containing Imidazolium Rings Interpreted Using Regular Solution Theory, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 1928-1933, **2005**.

- [93] Scovazzo, P., Camper, D., Kieft, J., Poshusta, J., Koval, C., Noble, R. Regular Solution Theory and CO<sub>2</sub> Gas Solubility in Room Temperature ILs. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 6855–6860, **2004**.
- [94] L., M., G., Sanchez, G., W., Meindersma, A., B., de Haan, Solvent Properties of Functionalized ionic Liquids for CO<sub>2</sub> Absorption, *Chem. Eng. Res. Des.* 85, A1, 31–39, **2007**.
- [95] S., P., M., Ventura, J., Pauly, J., L., Daridon, J., A., L., da Silva, I., M., Marrucho, A., M., A., Dias, J., A., P., Coutinho, High Pressure Solubility Data of Carbon Dioxide in (Tri-Isobutyl(Methyl)Phosphonium Tosylate +Water) Systems, *J. Chem. Thermodyn.*, 40, 1187–1192, **2008**.
- [96] X., Li, M., Hou, Z., Zhang, B., Han, G., Yang, X., Wang, L., Zou, Absorption of CO<sub>2</sub> By Ionic Liquid/Polyethylene Glycol Mixture and the Thermodynamic Parameters, *Green Chem.*, 10, 879–884, **2008**.
- [97] I., Ion, H., R., Muhammad, L., Faiçal, CO<sub>2</sub> absorption in diethanolamine/ionic liquid emulsions- Chemical kinetics and mass transfer study, *Chem. Eng. J.* 240, 16–23, **2014**.
- [98] P., J., Carvalho, V., H., Alvarez, B., Schroder, A., M., Gil, I., M., Marrucho, M., Aznar, L., M., N., B., F., Santos, J., A., P., Coutinho, Specific Solvation Interactions of CO<sub>2</sub> on Acetate and Trifluoroacetate Imidazolium Based Ionic Liquids at High Pressures, *J. Phys. Chem. B*, 113, 6803–6812, **2009**.
- [99] P., J., Carvalho, V., H., Alvarez, I., M., Marrucho, M., Aznar, J., A., P., Coutinho, High Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide and 1-Butyl-3-Methylimidazolium Dicyanamide ionic Liquids, *J. Supercrit. Fluids*, 50, 105–111, **2009**.
- [100] Liao, C., Li, M., Kinetics of Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Solutions of Monoethanolamine + N -Methyldiethanolamine, 57, 4569–4582, **2002**.
- [101] 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**.
- [102] Taib, M., M., Murugesan, T., Solubilities of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of Ionic Liquids (ILs) and Monoethanolamine (MEA) at Pressures from (100 to 1600 kPa), *Chemical Engineering Journal*, **2010**.
- [103] Ahmady, A., Hasmin, A., Aroua, M., Experimental Investigation on the Solubility and Initial Rate of Absorption of CO<sub>2</sub> in Aqueous Mixtures of Methyldiethanolamine

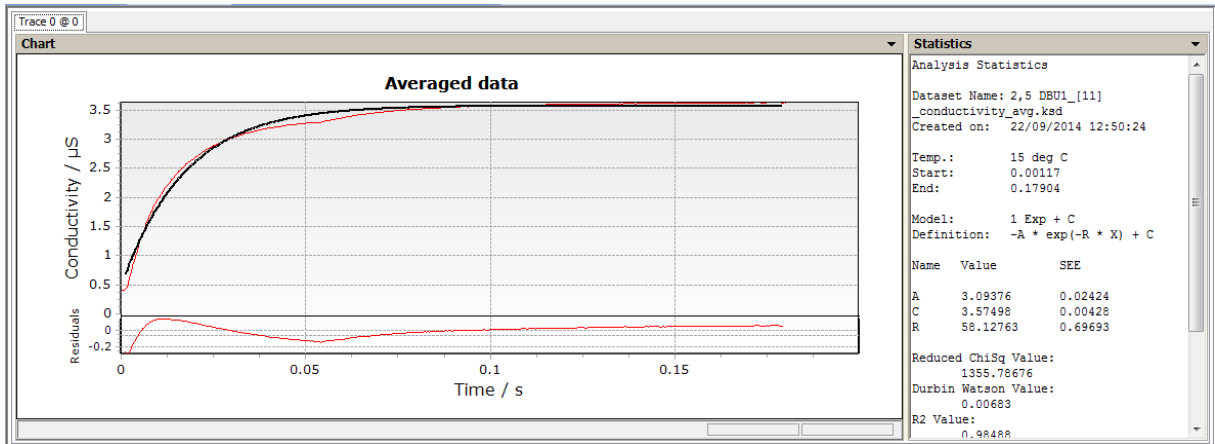
with the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, *Fluid Phase Equilibria*, **2010**.

- [104] 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**.
- [105] Caplow, M., Kinetics of Carbamate Formation and Breakdown, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6795, **1968**.
- [106] Danckwerts, P., V., Kennedy, A., M., Kinetics of Liquid-Film Processes in Gas Absorption, Part II: Measurements of Transient Absorption Rates, *Trans.Instn. Chem. Engrs.*, **32**, S53, **1954**.
- [107] Davis, R., A., Sandall, O., C., Kinetics of The Reaction of Carbon Dioxide with Secondary Amines in Polyethylene Glycol, *Chem. Eng. Sci.* **48**:3187, **1993**.
- [108] Glasscock, D., A., Rochelle, G., T., *Modeling and Experimental Study of Carbon Dioxide Absorption into Aqueous, Alkanolamines*, Doctorate Thesis, University of Texas at Austin, Texas, USA., **1990**.
- [109] Crooks, J., E., Donnellan, J., P., , Kinetics and Mechanism of the Reaction Between Carbon Dioxide and Amines in Aqueous Solution, *Journal of Chemical Society of Perkin Transactions*, **331**, **1989**.
- [110] da Silva, E. F. and Svendsen, H., F., The Chemistry of CO<sub>2</sub> Absorption in Amine Solutions Studied by Computational Chemistry, *7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Vancouver, Canada, **2004**.
- [111] Vaidya, P., D., Kenig, E., Y., CO<sub>2</sub>-Alkanolamine Reaction Kinetics: A review of Recent Studies, *Chem. Eng. Technol.*, **30**,11, 1467–1474, **2007**.
- [112] Donaldson, T., L., Nguyen, Y., N., Carbon Dioxide Reaction Kinetics and Transport in Aqueous Amine Membrane, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **19**, 260, **1980**.
- [113] Jorgensen, E., Faurholt, C., Reactions between Carbon Dioxide and Amino Alcohols, *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1141, **1954**.
- [114] Benitez-Garcia, J., Ruiz-Ibanez, G., Al-Ghawas, H., A., Sandall, O., C., , On the Effect of Basicity on The Kinetics of Reaction CO<sub>2</sub> Absorption in Tertiary Amines, *Chem. Eng., Sci* **46**: 2927, **1991**.
- [115] Ali, S., H., Merchant, S., Q., Fahim, M., A., Kinetic Study of Reactive Absorption of Some Primary Amines with Carbon Dioxide in Ethanol Solution., *Sep. Purif. Technol.*, **18**, 163, **2000**.

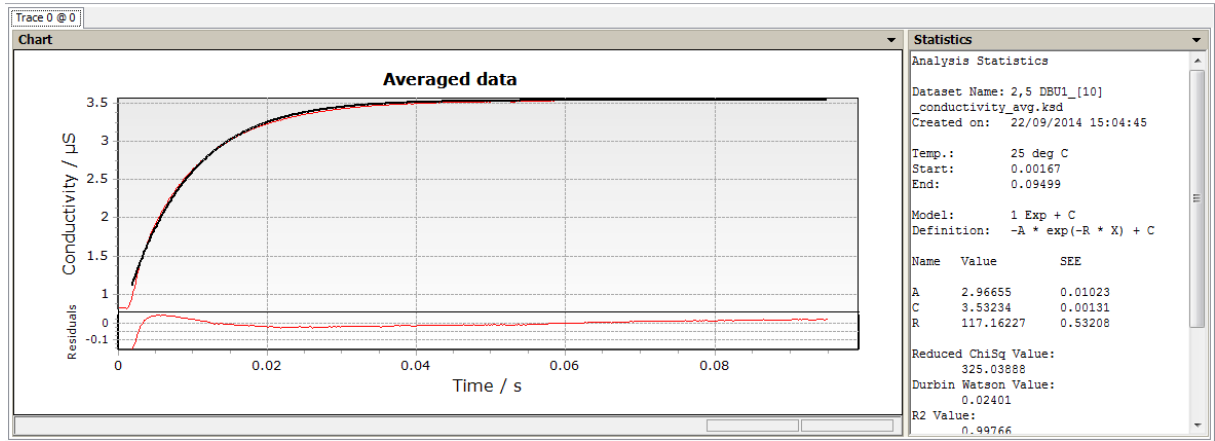


- [116] Ali, S., H., Merchant, S., Q., Fahim, M., A., Reaction Kinetics of Some Secondary Alkanolamines with Carbon Dioxide in Aqueous Solutions By Stopped Flow Technique, *Sep. Purif. Technol.*, 27, 121, **2000**.
- [117] Danckwerts, P., V., The reaction of CO<sub>2</sub> with Ethanolamines, *Chem. Eng., Sci.*, 34, 443, **1979**.
- [118] Privalova, E., Nurmi, M., Maranon, M., S., Murzina, E., V., Maki-Arvela, P., Eranen, K., Murzin, D., Y., *Sep. Purif. Technol.*, 97, 425, 0, **2012**.
- [119] Cullinane, J., T., Rochelle, G., T., Thermodynamics of Aqueous Potassium Carbonate, Piperazine and Carbon Dioxide, *Fluid Phase Equilibr.*, 2227, 197-213, **2005**.
- [120] Takumi, Mizuno, Takeo, Nakai, Masatoshi, Mihara, Is CO<sub>2</sub> Fixation Promoted through the Formation of DBU Bicarbonate Salt?, *Heteroatom Chemistry*, Volume 23, Number 3, 276-280, **2012**.
- [121] Heldebrant, D., J., C., R., Yonker, P., G., Jessop, L., Phan, Organic Liquid CO<sub>2</sub> Capture Agents with High Gravimetric CO<sub>2</sub> Capacity, *Energy Environ., Sci.*, 1, 487, **2008**.
- [122] Ume, C., S., Alper, E., Reaction Kinetics of Carbon Dioxide with 2-Amino-2-Hydroxymethyl-1,3-Propanediol in Aqueous Solution Obtained from the Stopped Flow Method : *Turkish Journal of Chemistry*, 36, 3, 427-435, **2012**.

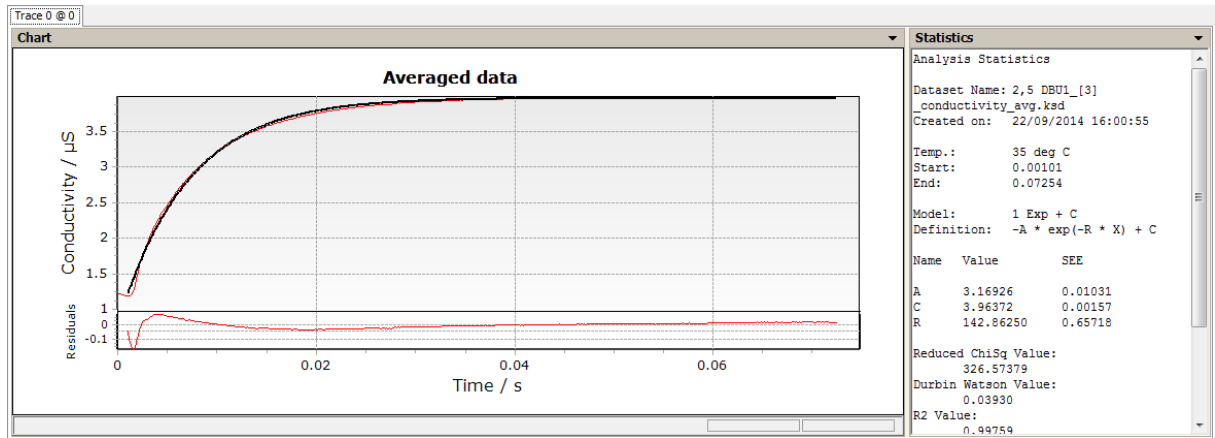
## EK 1



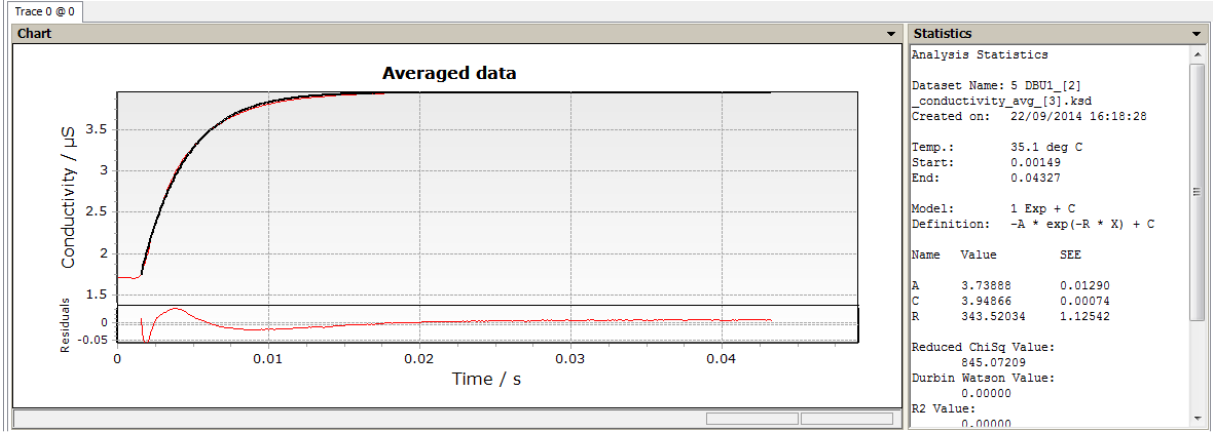
Şekil E.1.1 Kütlece %2.5 DBU:1-Hekzanol Sistemi için 288 K'de deney sonuçları



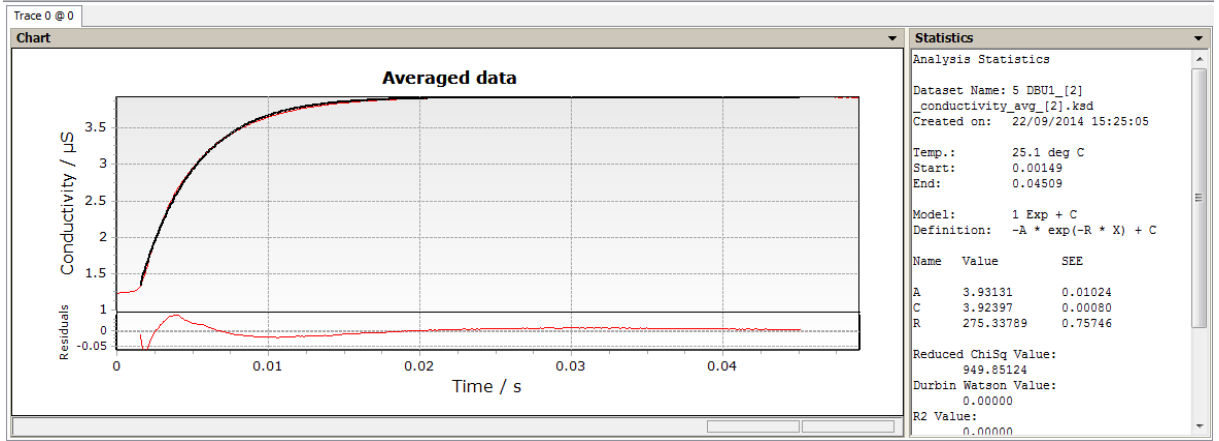
Şekil E.1.2 Kütlece %2.5 DBU:1-Hekzanol Sistemi için 298 K'de deney sonuçları



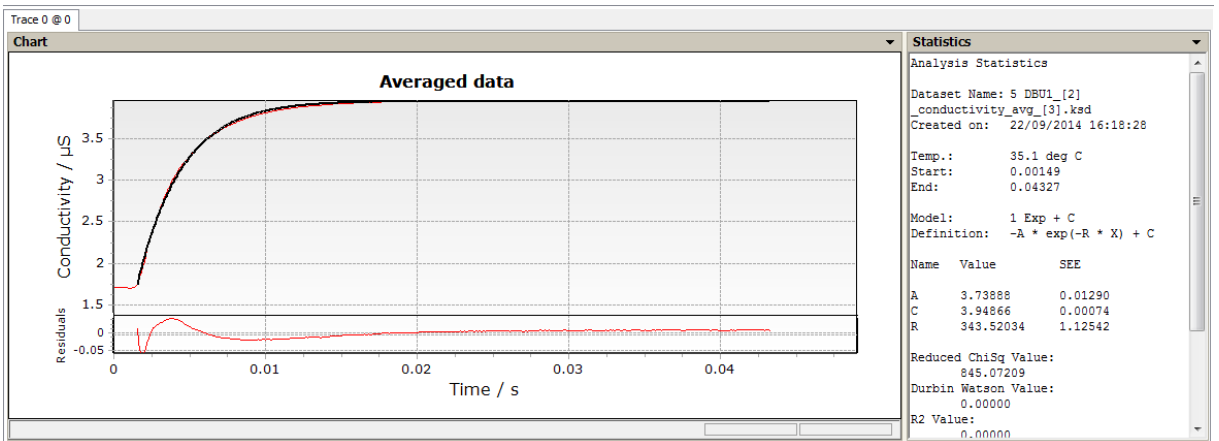
Şekil E.1.3 Kütlece %2.5 DBU:1-Hekzanol Sistemi için 308 K'de deney sonuçları



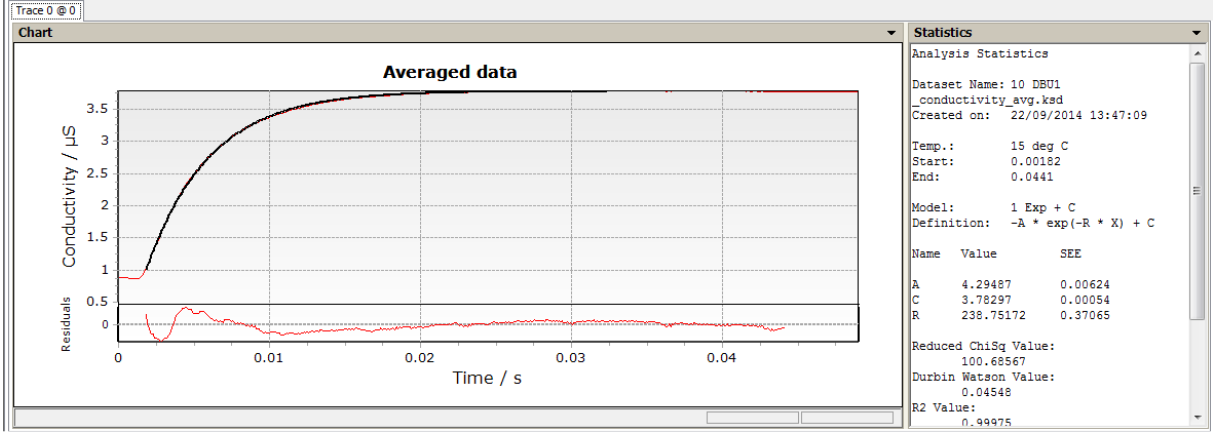
Şekil E.1.4 Kütlece %5.0 DBU:1-Hekzanol Sistemi için 288 K'de deney sonuçları



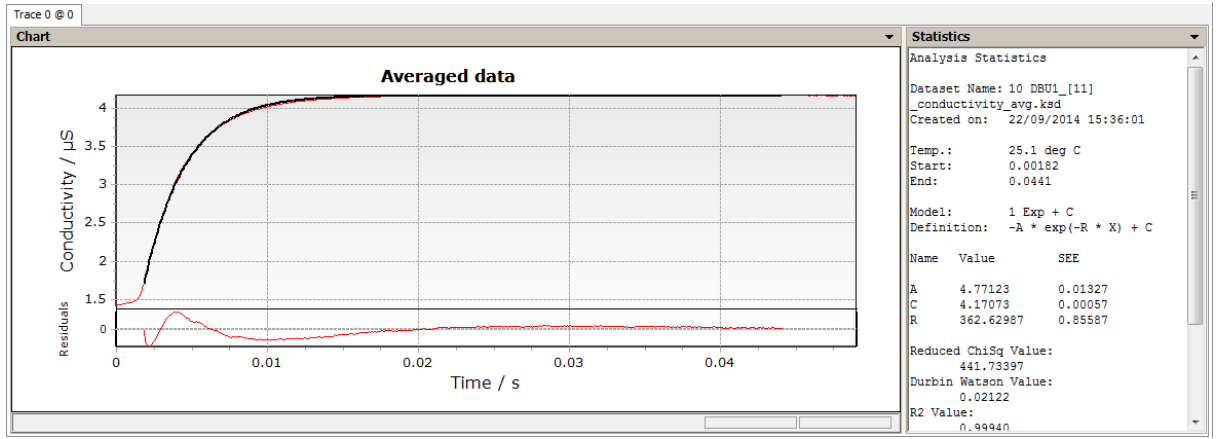
Şekil E.1.5 Kütlece %5.0 DBU:1-Hekzanol Sistemi için 298 K'de deney sonuçları



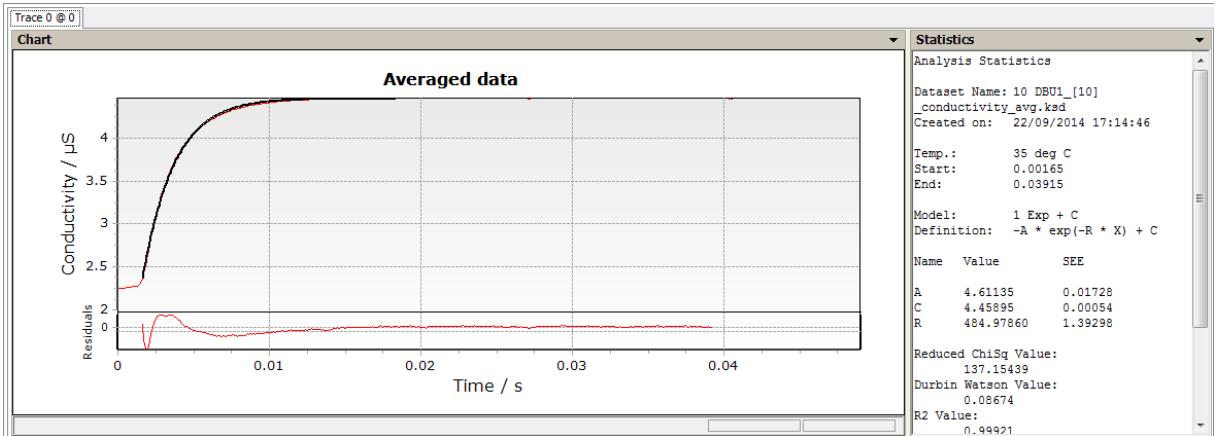
Şekil E.1.6 Kütlece %5.0 DBU:1-Hekzanol Sistemi için 308 K'de deney sonuçları



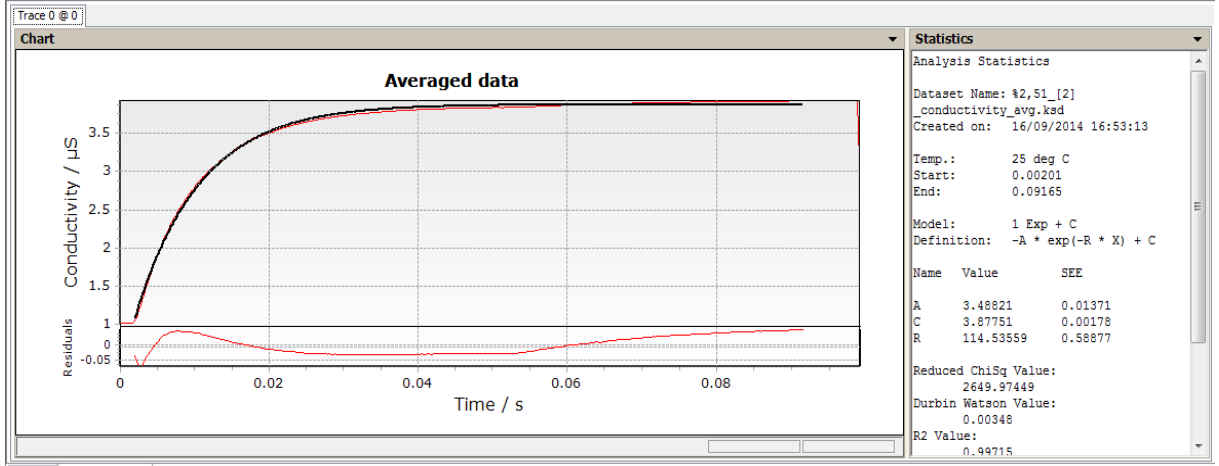
Şekil E.1.7 Kütlece %10.0 DBU:1-Hekzanol Sistemi için 288 K’de deney sonuçları



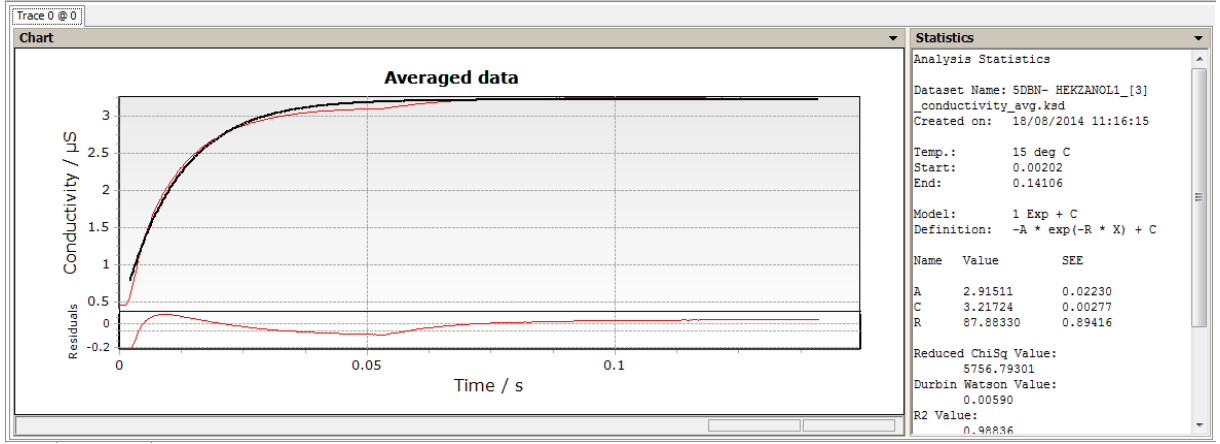
Şekil E.1.8 Kütlece %10.0 DBU:1-Hekzanol Sistemi için 298 K’de deney sonuçları



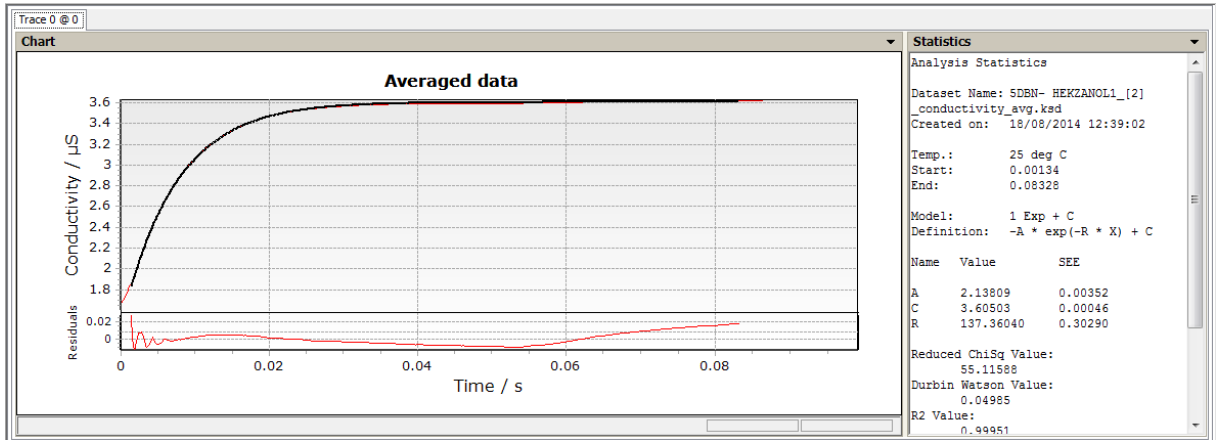
Şekil E.1.9 Kütlece %10.0 DBU:1-Hekzanol Sistemi için 308 K’de deney sonuçları



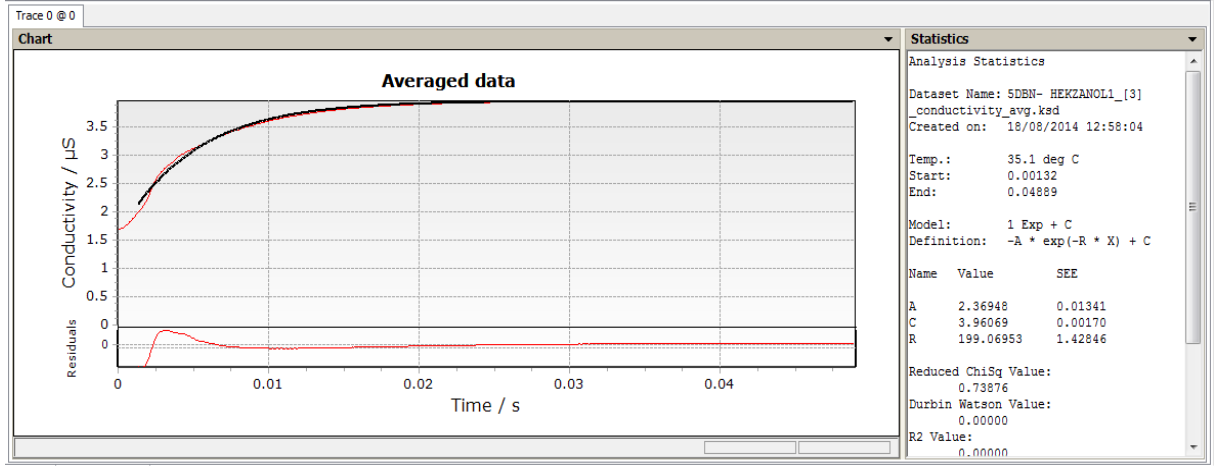
Şekil E.1.10 Kütlece %2.5 DBN:1-Hekzanol Sistemi için 298 K'de deney sonuçları



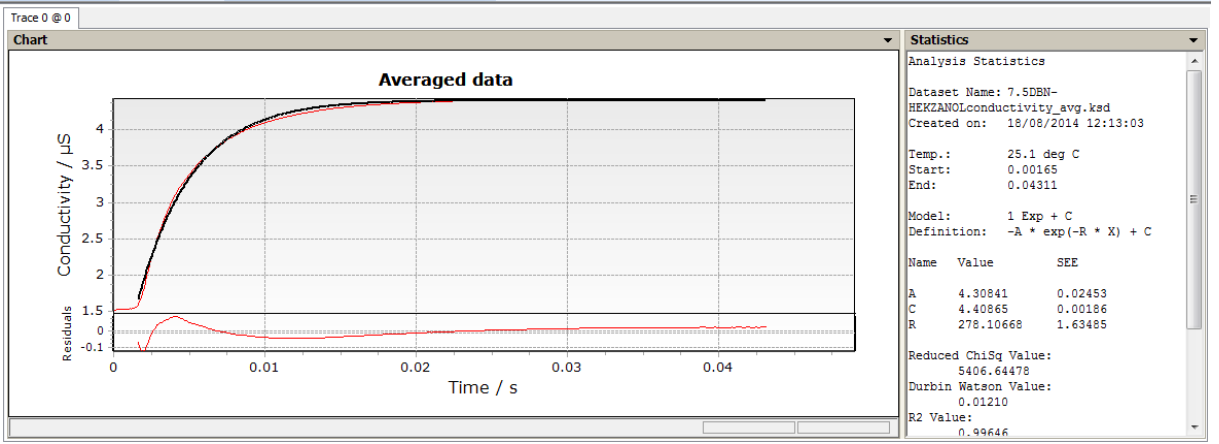
Şekil E.1.11 Kütlece %5 DBN:1-Hekzanol Sistemi için 288 K'de deney sonuçları



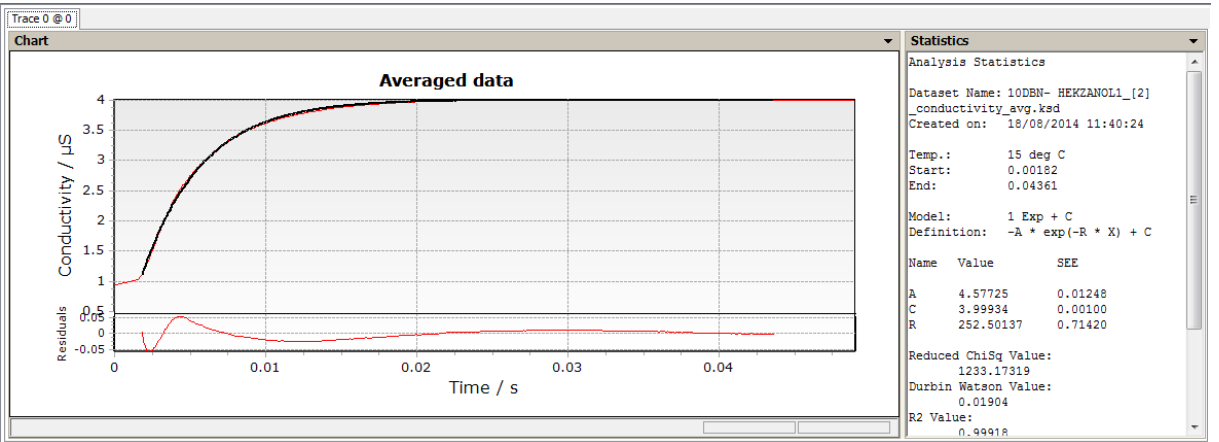
Şekil E.1.12 Kütlece %5 DBN:1-Hekzanol Sistemi için 298 K'de deney sonuçları



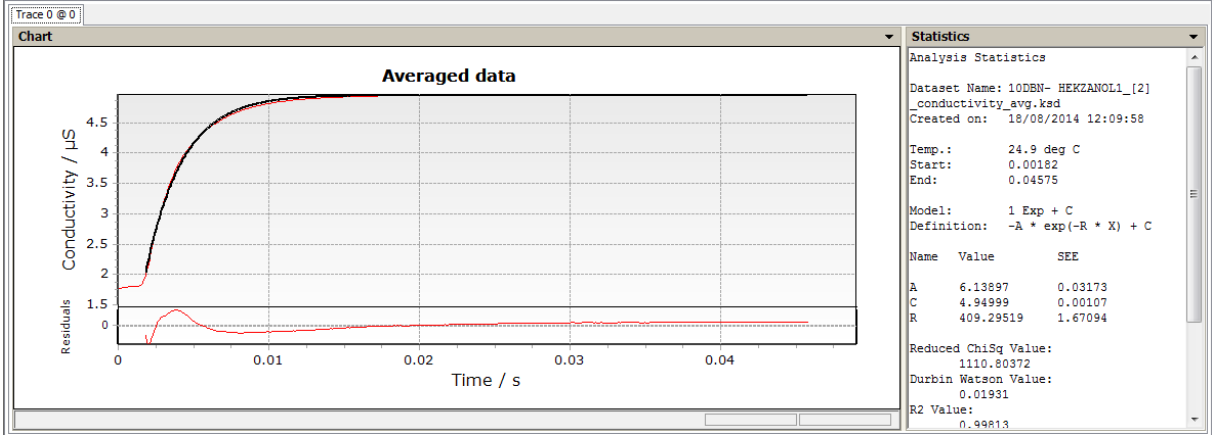
Şekil E.1.13 Kütlece %5 DBN:1-Hekzanol Sistemi için 308 K'de deney sonuçları



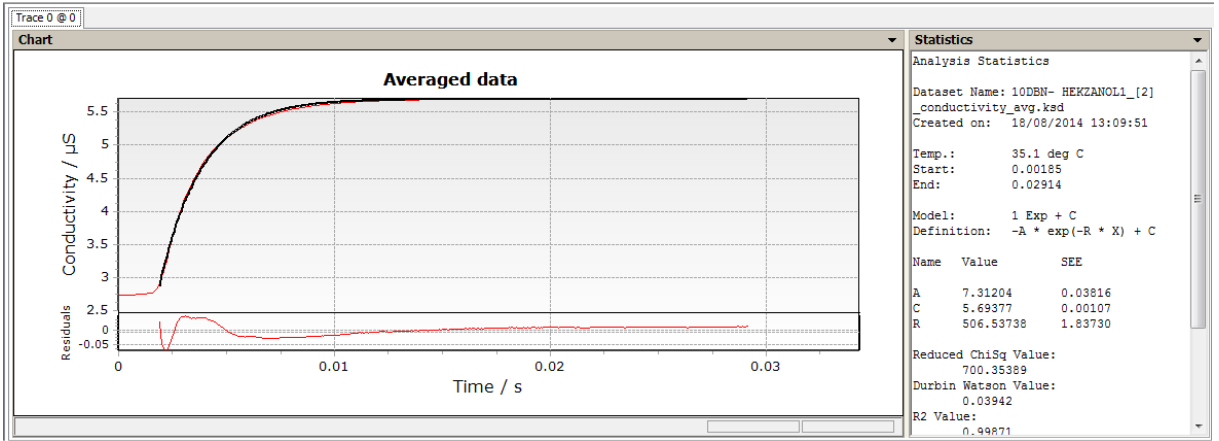
Şekil E.1.14 Kütlece %7.5 DBN:1-Hekzanol Sistemi için 298 K'de deney sonuçları



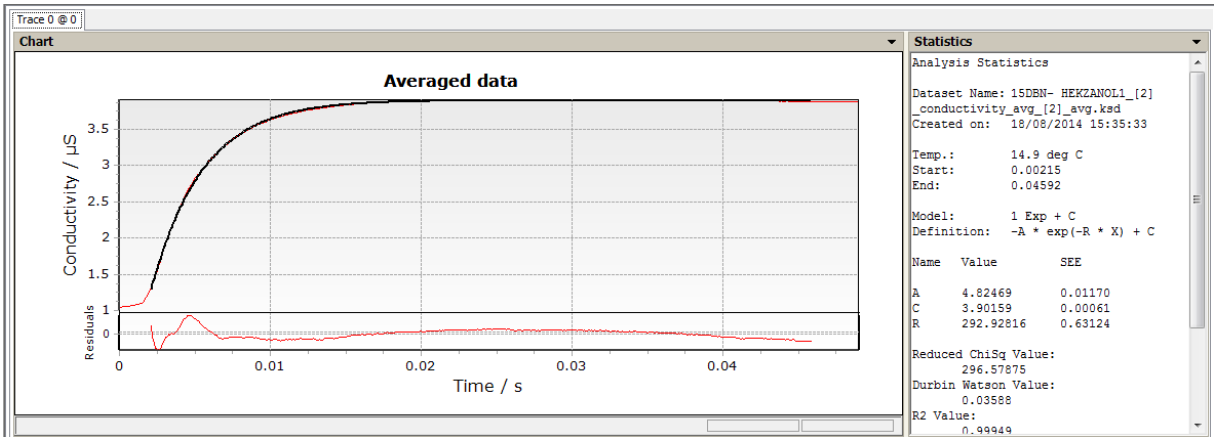
Şekil E.1.15 Kütlece %10 DBN:1-Hekzanol Sistemi için 288 K'de deney sonuçları



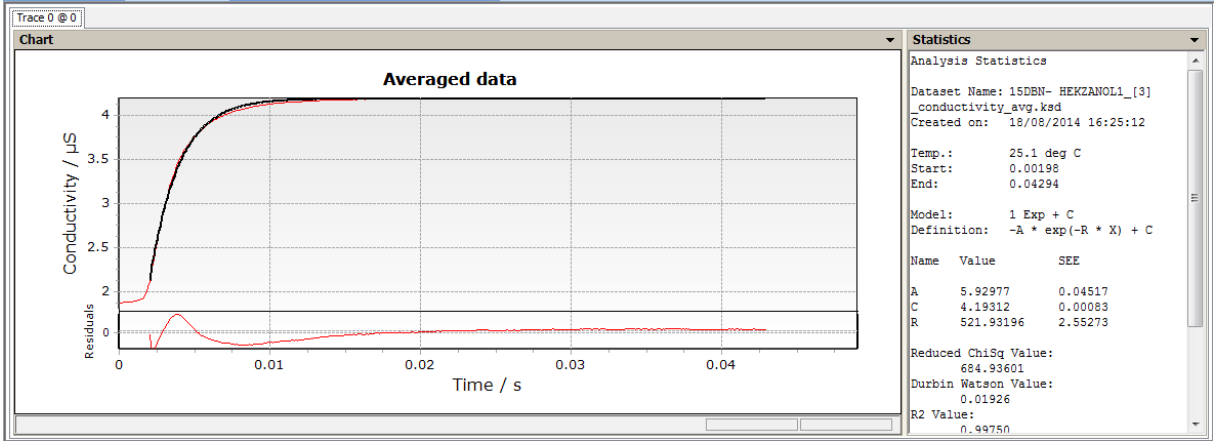
Şekil E.1.16 Kütlece %10 DBN:1-Hekzanol Sistemi için 298 K'de deney sonuçları



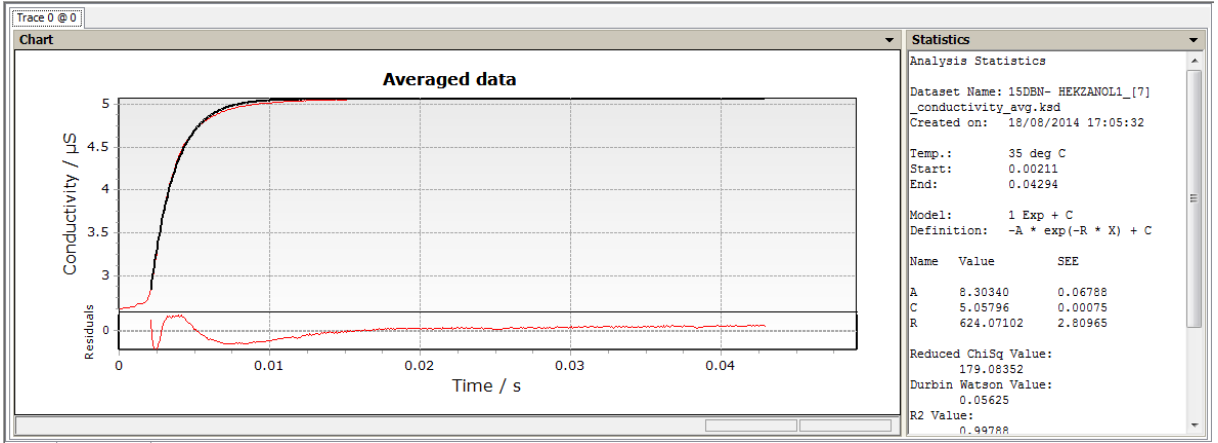
Şekil E.1.17 Kütlece %10 DBN:1-Hekzanol Sistemi için 308 K'de deney sonuçları



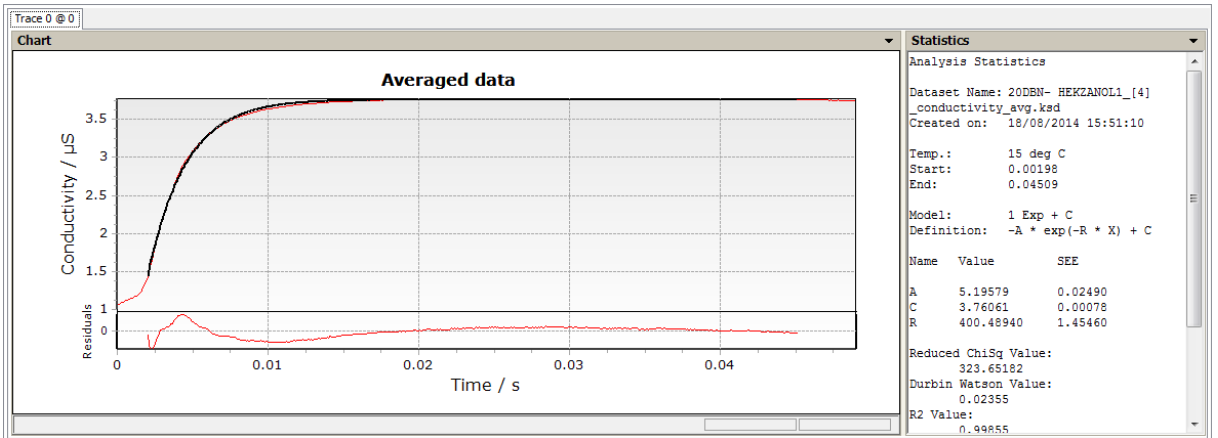
Şekil E.1.18 Kütlece %15 DBN:1-Hekzanol Sistemi için 288 K'de deney sonuçları



Şekil E.1.19 Kütlece %15 DBN:1-Hekzanol Sistemi için 298 K'de deney sonuçları

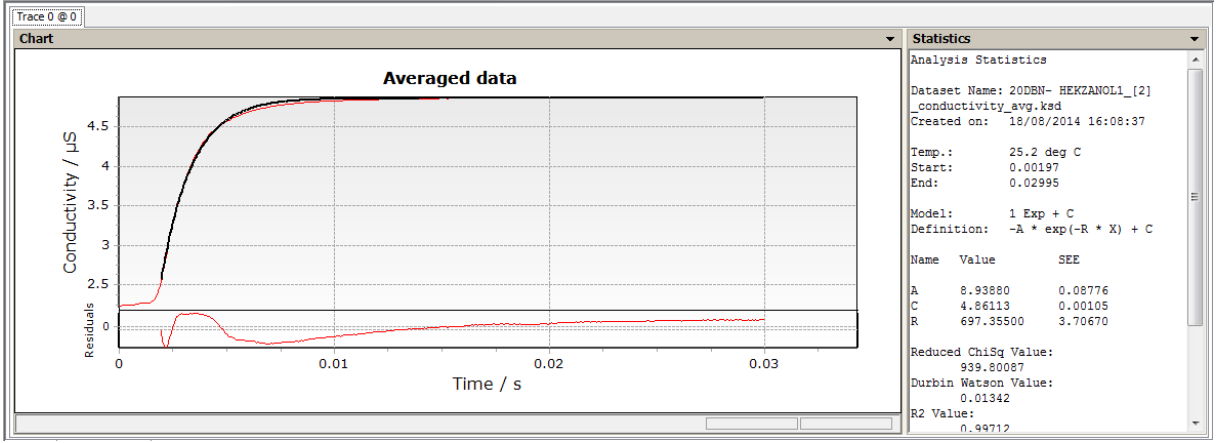


Şekil E.1.20 Kütlece %15 DBN:1-Hekzanol Sistemi için 308 K'de deney sonuçları

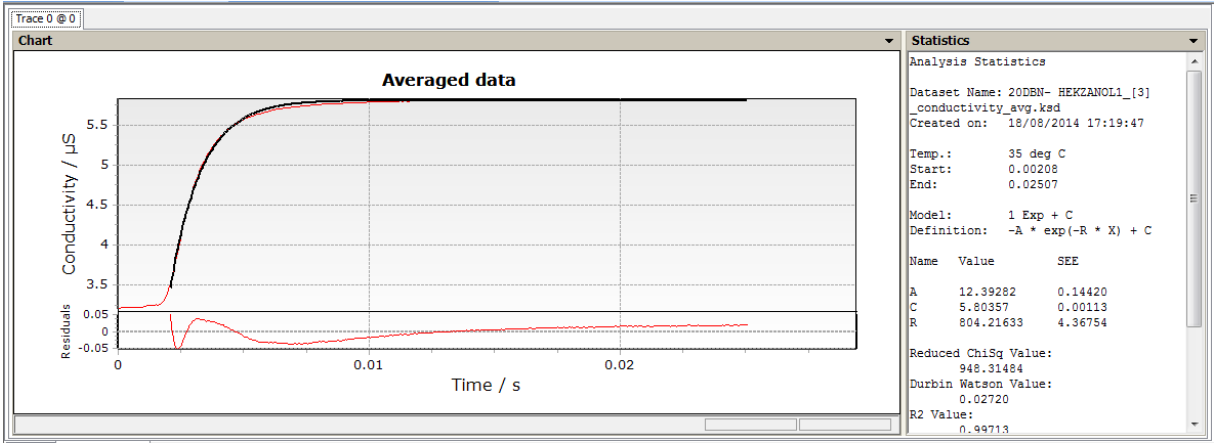


Şekil E.1.21 Kütlece %20 DBN:1-Hekzanol Sistemi için 288 K'de deney sonuçları

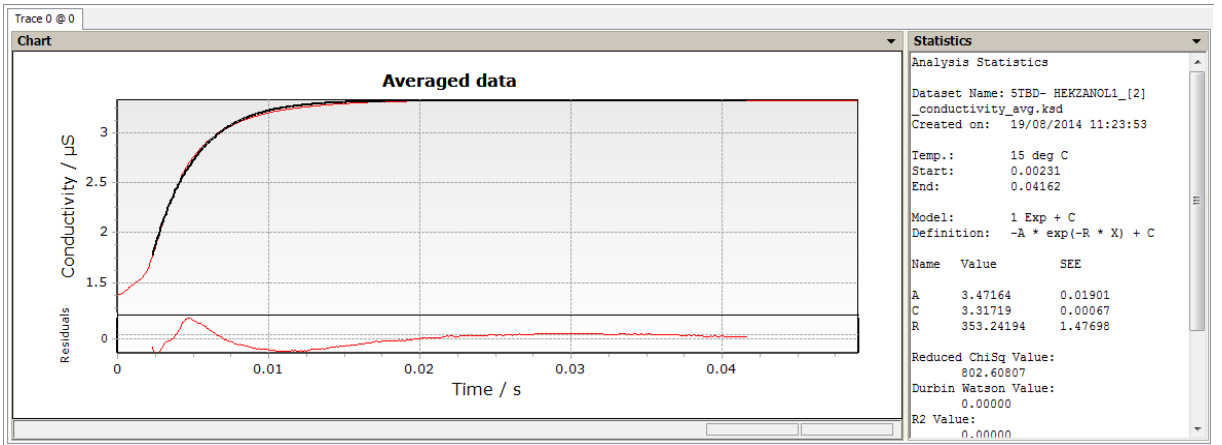




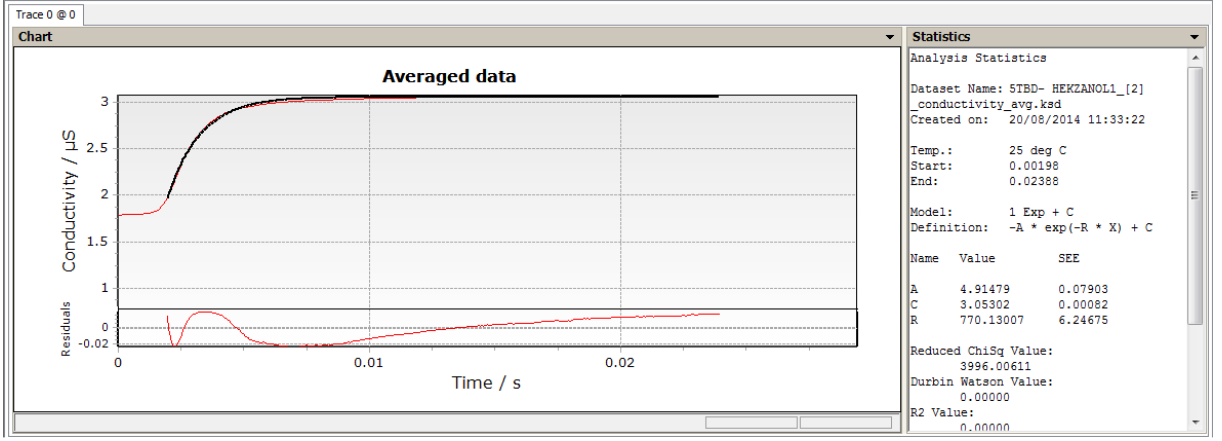
Şekil E.1.22 Kütlece %20 DBN:1-Hekzanol Sistemi için 298 K’de deney sonuçları



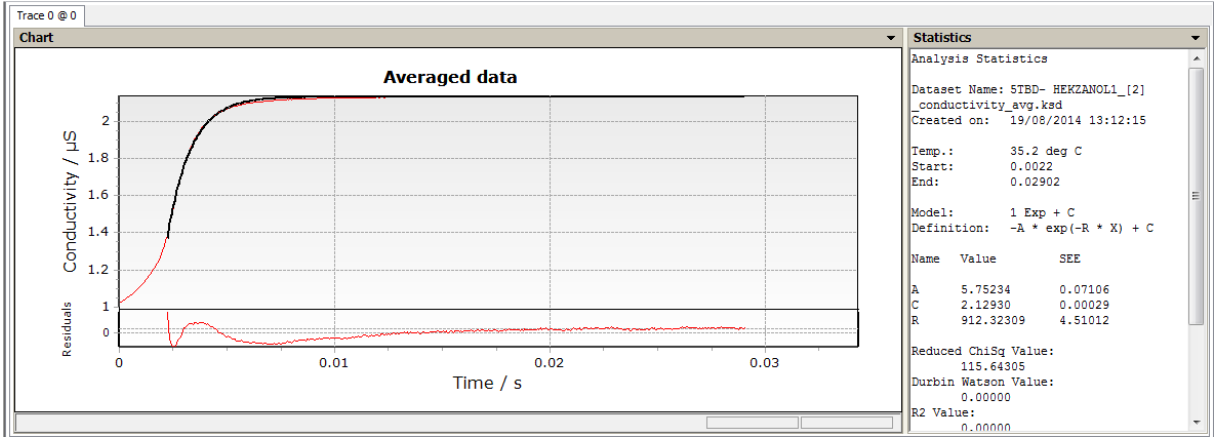
Şekil E.1.23 Kütlece %20 DBN:1-Hekzanol Sistemi için 308 K’de deney sonuçları



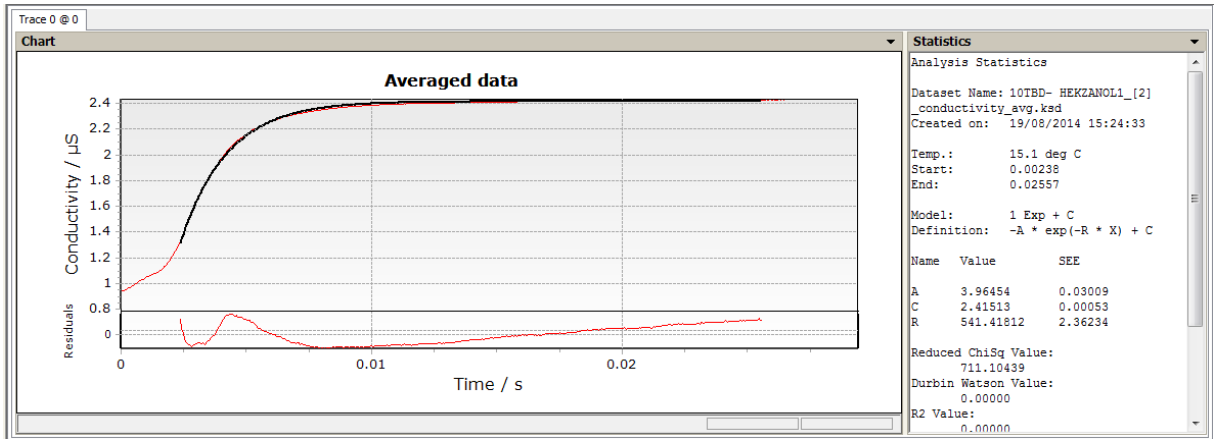
Şekil E.1.24 Kütlece %5 TBD:1-Hekzanol Sistemi için 288 K’de deney sonuçları



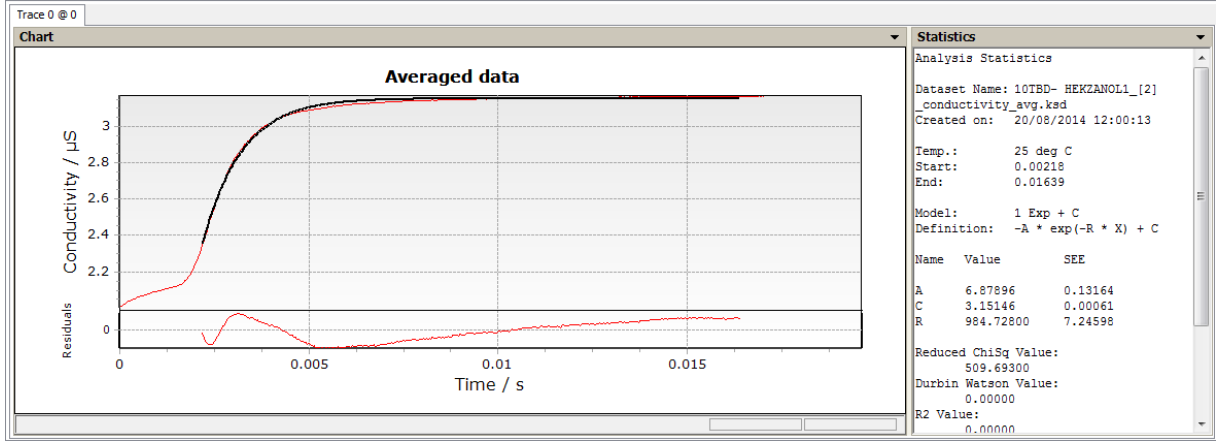
Şekil E.1.25 Kütlece %5 TBD:1-Hekzanol Sistemi için 298 K'de deney sonuçları



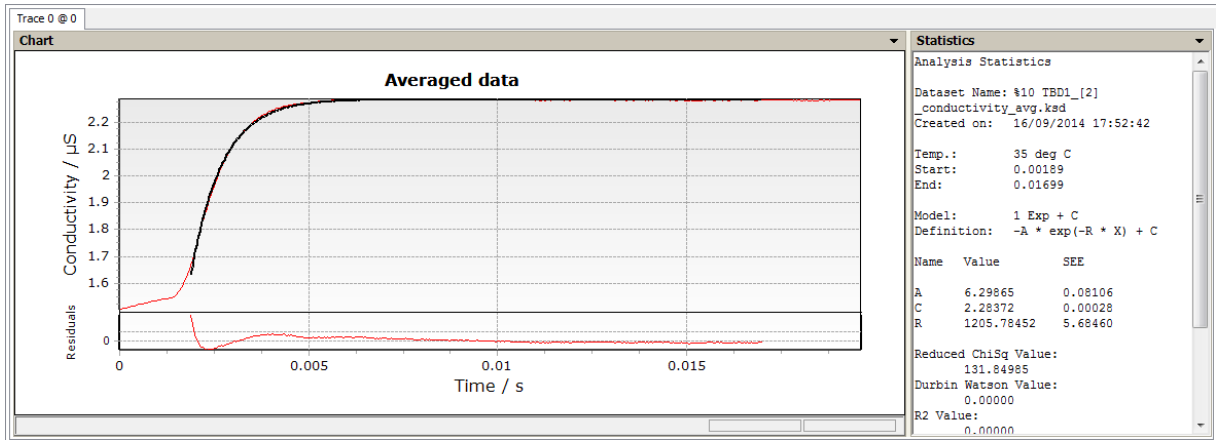
Şekil E.1.26 Kütlece %5 TBD:1-Hekzanol Sistemi için 308 K'de deney sonuçları



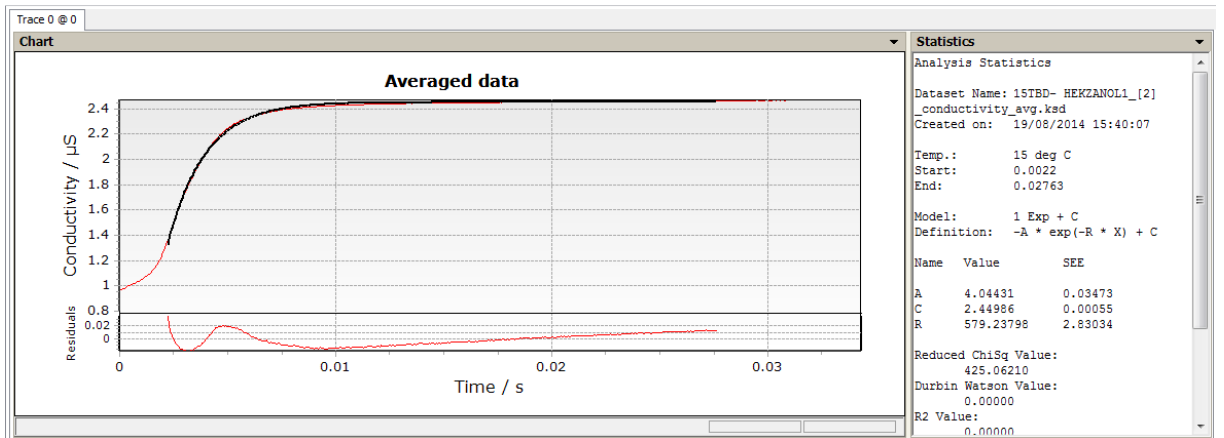
Şekil E.1.27 Kütlece %10 TBD:1-Hekzanol Sistemi için 288 K'de deney sonuçları



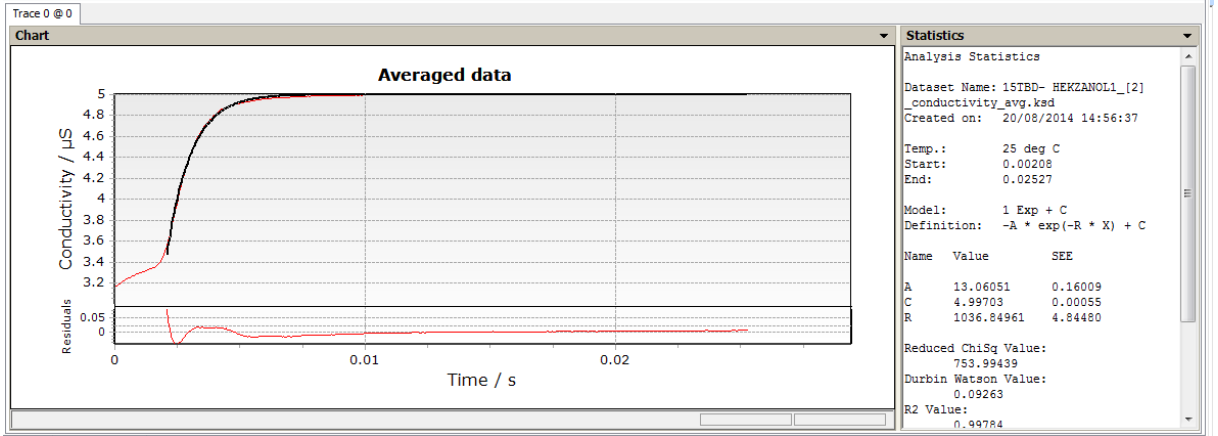
Şekil E.1.28 Kütlece %10 TBD:1-Hekzanol Sistemi için 298 K'de deney sonuçları



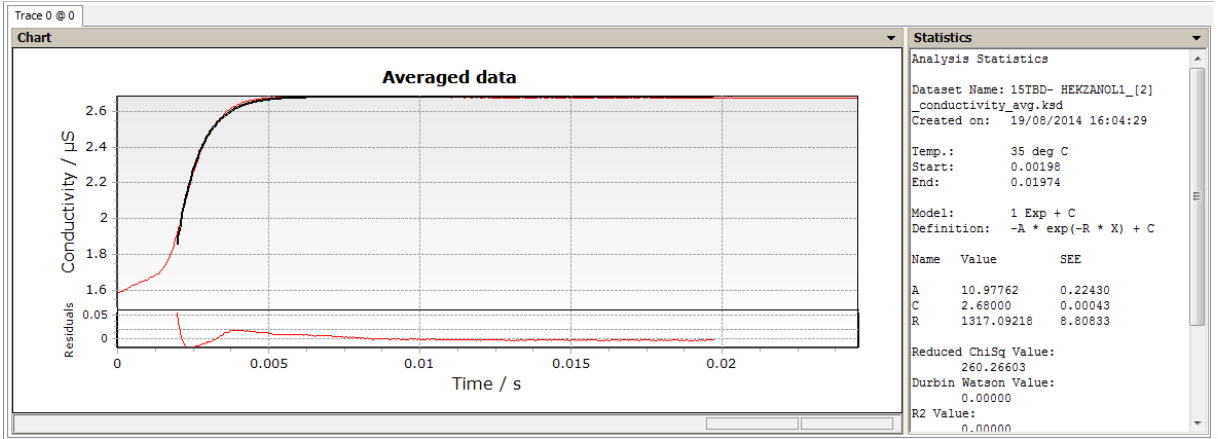
Şekil E.1.29 Kütlece %10 TBD:1-Hekzanol Sistemi için 308 K'de deney sonuçları



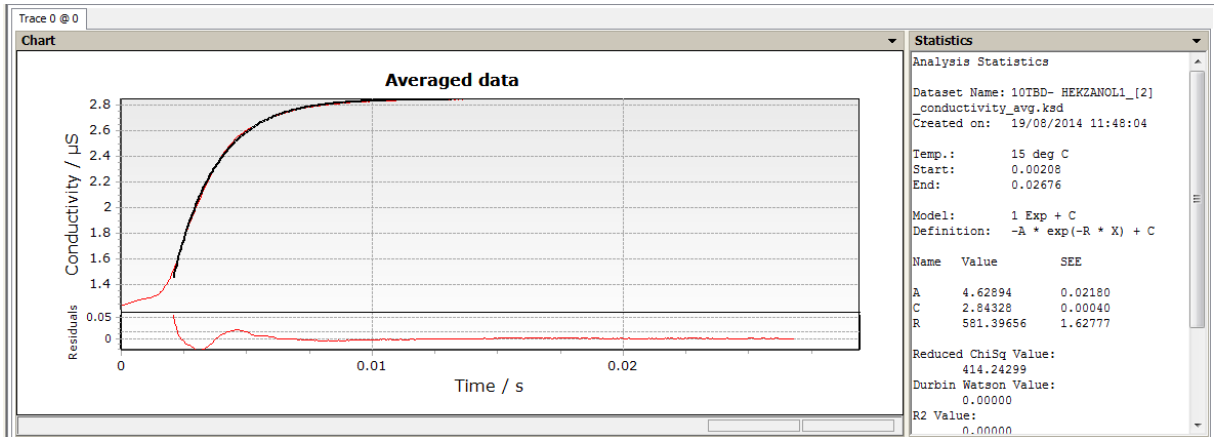
Şekil E.1.30 Kütlece %15 TBD:1-Hekzanol Sistemi için 288 K'de deney sonuçları



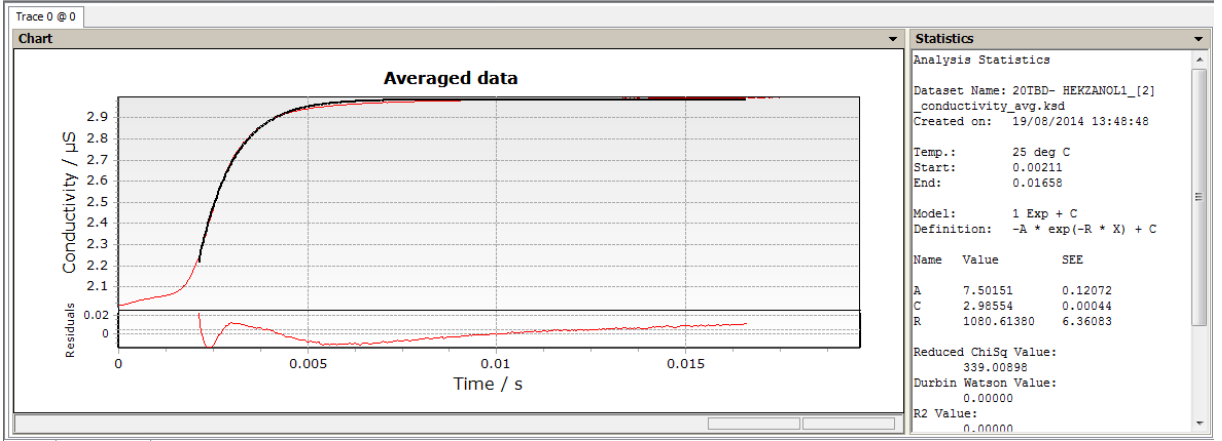
Şekil E.1.31 Kütlece %15 TBD:1-Hekzanol Sistemi için 298 K'de deney sonuçları



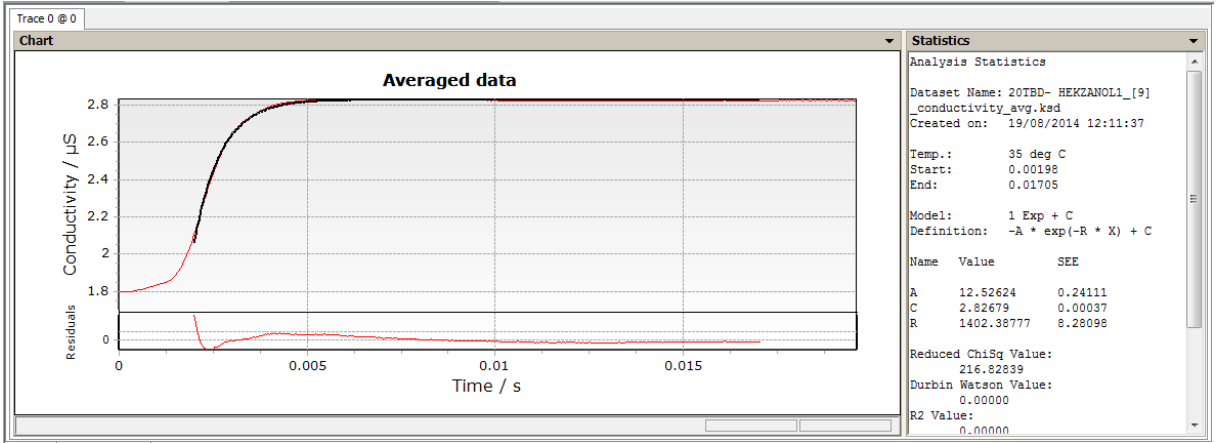
Şekil E.1.32 Kütlece %15 TBD:1-Hekzanol Sistemi için 308 K'de deney sonuçları



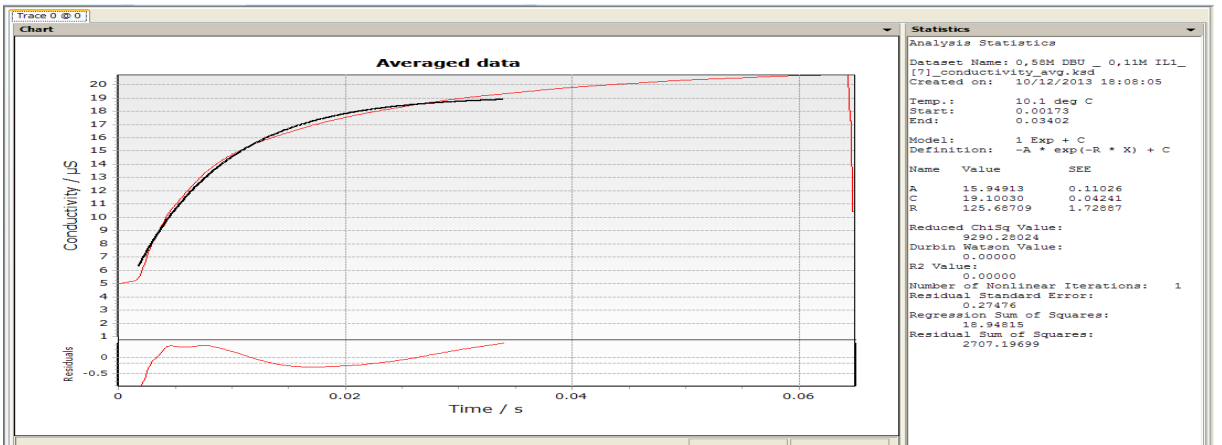
Şekil E.1.33 Kütlece %20 TBD:1-Hekzanol Sistemi için 288 K'de deney sonuçları



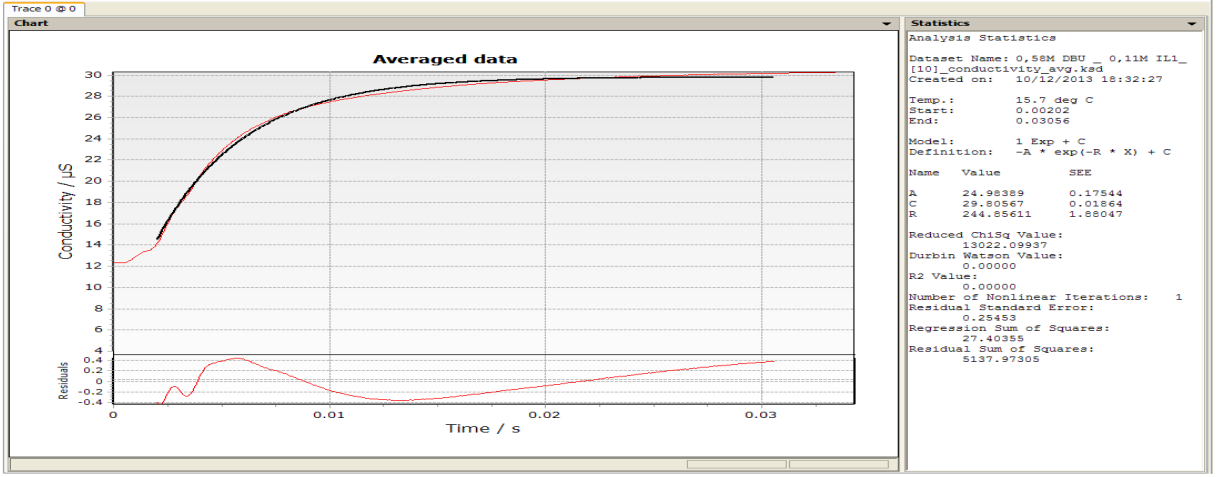
Şekil E.1.34 Kütlece %20 TBD:1-Hekzanol Sistemi için 298 K'de deney sonuçları



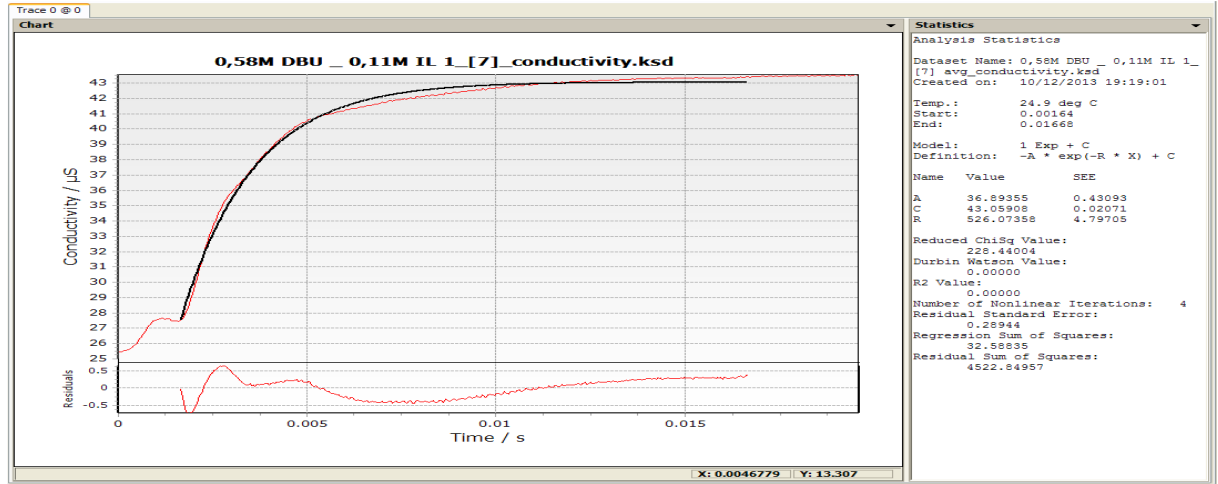
Şekil E.1.35 Kütlece %20 TBD:1-Hekzanol Sistemi için 308 K'de deney sonuçları



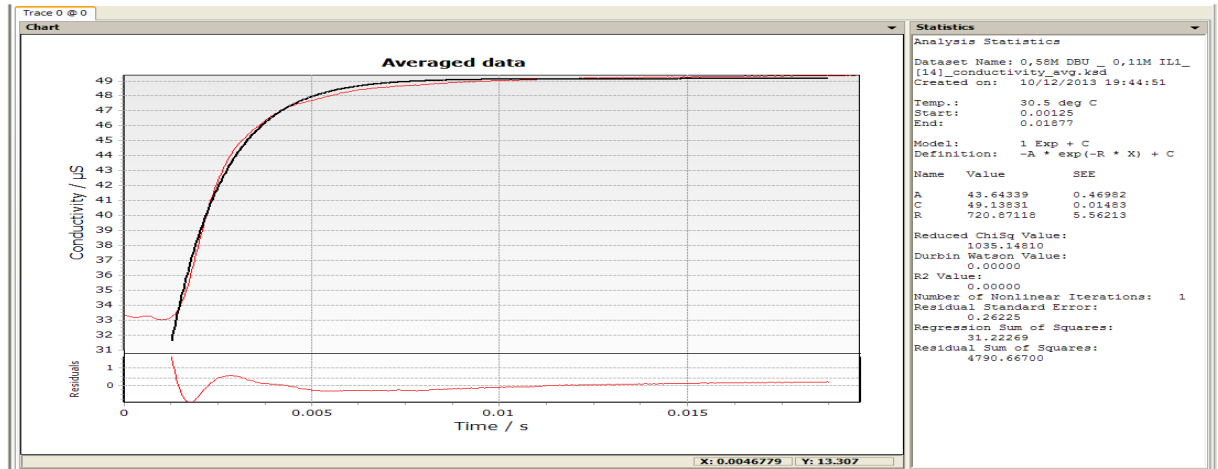
Şekil E.1.36 (Kütlece %10 DBU, Kütlece %5 İS):1-Hekzanol Sistemi için 283 K'de deney sonuçları



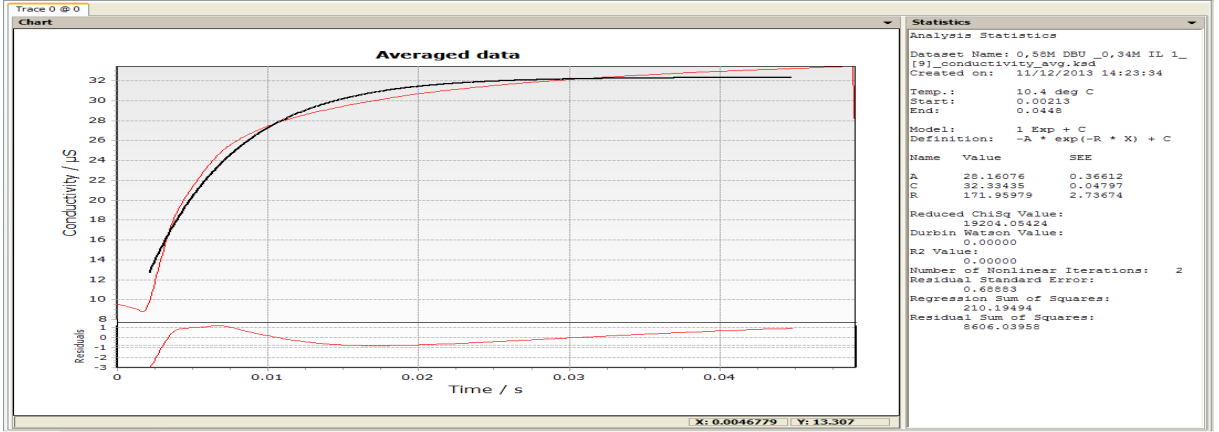
Şekil E.1.37 (Kütlece %10 DBU, Kütlece %5 İS):1-Hekzanol Sistemi için 288 K'de deney sonuçları



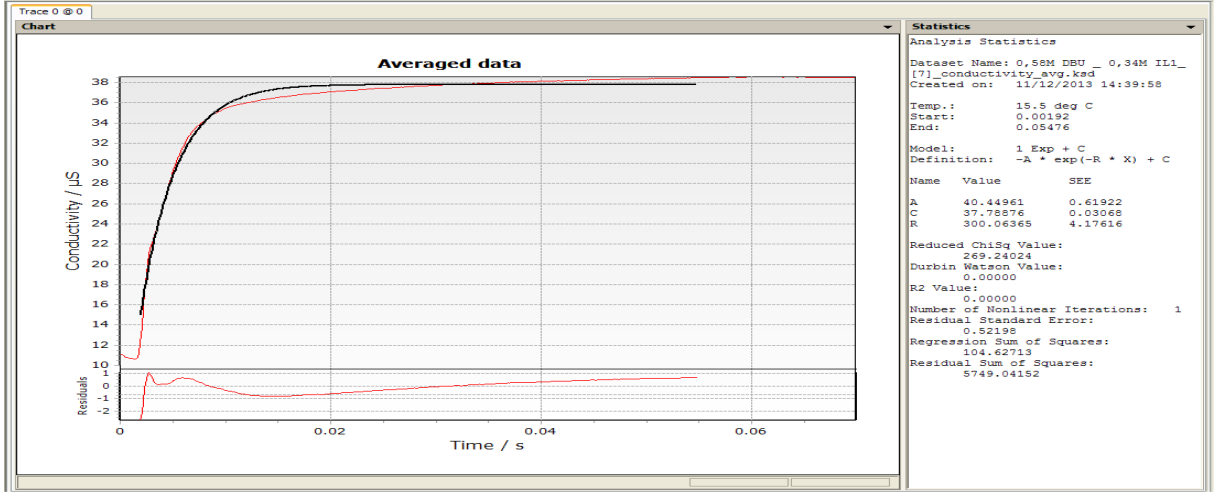
Şekil E.1.38 (Kütlece %10 DBU, Kütlece %5 İS):1-Hekzanol Sistemi için 298 K'de deney sonuçları



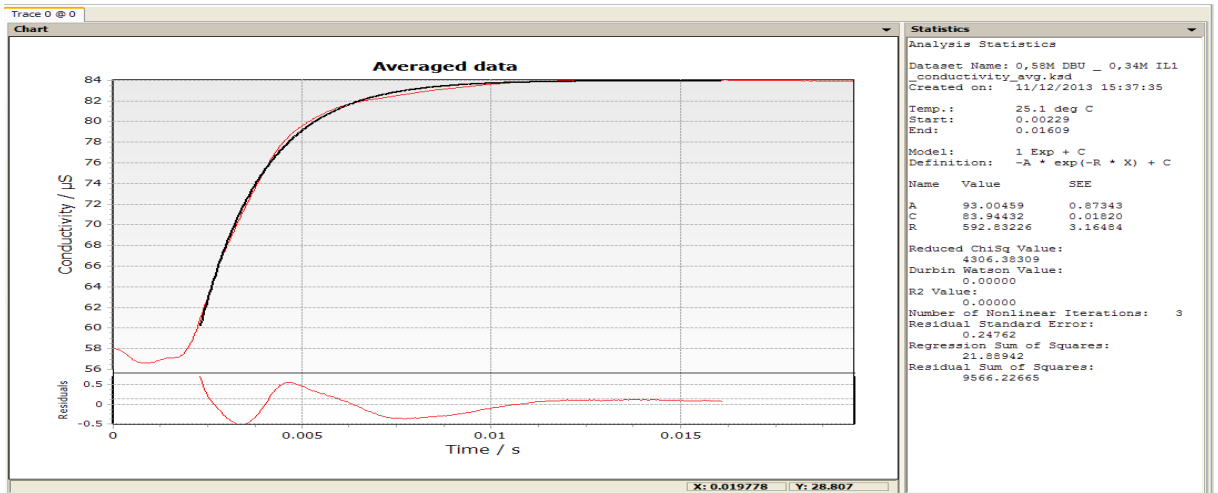
Şekil E.1.39 (Kütlece %10 DBU, Kütlece %5 İS):1-Hekzanol Sistemi için 303 K'de deney sonuçları



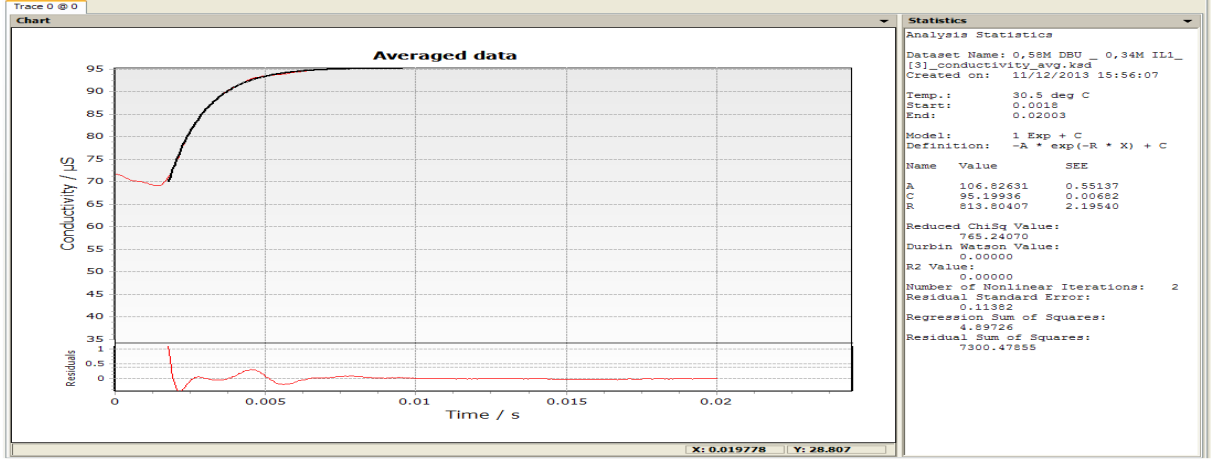
Şekil E.1.40 (Kütlece %10 DBU, Kütlece %15 İS):1-Hekzanol Sistemi için 283 K'de deney sonuçları



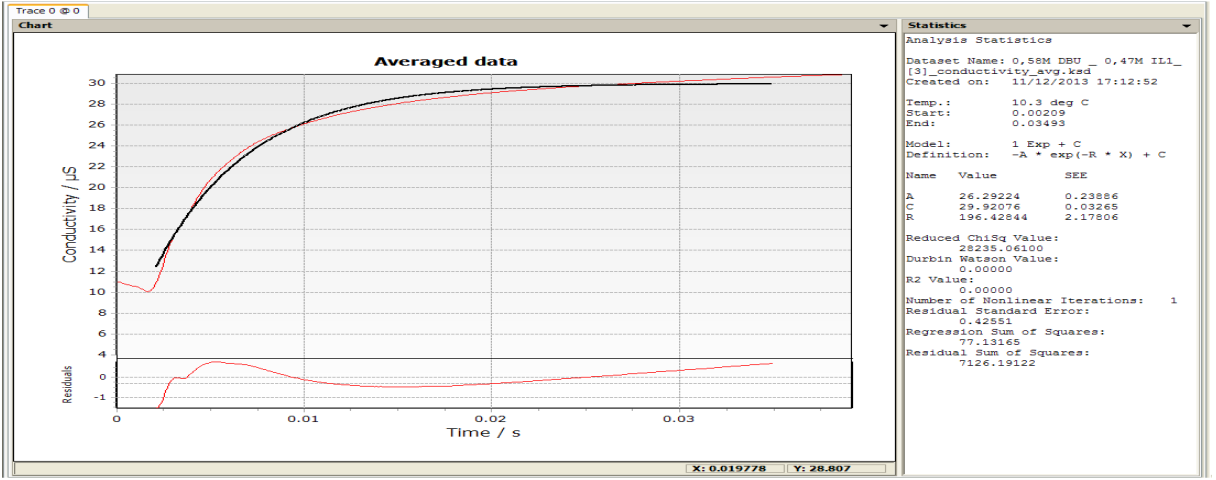
Şekil E.1.41 (Kütlece %10 DBU, Kütlece %15 İS):1-Hekzanol Sistemi için 288 K'de deney sonuçları



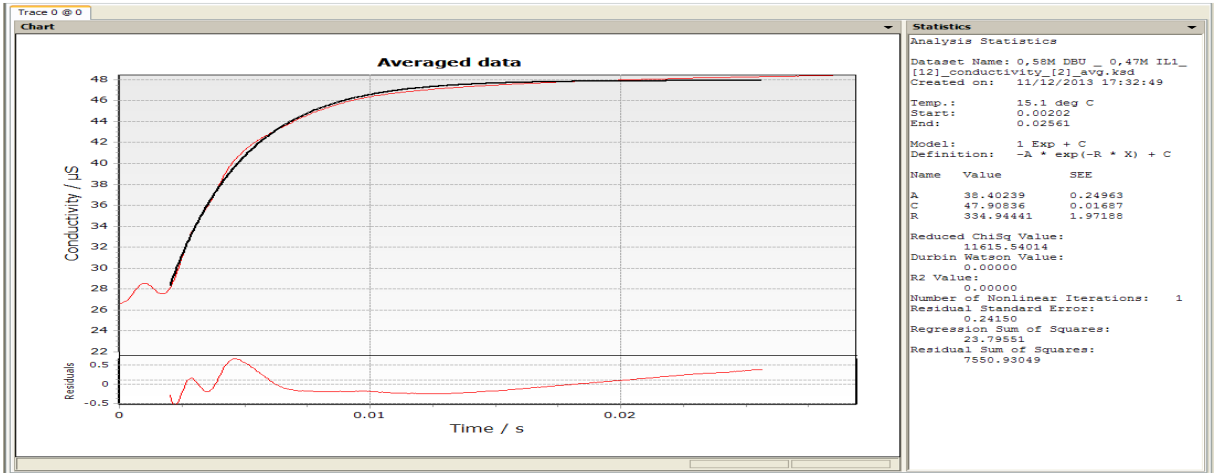
Şekil E.1.42 (Kütlece %10 DBU, Kütlece %15 İS):1-Hekzanol Sistemi için 298 K'de deney sonuçları



Şekil E.1.43 (Kütlece %10 DBU, Kütlece %15 İS):1-Hekzanol Sistemi için 303 K'de deney sonuçları

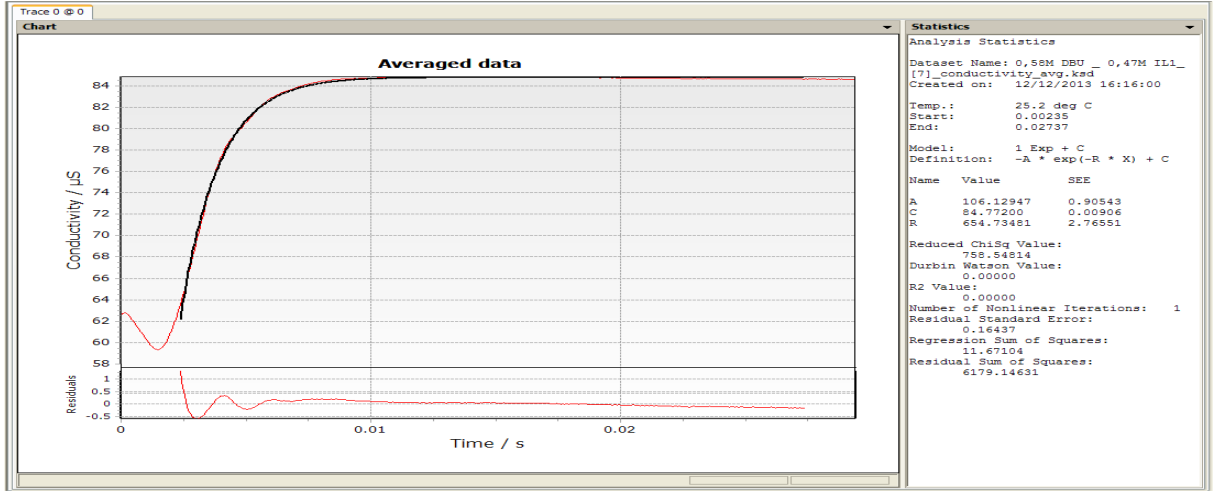


Şekil E.1.44 (Kütlece %10 DBU, Kütlece %20 İS):1-Hekzanol Sistemi için 283 K'de deney sonuçları

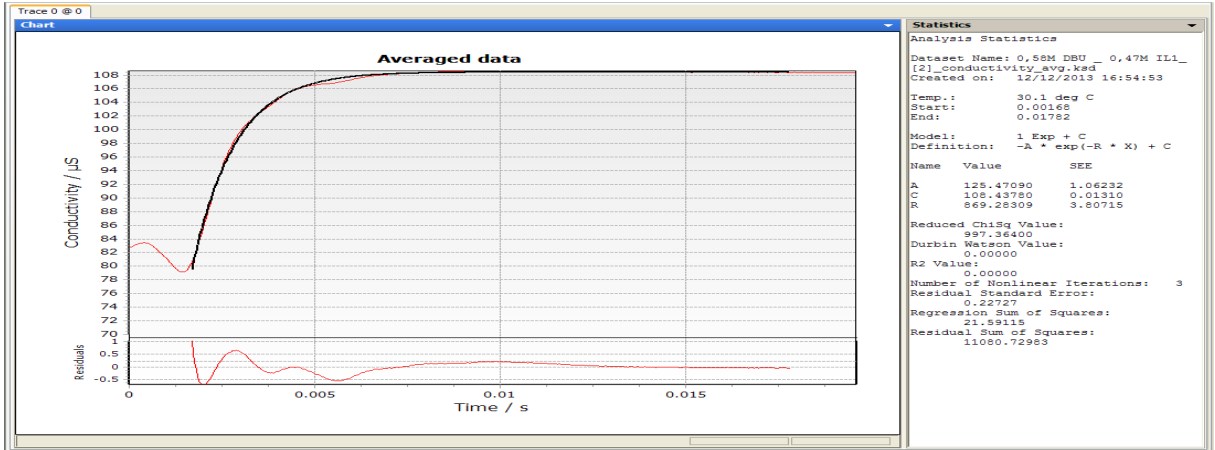


Şekil E.1.45 (Kütlece %10 DBU, Kütlece %20 İS):1-Hekzanol Sistemi için 288 K'de deney sonuçları

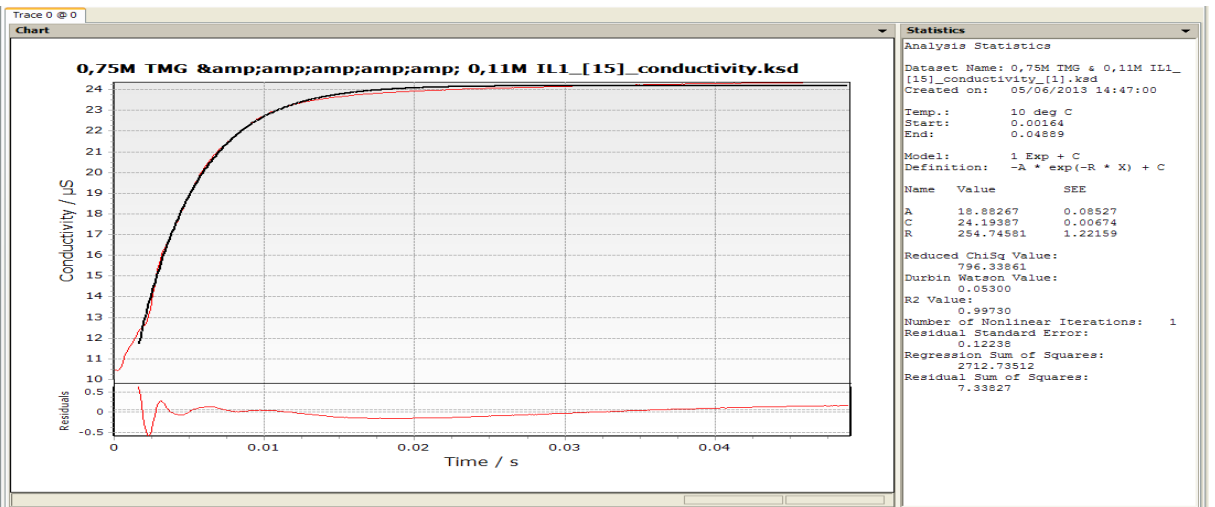




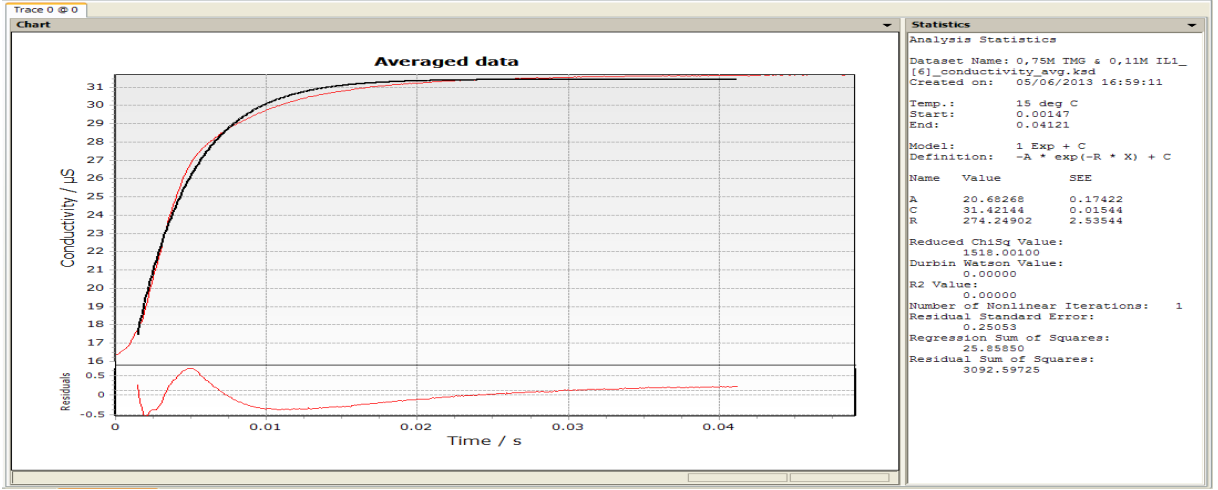
Şekil E.1.46 (Kütlece %10 DBU, Kütlece %20 İS):1-Hekzanol Sistemi için 298 K'de deney sonuçları



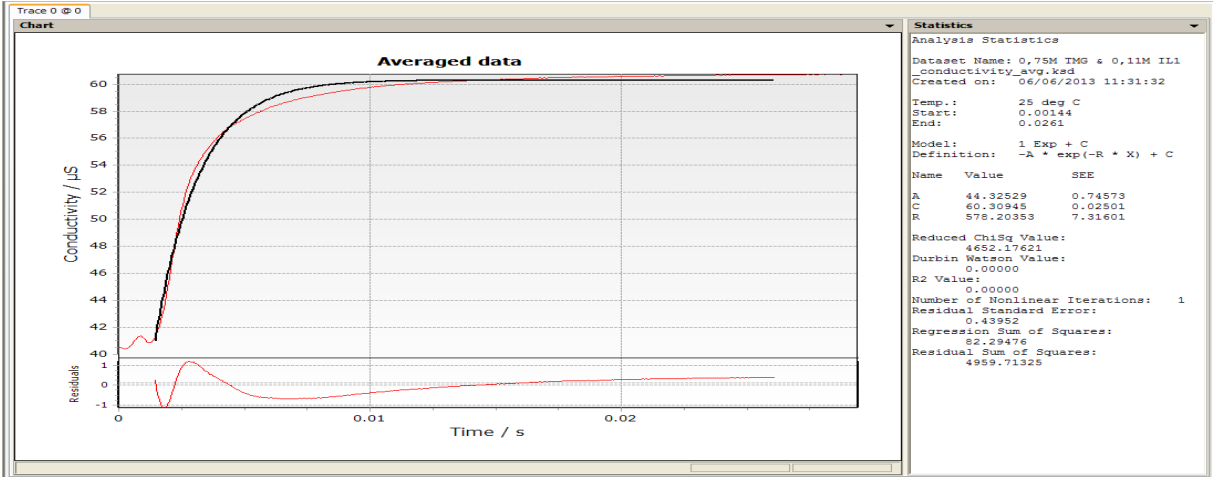
Şekil E.1.47 (Kütlece %10 DBU, Kütlece %20 İS):1-Hekzanol Sistemi için 303 K'de deney sonuçları



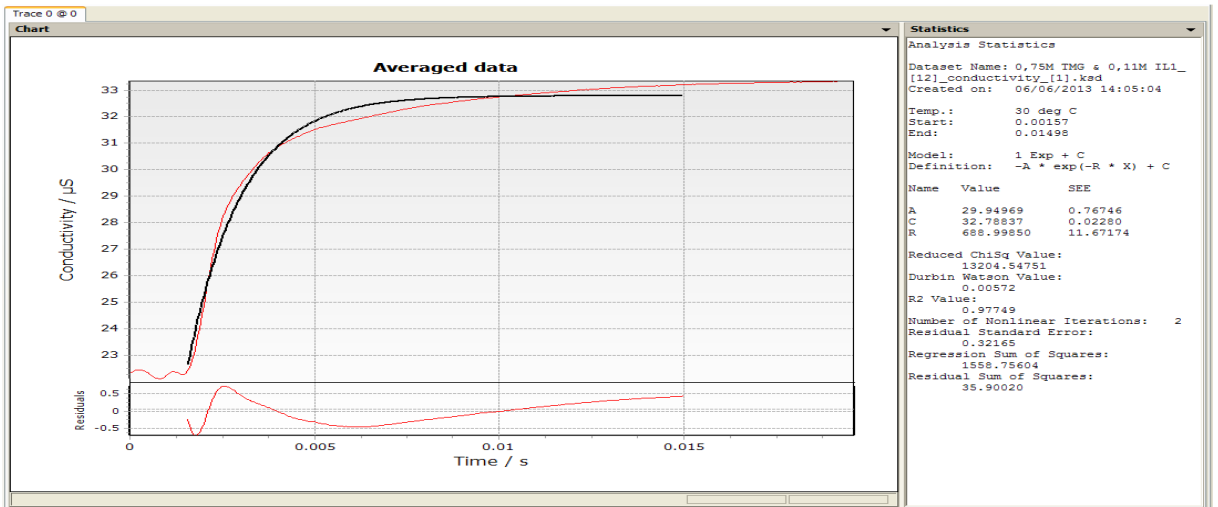
Şekil E.1.48 (Kütlece %10 TMG, Kütlece %5 İS):1-Hekzanol Sistemi için 283 K'de deney sonuçları



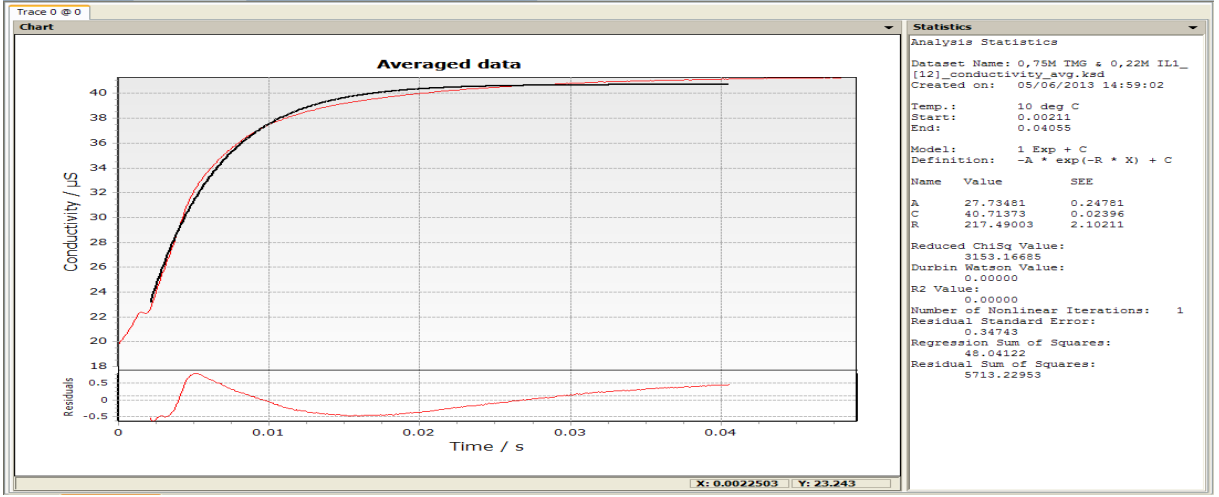
Şekil E.1.49 (Kütlece %10 TMG, Kütlece %5 İS):1-Hekzanol Sistemi için 288 K'de deney sonuçları



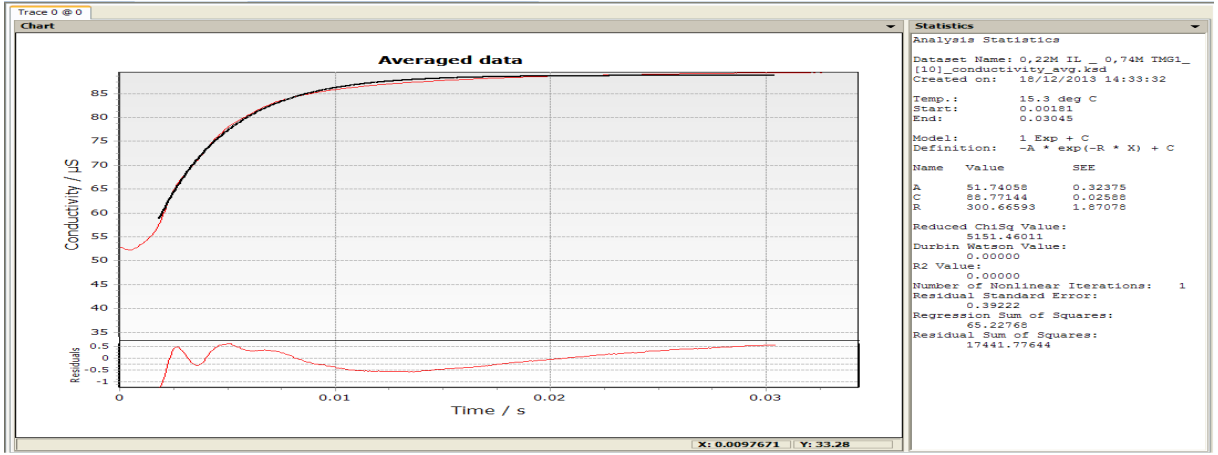
Şekil E.1.50 (Kütlece %10 TMG, Kütlece %5 İS):1-Hekzanol Sistemi için 298 K'de deney sonuçları



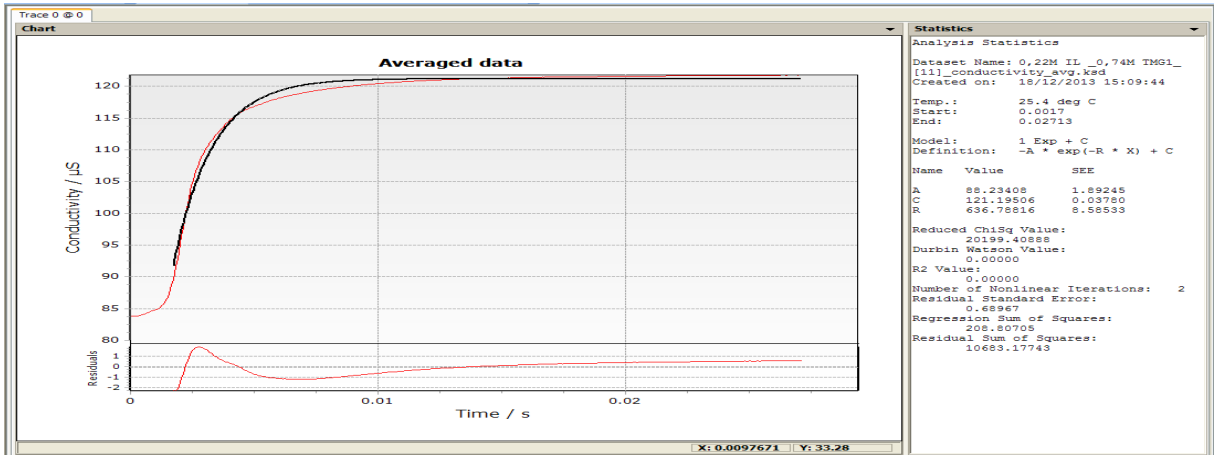
Şekil E.1.51 (Kütlece %10 TMG, Kütlece %5 İS):1-Hekzanol Sistemi için 303 K'de deney sonuçları



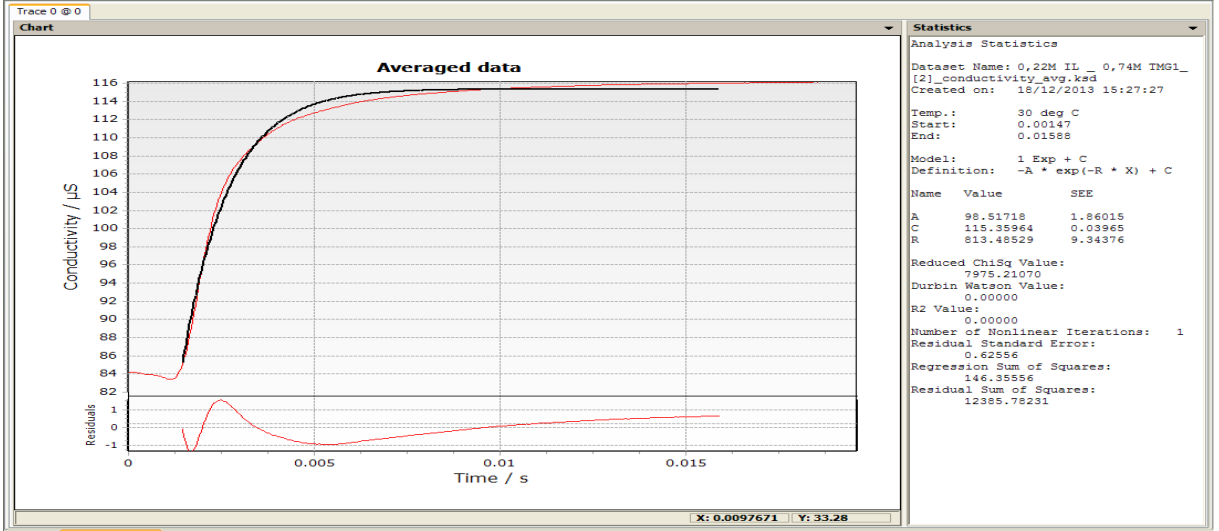
Şekil E.1.52 (Kütlece %10 TMG, Kütlece %10 İS):1-Hekzanol Sistemi için 283 K'de deney sonuçları



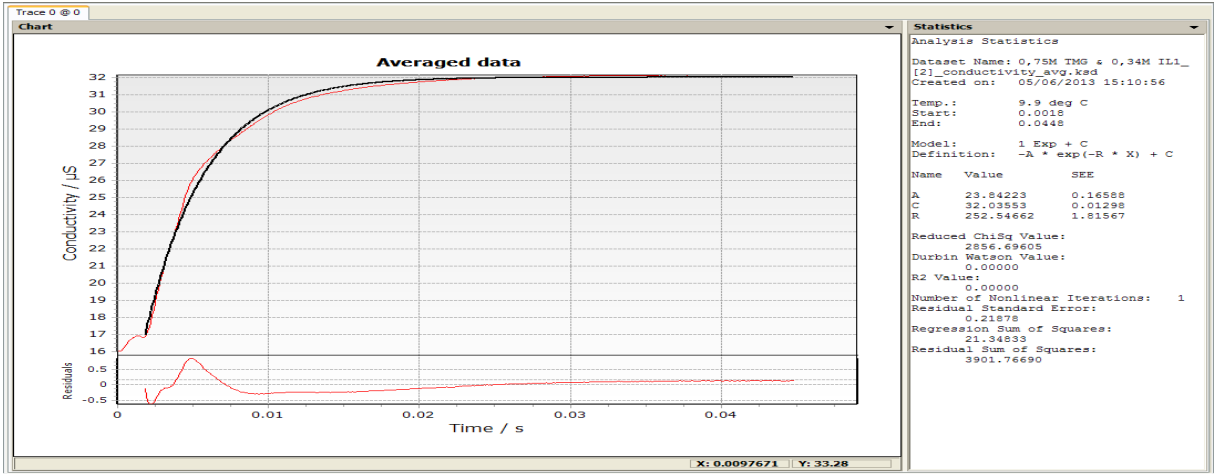
Şekil E.1.53 (Kütlece %10 TMG, Kütlece %10 İS):1-Hekzanol Sistemi için 288 K'de deney sonuçları



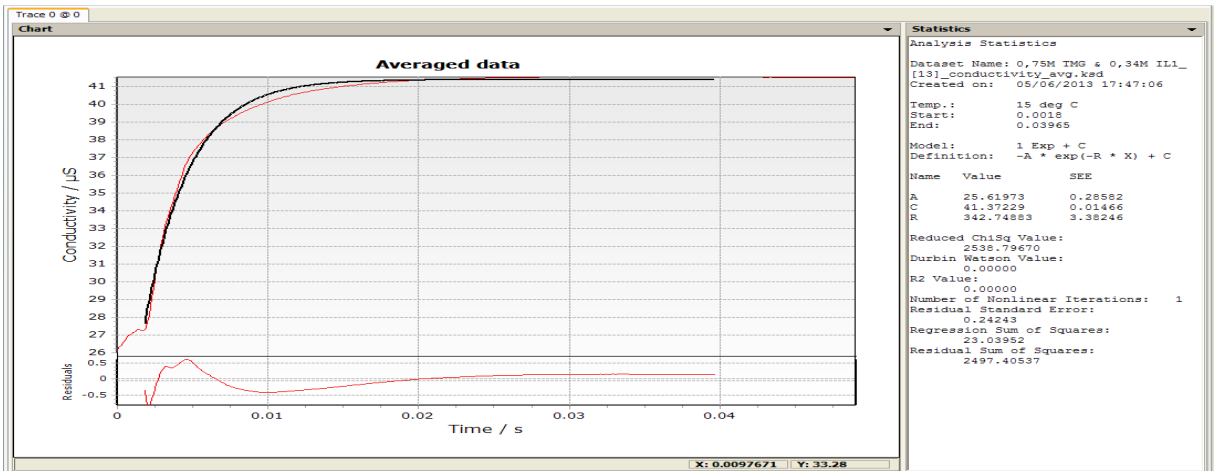
Şekil E.1.54 (Kütlece %10 TMG, Kütlece %10 İS):1-Hekzanol Sistemi için 298 K'de deney sonuçları



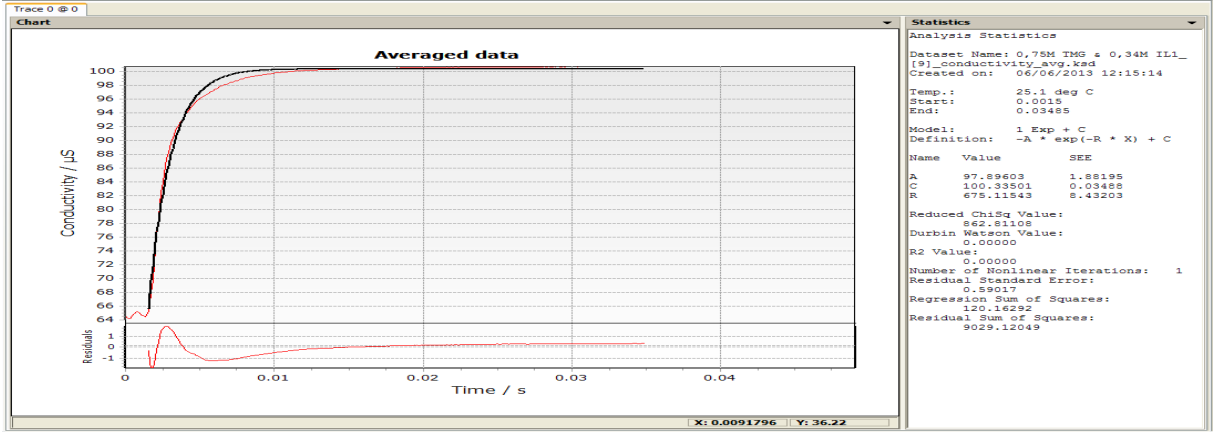
Şekil E.1.55 (Kütlece %10 TMG, Kütlece %10 İS):1-Hekzanol Sistemi için 303 K'de deney sonuçları



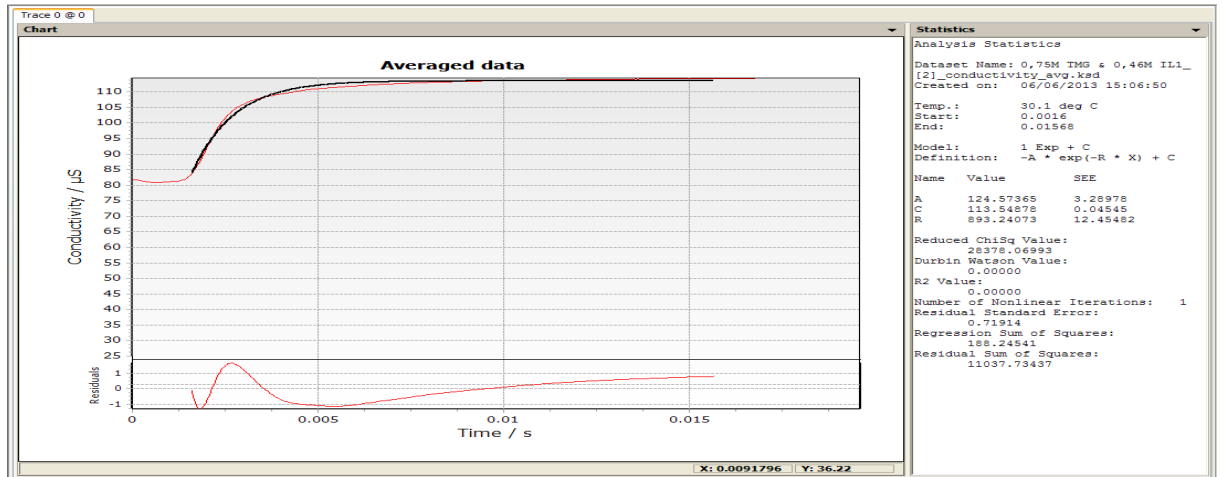
Şekil E.1.56 (Kütlece %10 TMG, Kütlece %15 İS):1-Hekzanol Sistemi için 283 K'de deney sonuçları



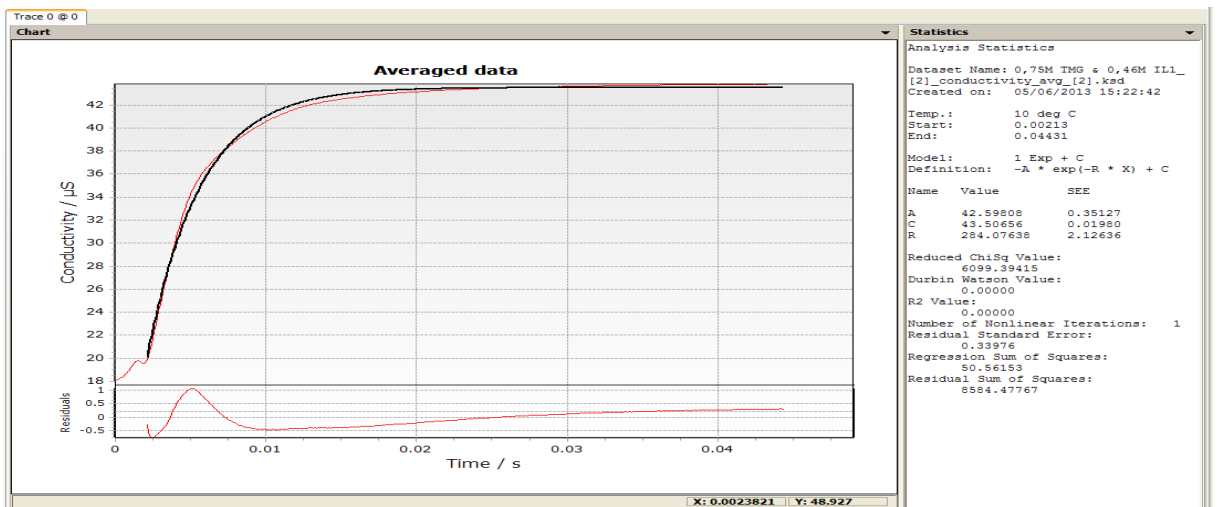
Şekil E.1.57 (Kütlece %10 TMG, Kütlece %15 İS):1-Hekzanol Sistemi için 288 K'de deney sonuçları



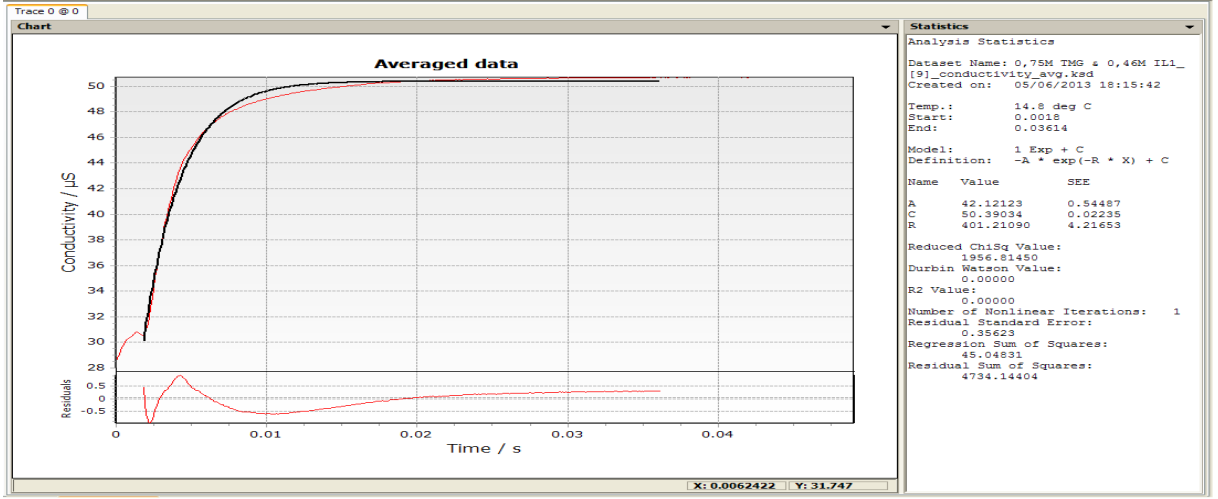
Şekil E.1.58 (Kütlece %10 TMG, Kütlece %15 İS):1-Hekzanol Sistemi için 298 K’de deney sonuçları



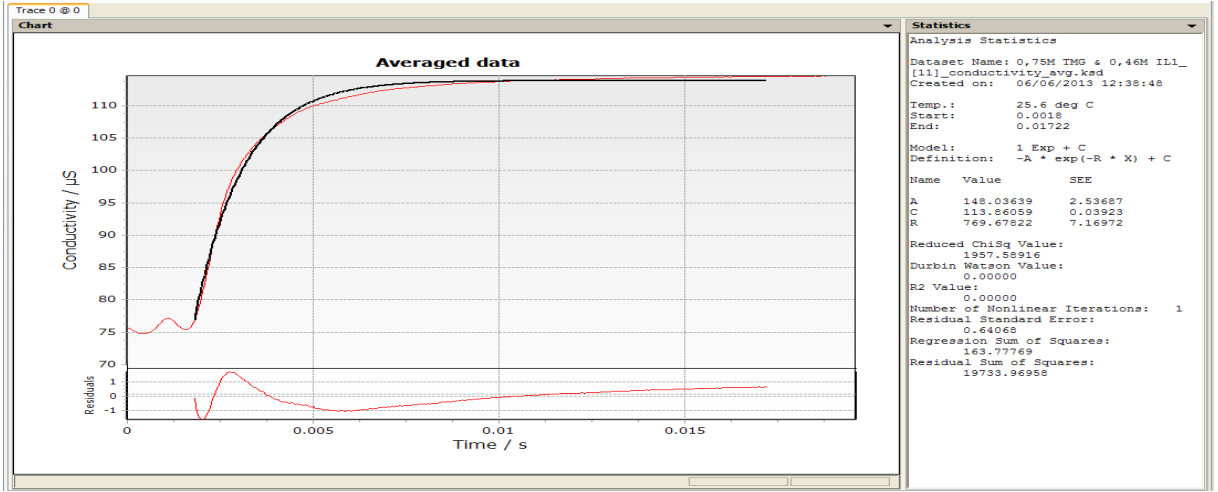
Şekil E.1.59 (Kütlece %10 TMG, Kütlece %15 İS):1-Hekzanol Sistemi için 303 K’de deney sonuçları



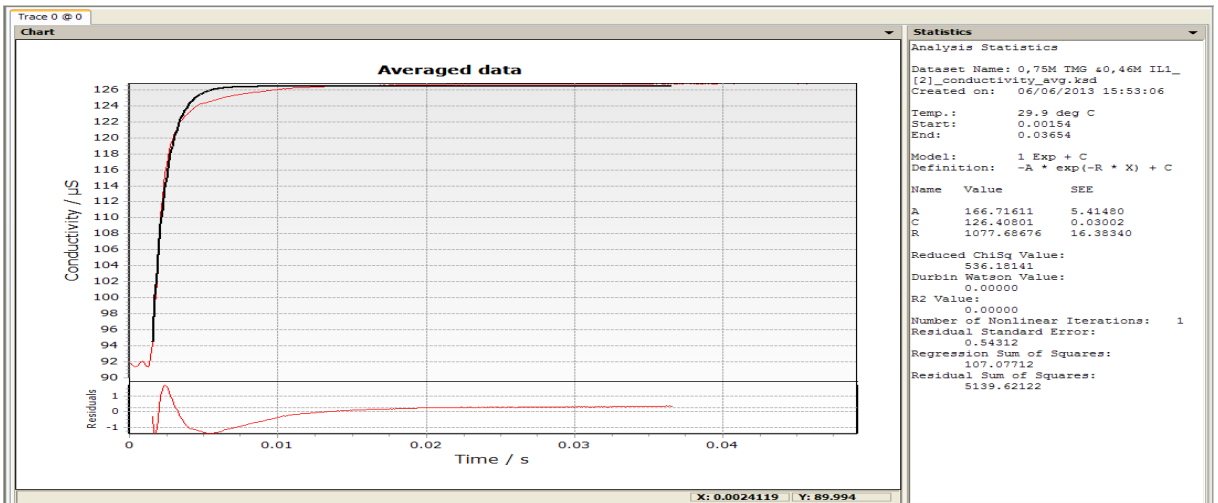
Şekil E.1.60 (Kütlece %10 TMG, Kütlece %20 İS):1-Hekzanol Sistemi için 283 K’de deney sonuçları



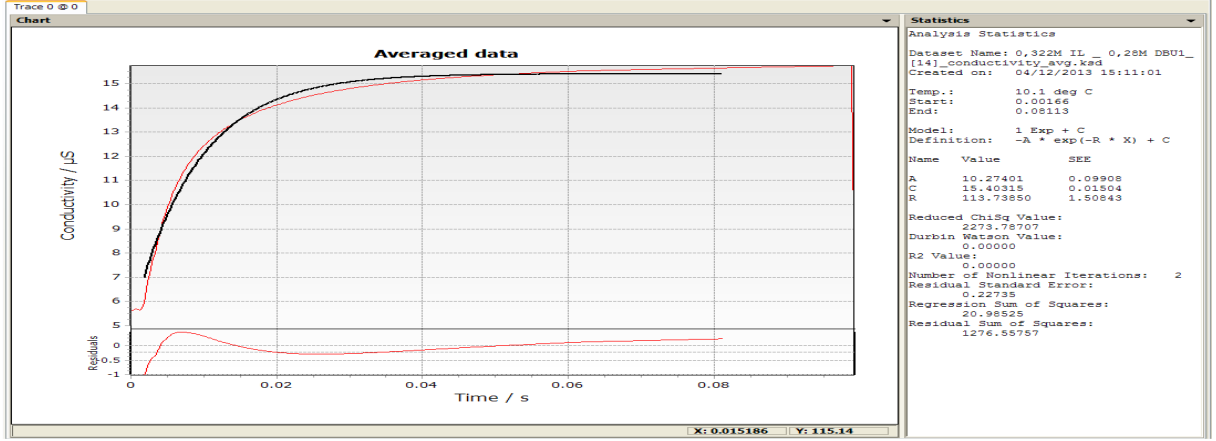
Şekil E.1.61 (Kütlece %10 TMG, Kütlece %20 İS):1-Hekzanol Sistemi için 288 K'de deney sonuçları



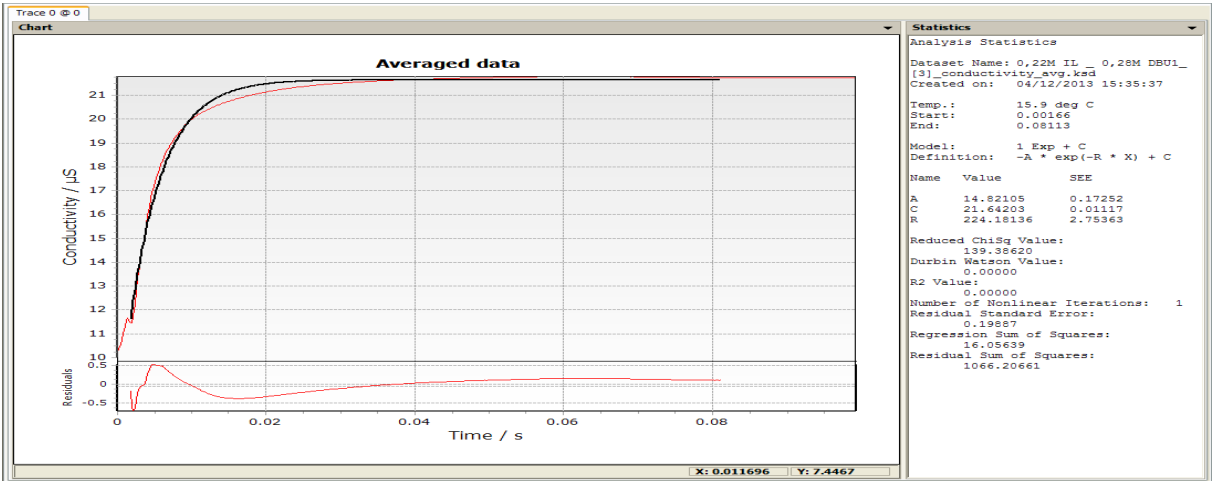
Şekil E.1.62 (Kütlece %10 TMG, Kütlece %20 İS):1-Hekzanol Sistemi için 298 K'de deney sonuçları



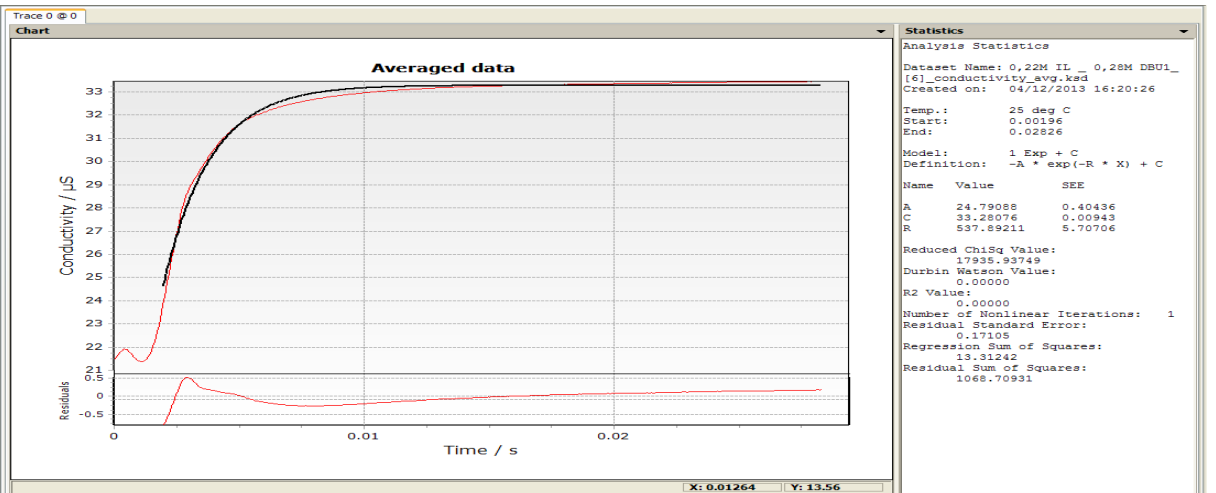
Şekil E.1.63 (Kütlece %10 TMG, Kütlece %20 İS):1-Hekzanol Sistemi için 303 K'de deney sonuçları



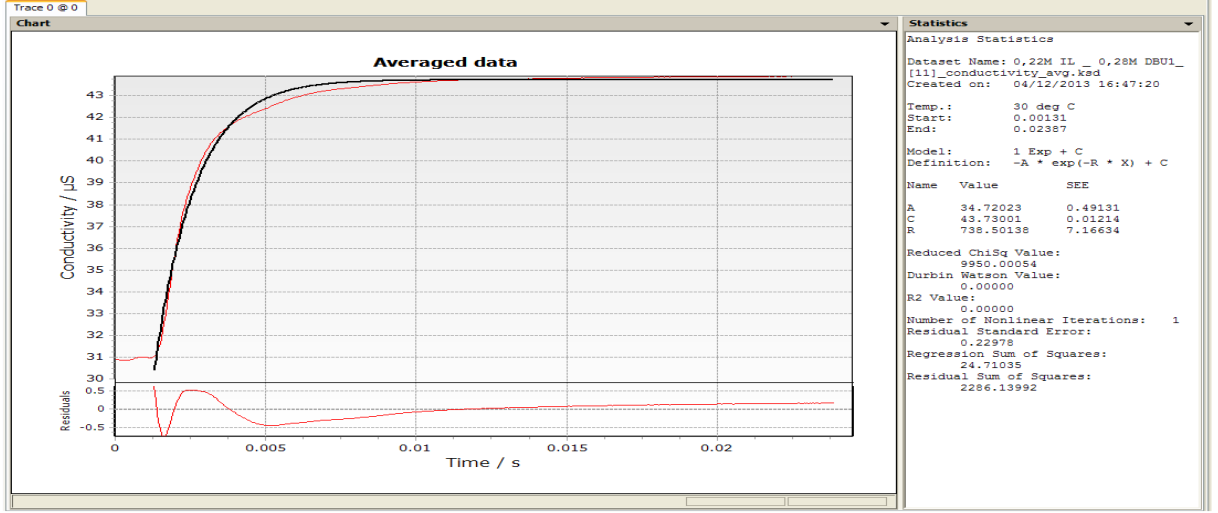
Şekil E.1.64 (Kütlece %10 İS, Kütlece %5 DBU):1-Hekzanol Sistemi için 283 K'de deney sonuçları



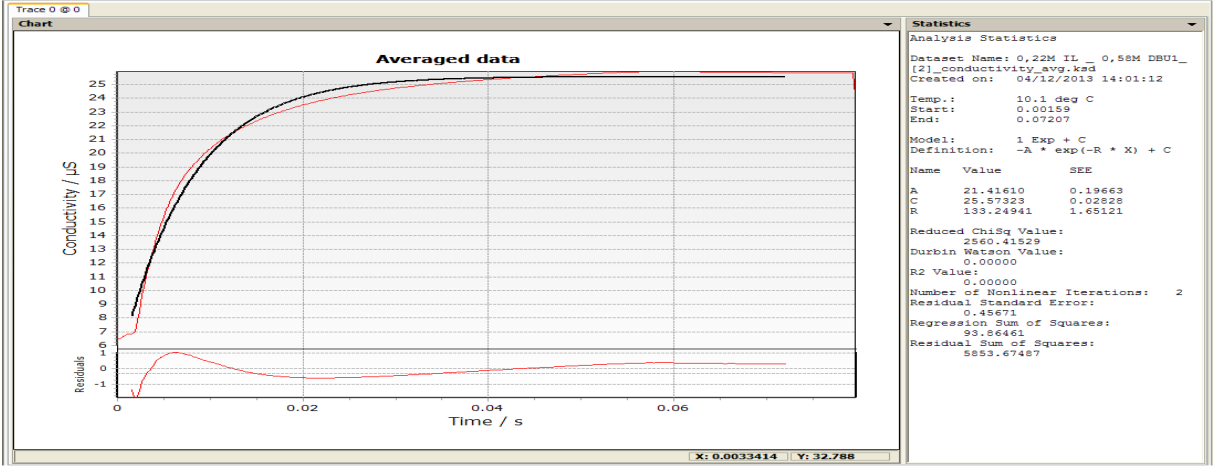
Şekil E.1.65 (Kütlece %10 İS, Kütlece %5 DBU):1-Hekzanol Sistemi için 288 K'de deney sonuçları



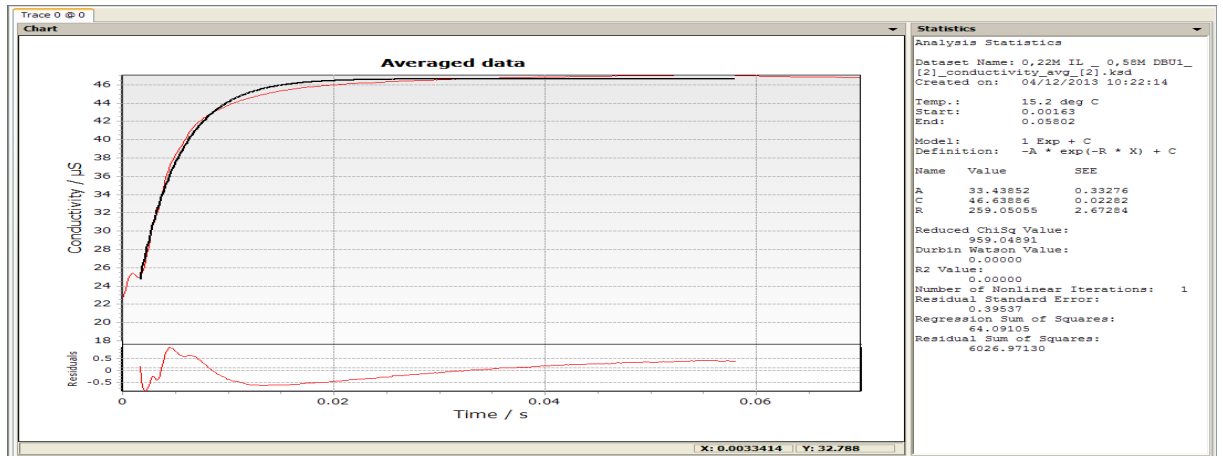
Şekil E.1.66 (Kütlece %10 İS, Kütlece %5 DBU):1-Hekzanol Sistemi için 298 K'de deney sonuçları



Şekil E.1.67 (Kütlece %10 İS, Kütlece %5 DBU):1-Hekzanol Sistemi için 303 K'de deney sonuçları

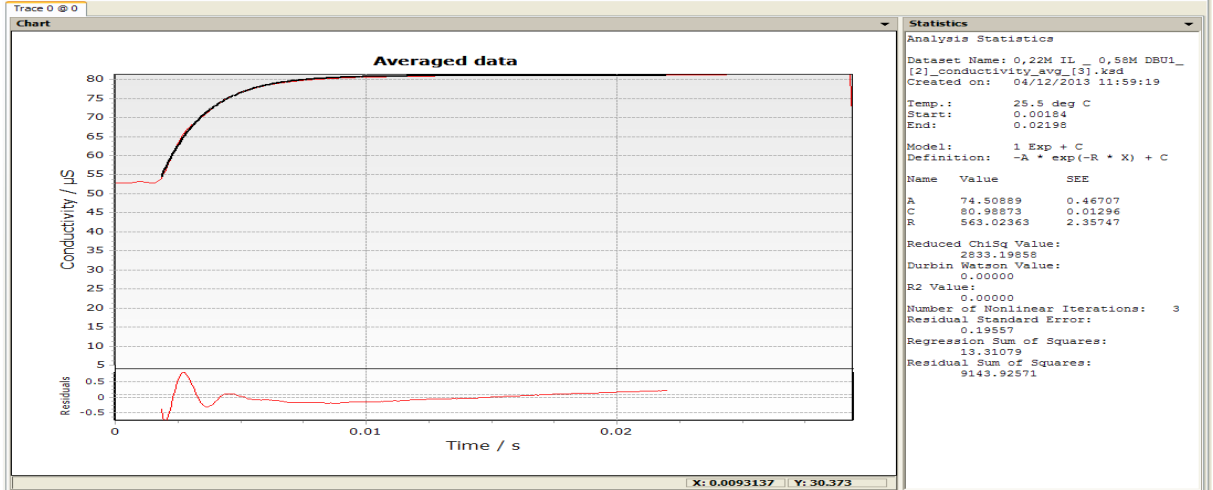


Şekil E.1.68 (Kütlece %10 İS, Kütlece %10 DBU):1-Hekzanol Sistemi için 283 K'de deney sonuçları

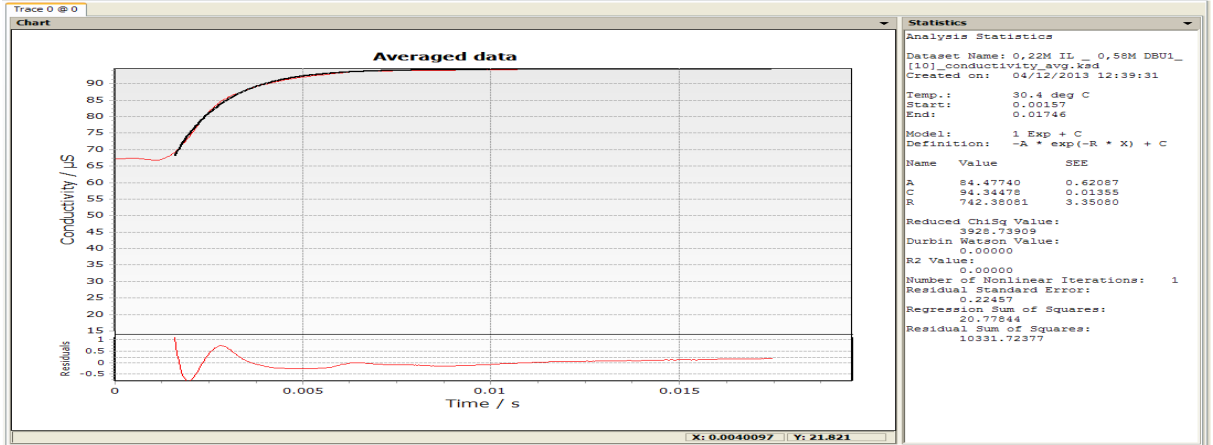


Şekil E.1.69 (Kütlece %10 İS, Kütlece %10 DBU):1-Hekzanol Sistemi için 288 K'de deney sonuçları

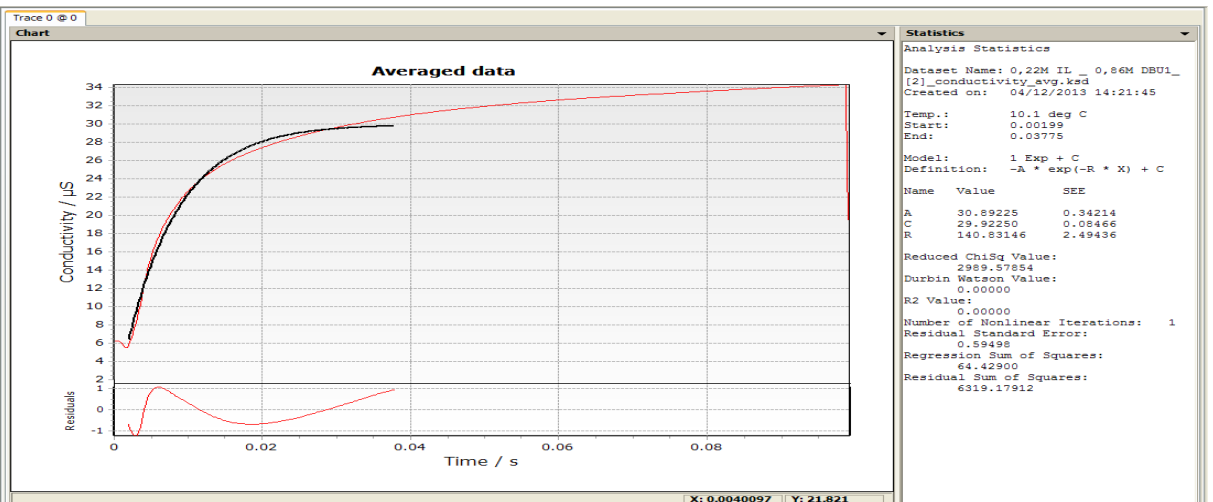




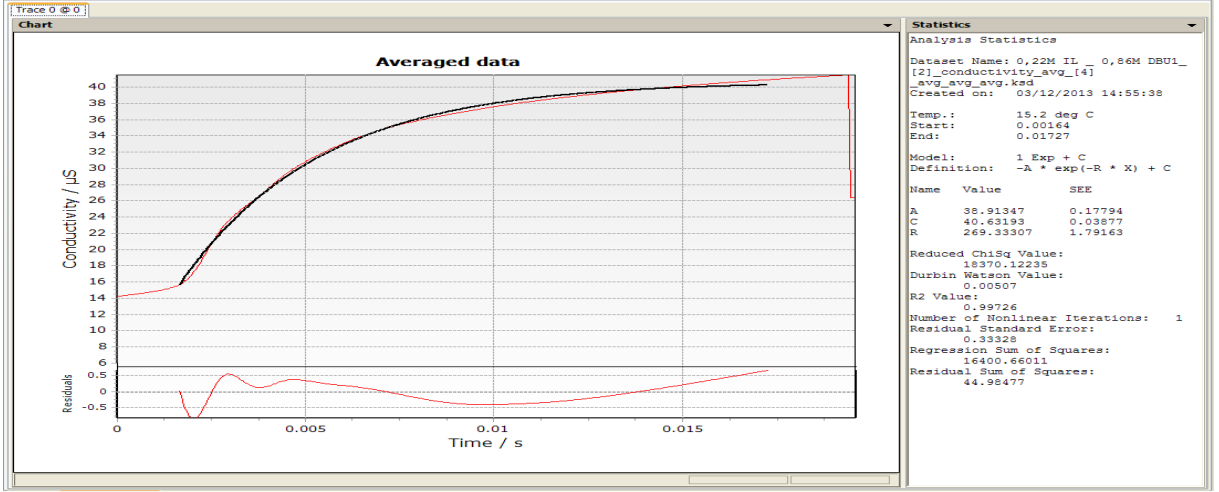
Şekil E.1.70 (Kütlece %10 İS, Kütlece %10 DBU):1-Hekzanol Sistemi için 298 K'de deney sonuçları



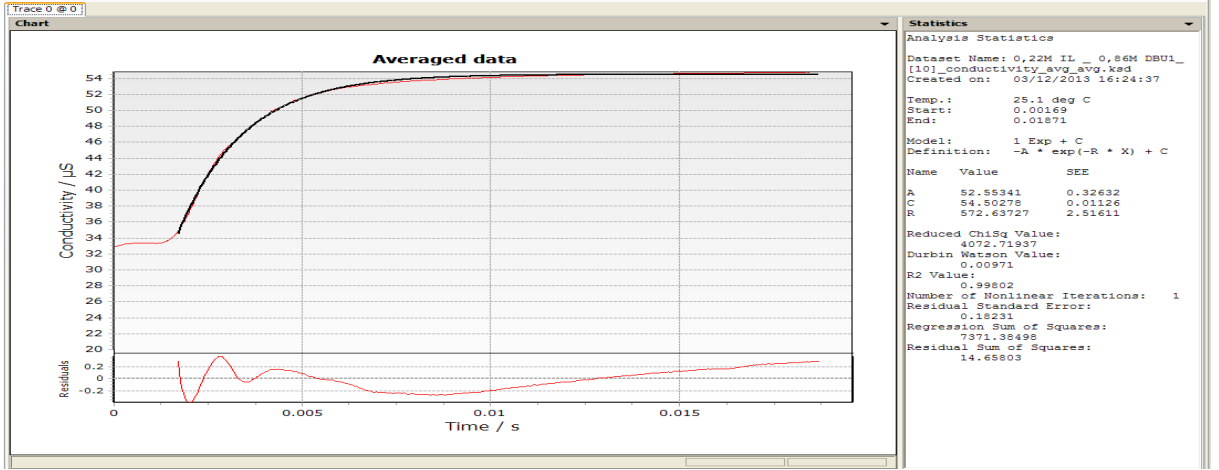
Şekil E.1.71 (Kütlece %10 İS, Kütlece %10 DBU):1-Hekzanol Sistemi için 303 K'de deney sonuçları



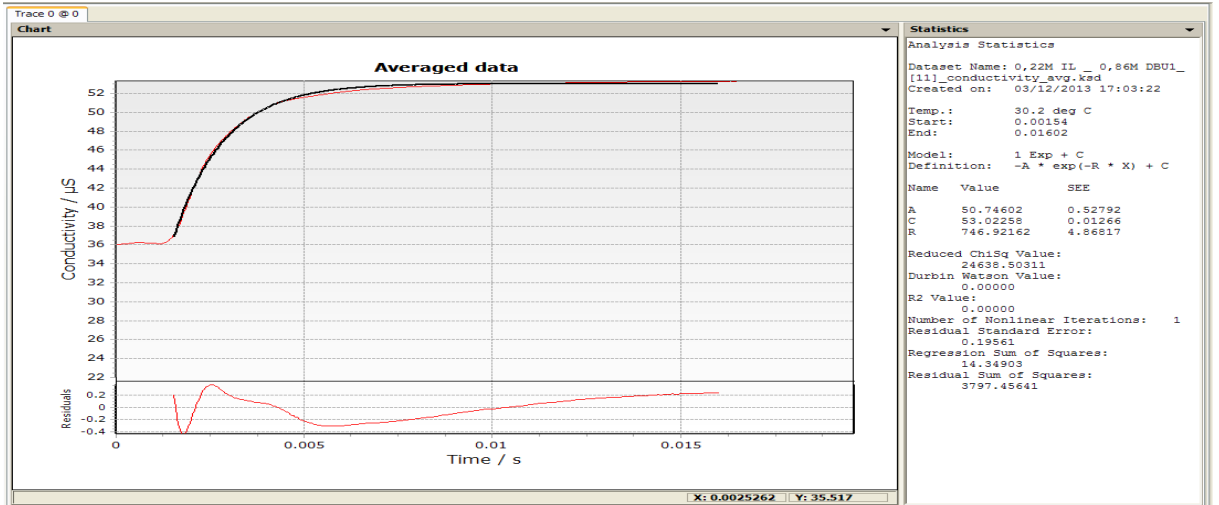
Şekil E.1.72 (Kütlece %10 İS, Kütlece %15 DBU):1-Hekzanol Sistemi için 283 K'de deney sonuçları



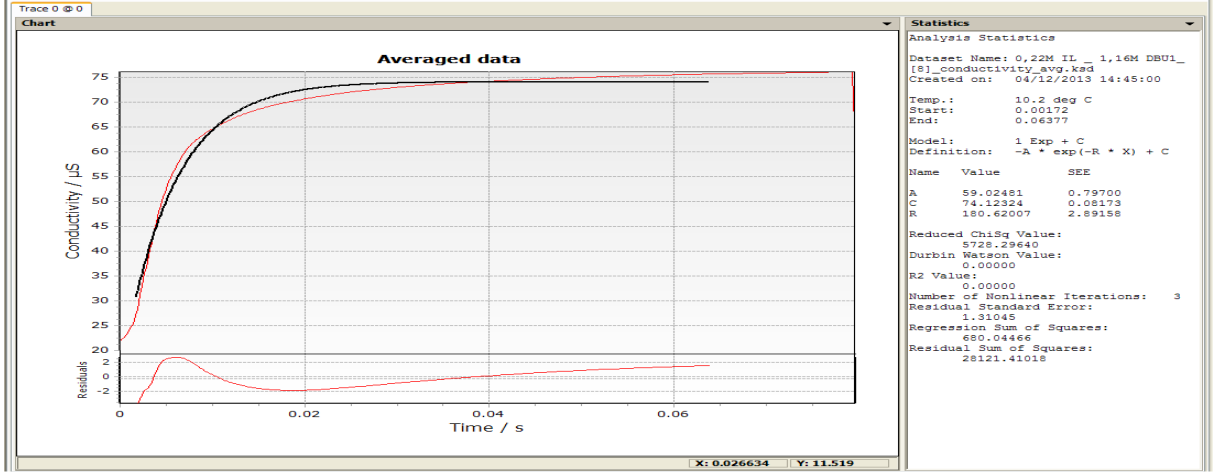
Şekil E.1.73 (Kütlece %10 İS, Kütlece %15 DBU):1-Hekzanol Sistemi için 288 K'de deney sonuçları



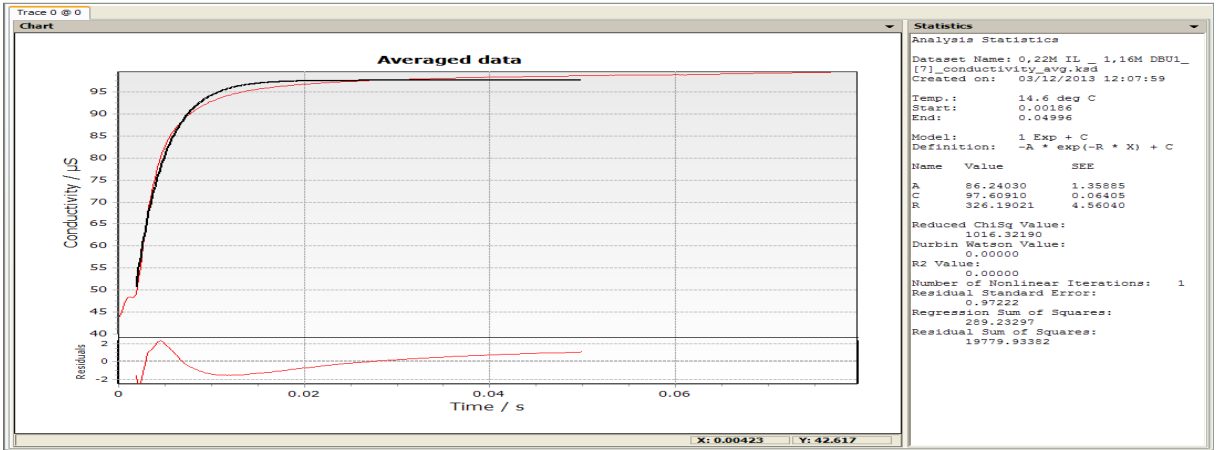
Şekil E.1.74 (Kütlece %10 İS, Kütlece %15 DBU):1-Hekzanol Sistemi için 298 K'de deney sonuçları



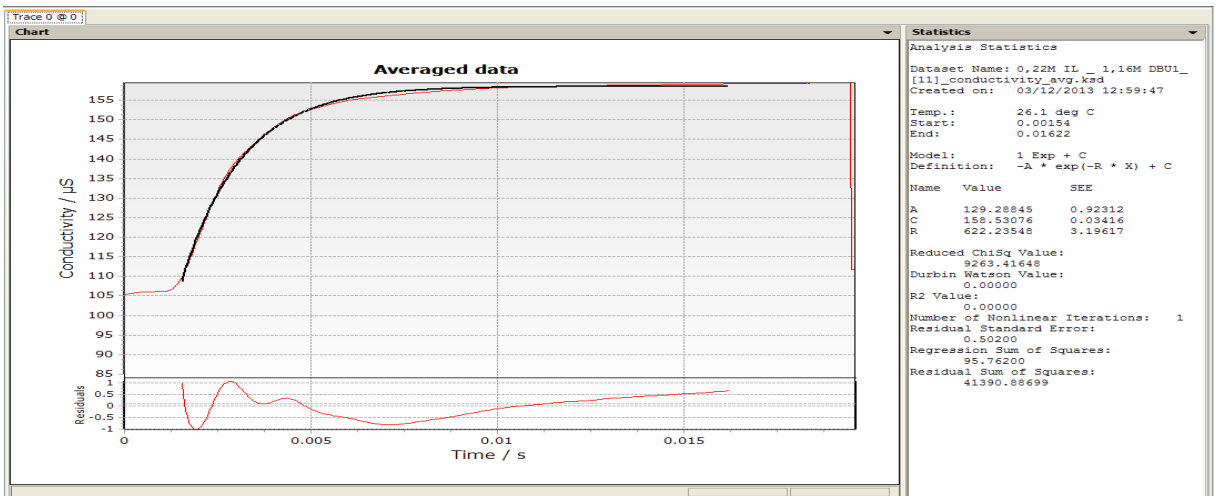
Şekil E.1.75 (Kütlece %10 İS, Kütlece %15 DBU):1-Hekzanol Sistemi için 303 K'de deney sonuçları



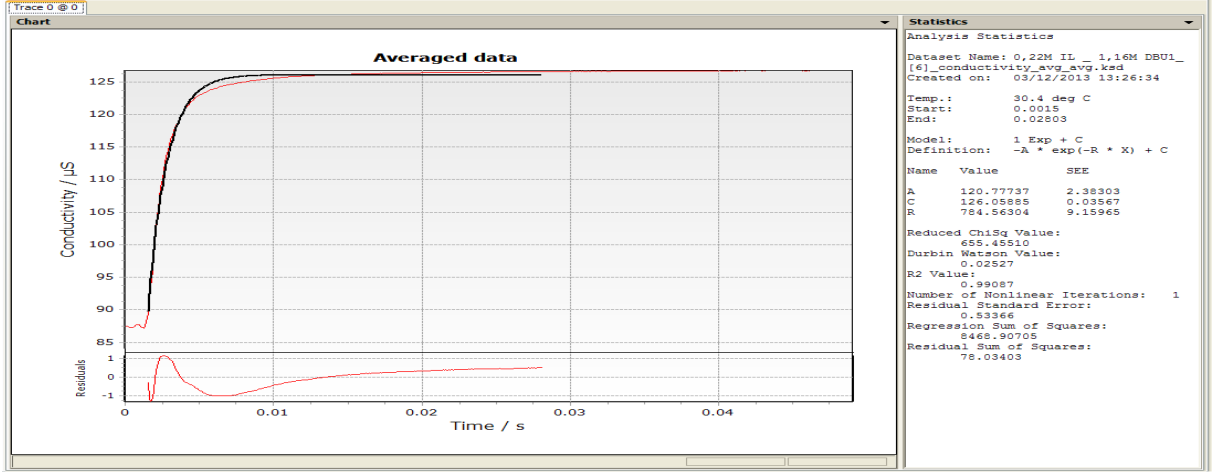
Şekil E.1.76 (Kütlece %10 İS, Kütlece %20 DBU):1-Hekzanol Sistemi için 283 K'de deney sonuçları



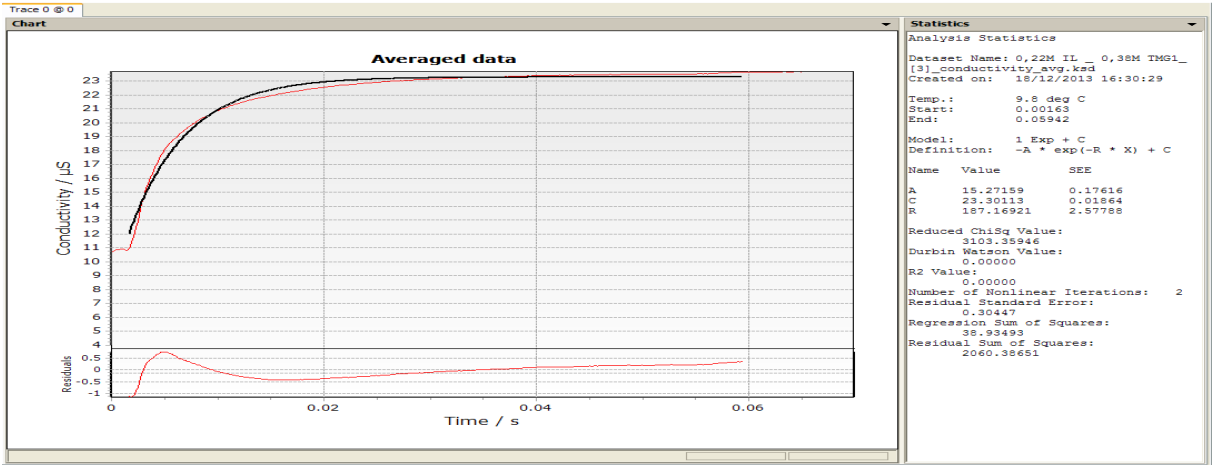
Şekil E.1.77 (Kütlece %10 İS, Kütlece %20 DBU):1-Hekzanol Sistemi için 288 K'de deney sonuçları



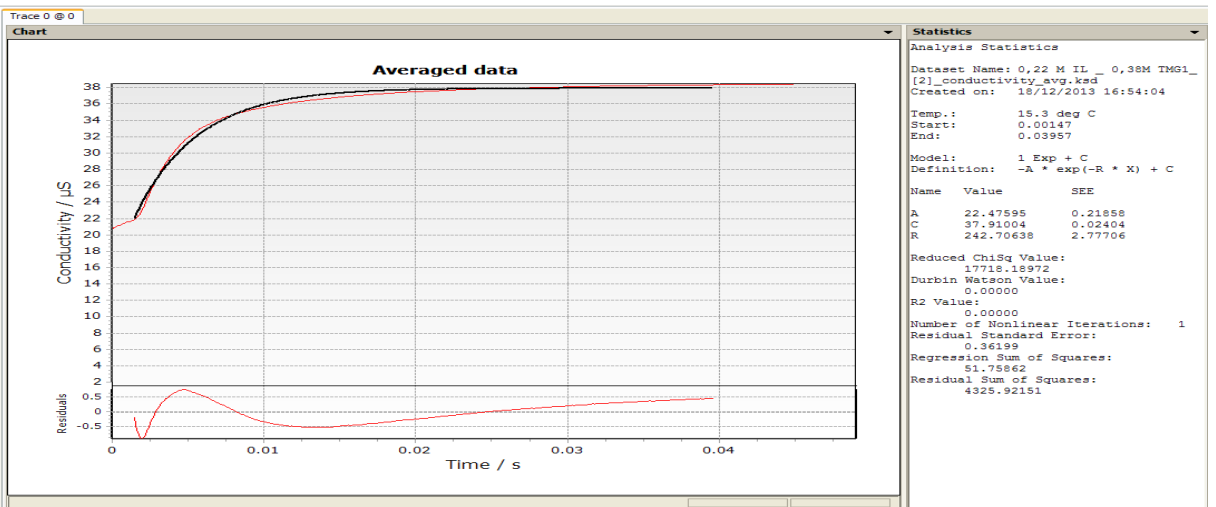
Şekil E.1.78 (Kütlece %10 İS, Kütlece %20 DBU):1-Hekzanol Sistemi için 298 K'de deney sonuçları



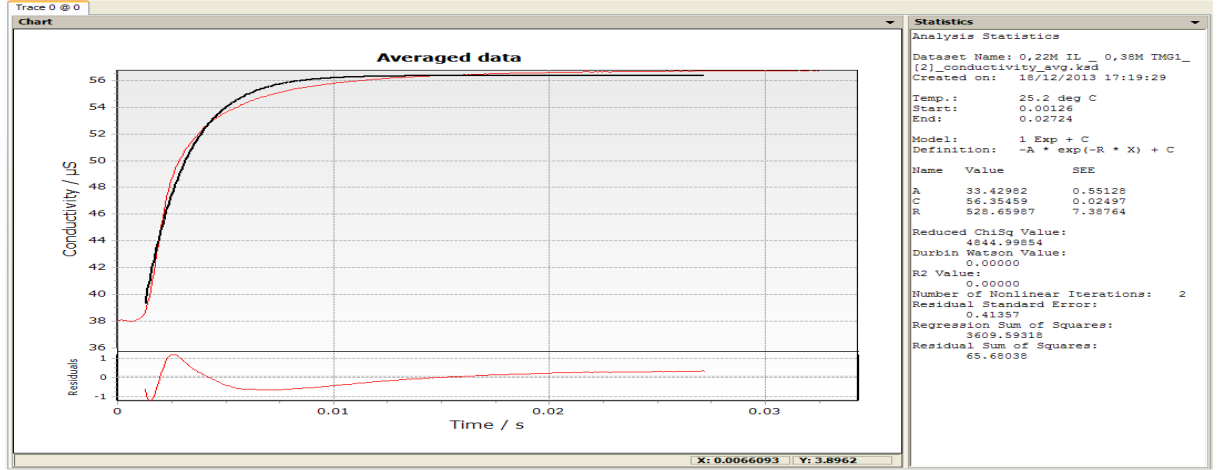
Şekil E.1.79 (Kütlece %10 İS, Kütlece %20 DBU):1-Hekzanol Sistemi için 303 K'de deney sonuçları



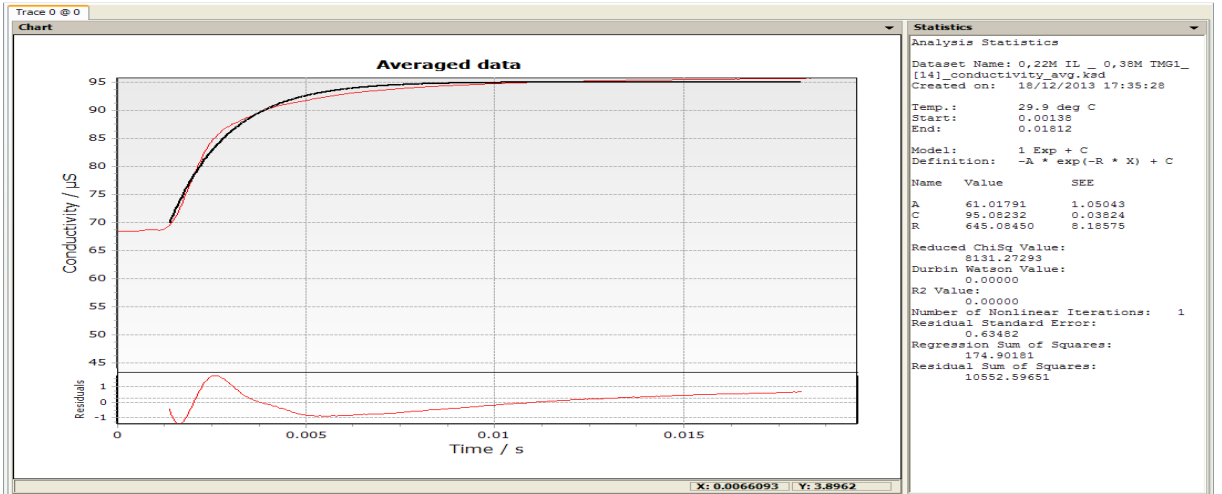
Şekil E.1.80 (Kütlece %10 İS, Kütlece %5 TMG):1-Hekzanol Sistemi için 283 K'de deney sonuçları



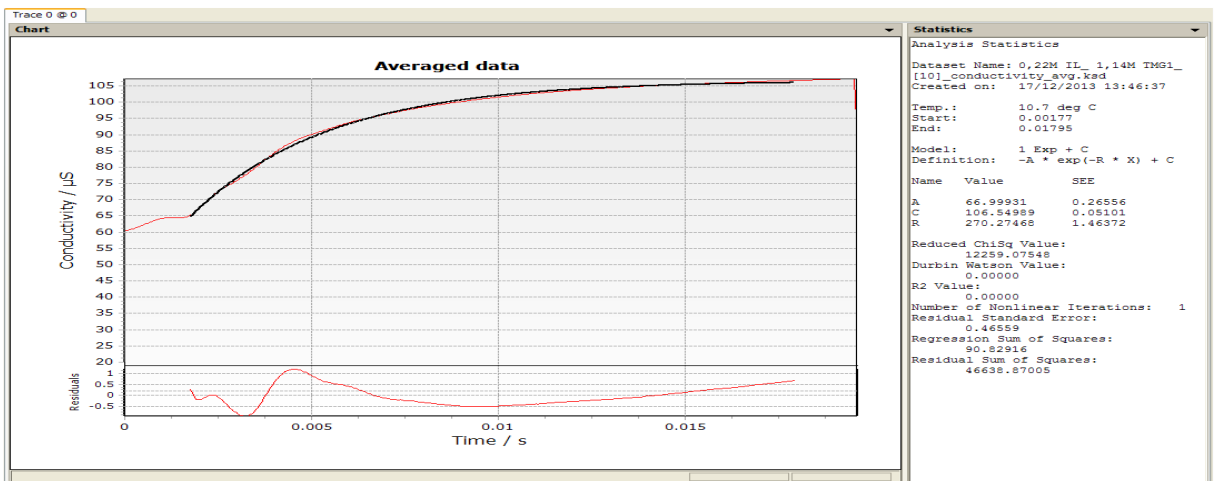
Şekil E.1.81 (Kütlece %10 İS, Kütlece %5 TMG):1-Hekzanol Sistemi için 288 K'de deney sonuçları



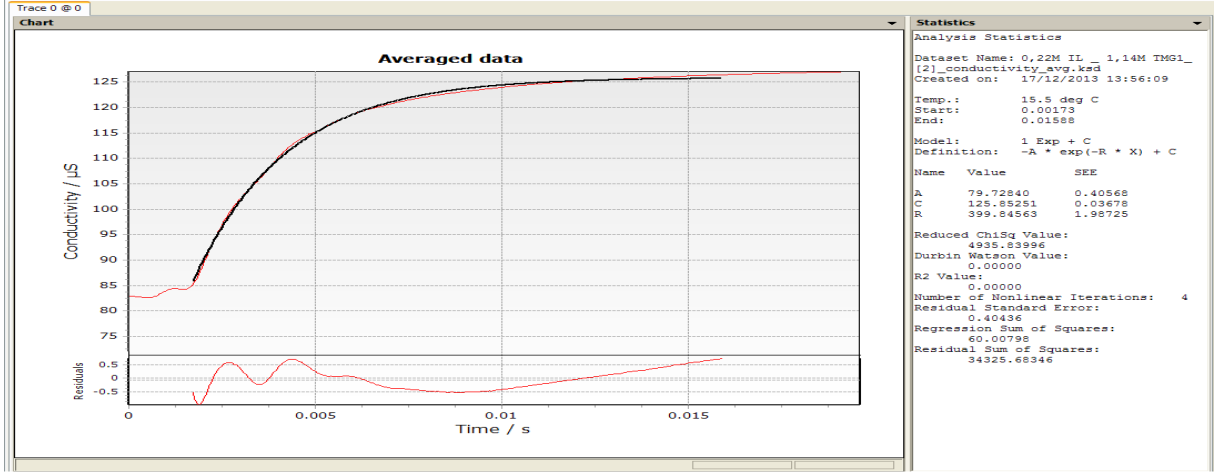
Şekil E.1.82 (Kütlece %10 İS, Kütlece %5 TMG):1-Hekzanol Sistemi için 298 K'de deney sonuçları



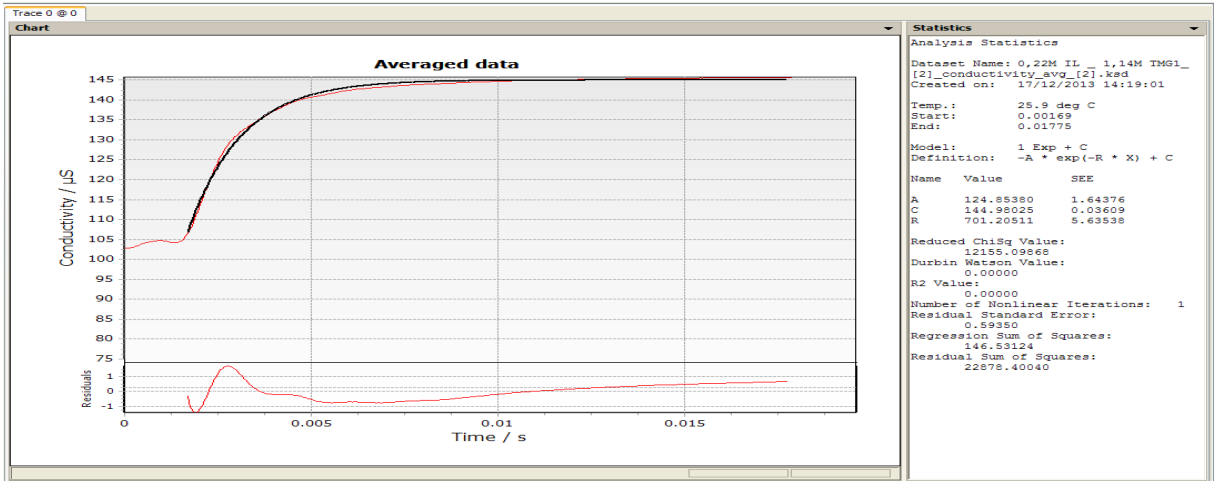
Şekil E.1.83 (Kütlece %10 İS, Kütlece %5 TMG):1-Hekzanol Sistemi için 303 K'de deney sonuçları



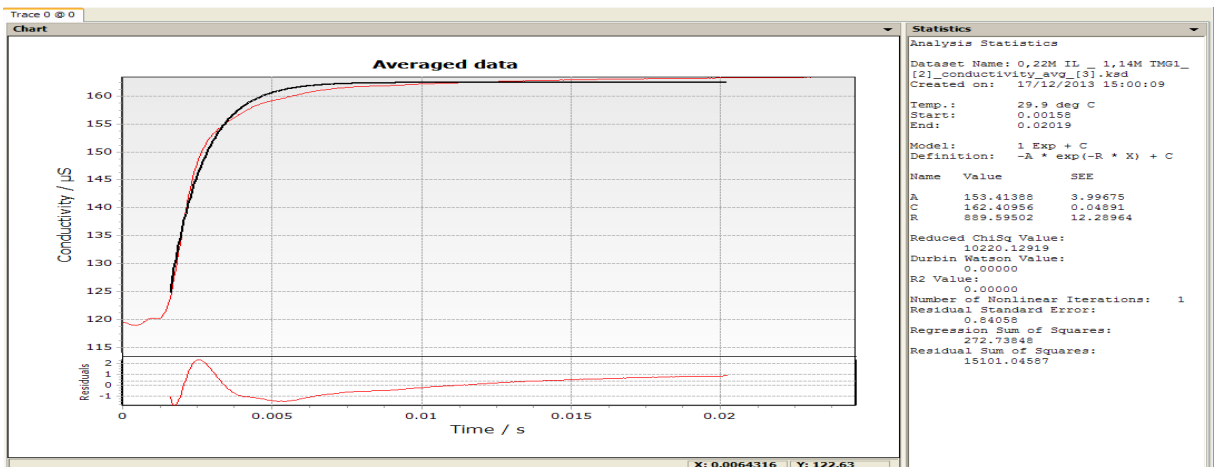
Şekil E.1.84 (Kütlece %10 İS, Kütlece %15 TMG):1-Hekzanol Sistemi için 283 K'de deney sonuçları



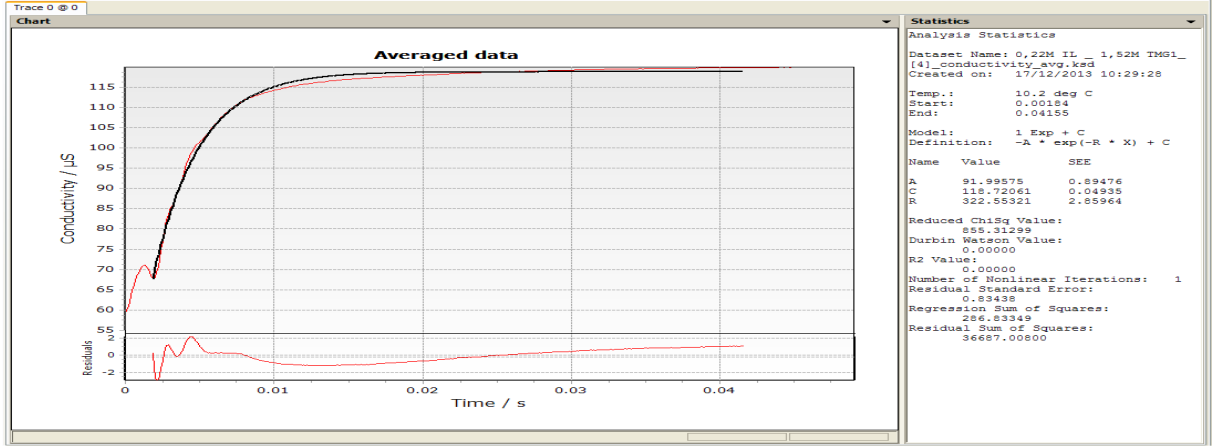
Şekil E.1.85 (Kütlece %10 İS, Kütlece %15 TMG):1-Hekzanol Sistemi için 288 K'de deney sonuçları



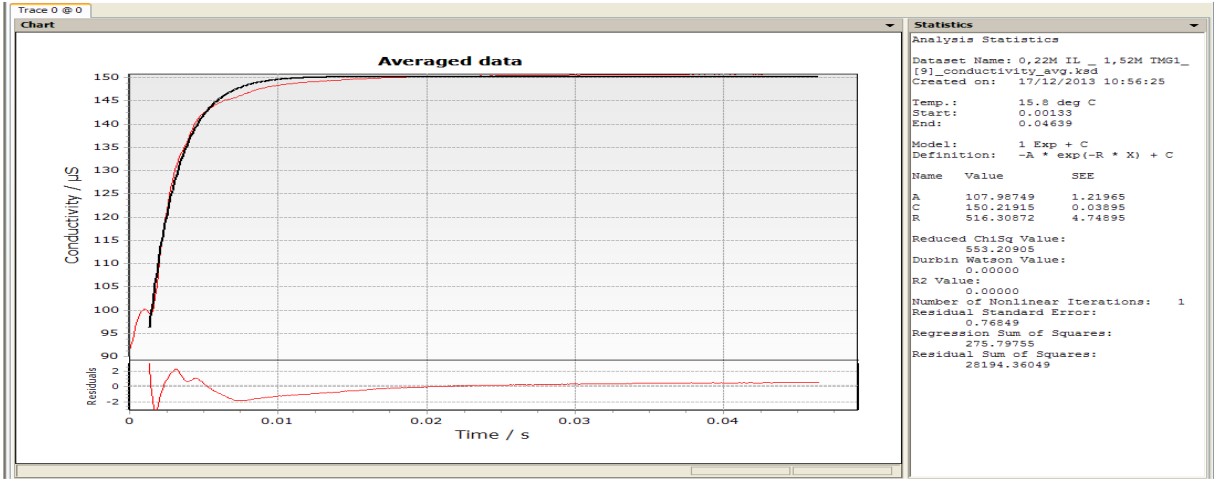
Şekil E.1.86 (Kütlece %10 İS, Kütlece %15 TMG):1-Hekzanol Sistemi için 298 K'de deney sonuçları



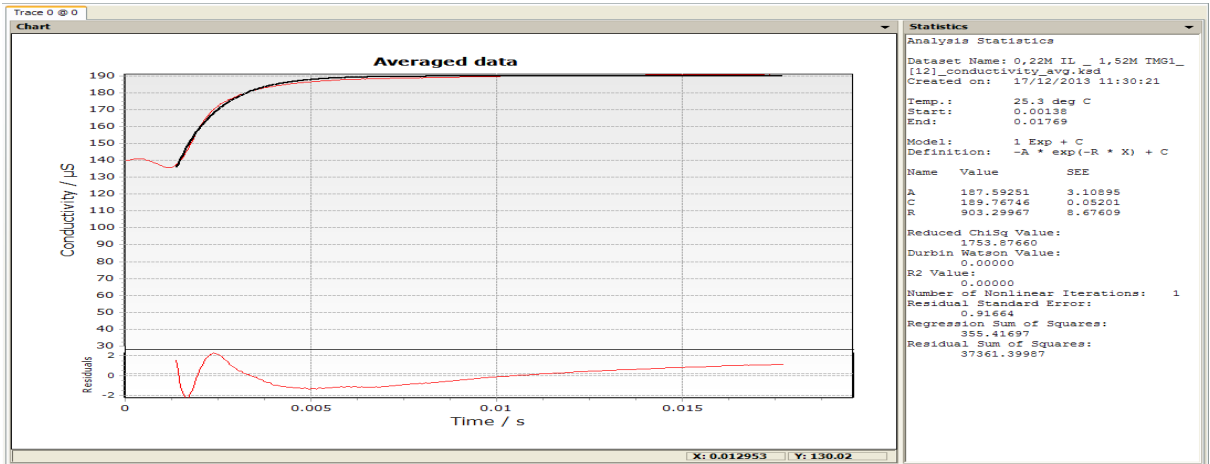
Şekil E.1.87 (Kütlece %10 İS, Kütlece %15 TMG):1-Hekzanol Sistemi için 303 K'de deney sonuçları



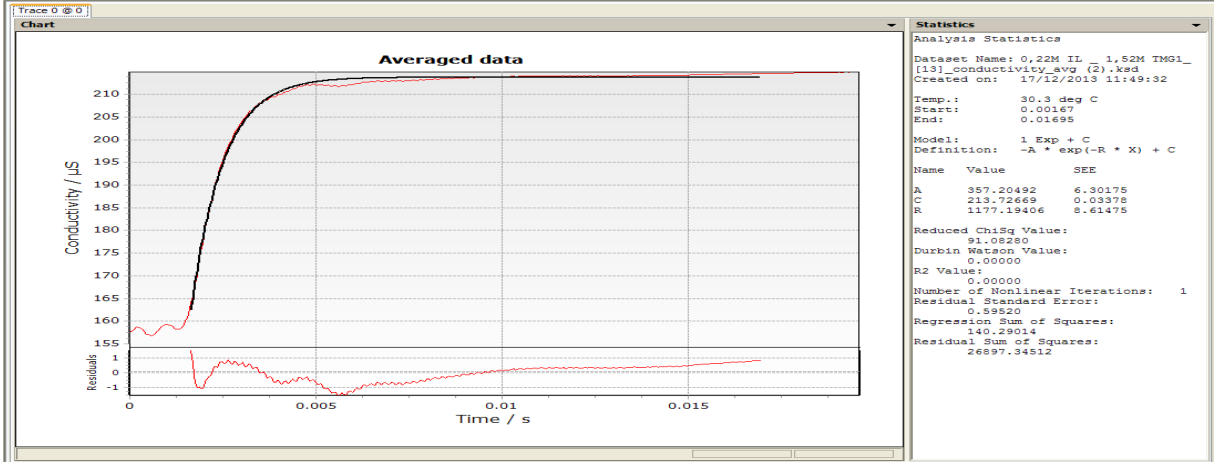
Şekil E.1.88 (Kütlece %10 İS, Kütlece %20 TMG):1-Hekzanol Sistemi için 283 K'de deney sonuçları



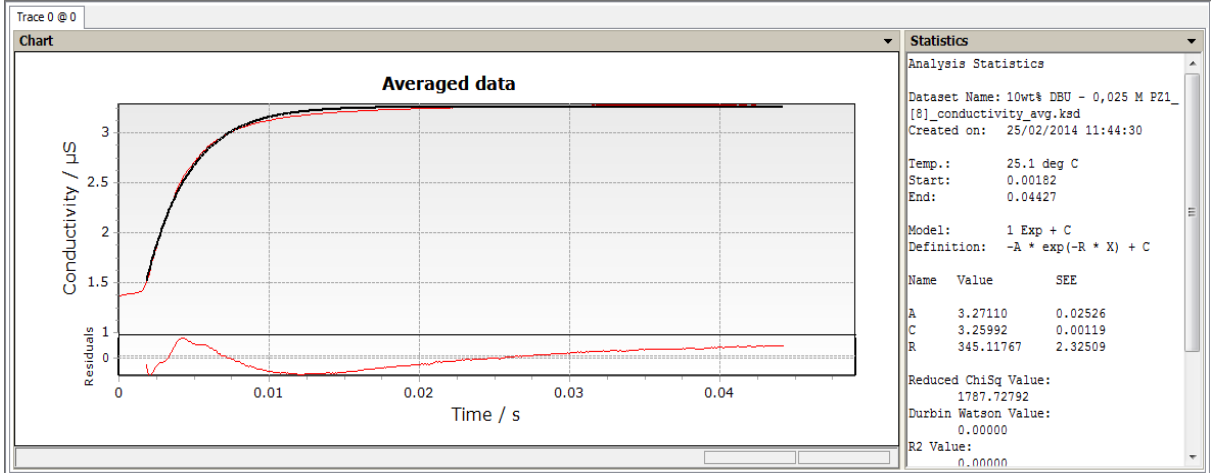
Şekil E.1.89 (Kütlece %10 İS, Kütlece %20 TMG):1-Hekzanol Sistemi için 288 K'de deney sonuçları



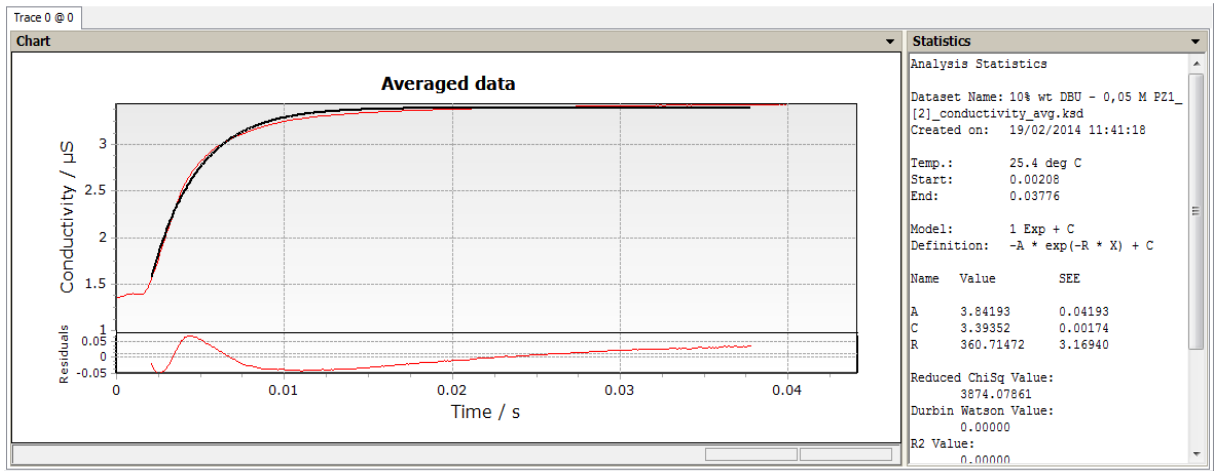
Şekil E.1.90 (Kütlece %10 İS, Kütlece %20 TMG):1-Hekzanol Sistemi için 298 K'de deney sonuçları



Şekil E.1.91 (Kütlece %10 İS, Kütlece %20 TMG):1-Hekzanol Sistemi için 303 K’de deney sonuçları

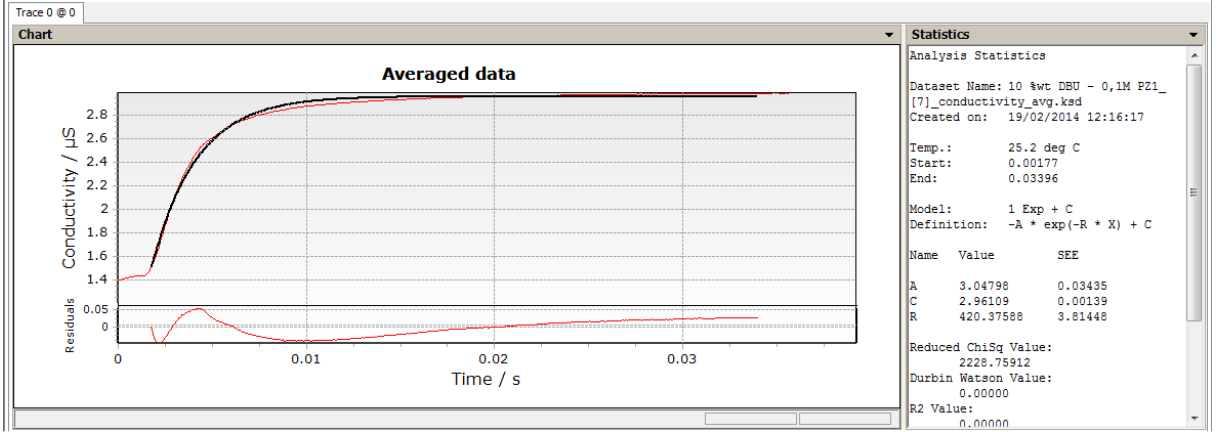


Şekil E.1.92 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[(0.025) PZ] + DBU tepkimesi için 288 K’de deney sonuçları

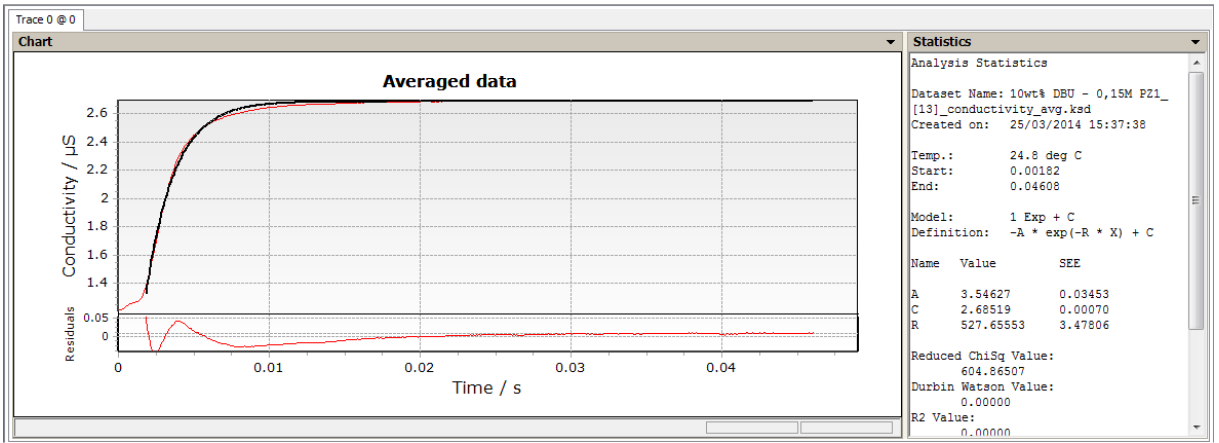


Şekil E.1.93 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[(0.05) PZ] + DBU tepkimesi için 288 K’de deney sonuçları

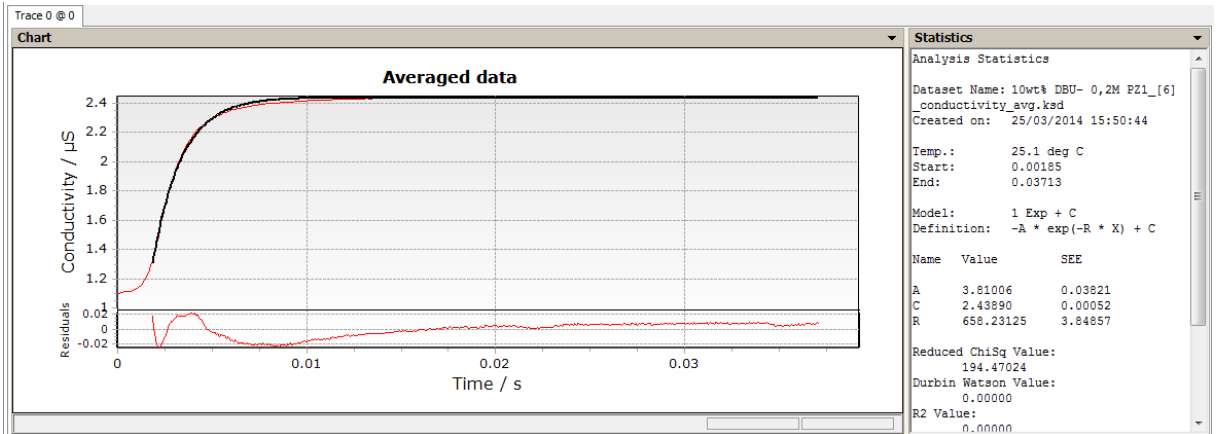




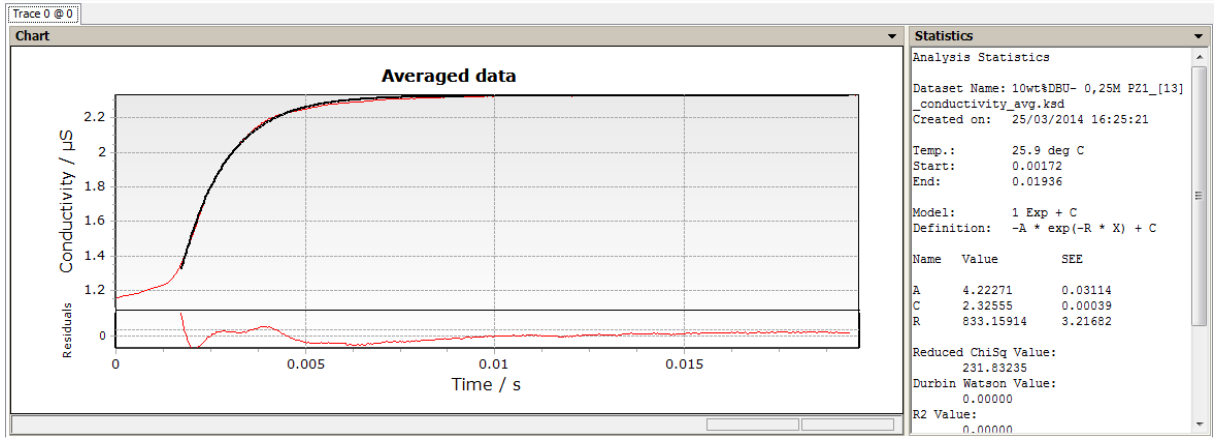
Şekil E.1.94 Hekzanol ortamında,  $\text{CO}_2$ -[([0.1] PZ) + DBU] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



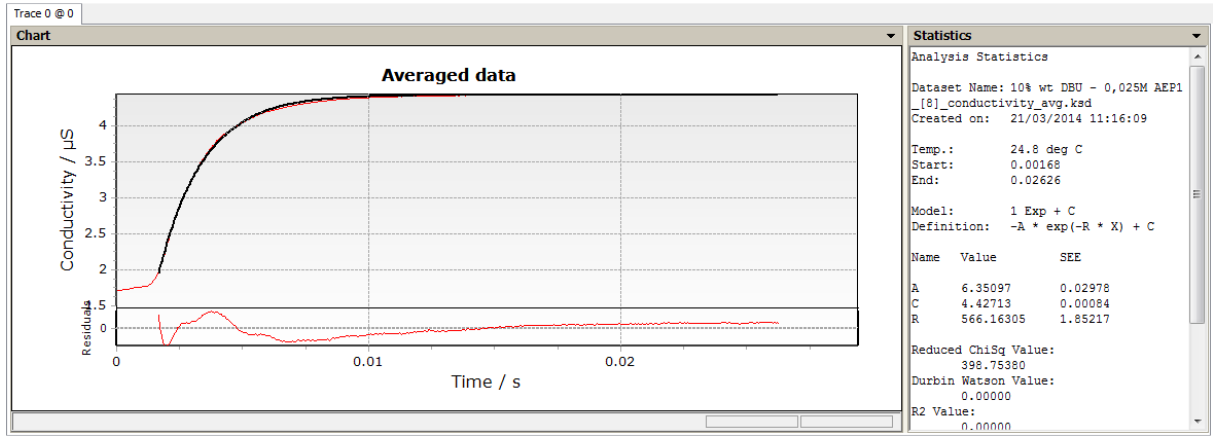
Şekil E.1.95 Hekzanol ortamında,  $\text{CO}_2$ -[([0.15] PZ) + DBU] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



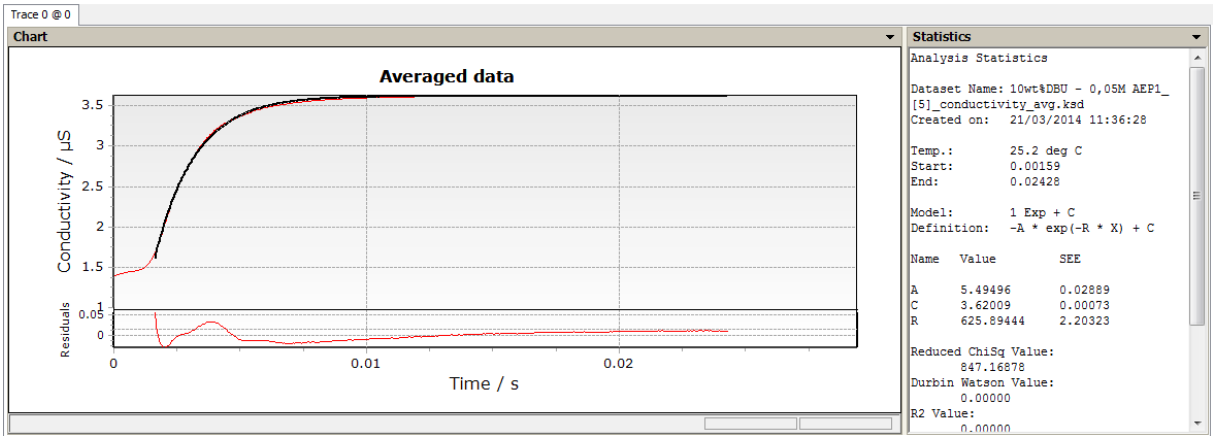
Şekil E.1.96 Hekzanol ortamında,  $\text{CO}_2$ -[([0.2] PZ) + DBU] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



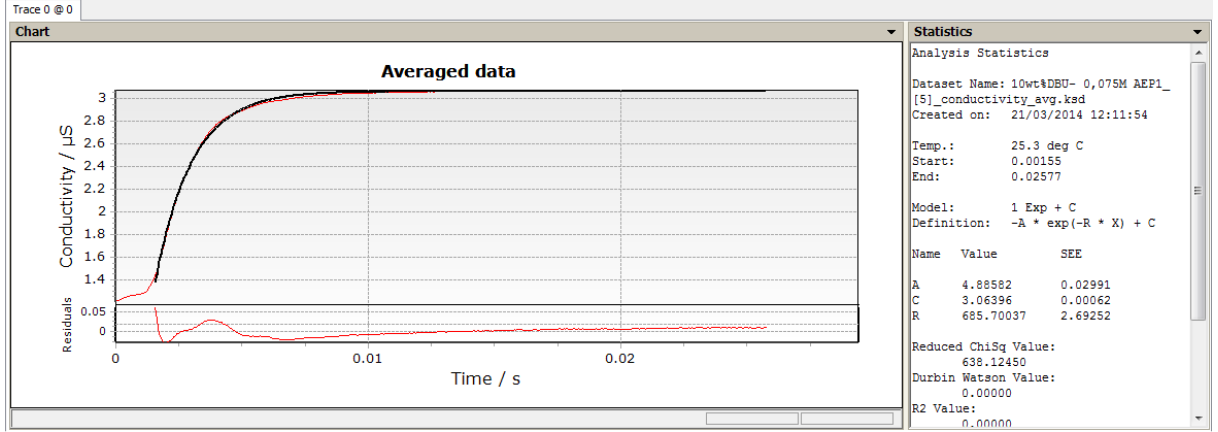
Şekil E.1.97 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[([0.25] PZ) + DBU] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



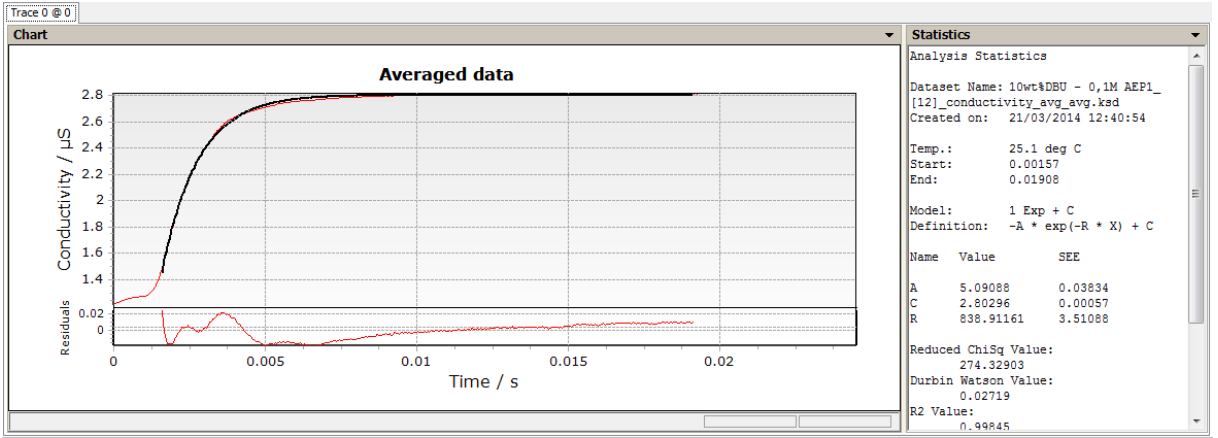
Şekil E.1.98 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[([0.025] AEPZ) + DBU] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



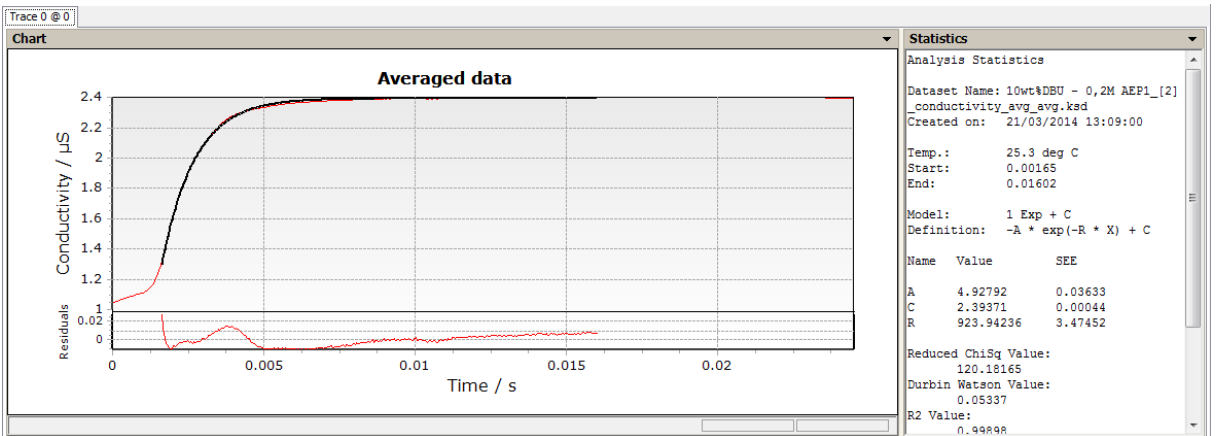
Şekil E.1.99 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[([0.05] AEPZ) + DBU] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



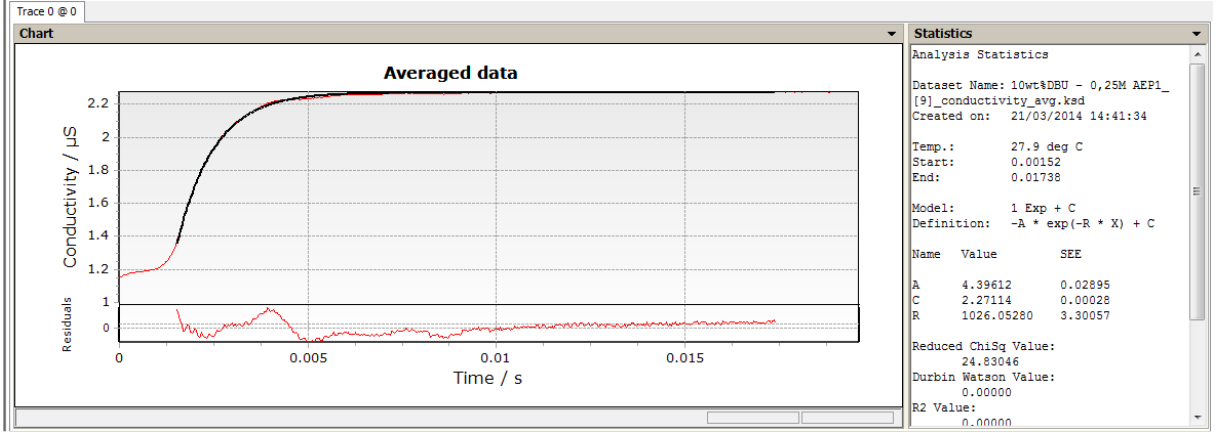
Şekil E.1.100 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-([0.075] AEPZ) + DBU] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



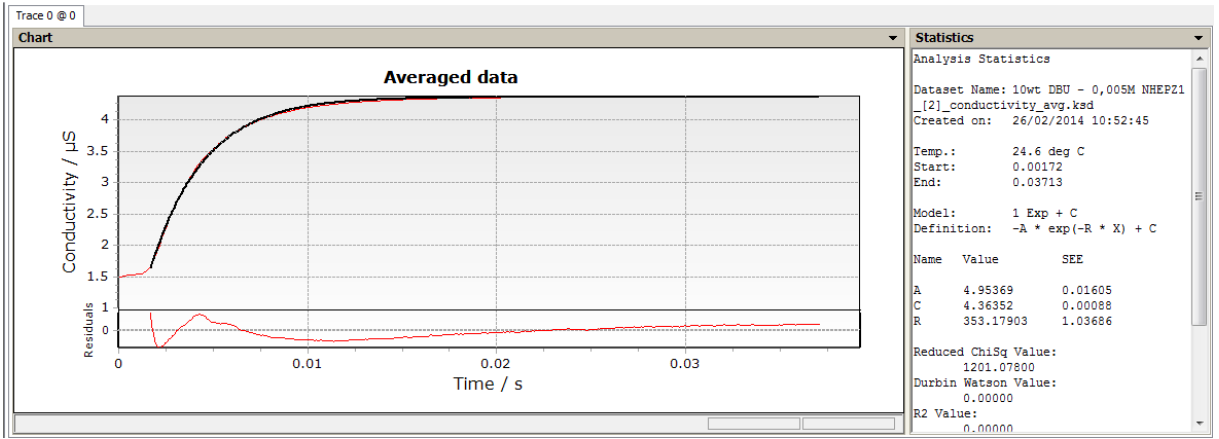
Şekil E.1.101 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-([0.15] AEPZ) + DBU] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



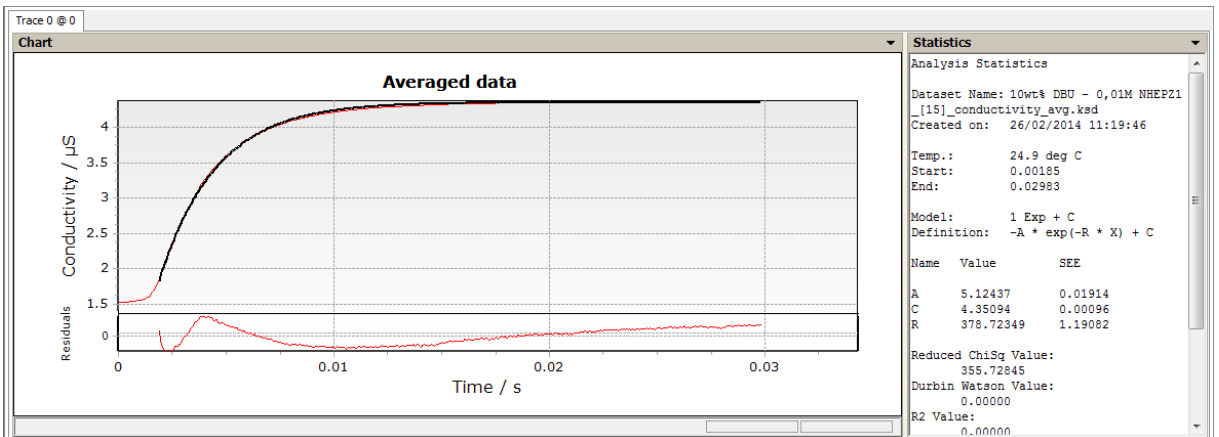
Şekil E.1.102 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-([0.2] AEPZ) + DBU] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



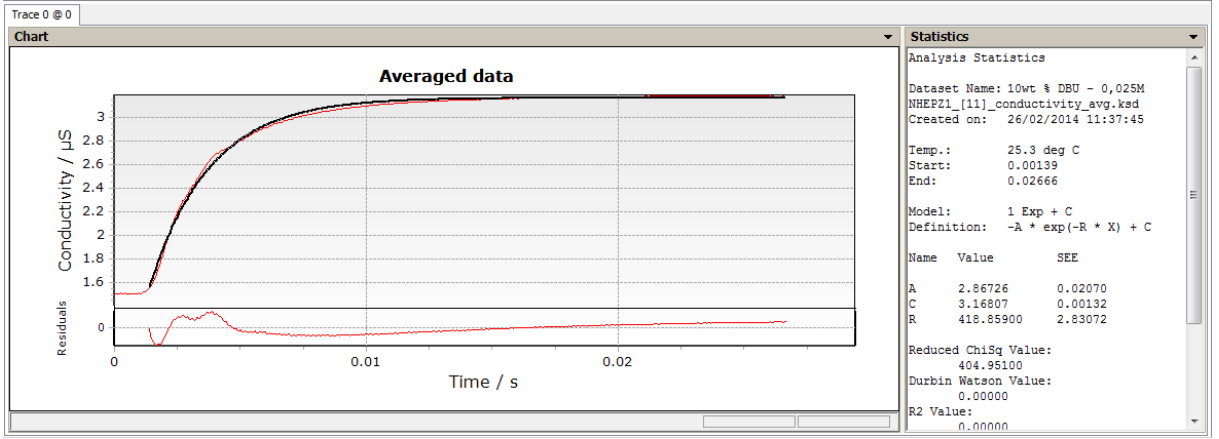
Şekil E.1.103 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-([0.25] AEPZ) + DBU] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



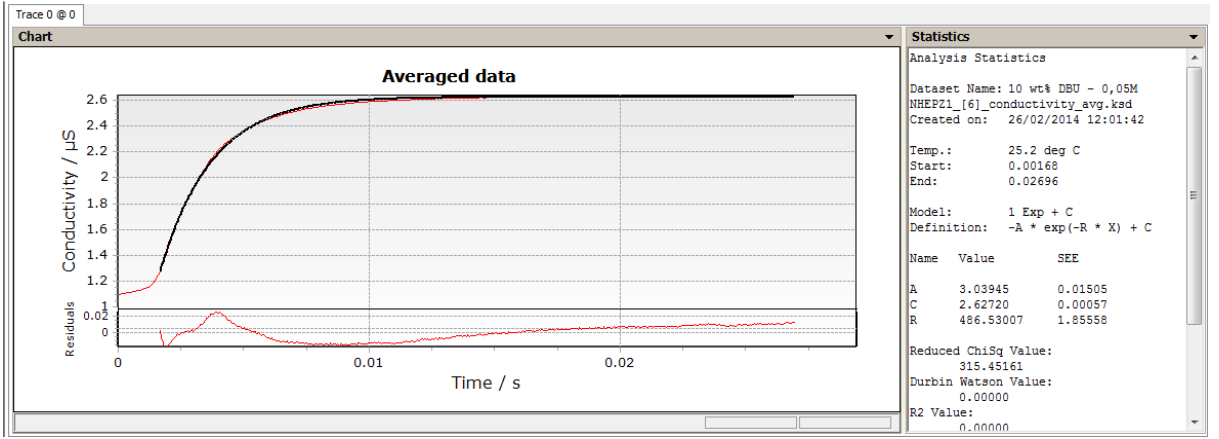
Şekil E.1.104 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-([0.005] NHEPZ) + DBU] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



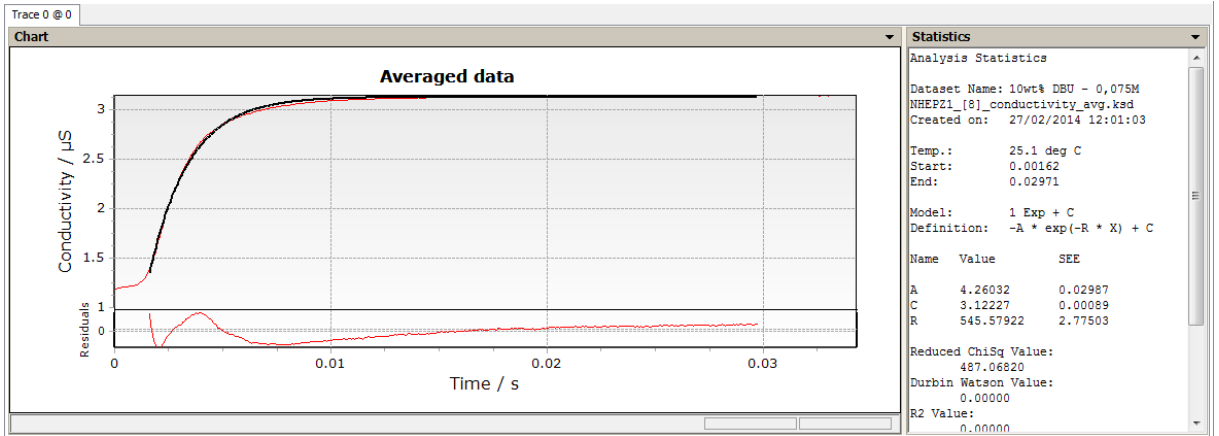
Şekil E.1.105 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-([0.01] NHEPZ) + DBU] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



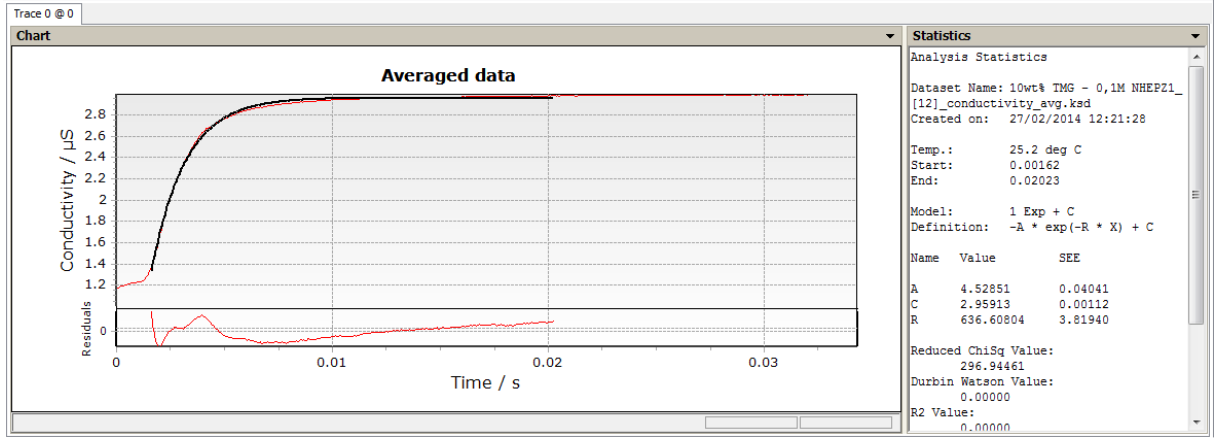
Şekil E.1.106 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[[0.025] NHEPZ) + DBU] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



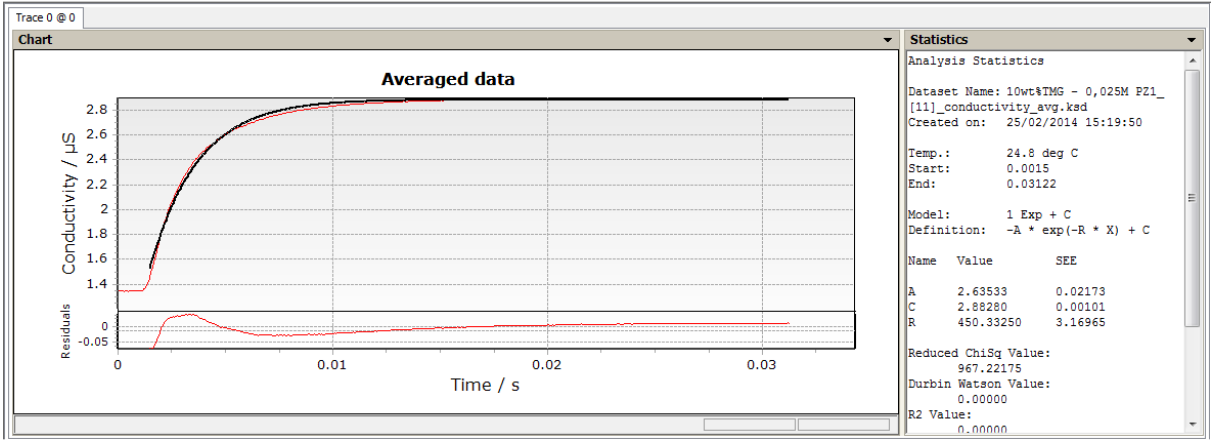
Şekil E.1.107 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[[0.05] NHEPZ) + DBU] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



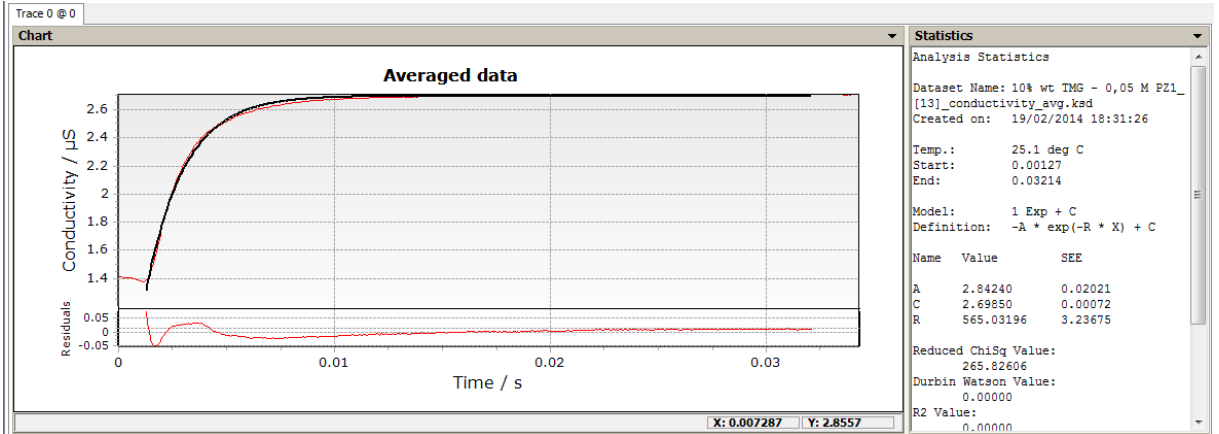
Şekil E.1.108 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[[0.075] NHEPZ) + DBU] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



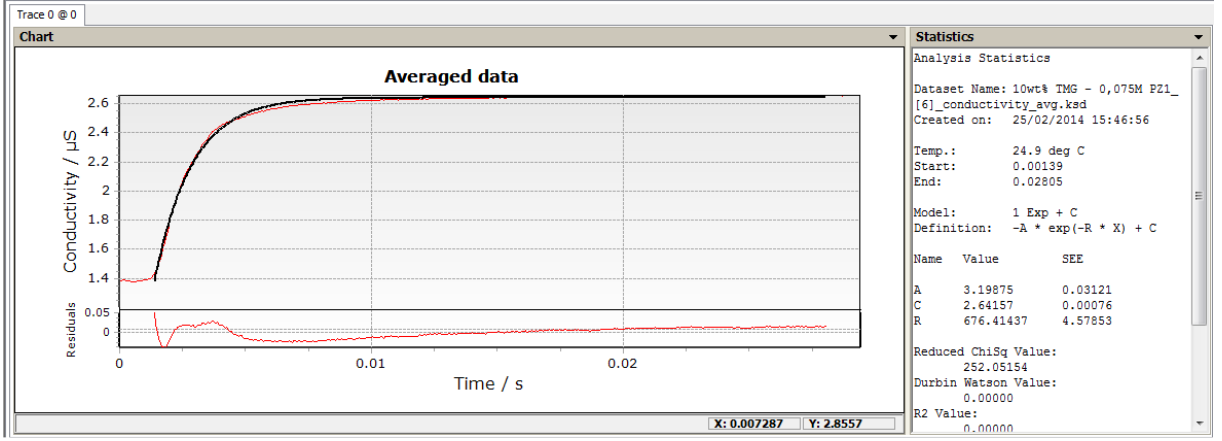
Şekil E.1.109 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-([0.1] NHEPZ) + DBU] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



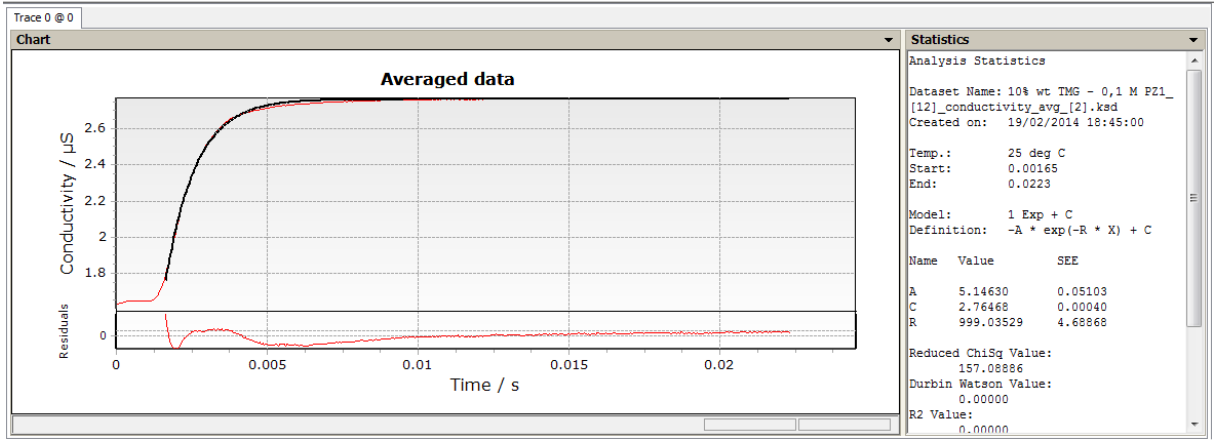
Şekil E.1.110 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-([0.025] PZ) + TMG] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



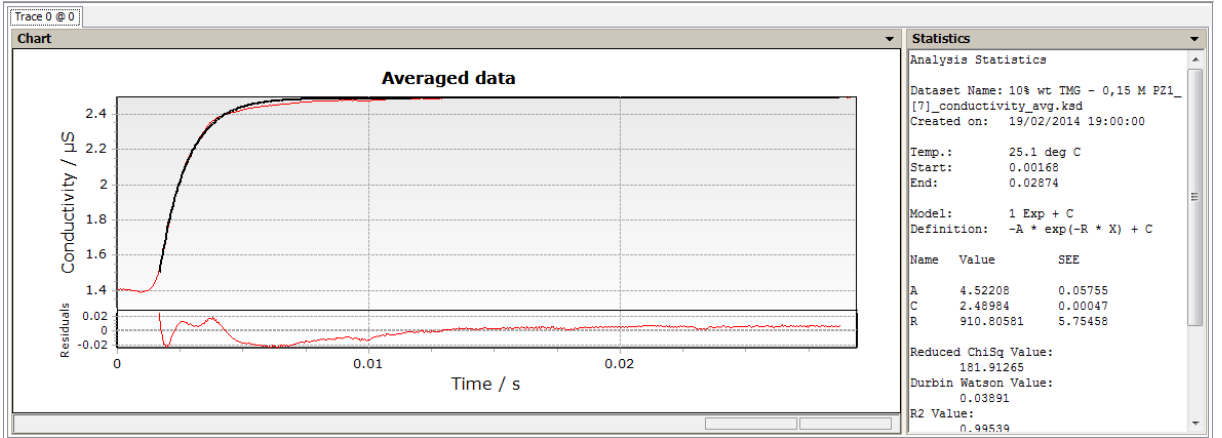
Şekil E.1.111 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-([0.05] PZ) + TMG] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



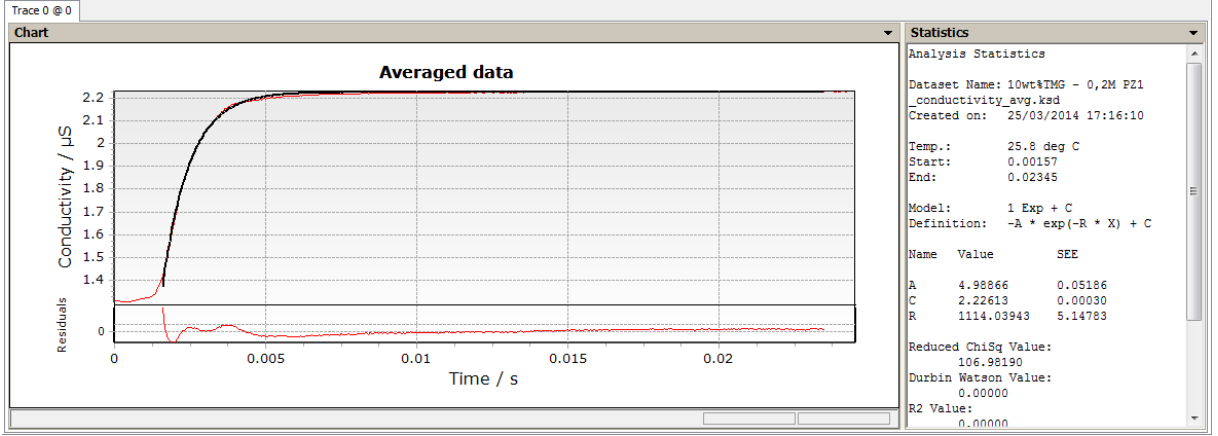
Şekil E.1.112 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-([0.075] PZ) + TMG] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



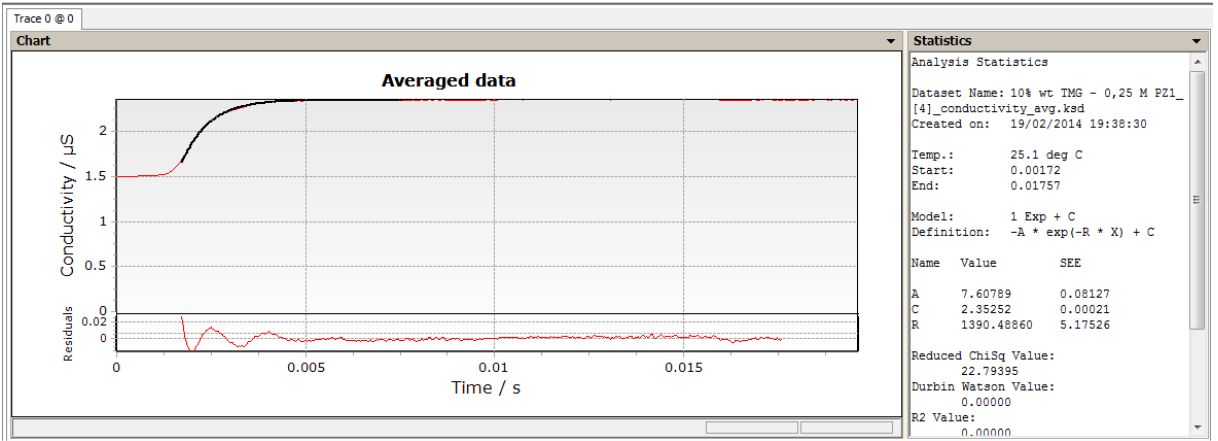
Şekil E.1.113 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-([0.1] PZ) + TMG] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



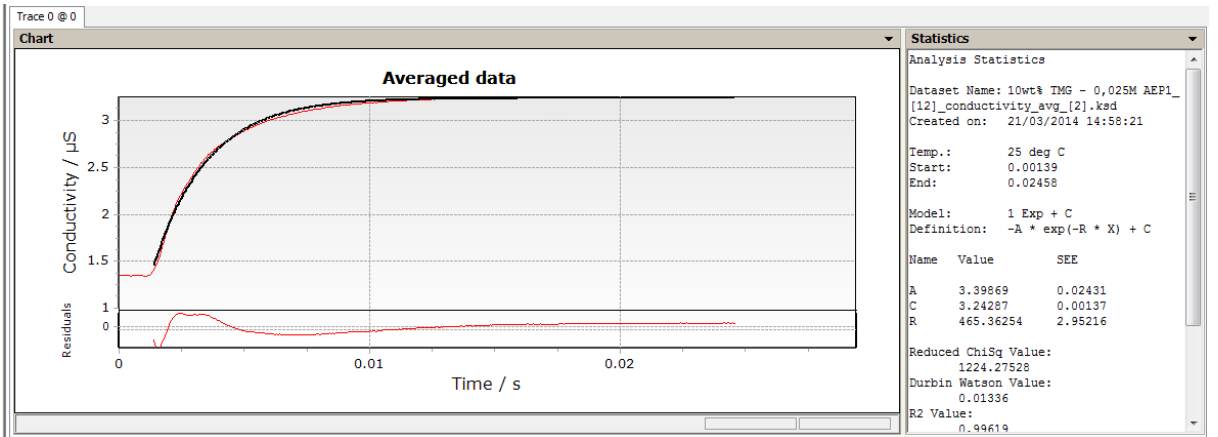
Şekil E.1.114 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-([0.15] PZ) + TMG] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



Şekil E.1.115 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[([0.2] PZ) + TMG] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları

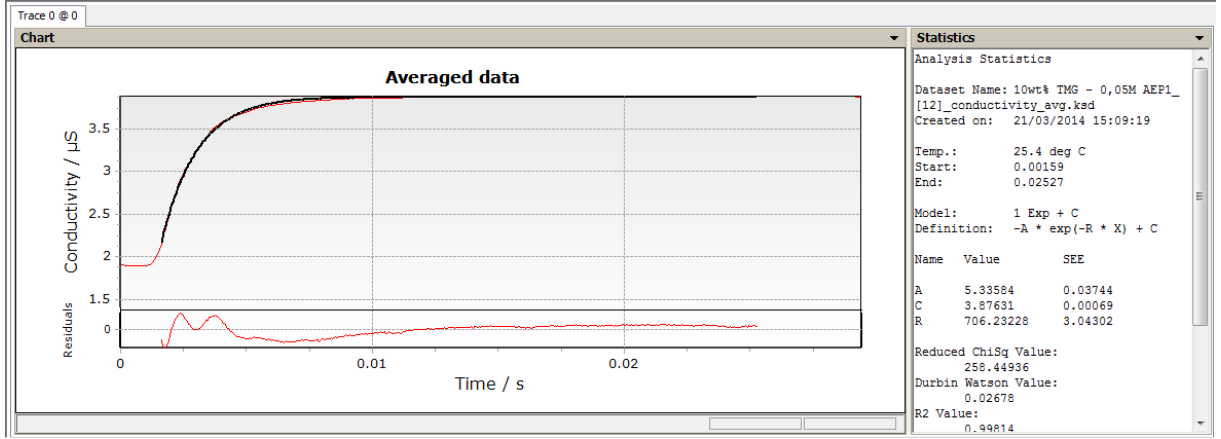


Şekil E.1.116 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[([0.25] PZ) + TMG] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları

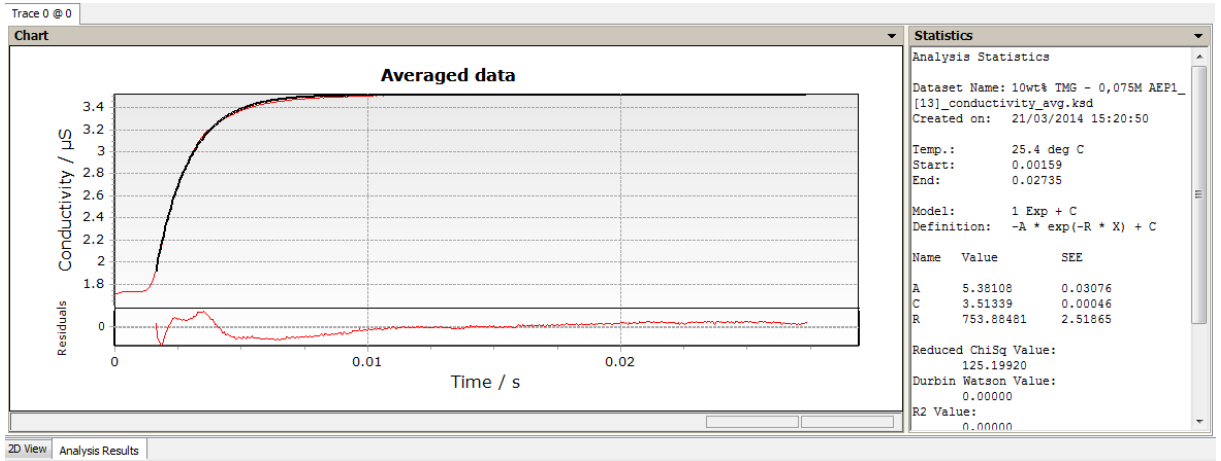


Şekil E.1.117 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[([0.025] AEPZ) + TMG] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları

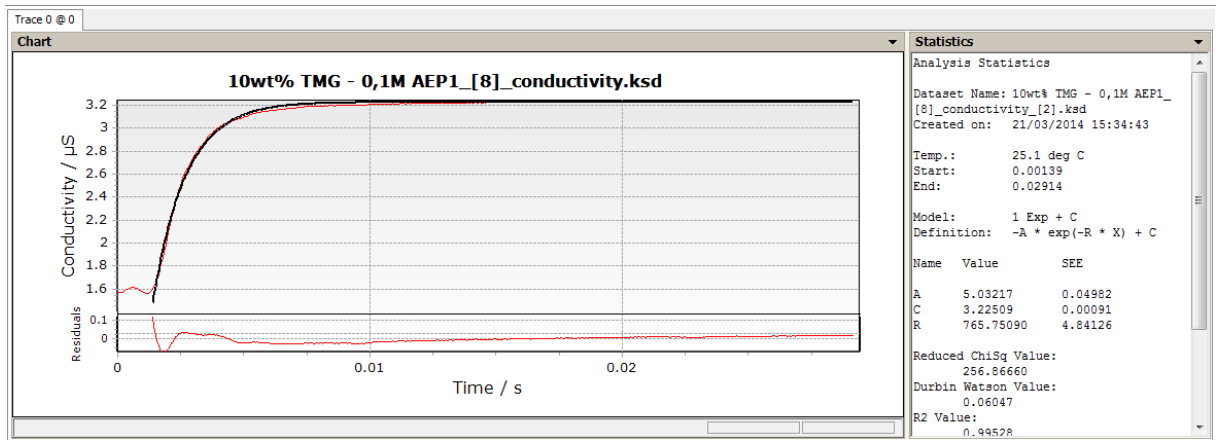




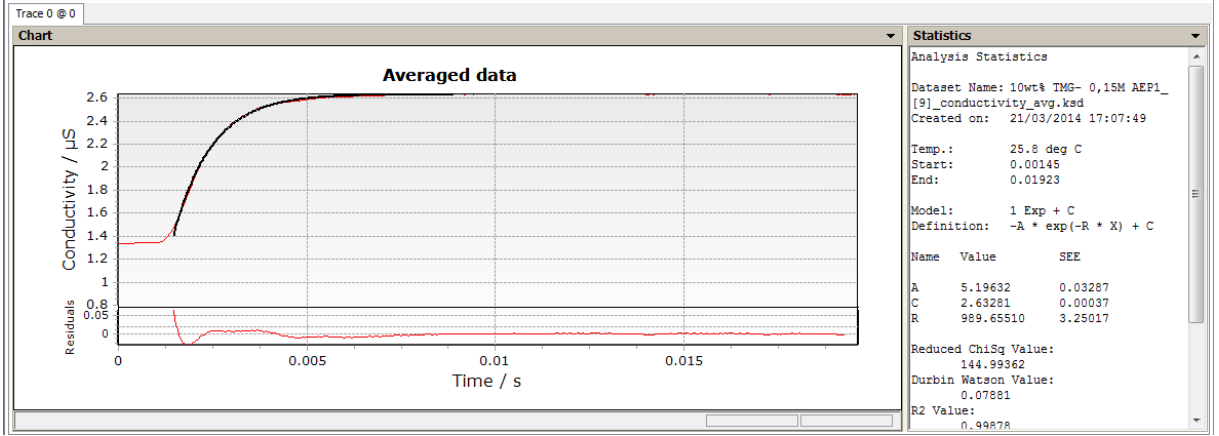
Şekil E.1.118 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-([0.05] AEPZ) + TMG] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



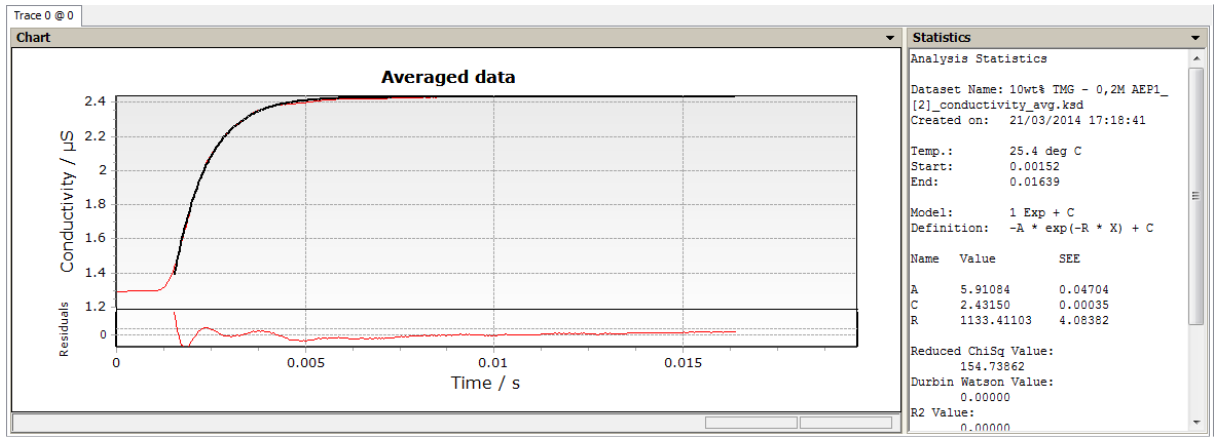
Şekil E.1.119 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-([0.075] AEPZ) + TMG] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



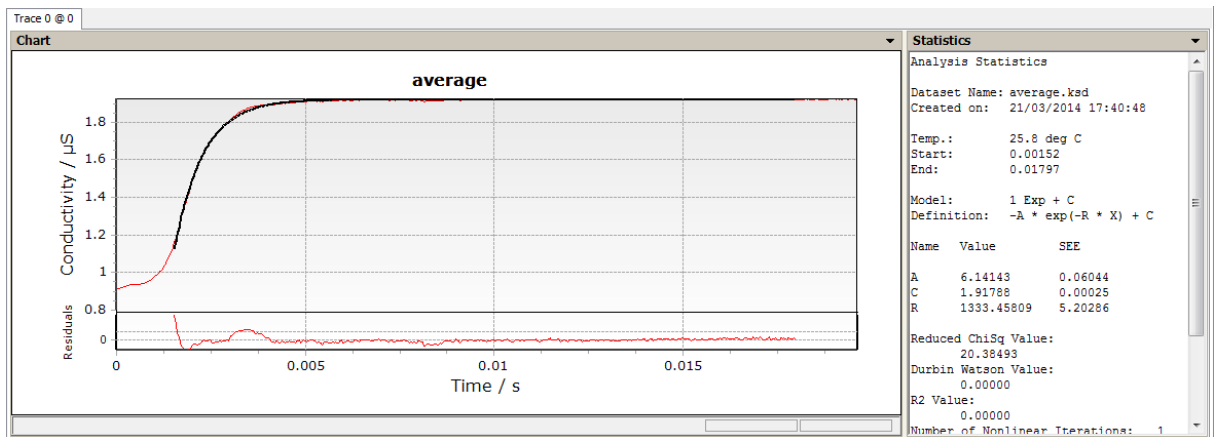
Şekil E.1.120 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-([0.1] AEPZ) + TMG] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



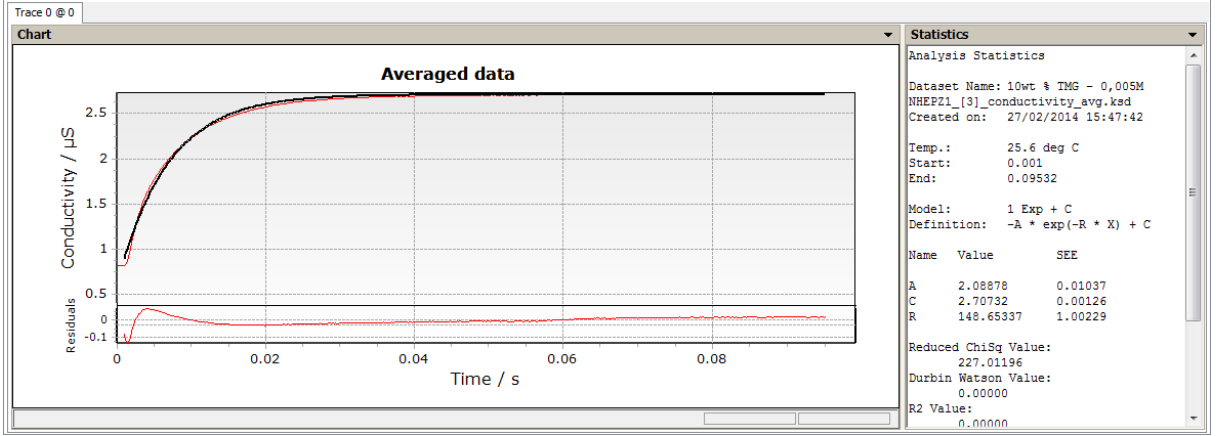
Şekil E.1.121 Hekzanol ortamında,  $\text{CO}_2$ -([0.15] AEPZ) + TMG] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



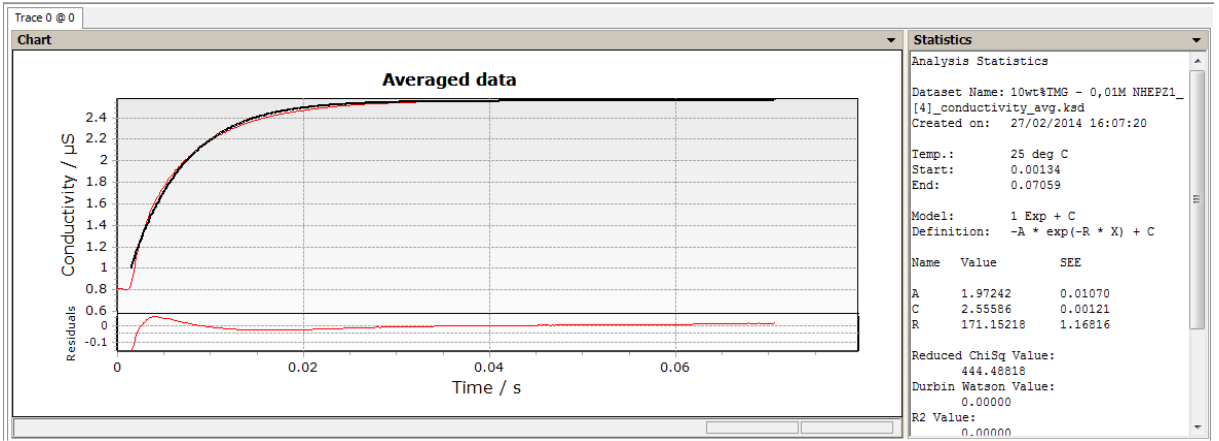
Şekil E.1.122 Hekzanol ortamında,  $\text{CO}_2$ -([0.2] AEPZ) + TMG] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



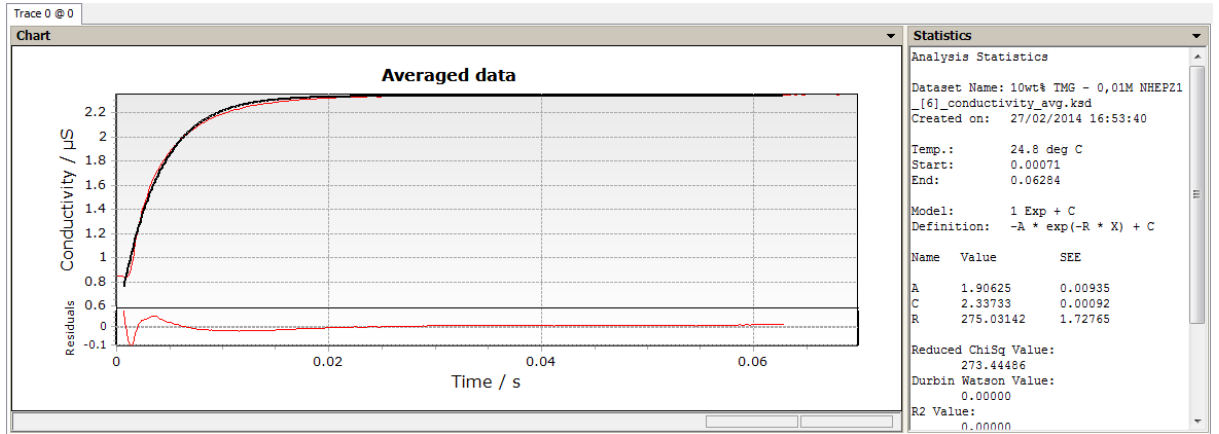
Şekil E.1.123 Hekzanol ortamında,  $\text{CO}_2$ -([0.25] AEPZ) + TMG] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



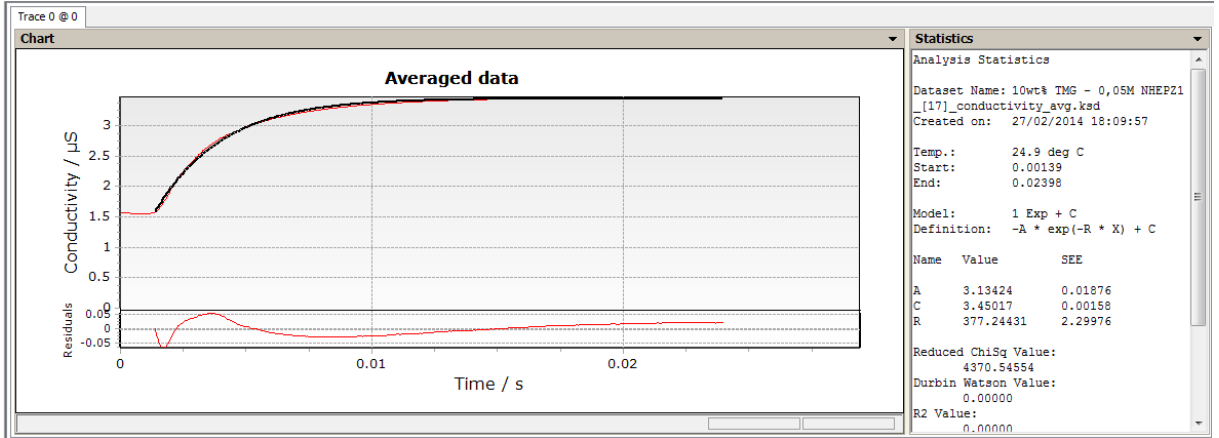
Şekil E.1.124 Hekzanol ortamında,  $\text{CO}_2$ -([0.005] NHEPZ) + TMG] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



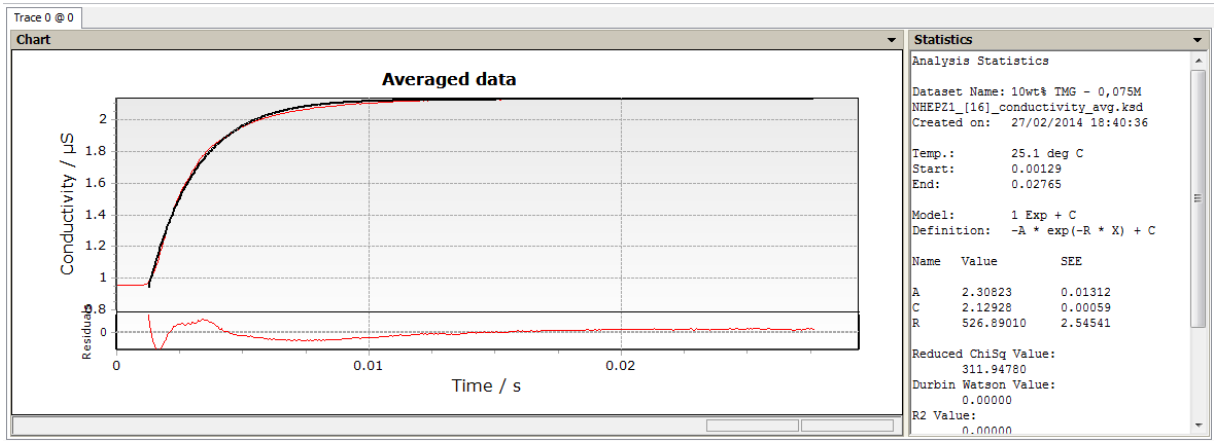
Şekil E.1.125 Hekzanol ortamında,  $\text{CO}_2$ -([0.01] NHEPZ) + TMG] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



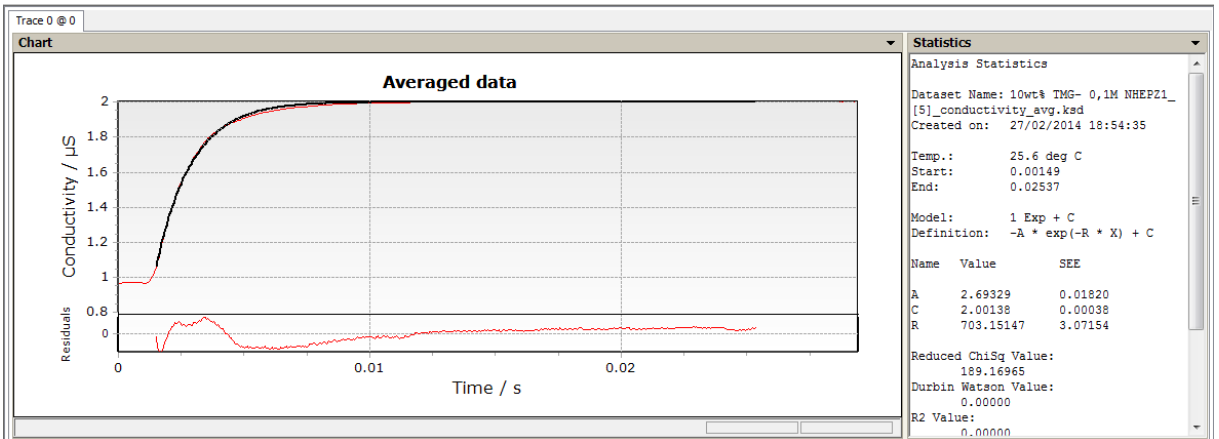
Şekil E.1.126 Hekzanol ortamında,  $\text{CO}_2$ -([0.025] NHEPZ) + TMG] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları



Şekil E.1.127 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[([0.05] NHEPZ) + TMG] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları

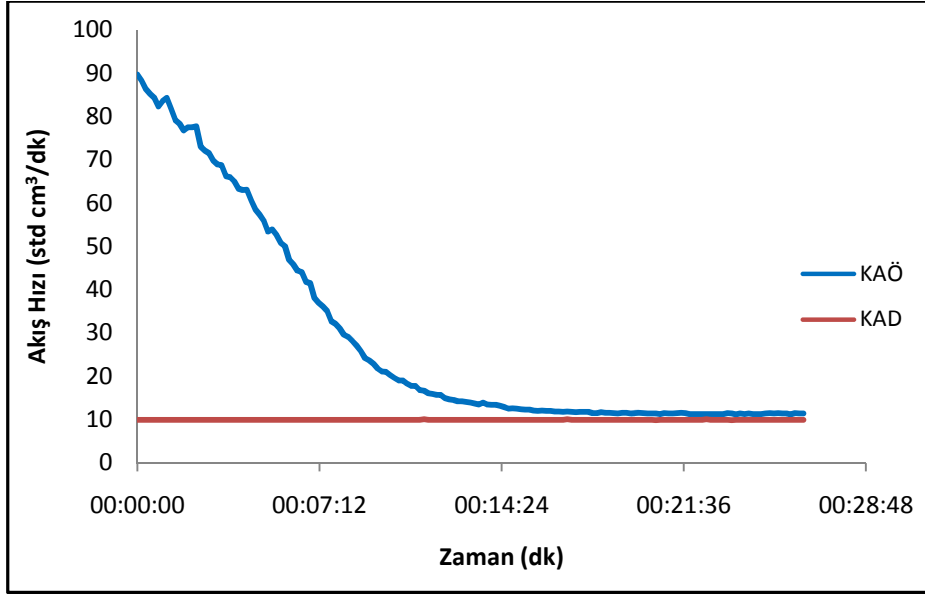


Şekil E.1. 128 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[([0.075] NHEPZ) + TMG] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları

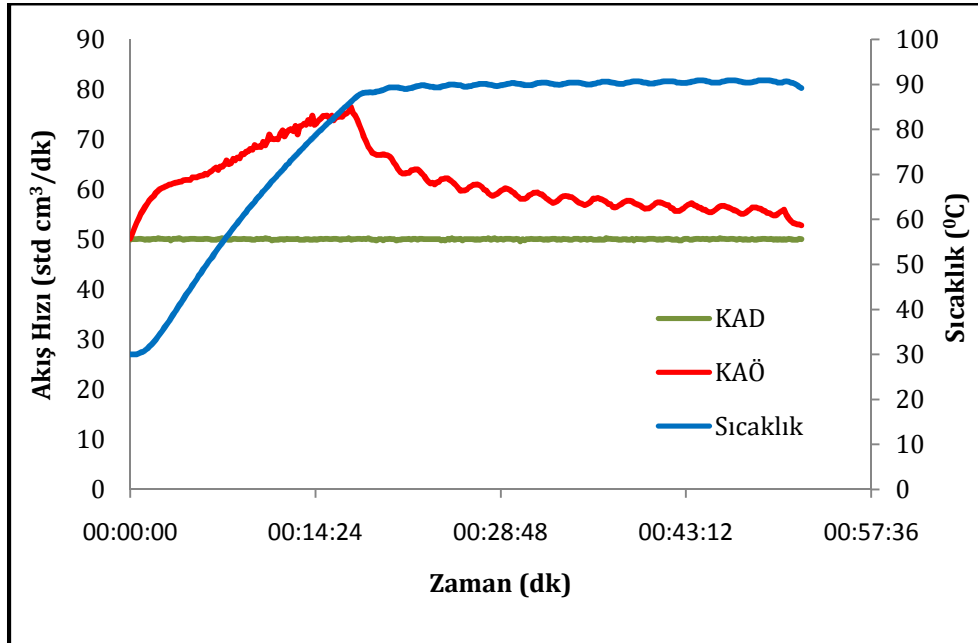


Şekil E.1.129 Hekzanol ortamında, CO<sub>2</sub>-[([0.1] NHEPZ) + TMG] tepkimesi için 288 K'de deney sonuçları

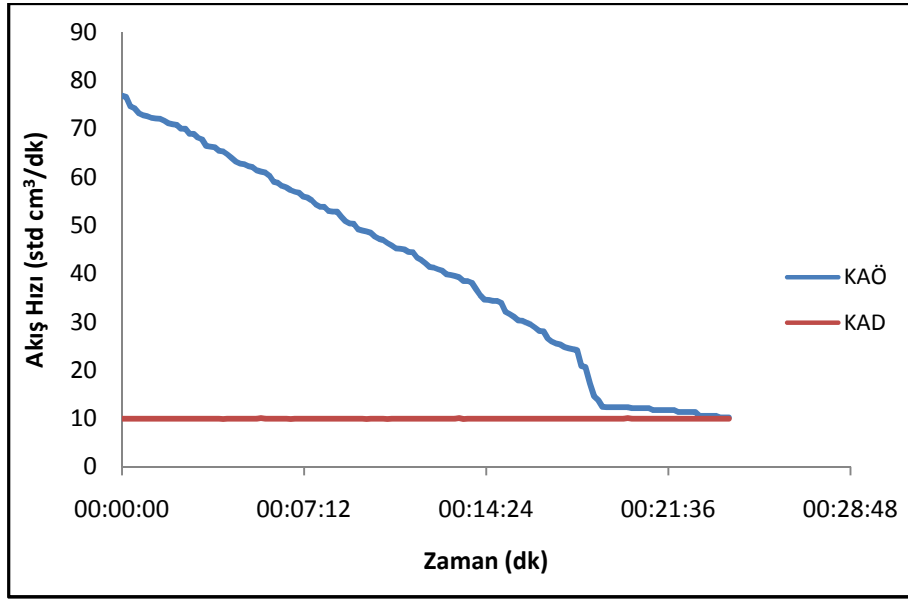
## EK 2



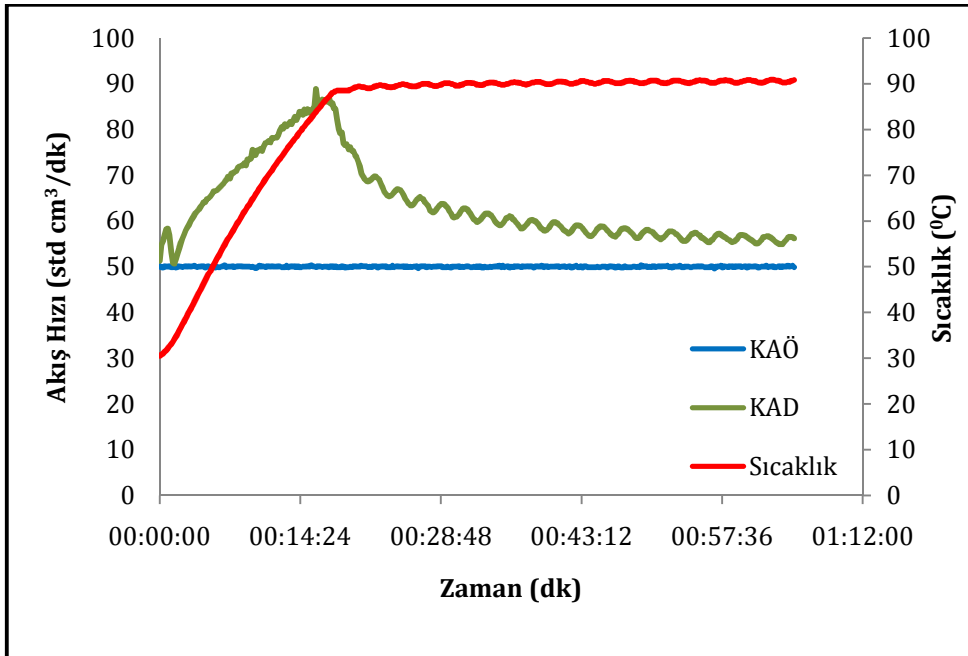
Şekil E.2.1 Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DBU:1-Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit soğrulması (1. Absorpsiyon)



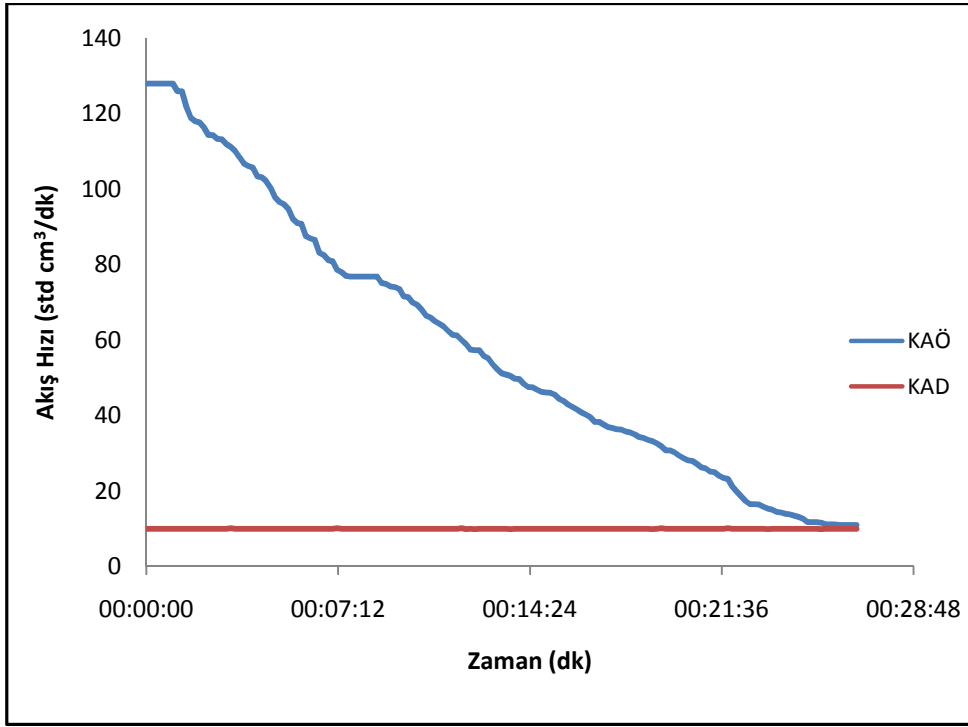
Şekil E.2.2 Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DBU:1- Hekzanol sisteminin 1. desorpsiyon grafiği



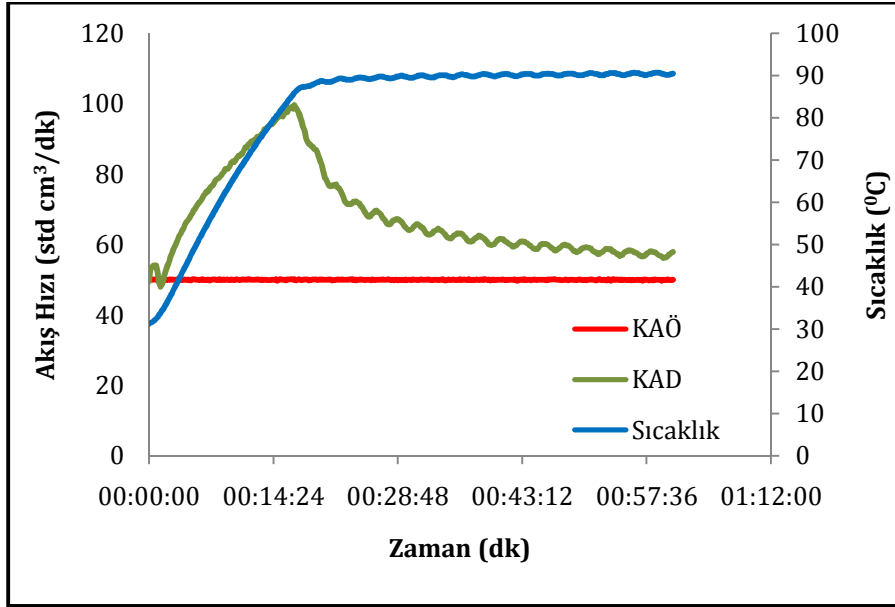
Şekil E.2.3 Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DBU:1-Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit soğrulması (1. Absorpsiyon)



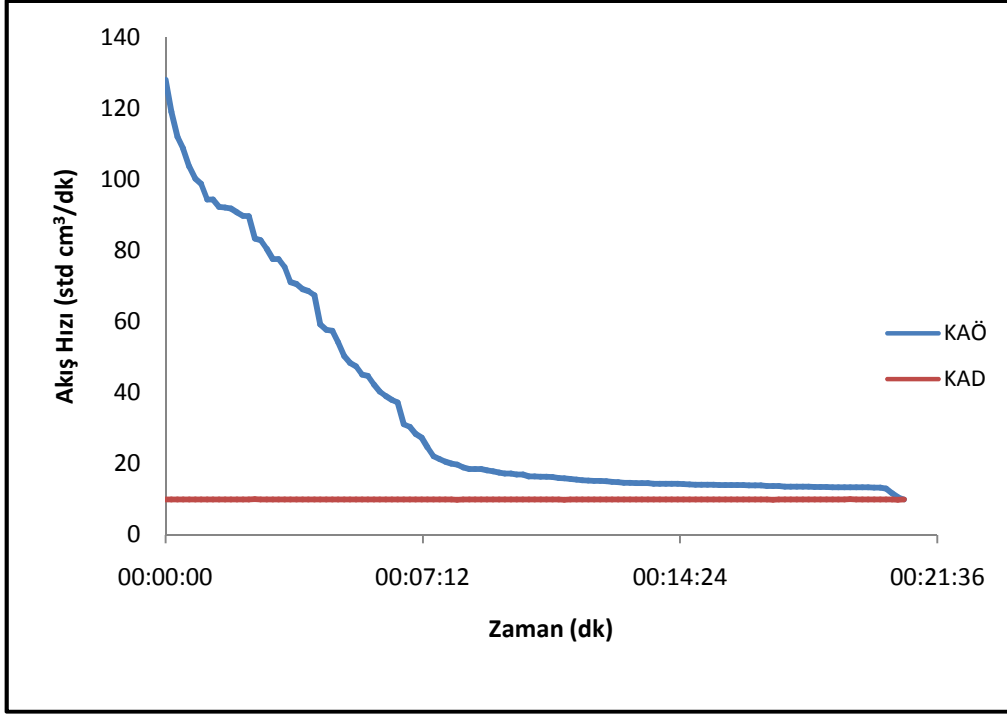
Şekil E.2.4 Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DBU:1- Hekzanol sisteminin 1. desorpsiyon grafiği



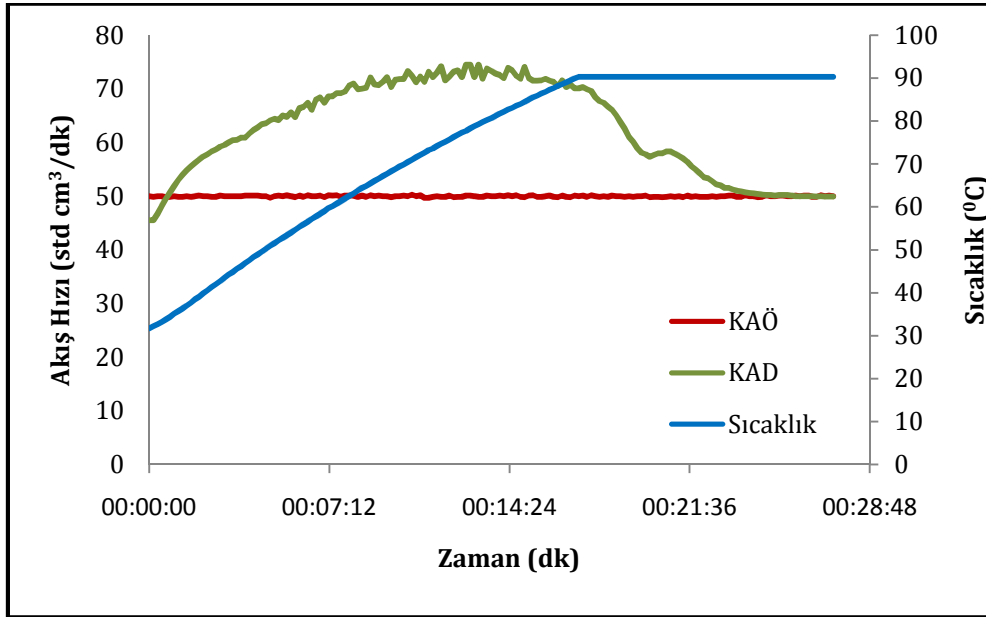
Şekil E.2.5 Kütlece %10 iyonik sıvı - %20 DBU:1-Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit soğrulması (1. Absorpsiyon)



Şekil E.2.6 Kütlece %10 iyonik sıvı - %20 DBU:1- Hekzanol sisteminin 1. desorpsiyon grafiği

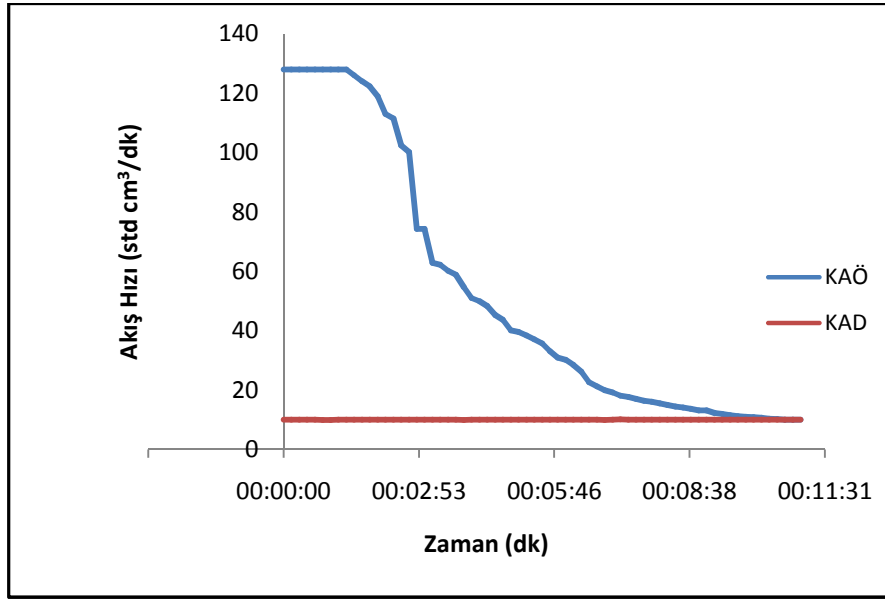


Şekil E.2.7 Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DBN:1-Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit soğrulması (1. Absorpsiyon)

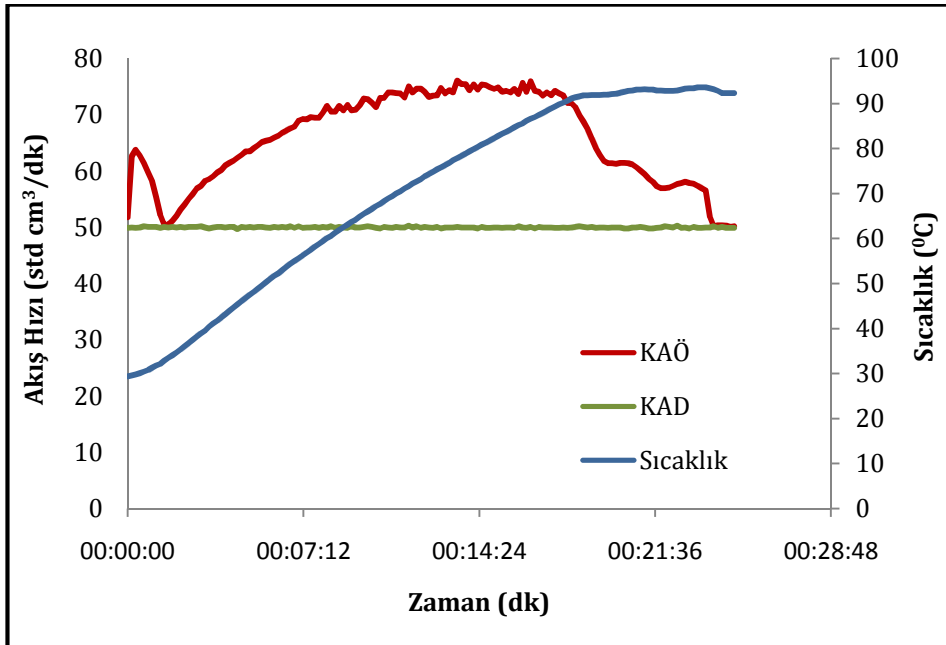


Şekil E.2.8 Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 DBN:1- Hekzanol sisteminin 1. desorpsiyon grafiği

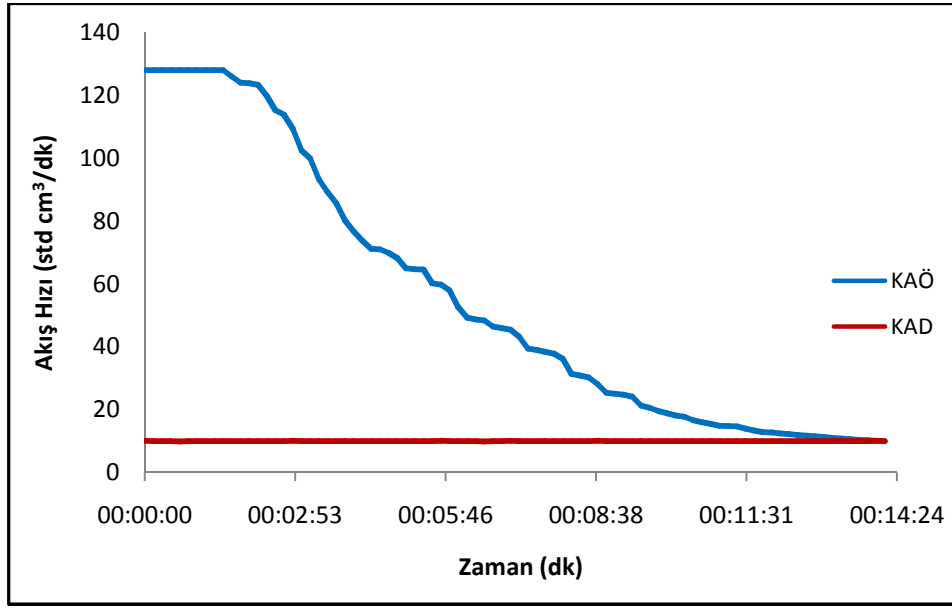




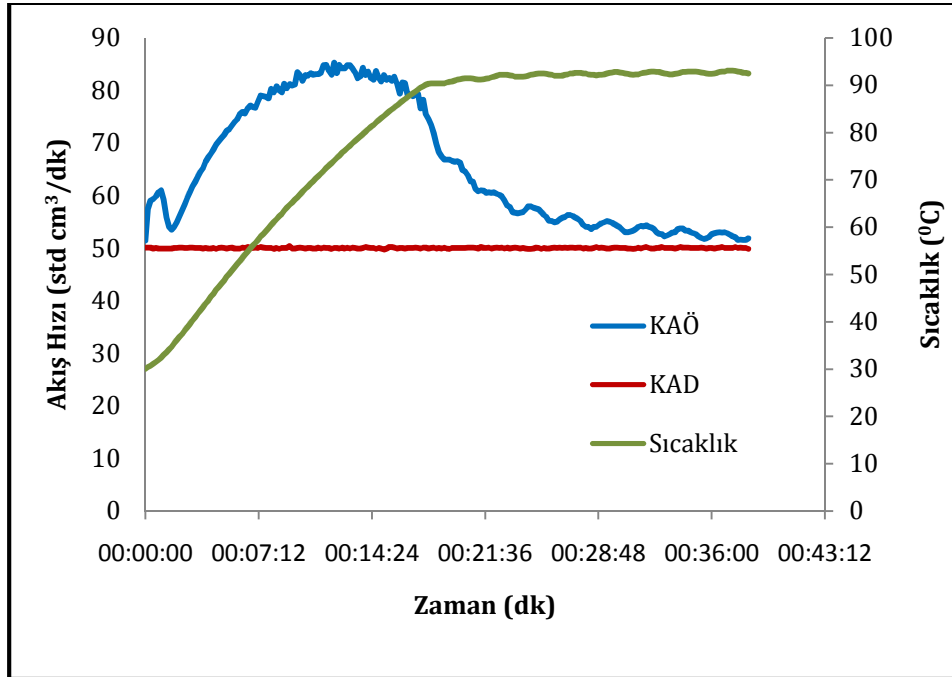
Şekil E.2.9 Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DBN:1-Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit soğrulması (1. Absorpsiyon)



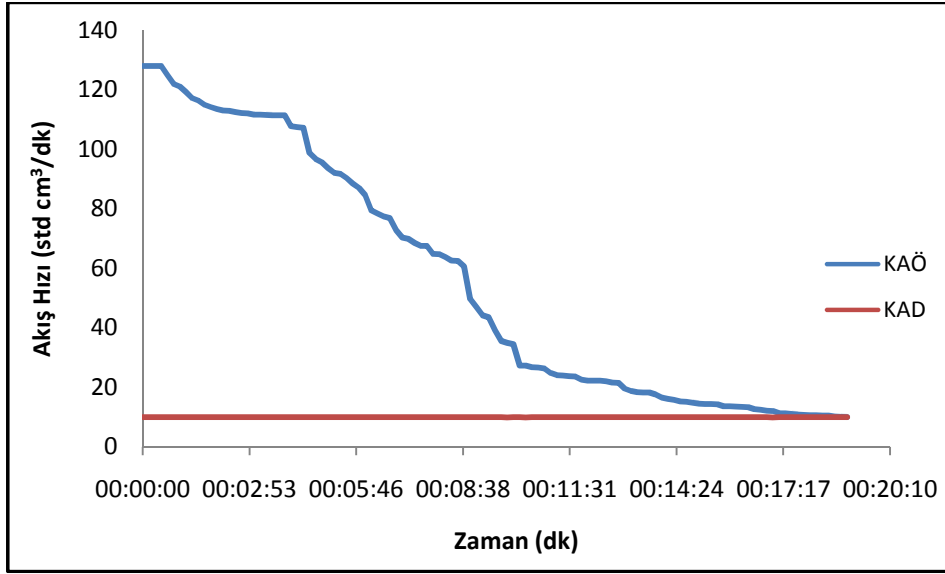
Şekil E.2.10 Kütlece %10 iyonik sıvı - %10 DBN:1- Hekzanol sisteminin 1. desorpsiyon grafiği



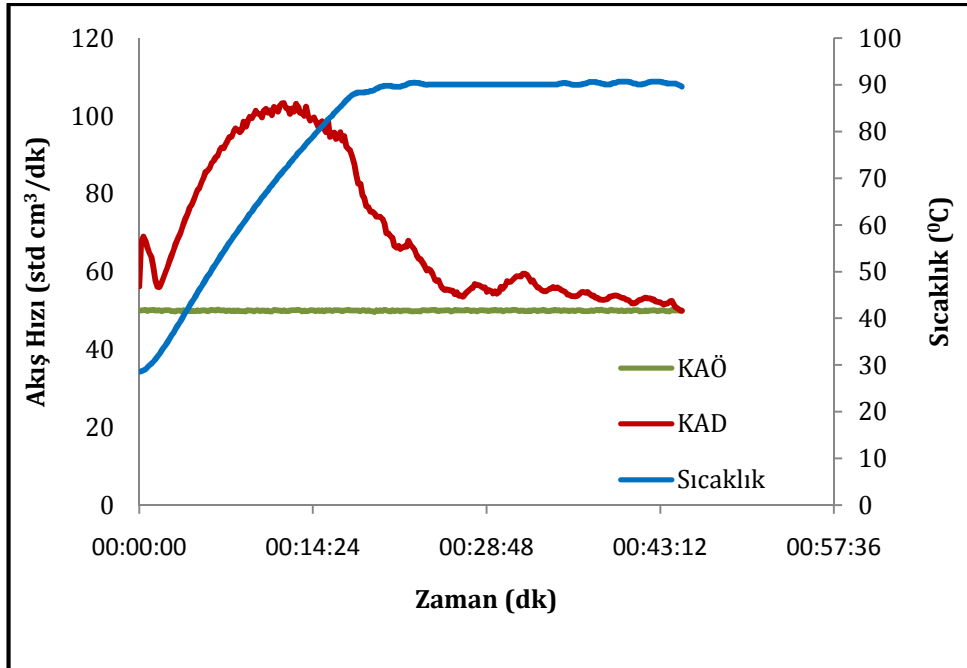
Şekil E.2.11 Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DBN:1-Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit soğrulması (1. Absorpsiyon)



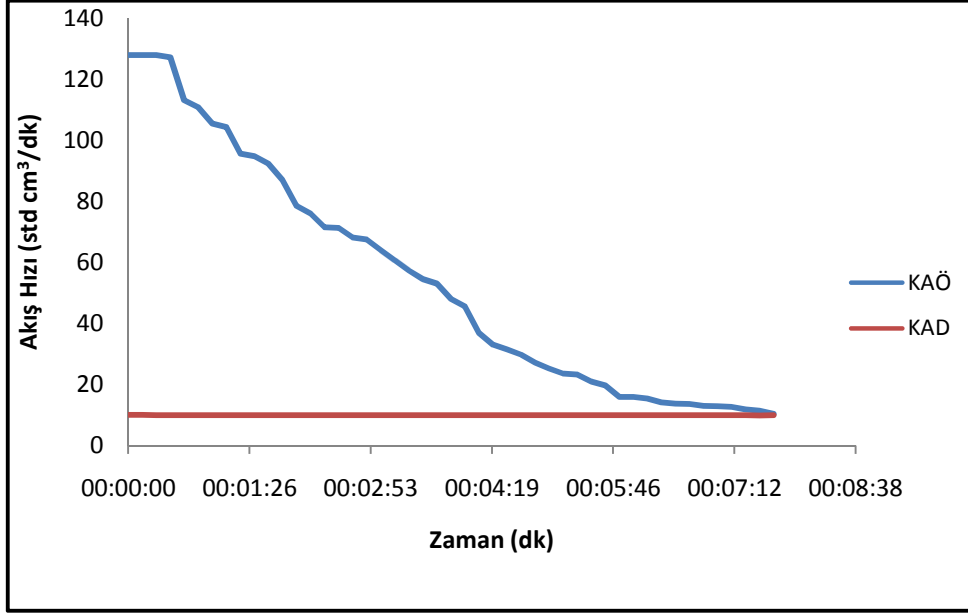
Şekil E.2.12 Kütlece %10 iyonik sıvı - %15 DBN:1- Hekzanol sisteminin 1. desorpsiyon grafiği



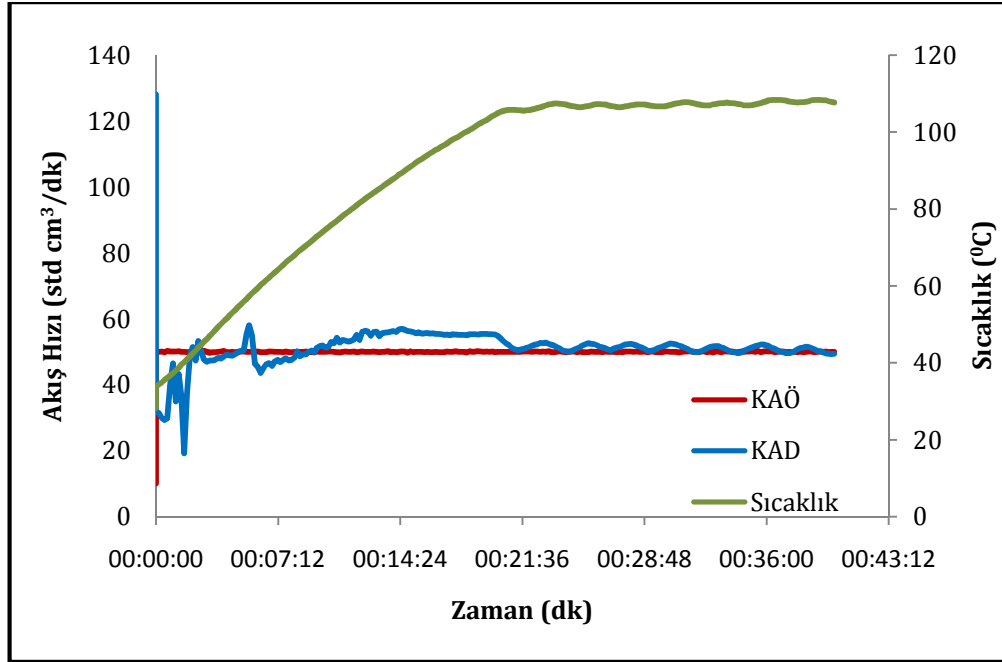
Şekil E.2.13 Kütlece %10 iyonik sıvı - %20 DBN:1-Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit soğurulması (1. Absorpsiyon)



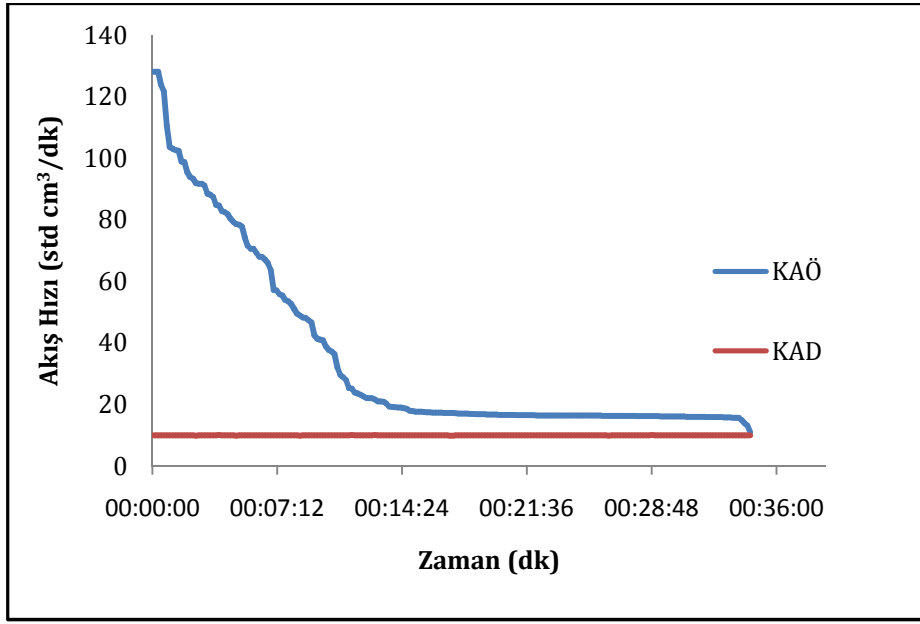
Şekil E.2.14 Kütlece %10 iyonik sıvı - %20 DBN:1- Hekzanol sisteminin 1. desorpsiyon grafiği



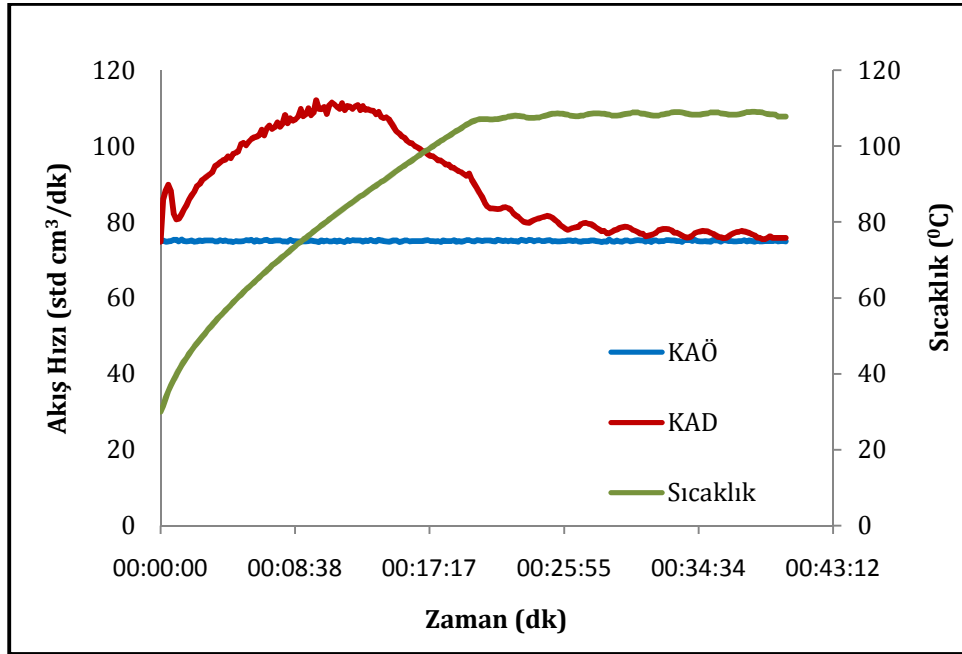
Şekil E.2.15 Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 TMG:1-Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit soğrulması (1. Absorpsiyon)



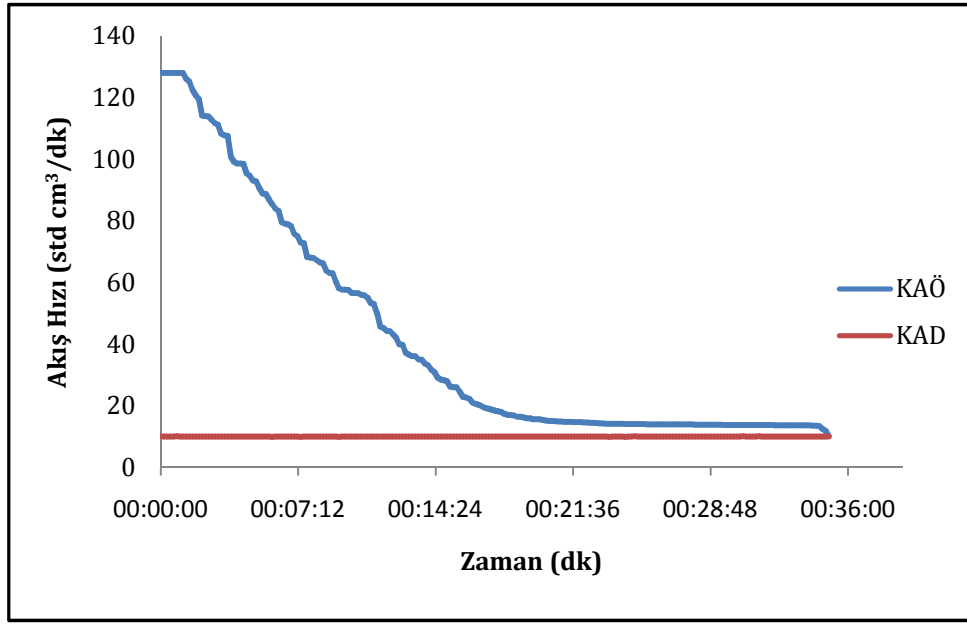
Şekil E.2.16 Kütlece %10 iyonik sıvı - %5TMG:1- Hekzanol sisteminin 1. desorpsiyon grafiği



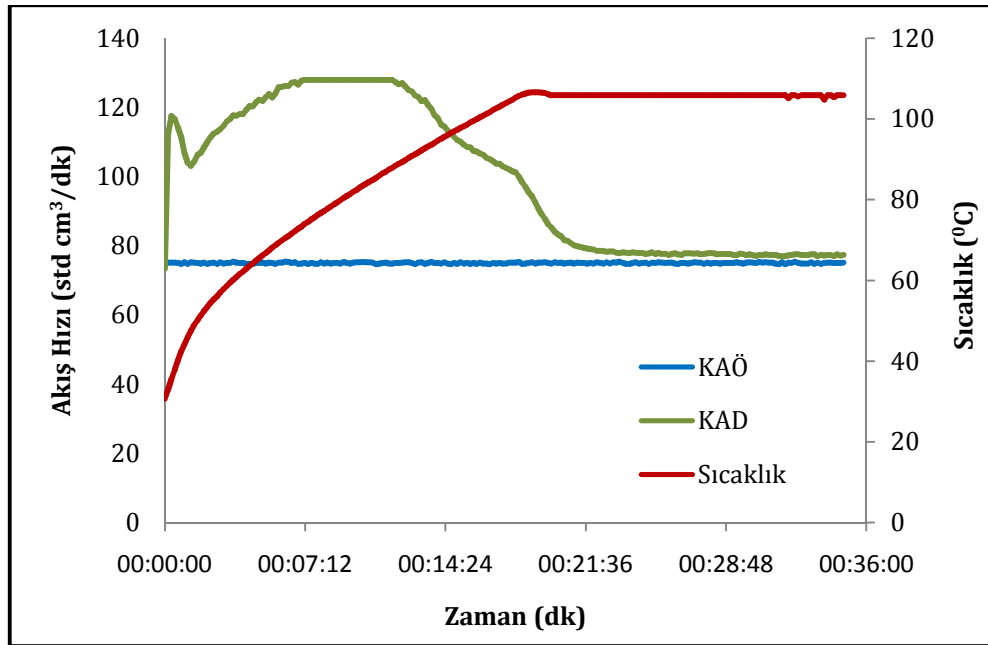
Şekil E.2.17 Kütlece %10 iyonik sıvı - %10TMG:1-Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit soğrulması (1. Absorpsiyon)



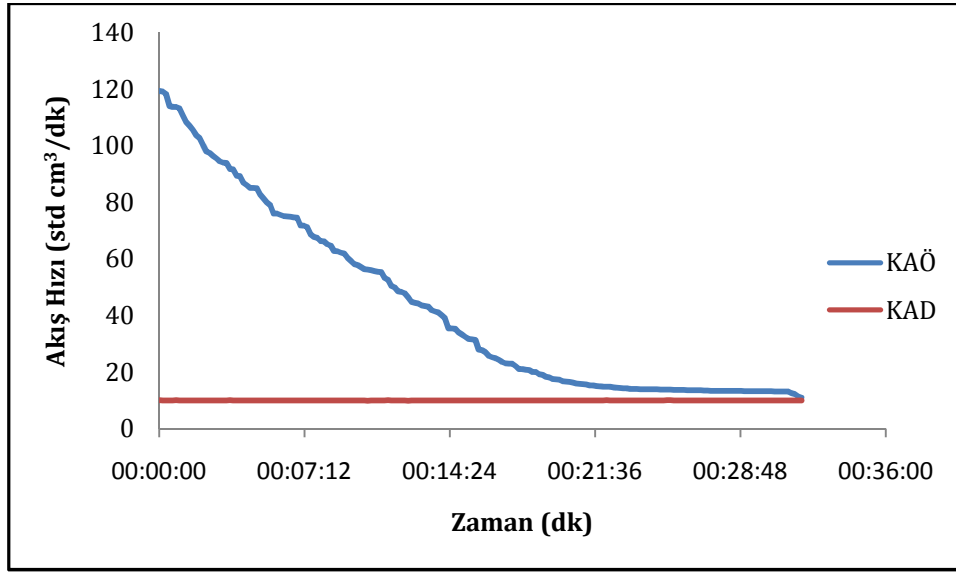
Şekil E.2.18 Kütlece %10 iyonik sıvı - %10TMG:1- Hekzanol sisteminin 1. desorpsiyon grafiği



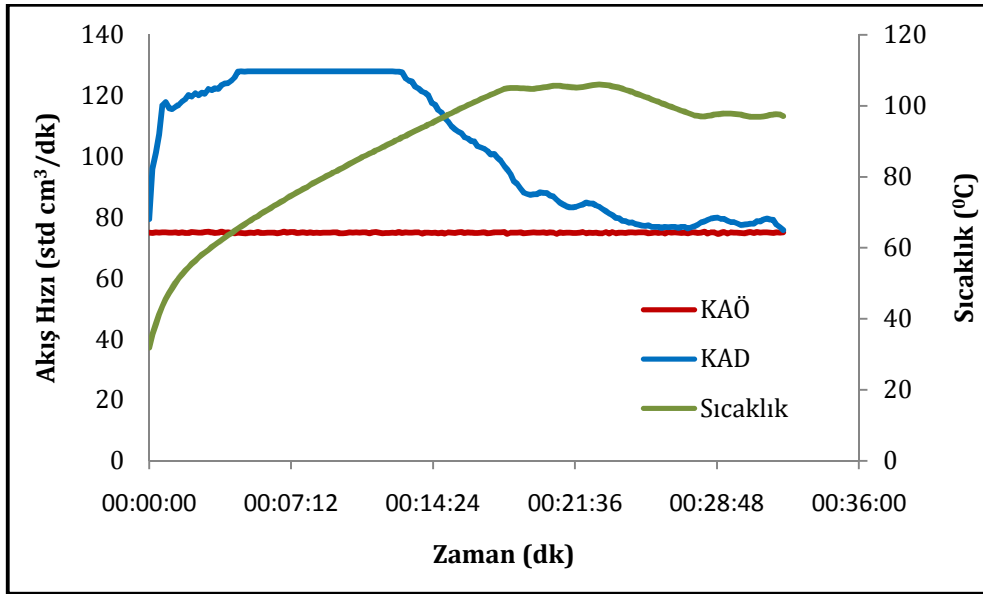
Şekil E.2.19 Kütlece %10 iyonik sıvı - %15TMG:1-Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit soğrulması (1. Absorpsiyon)



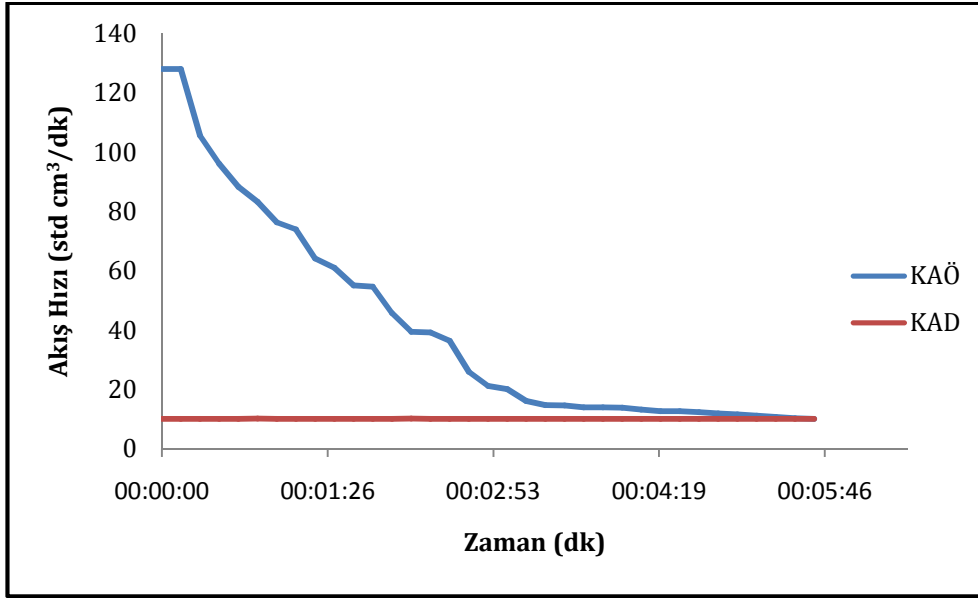
Şekil E.2.20 Kütlece %10 iyonik sıvı - %15TMG:1- Hekzanol sisteminin 1. desorpsiyon grafiği



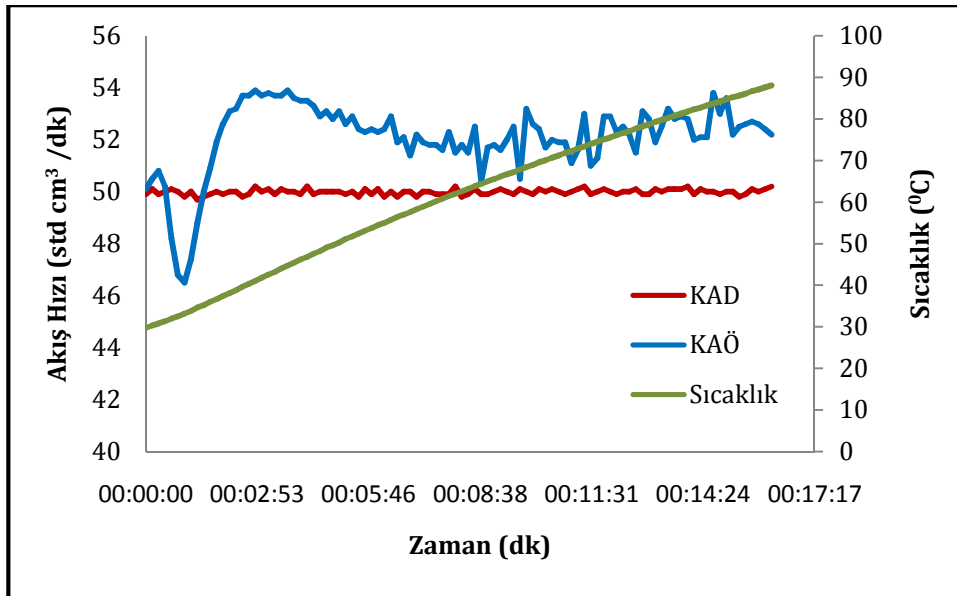
Şekil E.2.21 Kütlece %10 iyonik sıvı - %20TMG:1-Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit soğrulması (1. Absorpsiyon)



Şekil E.2.22 Kütlece %10 iyonik sıvı - %20TMG:1- Hekzanol sisteminin 1. desorpsiyon grafiği

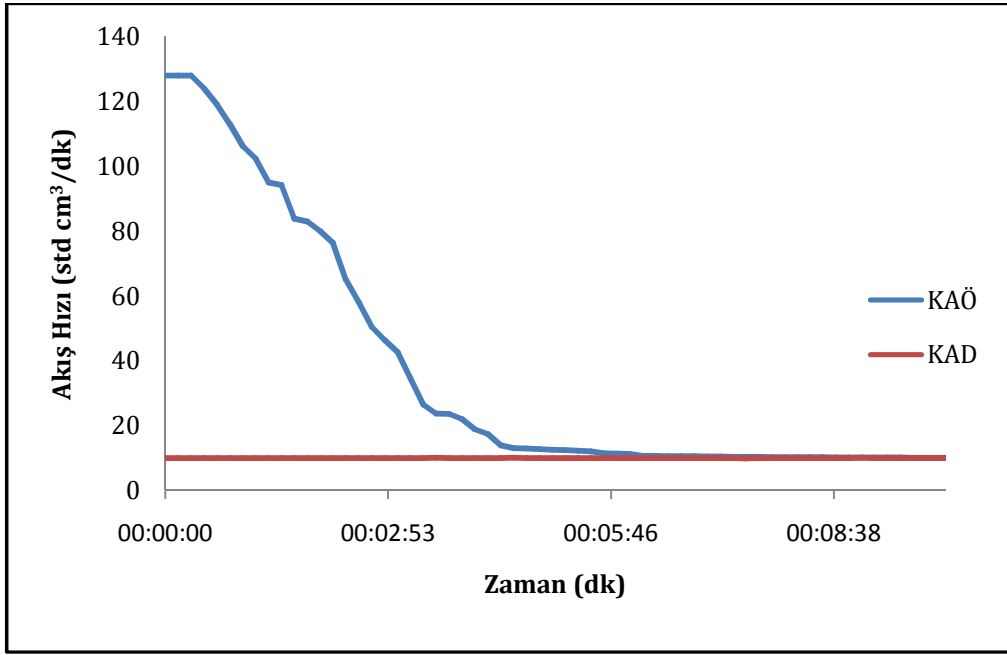


Şekil E.2.23 Kütlece %10 iyonik sıvı - %5 TBD:1-Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit soğrulması (1. Absorpsiyon)

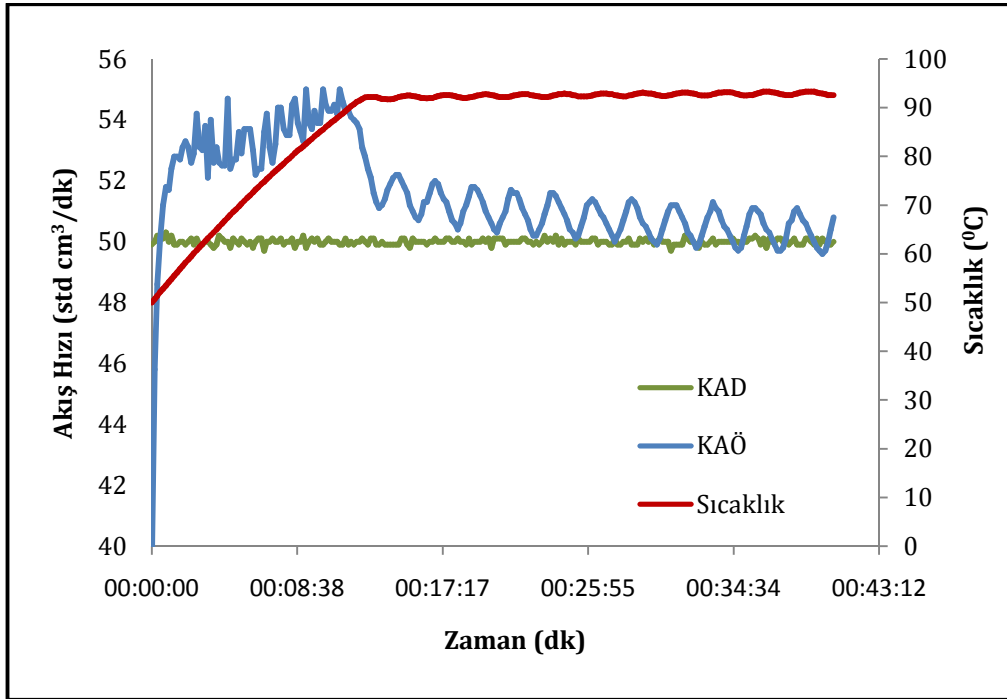


Şekil E.2.24 Kütlece %10 iyonik sıvı - %5TBD:1- Hekzanol sisteminin 1. desorpsiyon grafiği



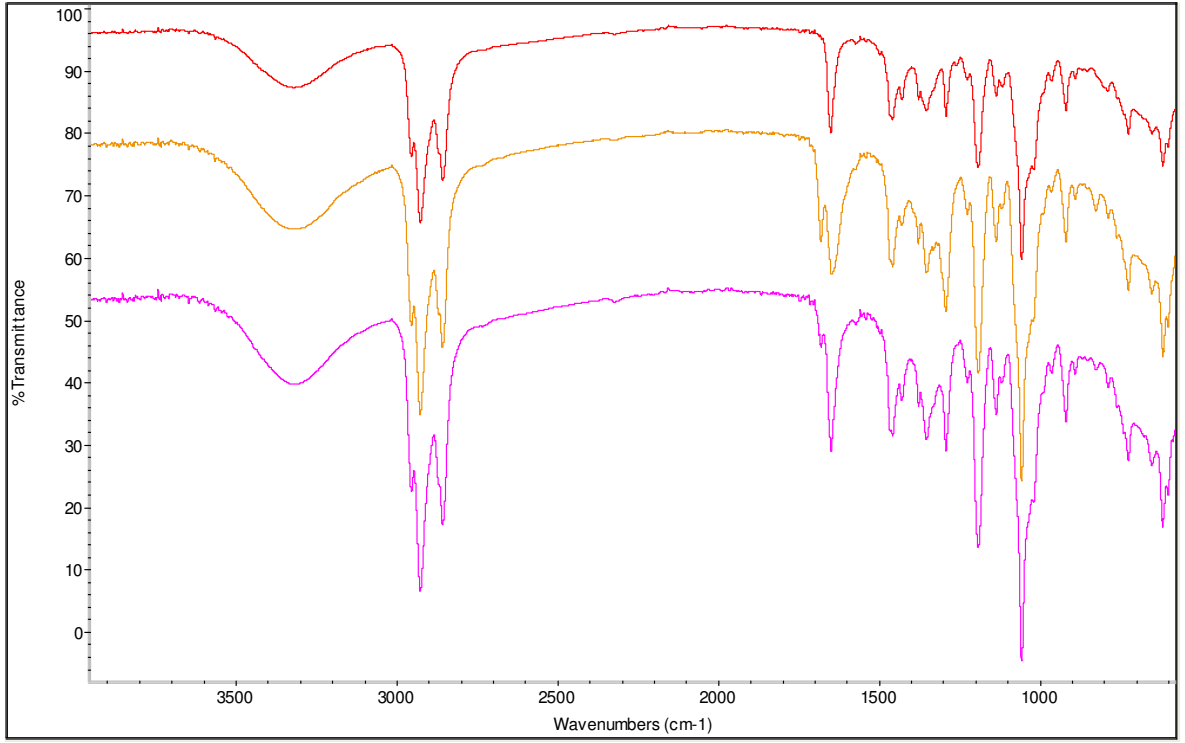


Şekil E.2.25 Kütlece %10 iyonik sıvı - %10TBD:1-Hekzanol sistemine 30 °C ve 1 barg'da karbondioksit soğrulması (1. Absorpsiyon)

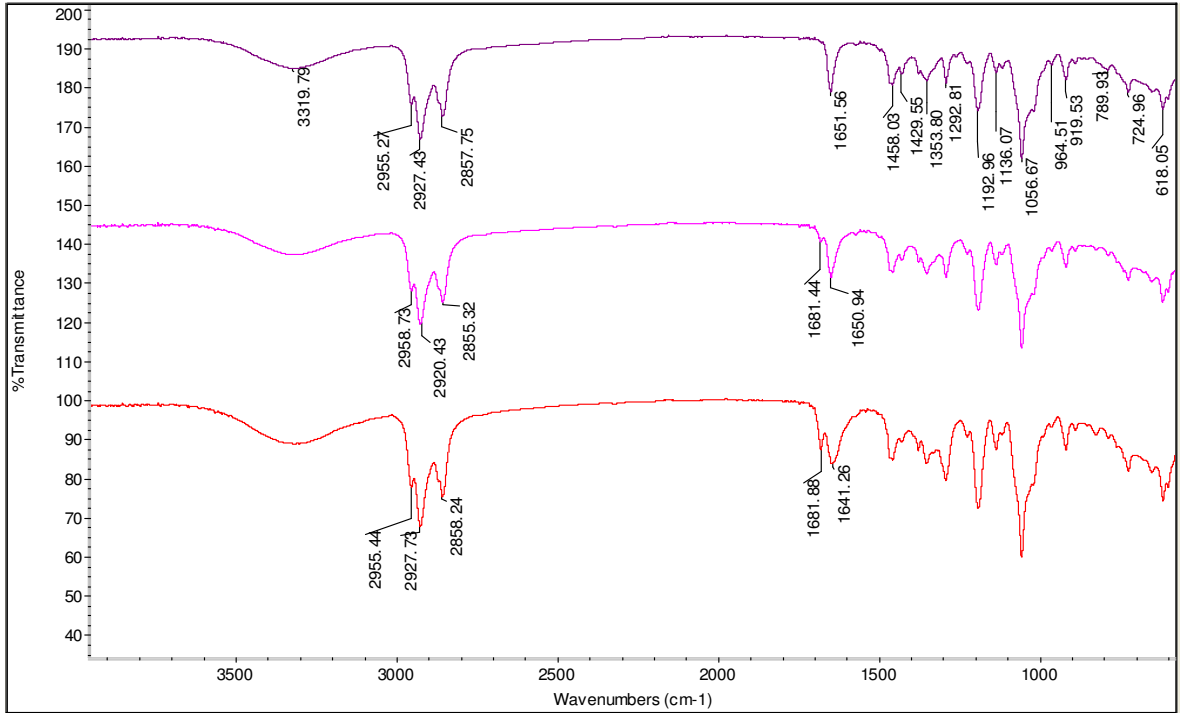


Şekil E.2.26 Kütlece %10 iyonik sıvı - %10TBD:1- Hekzanol sisteminin 1. desorpsiyon grafiği

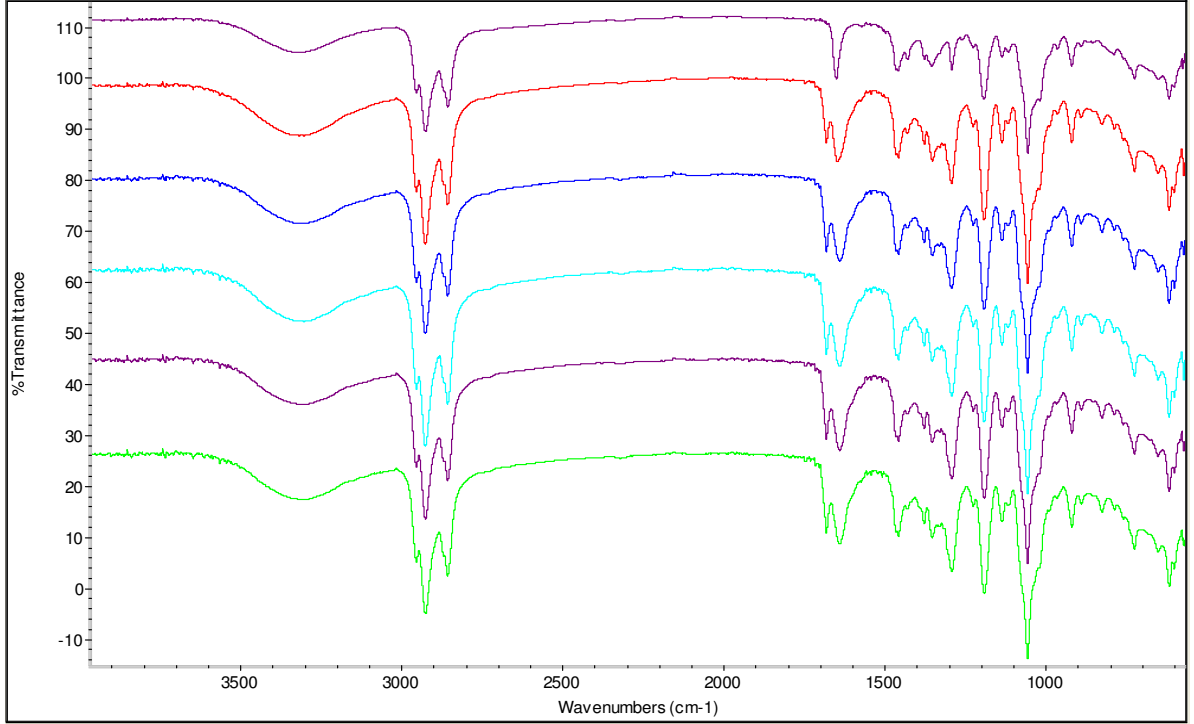
### EK 3



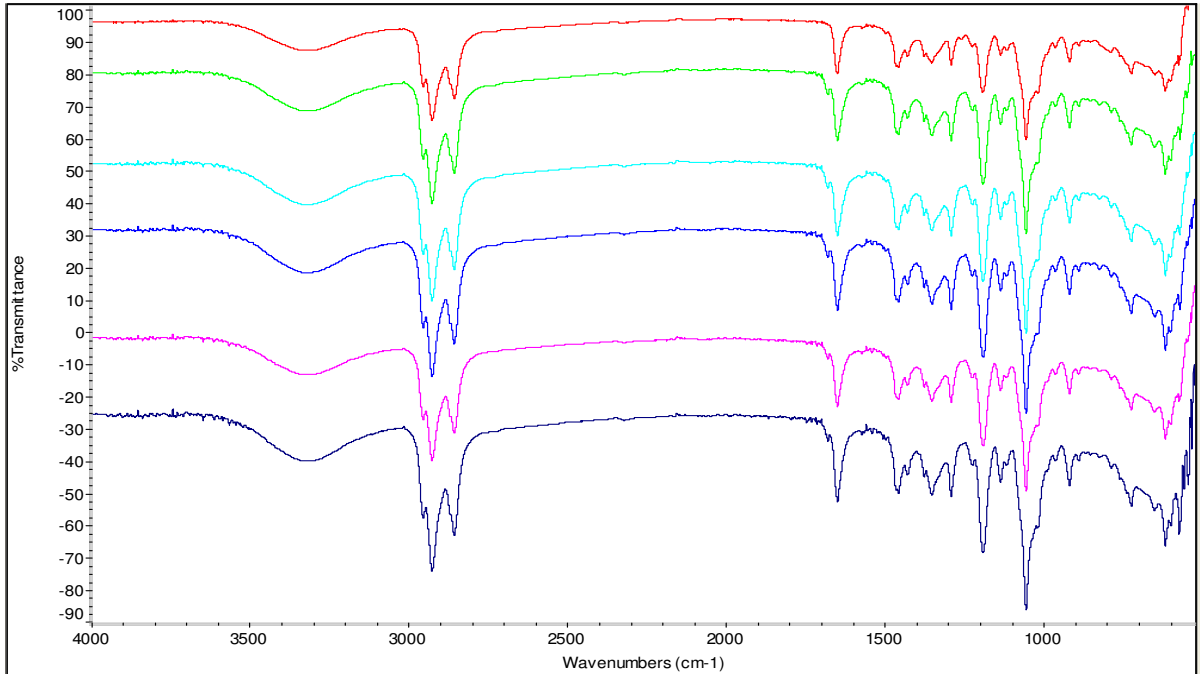
E.3.1 (Kütlece %10 İS, Kütlece %5 DBN):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, ilk absorpsiyon sonrası ve ilk desorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları



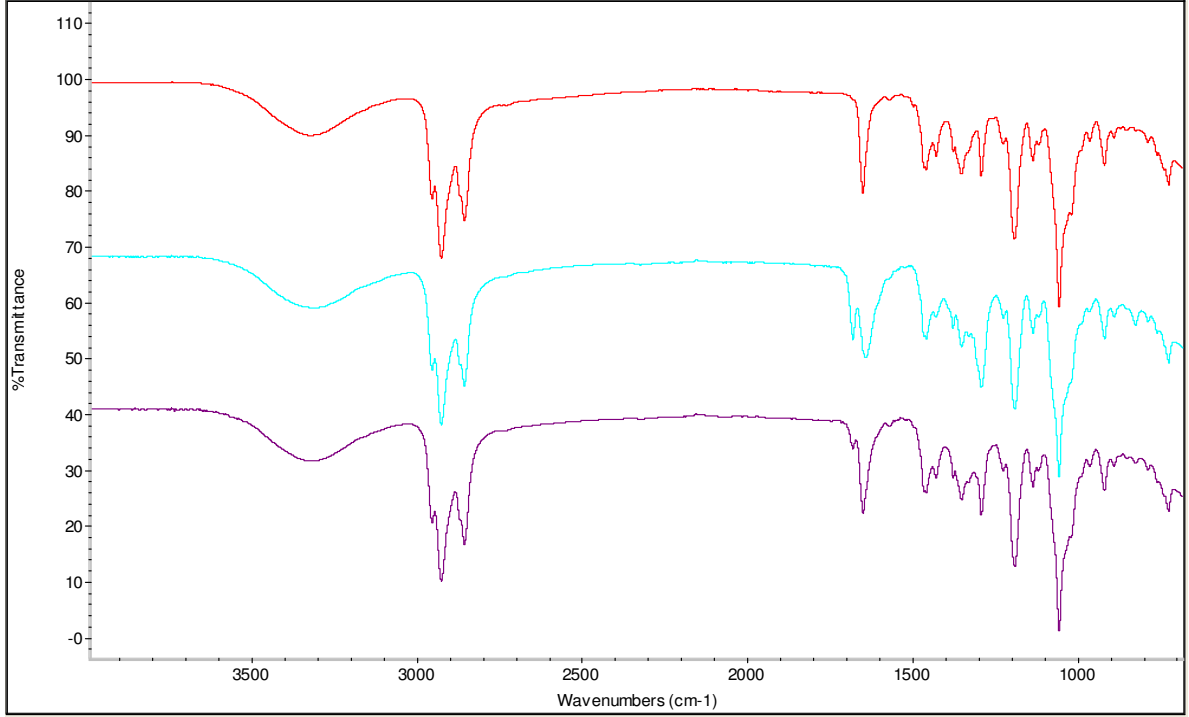
E.3.2 (Kütlece %10 İS, Kütlece %5 DBN):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, ilk absorpsiyon sonrası ve ilk desorpsiyon sonrası (pikli) FT-IR analiz sonuçları



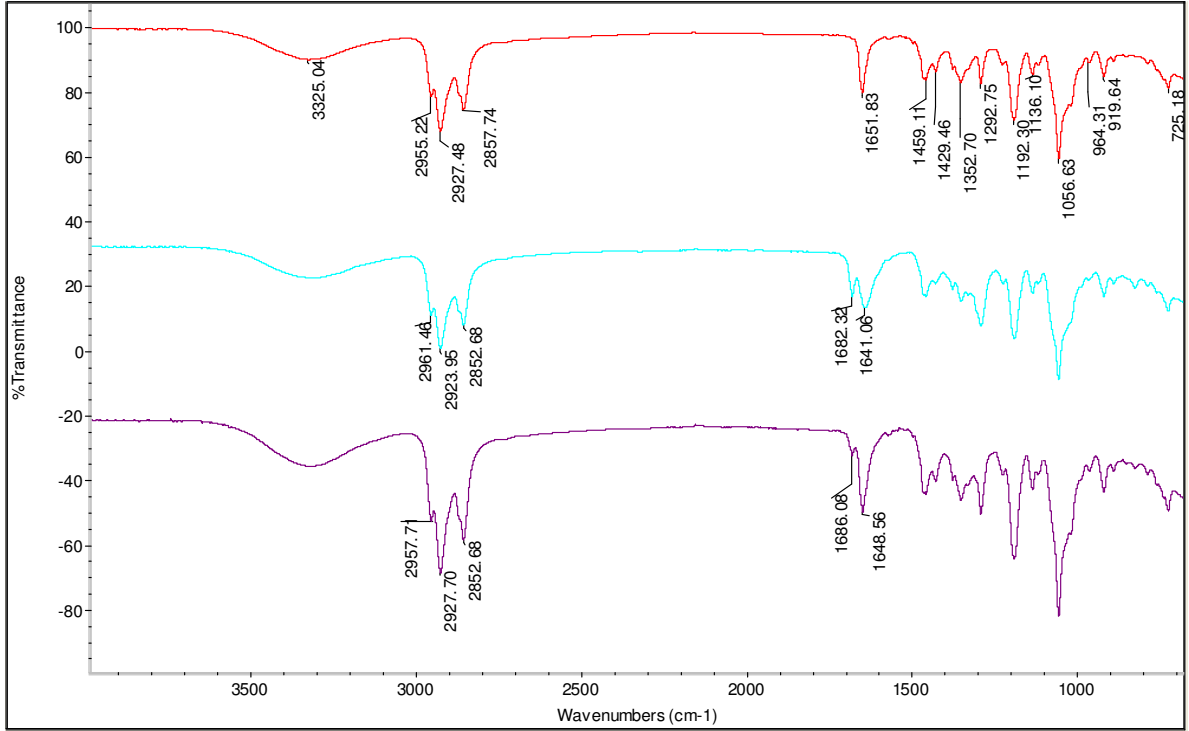
E.3.3 (Kütlece %10 İS, Kütlece %5 DBN):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, 1. Absorpsiyon, 2. Absorpsiyon, 3. Absorpsiyon, 4. Absorpsiyon ve 5. Absorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları



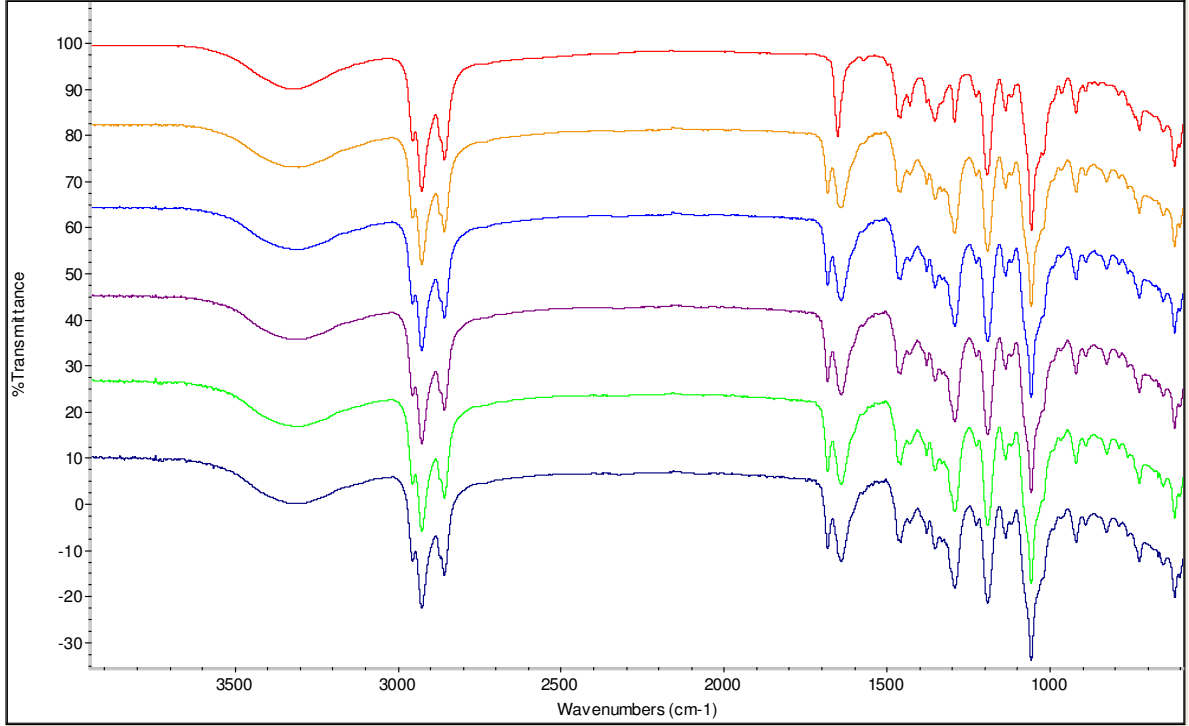
E.3.4 (Kütlece %10 İS, Kütlece %5 DBN):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, 1. Desorpsiyon, 2. Desorpsiyon, 3. Desorpsiyon, 4. Desorpsiyon ve 5. Desorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları



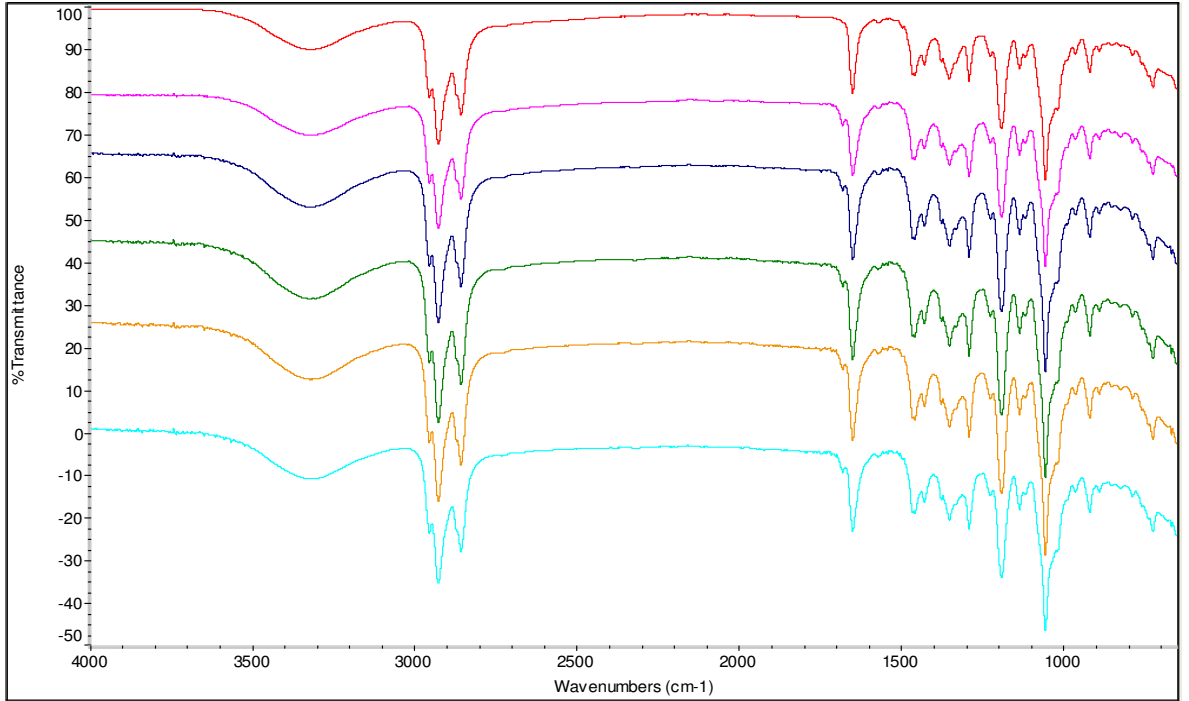
E.3.5 (Kütlece %10 İS, Kütlece %10DBN):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, ilk absorpsiyon sonrası ve ilk desorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları



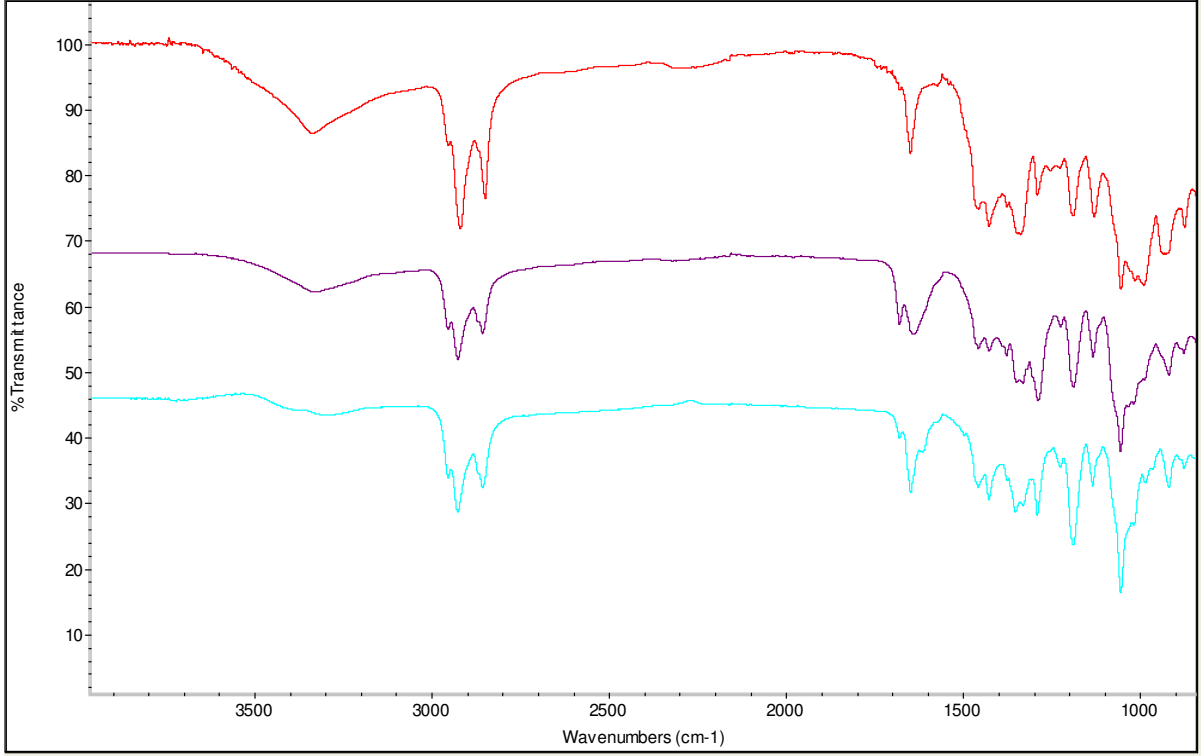
E.3.6 (Kütlece %10 İS, Kütlece %5 DBN):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, ilk absorpsiyon sonrası ve ilk desorpsiyon sonrası (pikli) FT-IR analiz



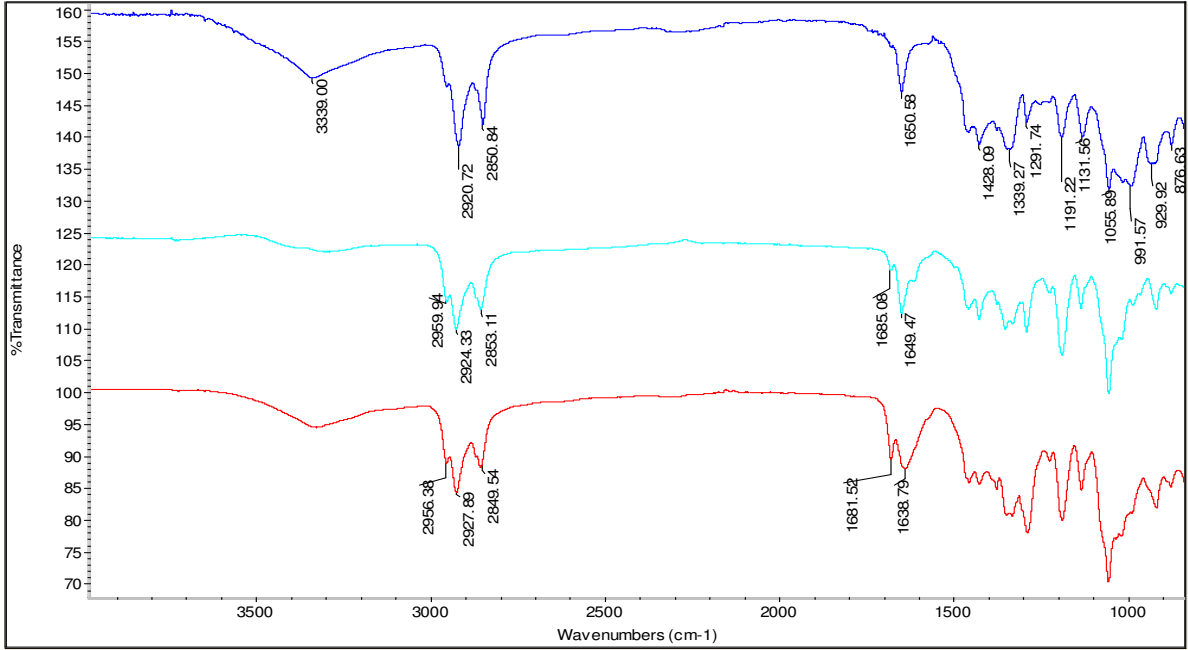
E.3.7 (Kütlece %10 İS, Kütlece %10DBN):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, 1. Absorpsiyon, 2. Absorpsiyon, 3. Absorpsiyon, 4. Absorpsiyon ve 5. Absorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları



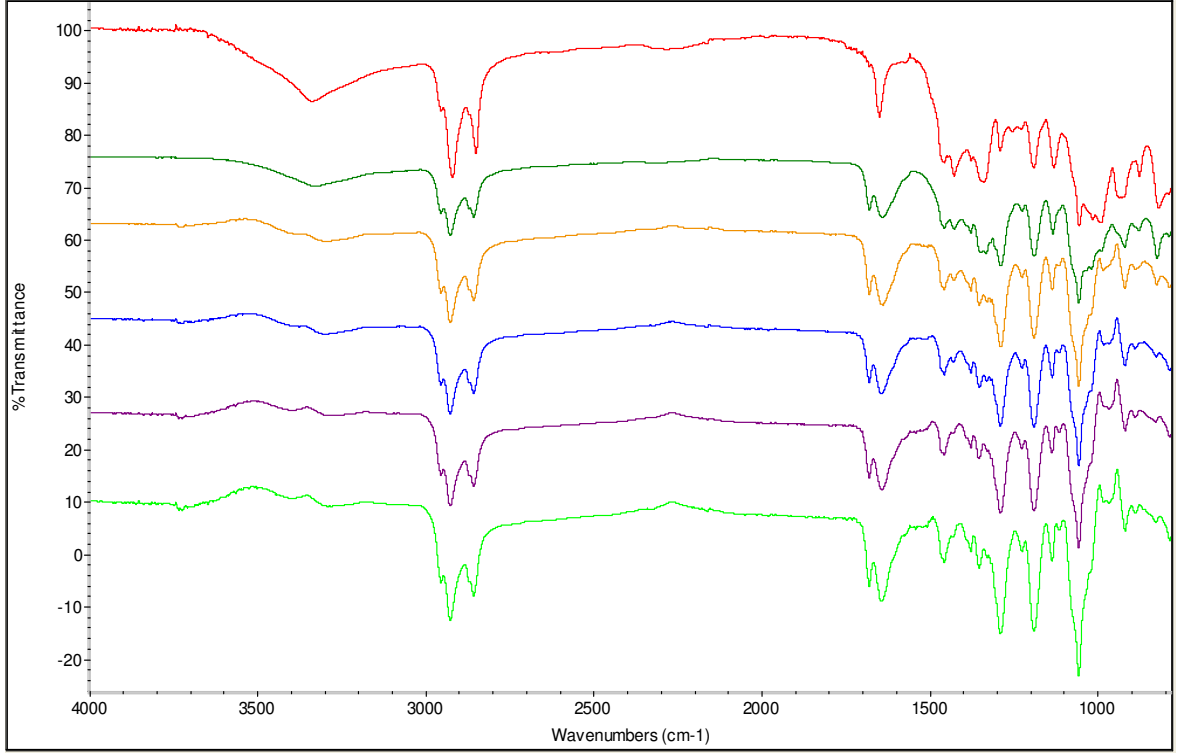
E.3.8 (Kütlece %10 İS, Kütlece %5 DBN):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, 1. Desorpsiyon, 2. Desorpsiyon, 3. Desorpsiyon, 4. Desorpsiyon ve 5. Desorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları



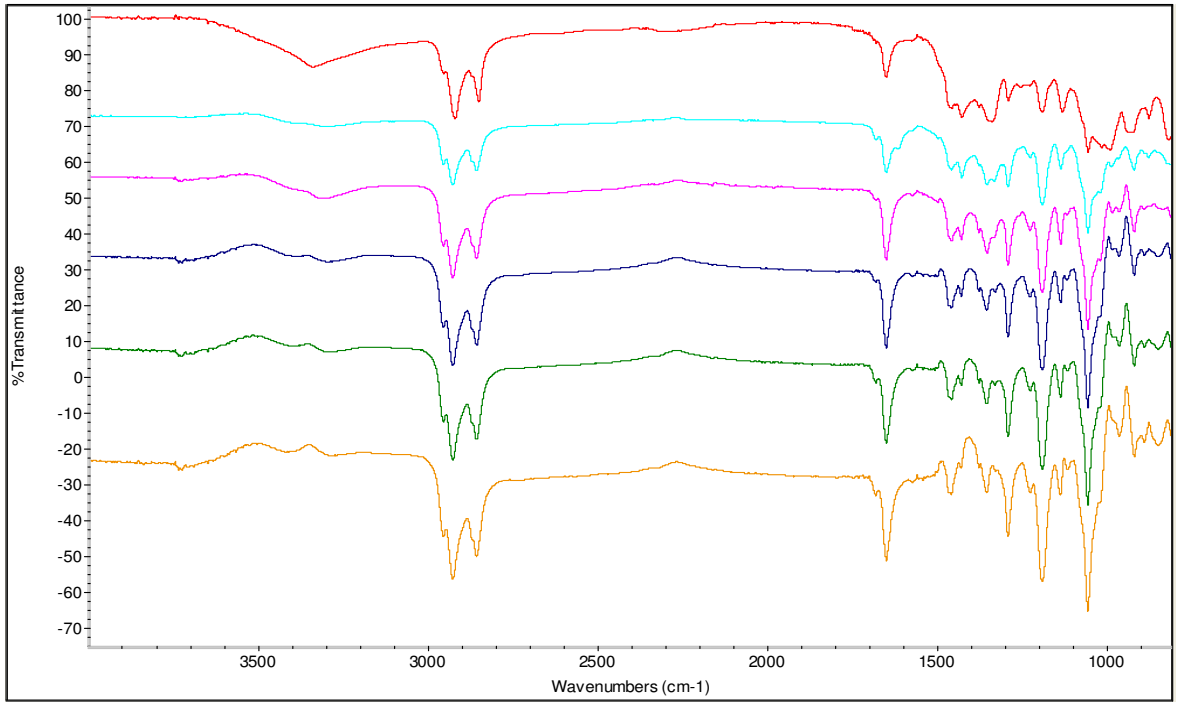
E.3.9 (Kütlece %10 İS, Kütlece %15 DBN):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, ilk absorpsiyon sonrası ve ilk desorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları



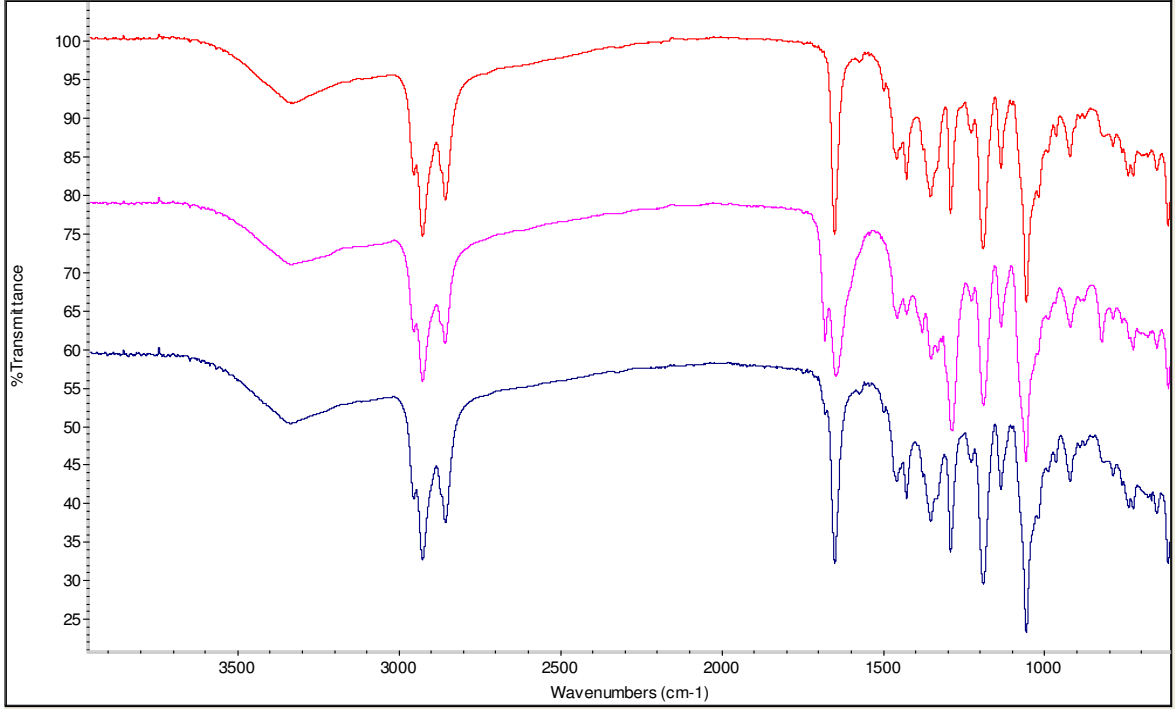
E.3.10 (Kütlece %10 İS, Kütlece %15 DBN):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, ilk absorpsiyon sonrası ve ilk desorpsiyon sonrası (pikli) FT-IR analiz sonuçları



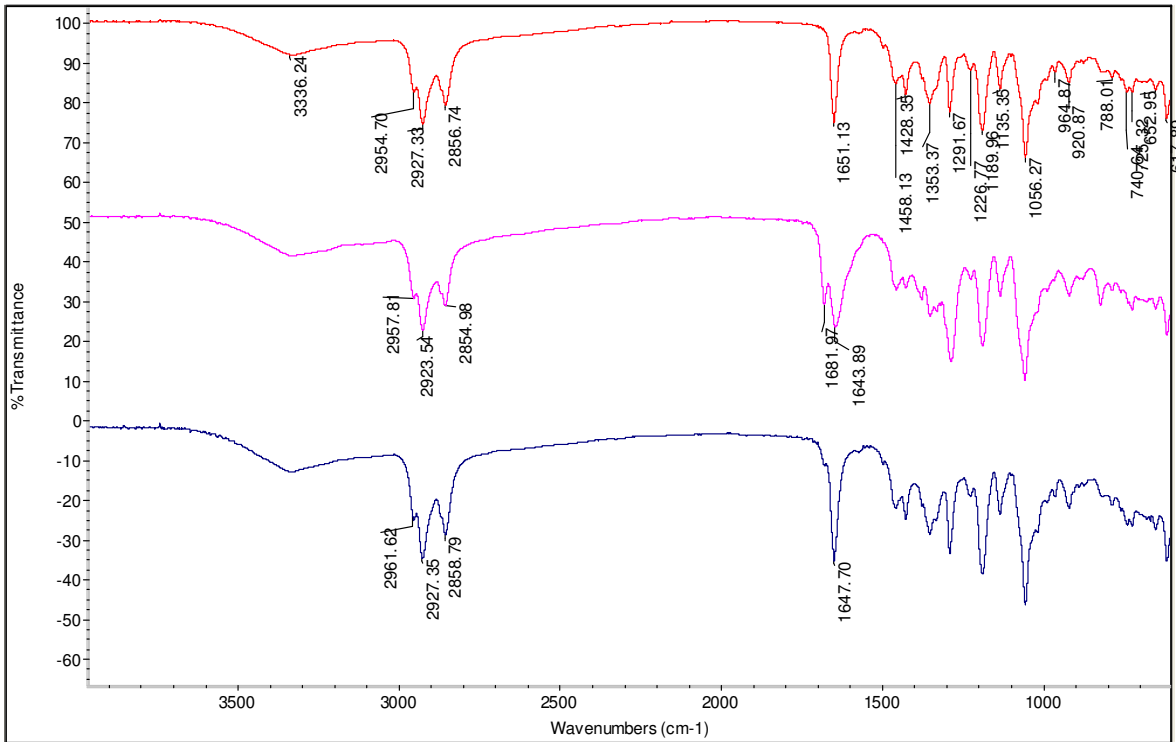
E.3.11 (Kütlece %10 İS, Kütlece %15DBN):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, 1. Absorpsiyon, 2. Absorpsiyon, 3. Absorpsiyon, 4. Absorpsiyon ve 5. Absorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları



E.3.12 (Kütlece %10 İS, Kütlece %15 DBN):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, 1. Desorpsiyon, 2. Desorpsiyon, 3. Desorpsiyon, 4. Desorpsiyon ve 5. Desorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları

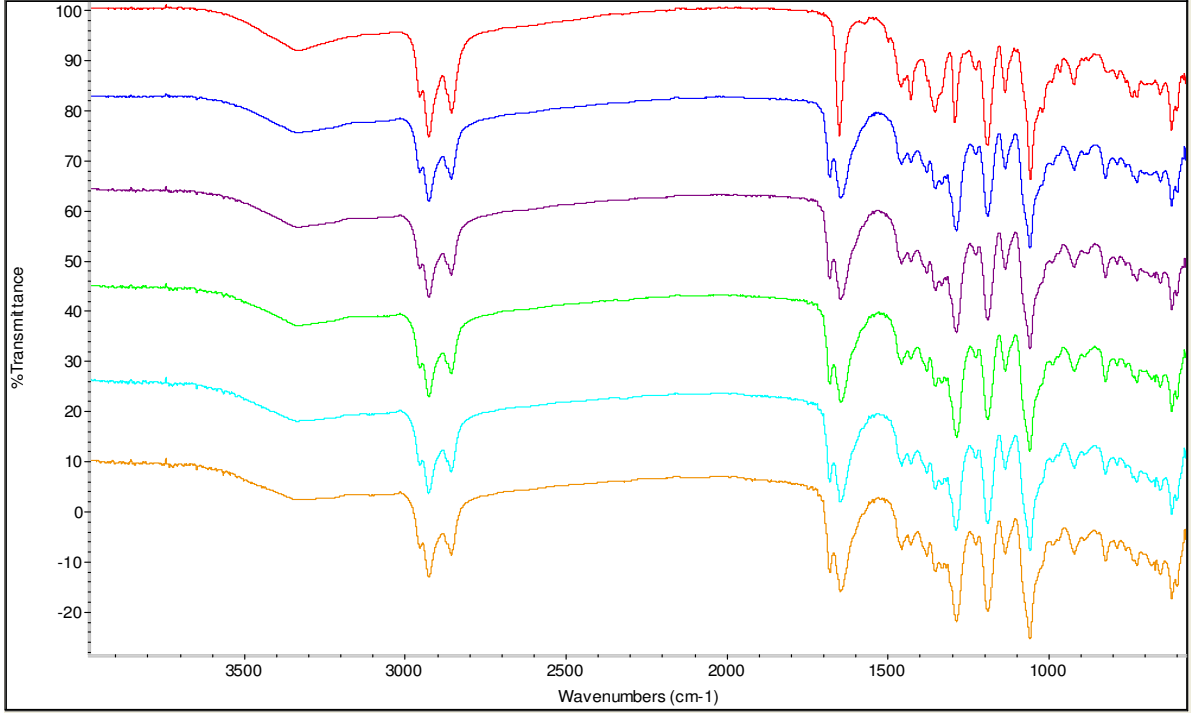


E.3.13 (Kütlece %10 İS, Kütlece %20DBN):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, ilk absorpsiyon sonrası ve ilk desorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları

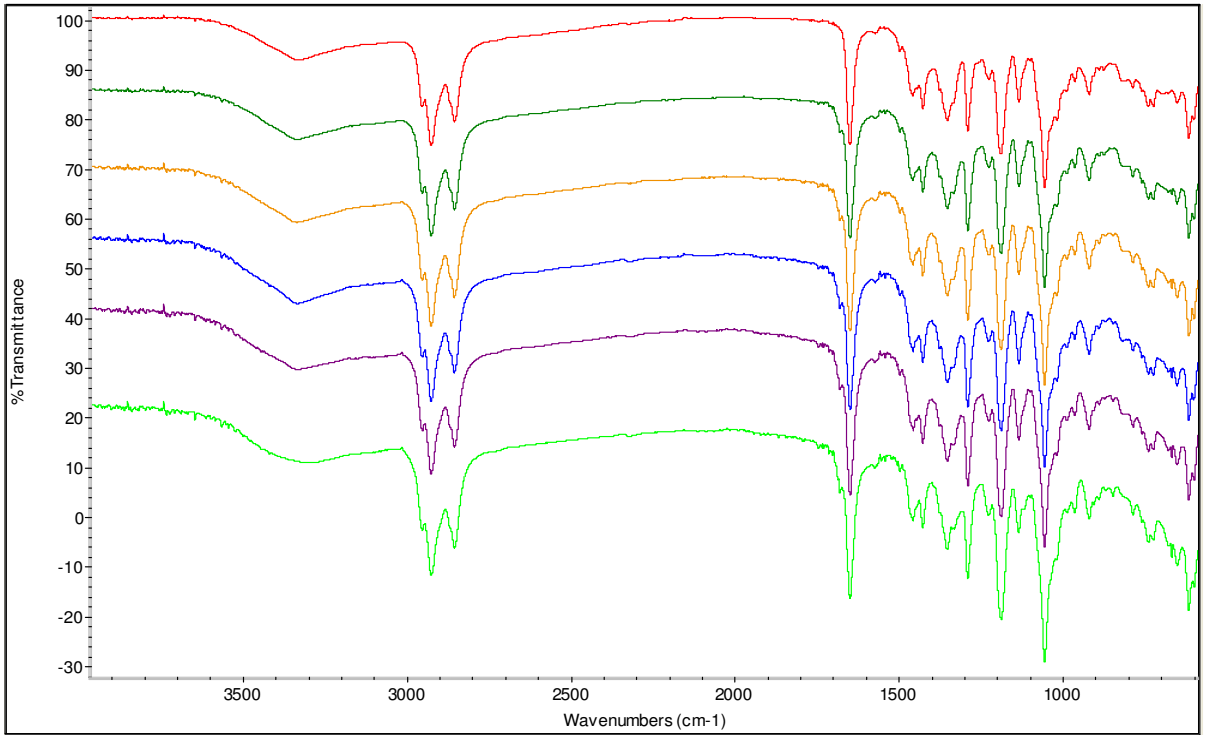


E.3.14 (Kütlece %10 İS, Kütlece %20 DBN):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, ilk absorpsiyon sonrası ve ilk desorpsiyon sonrası (pikli) FT-IR analiz sonuçları

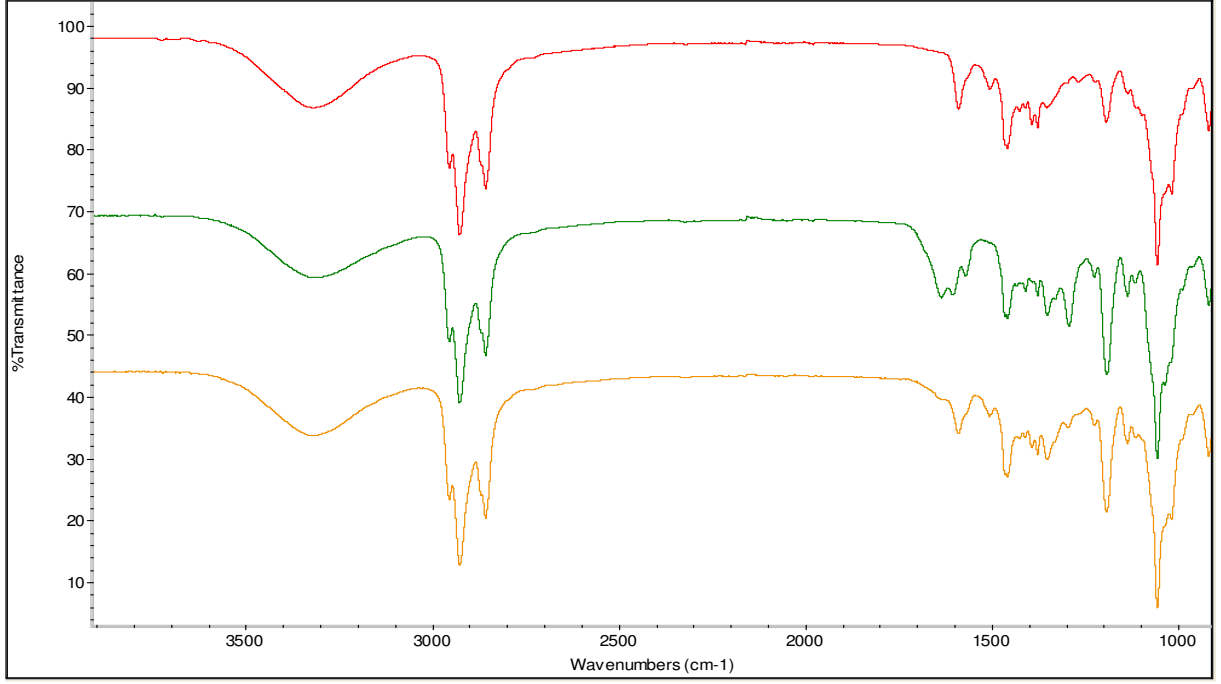




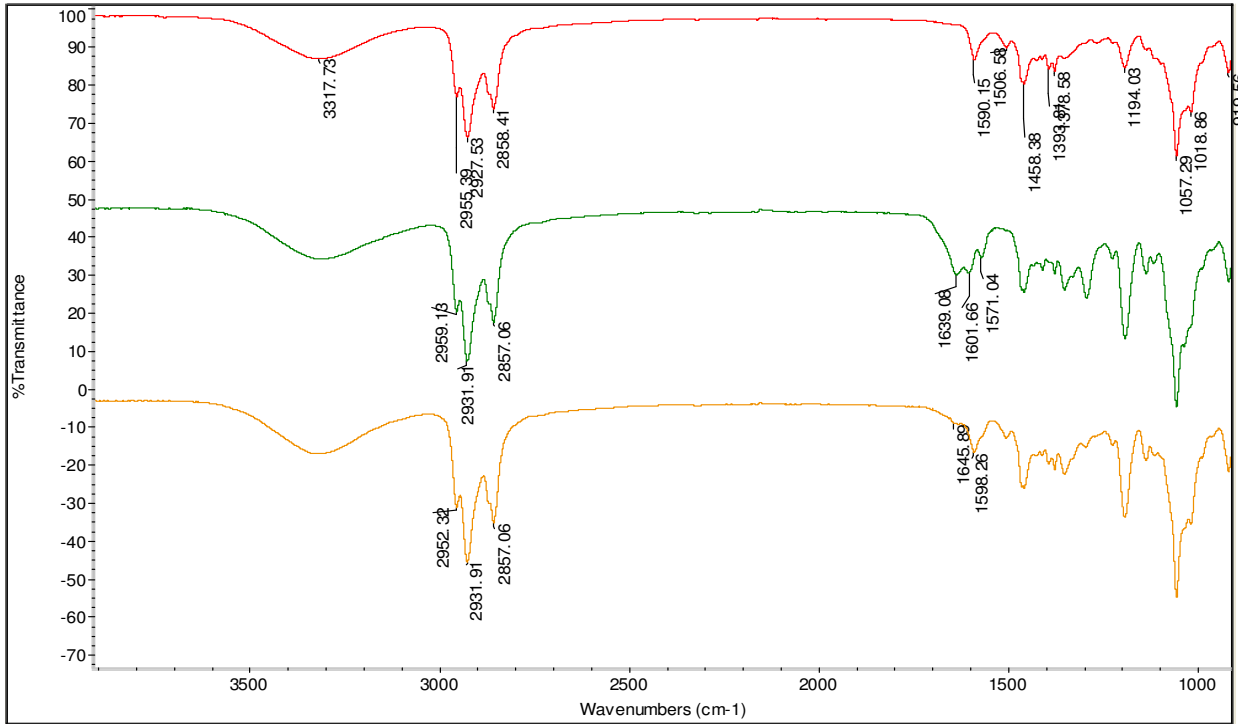
E.3.15 (Kütlece %10 İS, Kütlece %20 DBN):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, 1. Absorpsiyon, 2. Absorpsiyon, 3. Absorpsiyon, 4. Absorpsiyon ve 5. Absorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları



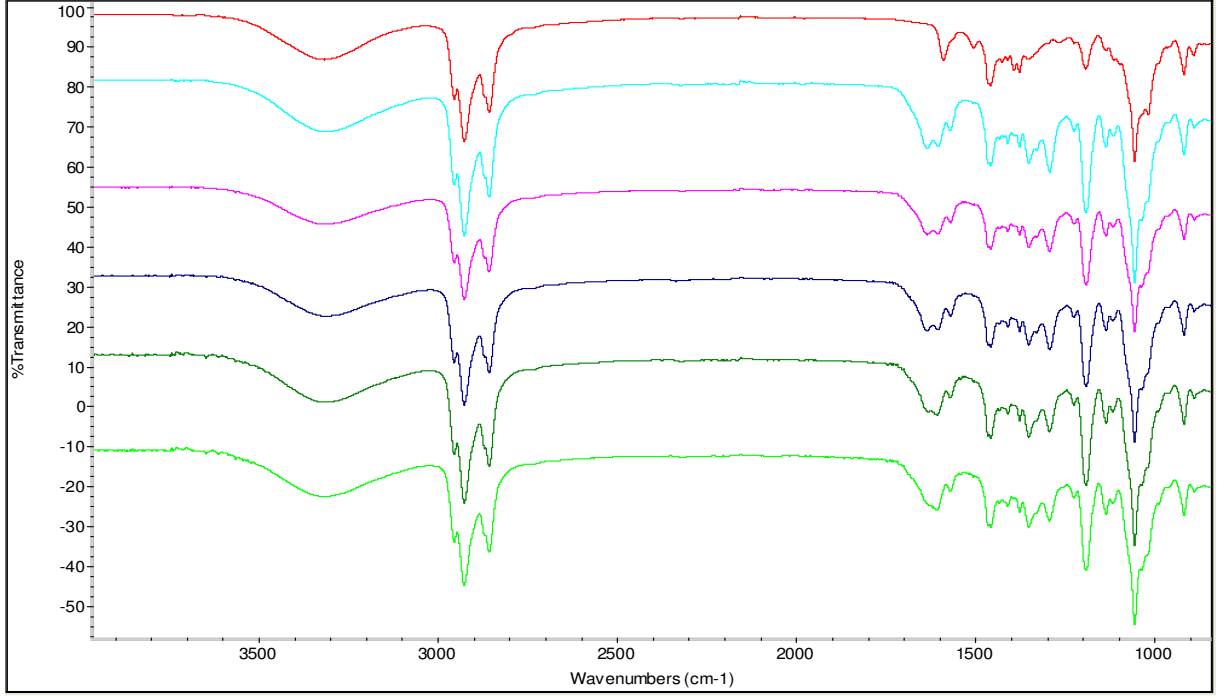
E.3.16 (Kütlece %10 İS, Kütlece %20 DBN):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, 1. Desorpsiyon, 2. Desorpsiyon, 3. Desorpsiyon, 4. Desorpsiyon ve 5. Desorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları



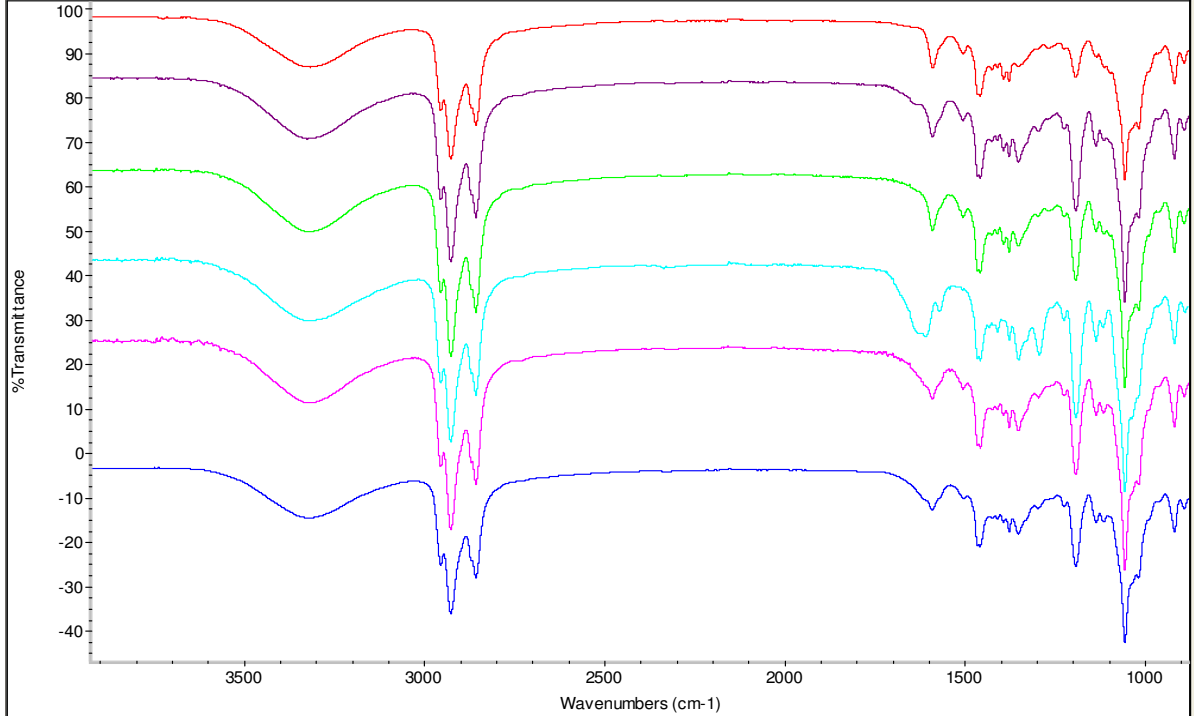
E.3.17 (Kütlece %10 İS, Kütlece %5 TMG):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, ilk absorpsiyon sonrası ve ilk desorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları



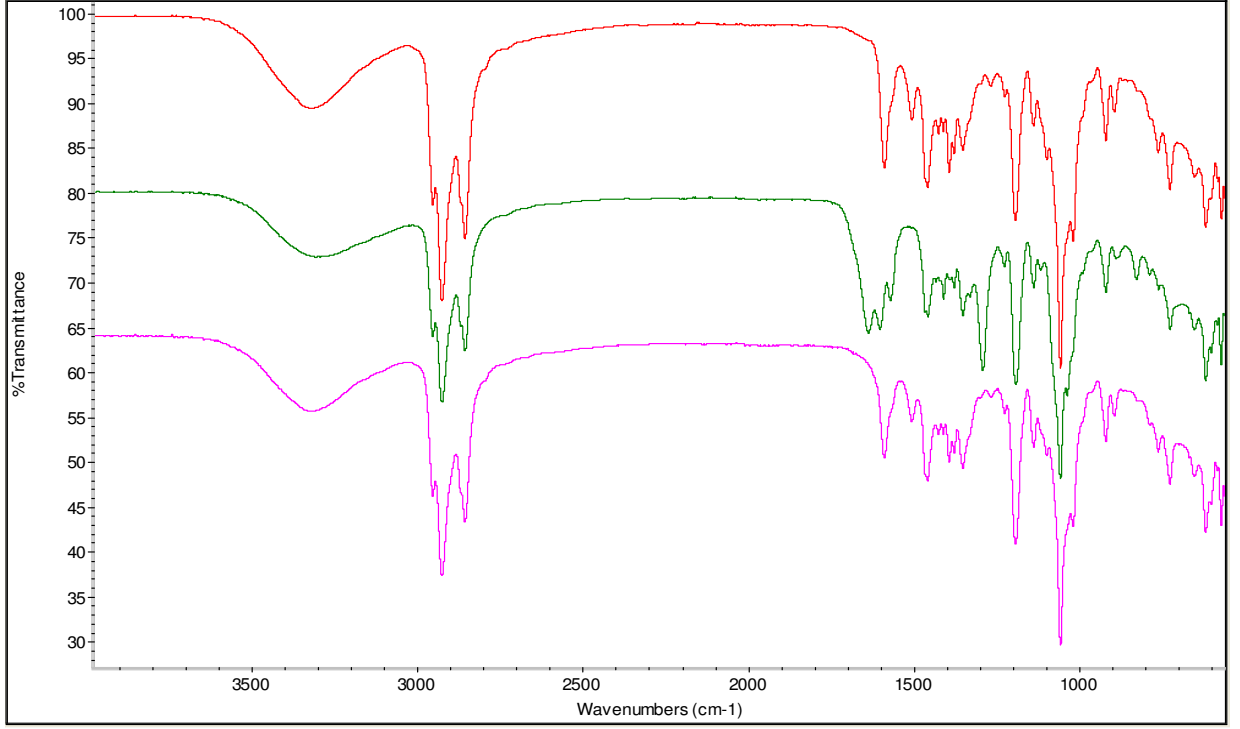
E.3.18 (Kütlece %10 İS, Kütlece %5 TMG):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, ilk absorpsiyon sonrası ve ilk desorpsiyon sonrası (pikli) FT-IR analiz sonuçları



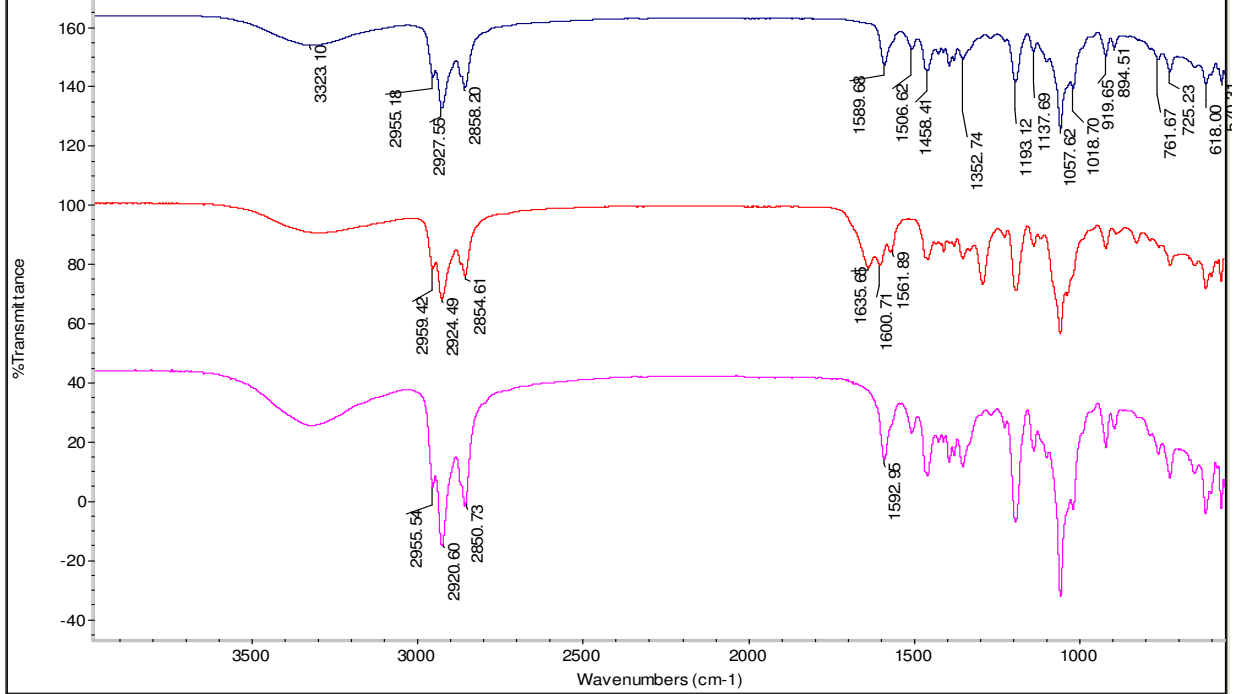
E.3.19 (Kütlece %10 İS, Kütlece %5 TMG):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, 1. Absorpsiyon, 2. Absorpsiyon, 3. Absorpsiyon, 4. Absorpsiyon ve 5. Absorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları



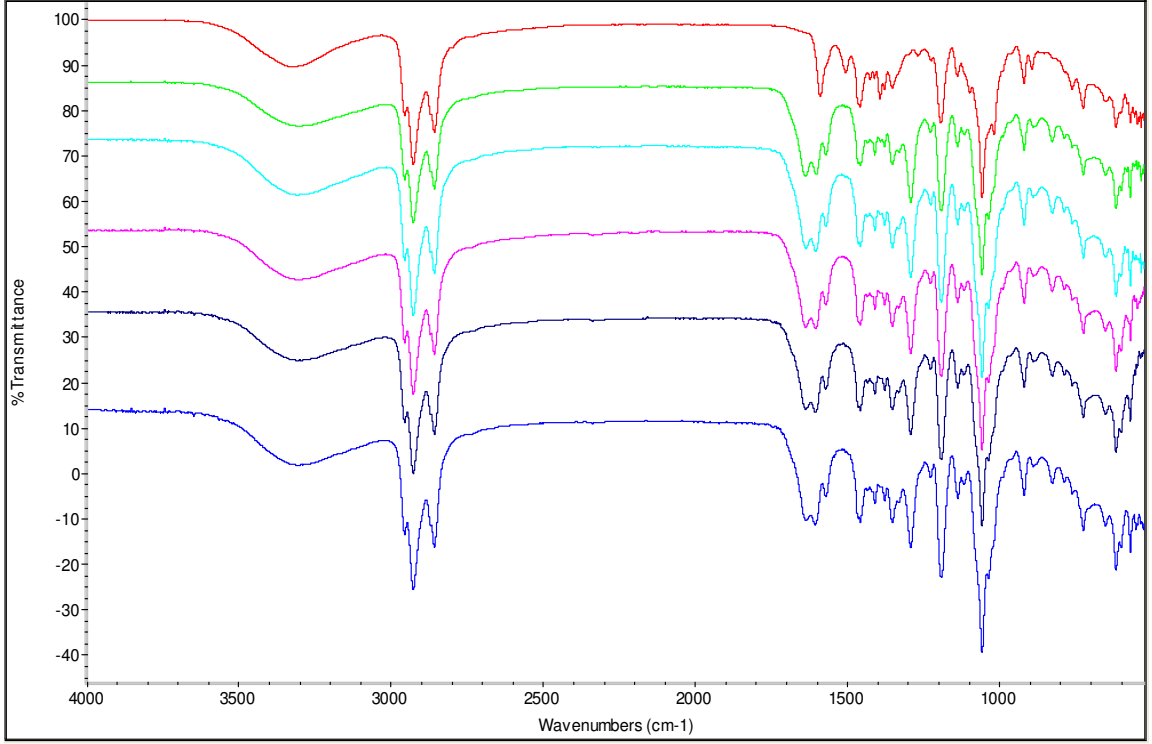
E.3.20 (Kütlece %10 İS, Kütlece %5 TMG):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, 1. Desorpsiyon, 2. Desorpsiyon, 3. Desorpsiyon, 4. Desorpsiyon ve 5. Desorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları



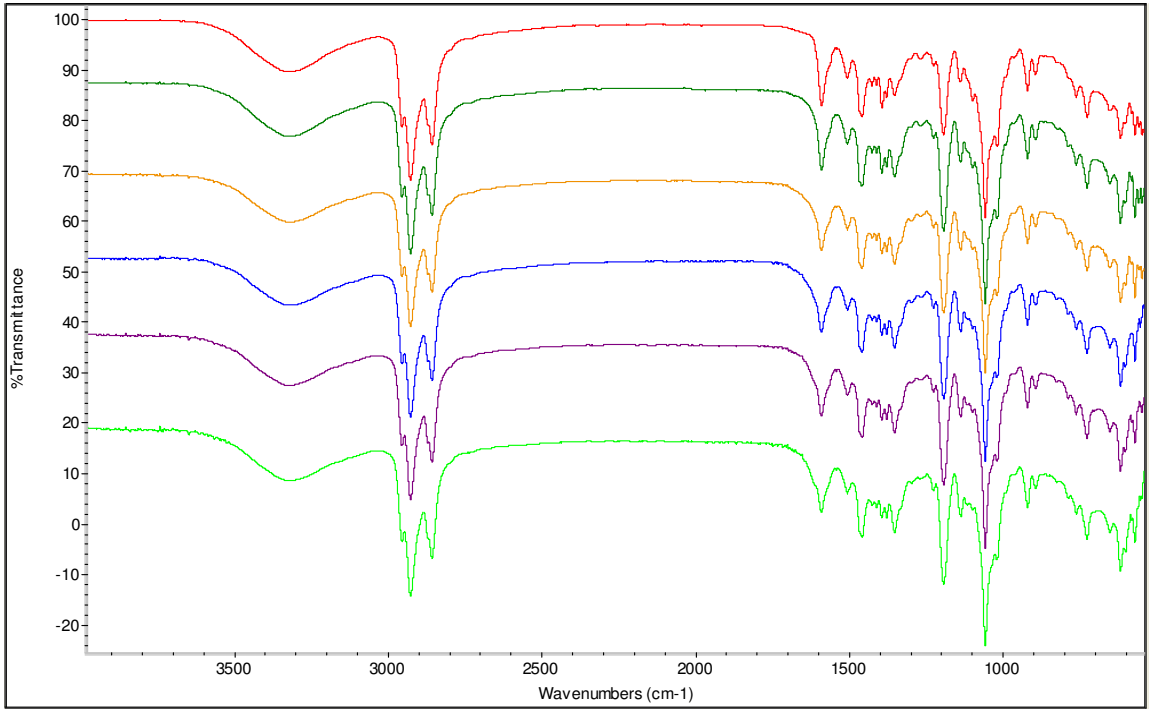
E.3.21 (Kütlece %10 İS, Kütlece %10 TMG):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, ilk absorpsiyon sonrası ve ilk desorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları



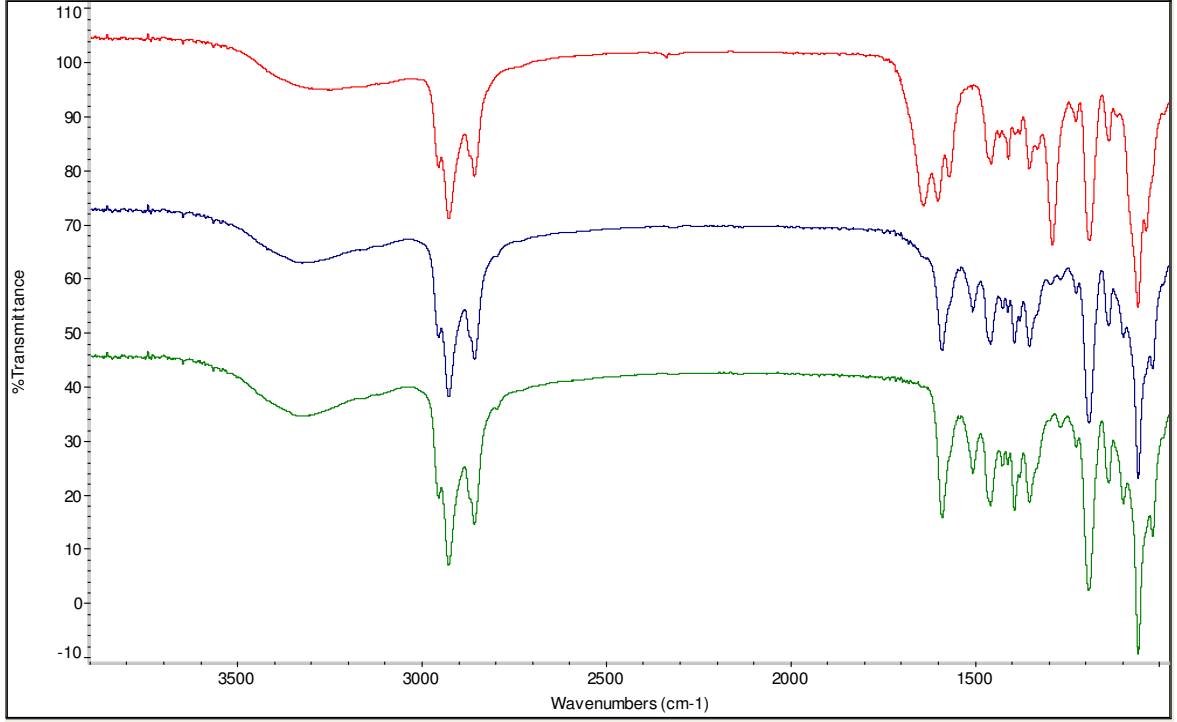
E.3.22 (Kütlece %10 İS, Kütlece %10 TMG):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, ilk absorpsiyon sonrası ve ilk desorpsiyon sonrası (pikli) FT-IR analiz sonuçları



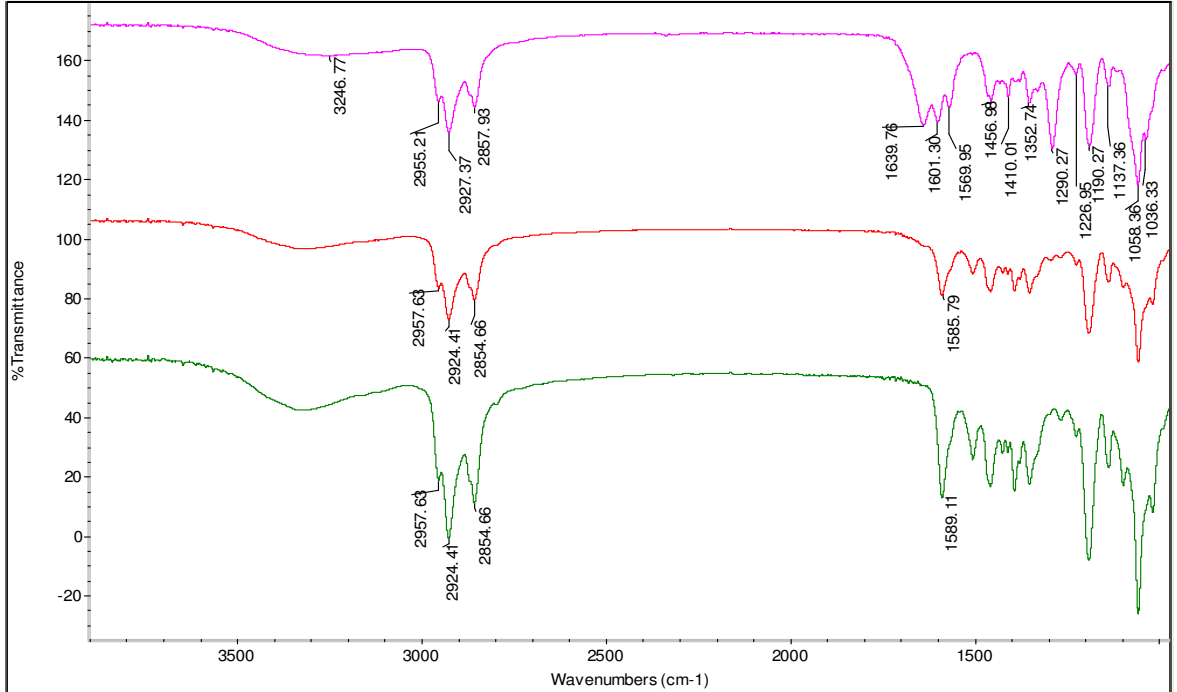
E.3.23 (Kütlece %10 İS, Kütlece %10 TMG):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, 1. Absorpsiyon, 2. Absorpsiyon, 3. Absorpsiyon, 4. Absorpsiyon ve 5. Absorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları



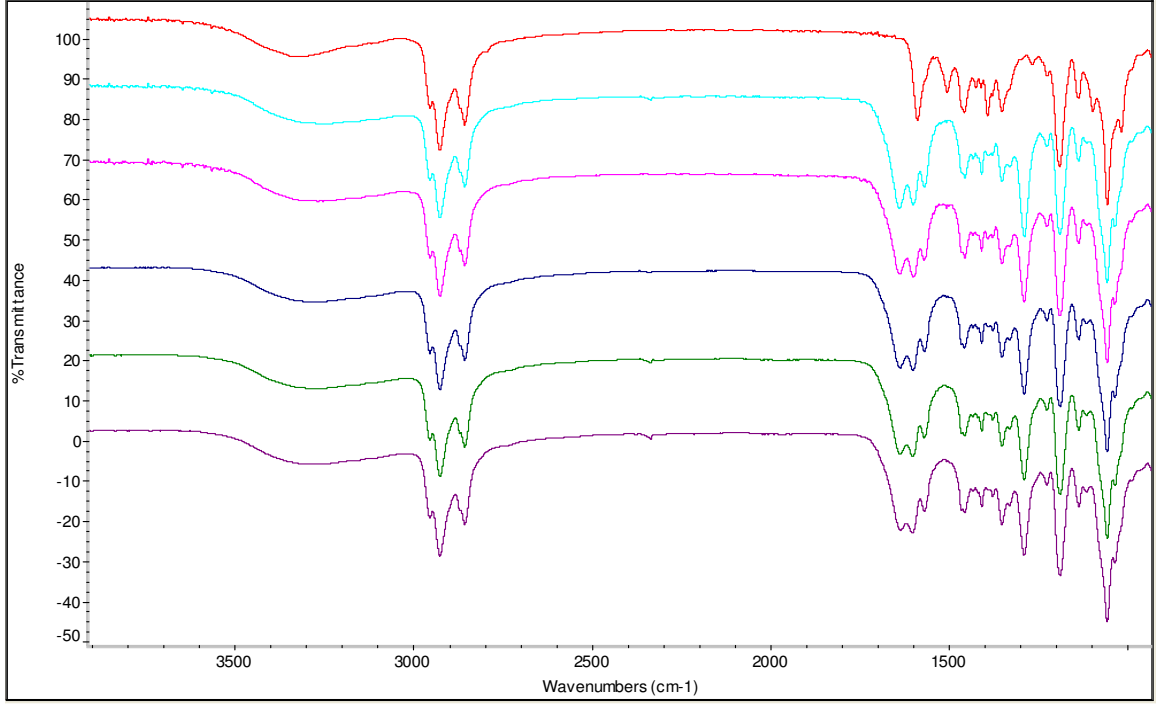
E.3.24 (Kütlece %10 İS, Kütlece %10 TMG):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, 1. Desorpsiyon, 2. Desorpsiyon, 3. Desorpsiyon, 4. Desorpsiyon ve 5. Desorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları



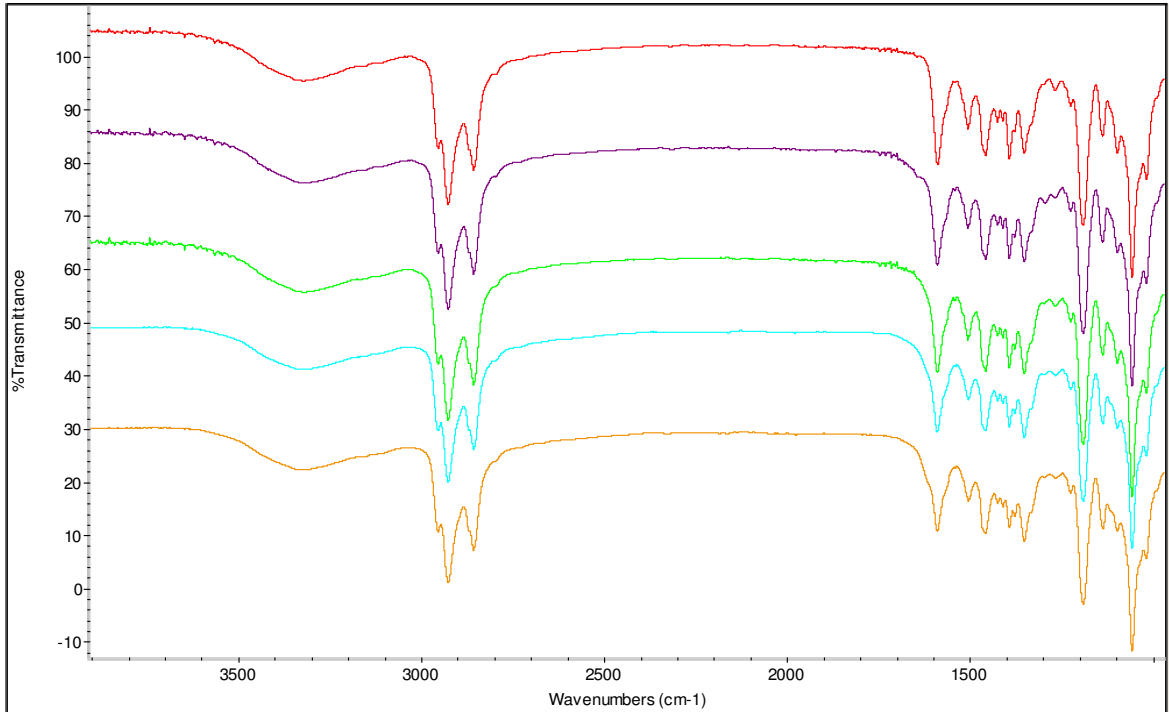
E.3.25 (Kütlece %10 İS, Kütlece %15 TMG):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, ilk absorpsiyon sonrası ve ilk desorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları



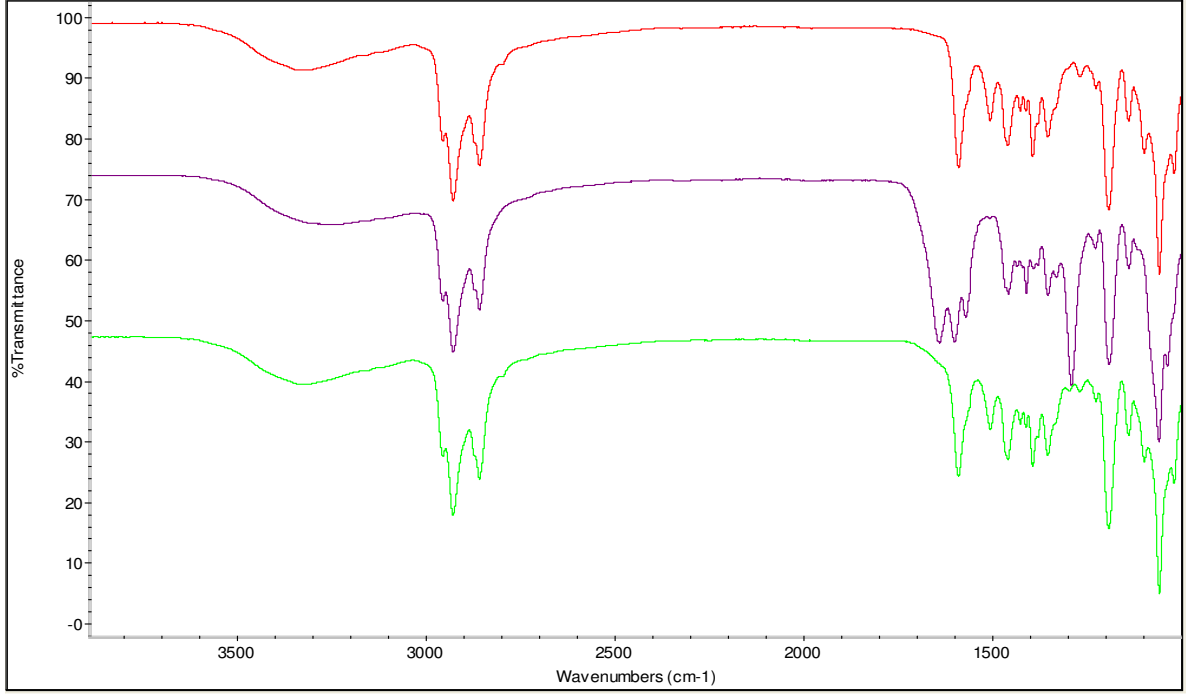
E.3.26 (Kütlece %10 İS, Kütlece %15 TMG):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, ilk absorpsiyon sonrası ve ilk desorpsiyon sonrası (pikli) FT-IR analiz sonuçları



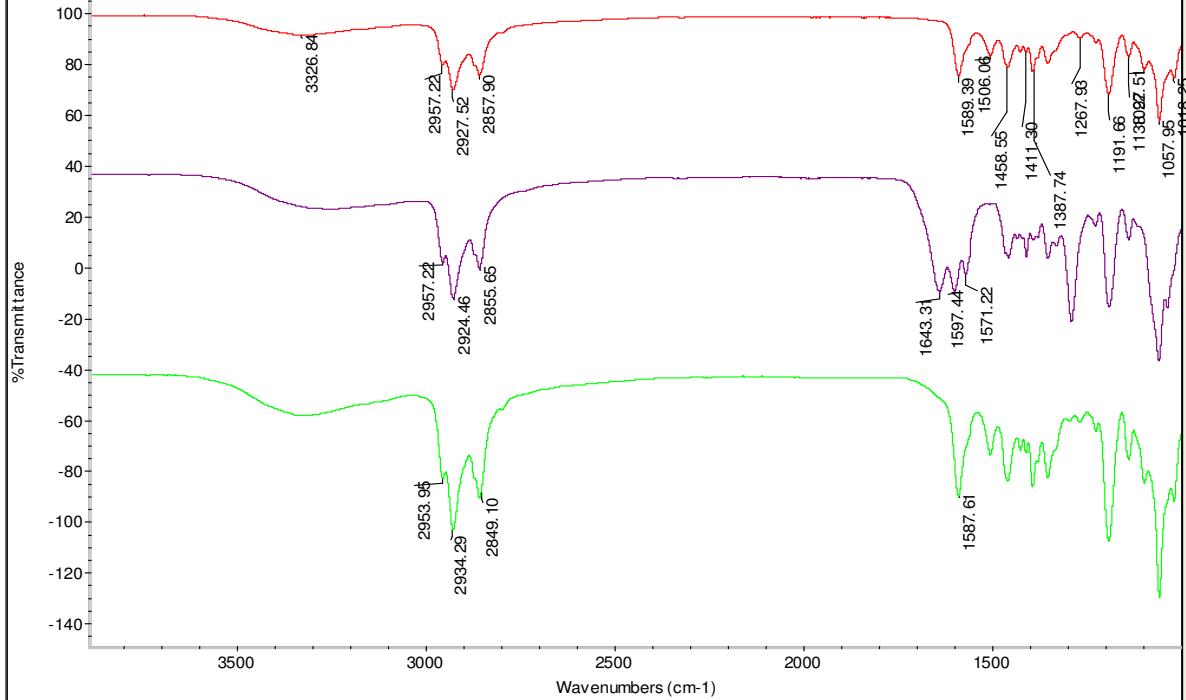
E.3.27 (Kütlece %10 İS, Kütlece %15 TMG):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, 1. Absorpsiyon, 2. Absorpsiyon, 3. Absorpsiyon, 4. Absorpsiyon ve 5. Absorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları



E.3.28 (Kütlece %10 İS, Kütlece %15 TMG):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, 1. Desorpsiyon, 2. Desorpsiyon, 3. Desorpsiyon, 4. Desorpsiyon ve 5. Desorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları

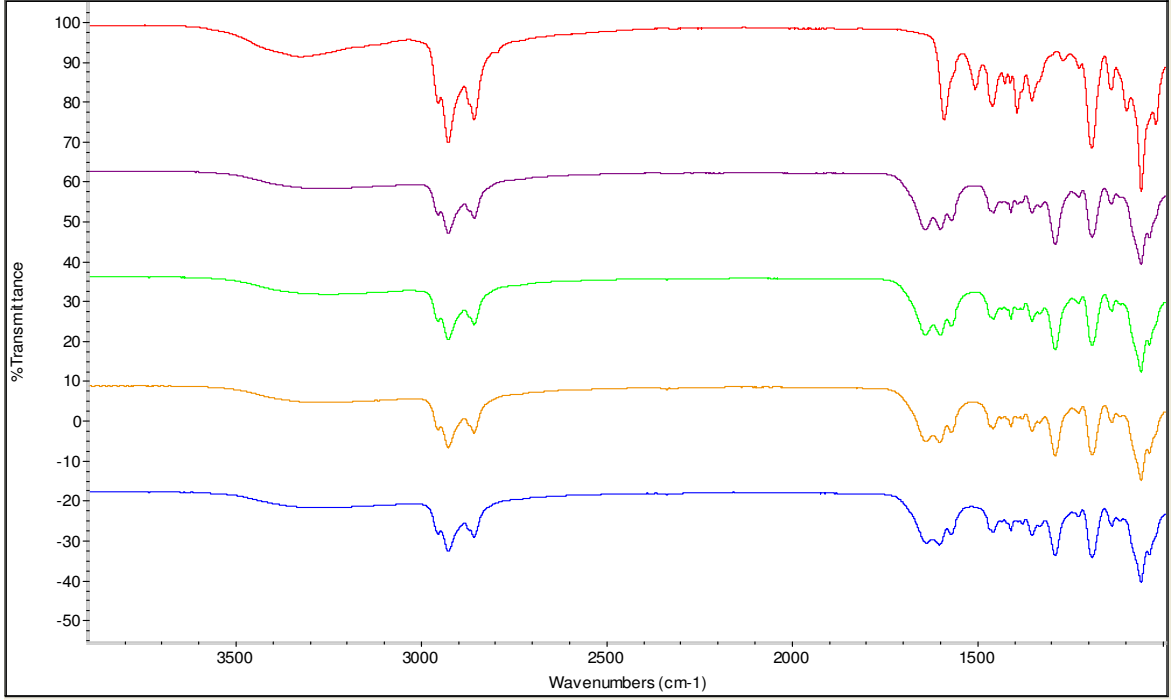


E.3.29 (Kütlece %10 İS, Kütlece %20 TMG):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, ilk absorpsiyon sonrası ve ilk desorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları

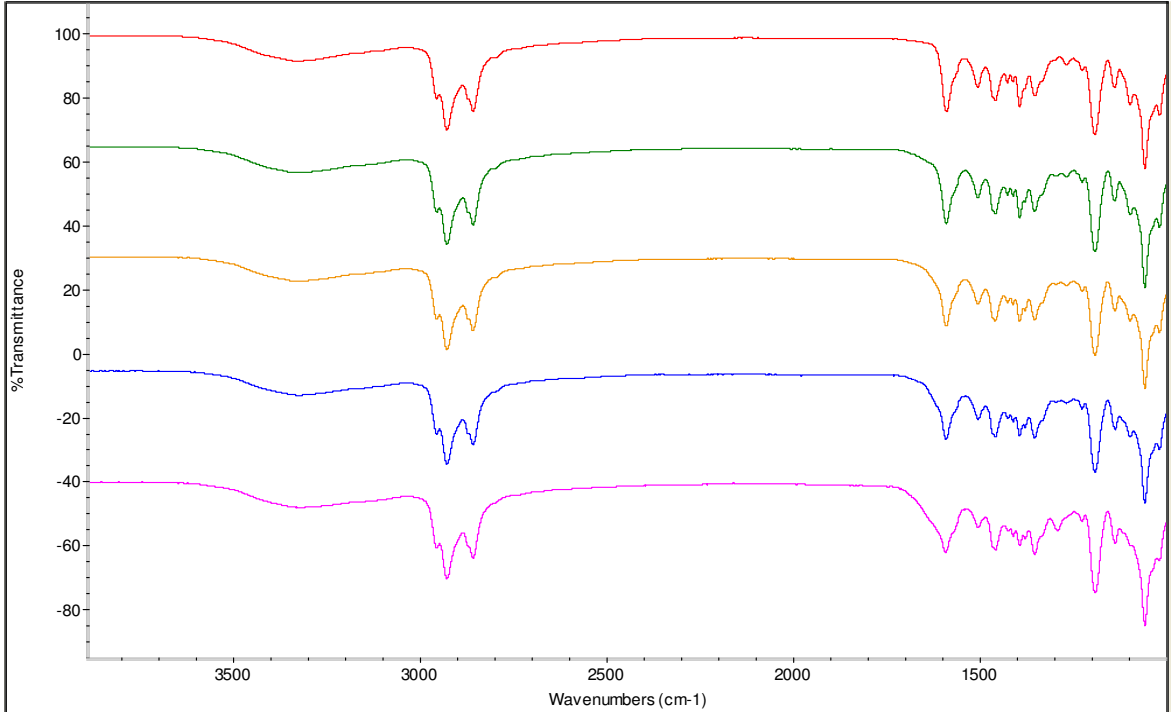


E.3.30 (Kütlece %10 İS, Kütlece %20 TMG):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, ilk absorpsiyon sonrası ve ilk desorpsiyon sonrası (pikli) FT-IR analiz sonuçları

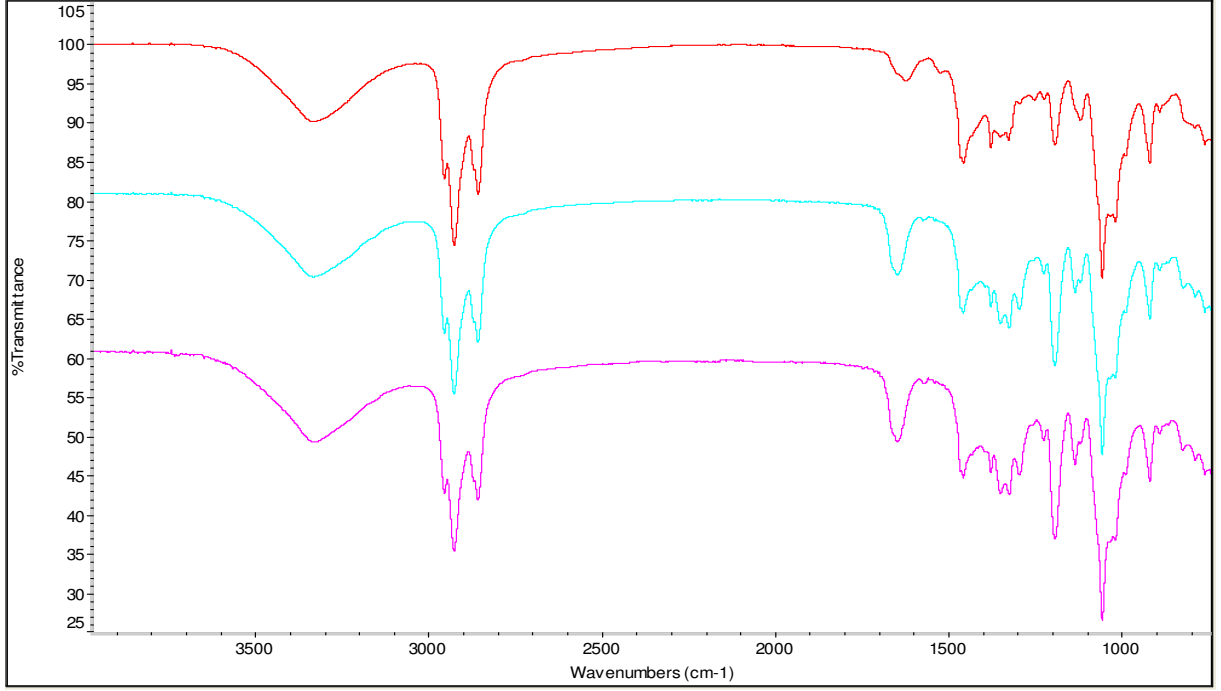




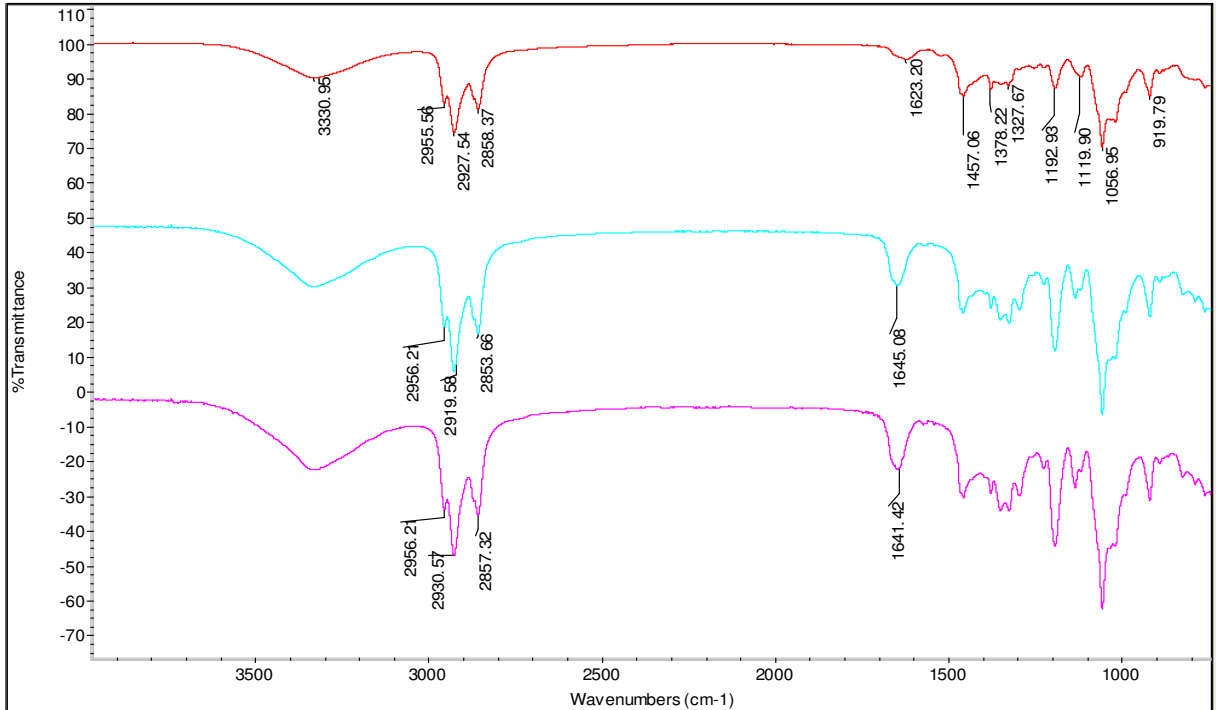
E.3.31 (Kütlece %10 İS, Kütlece %20 TMG):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, 1. Absorpsiyon, 2. Absorpsiyon, 3. Absorpsiyon, 4. Absorpsiyon ve 5. Absorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları



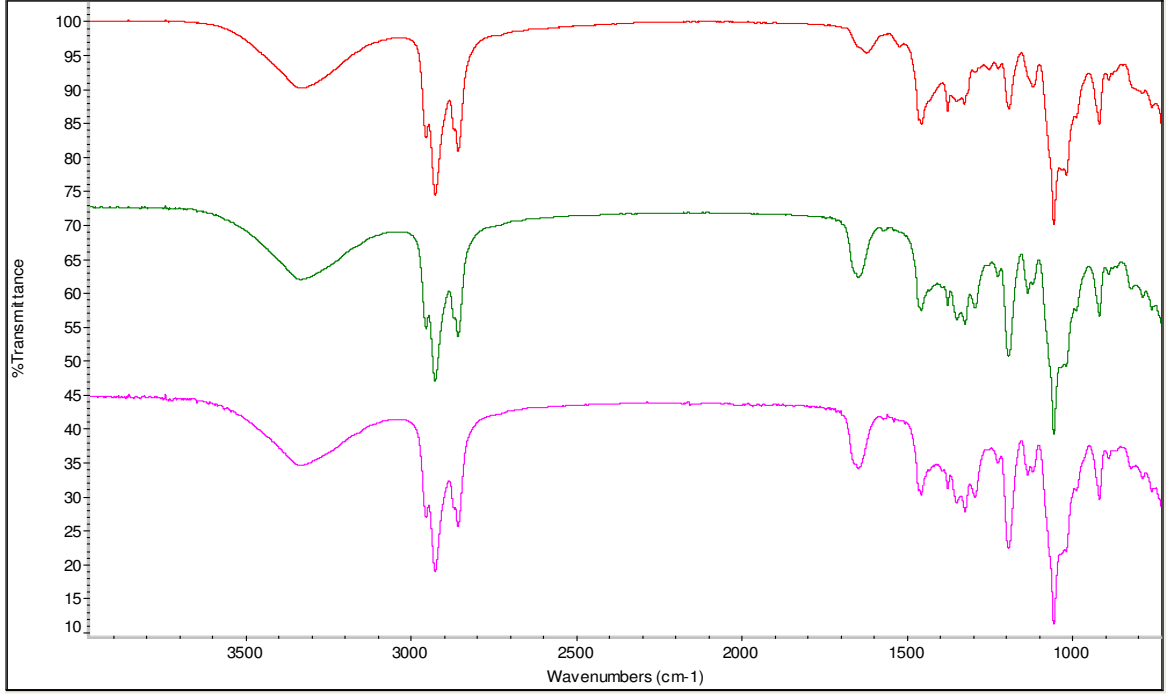
E.3.32 (Kütlece %10 İS, Kütlece %20 TMG):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, 1. Desorpsiyon, 2. Desorpsiyon, 3. Desorpsiyon, 4. Desorpsiyon ve 5. Desorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları



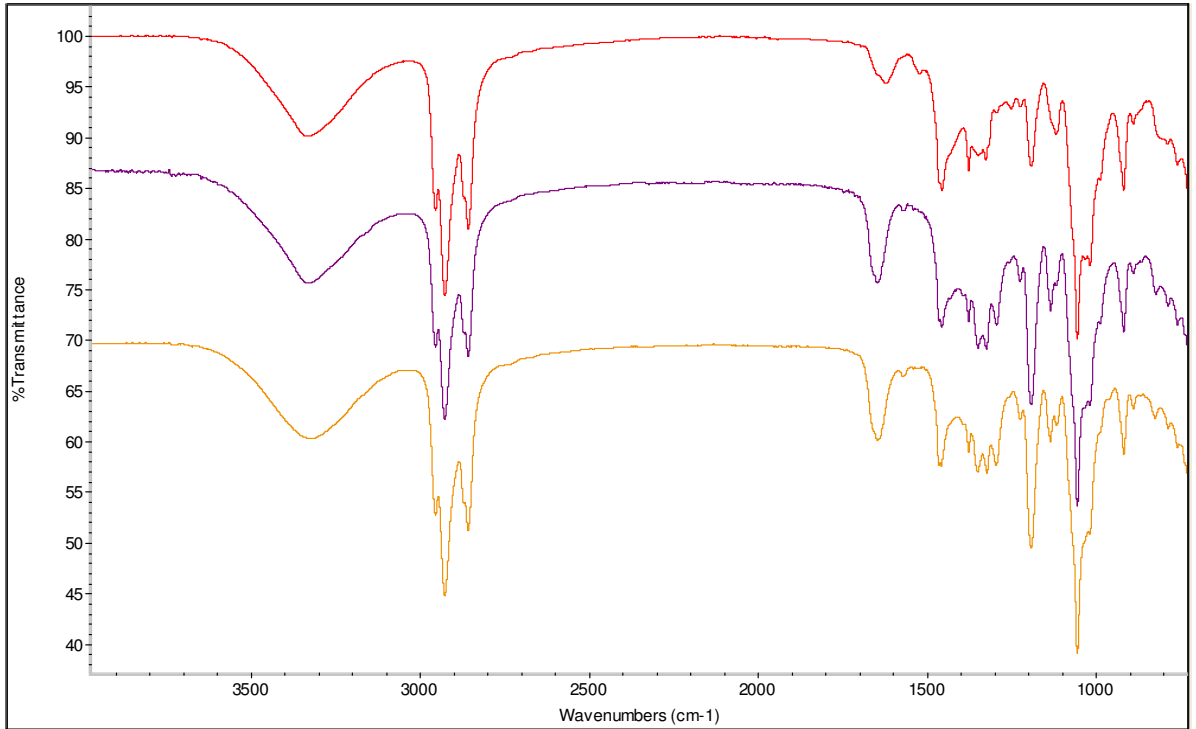
E.3.33 (Kütlece %10 İS, Kütlece %5 TBD):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, ilk absorpsiyon sonrası ve ilk desorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları



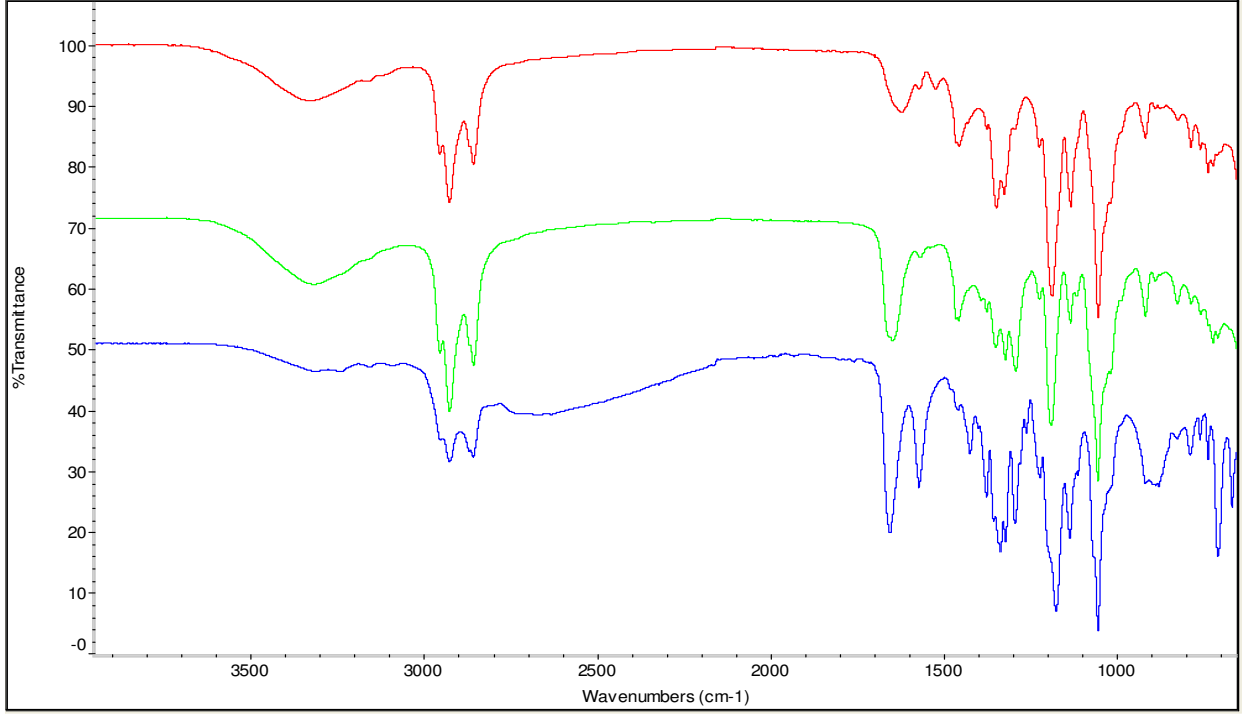
E.3.34 (Kütlece %10 İS, Kütlece %5 TBD):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, ilk absorpsiyon sonrası ve ilk desorpsiyon sonrası (pikli) FT-IR analiz sonuçları



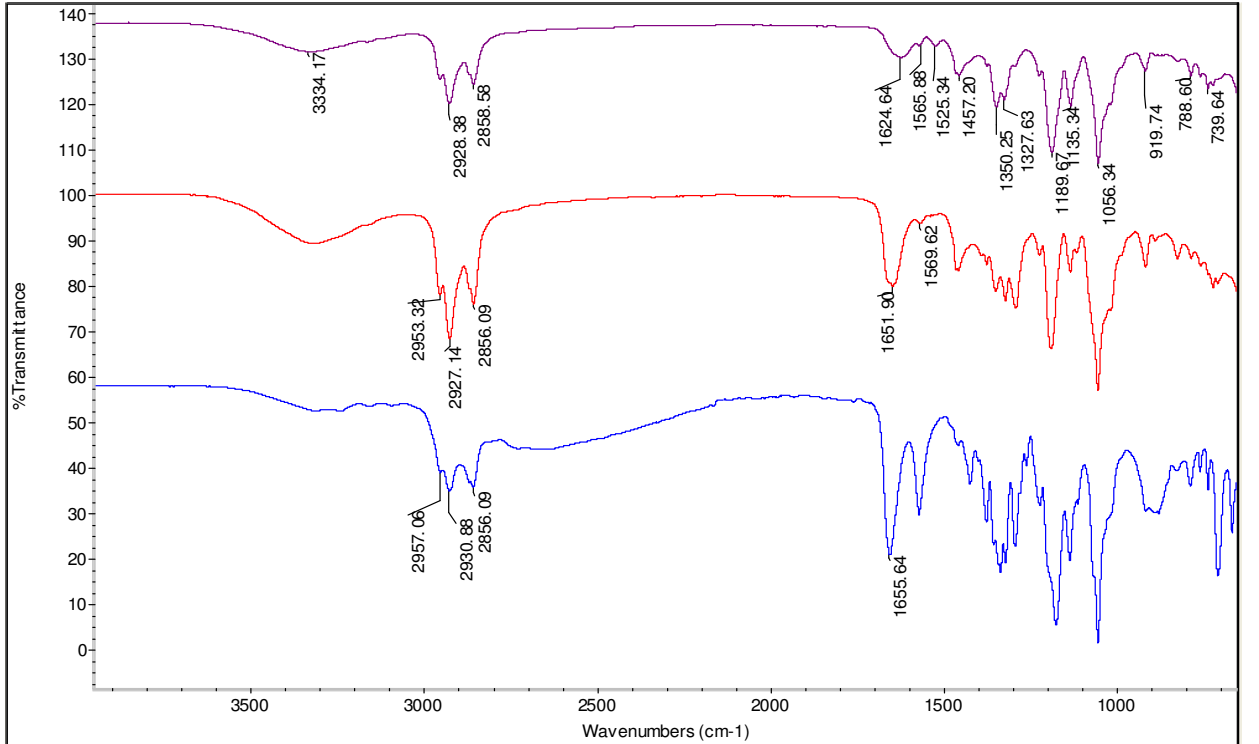
E.3.35 (Kütlece %10 İS, Kütlece %5 TBD):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, 1. Absorpsiyon, 2. Absorpsiyon, sonrası FT-IR analiz sonuçları



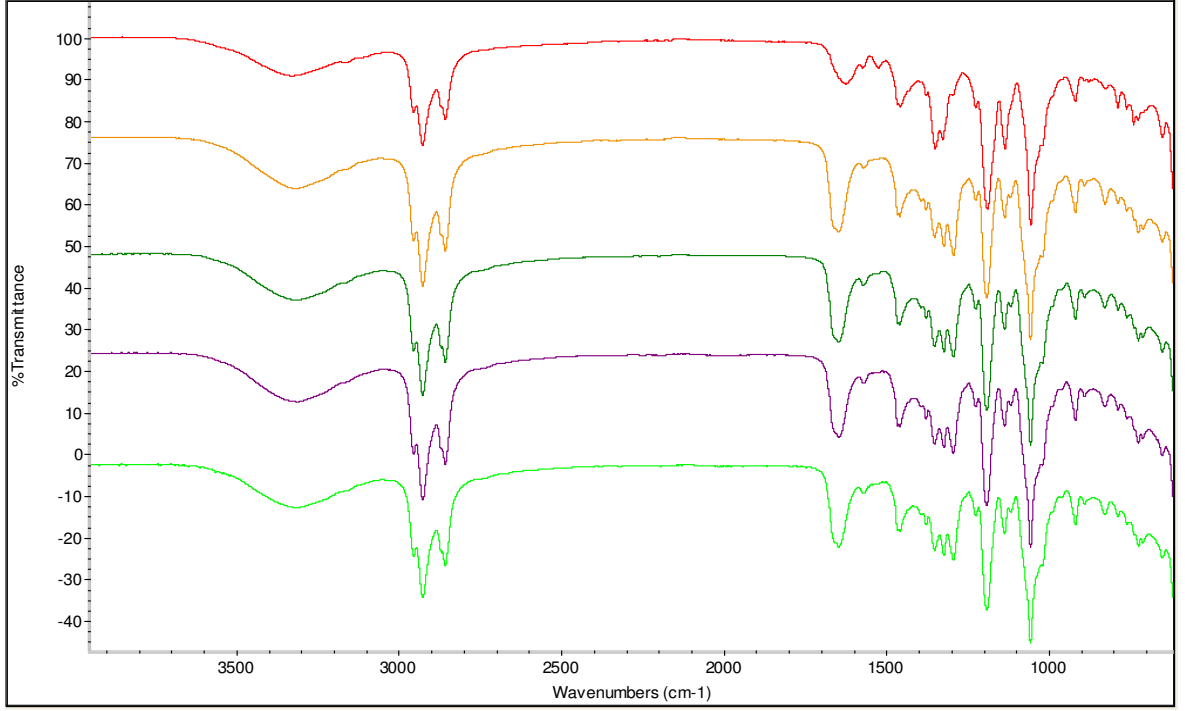
E.3.36 (Kütlece %10 İS, Kütlece %5 TBD):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, 1. Desorpsiyon, 2. Desorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları



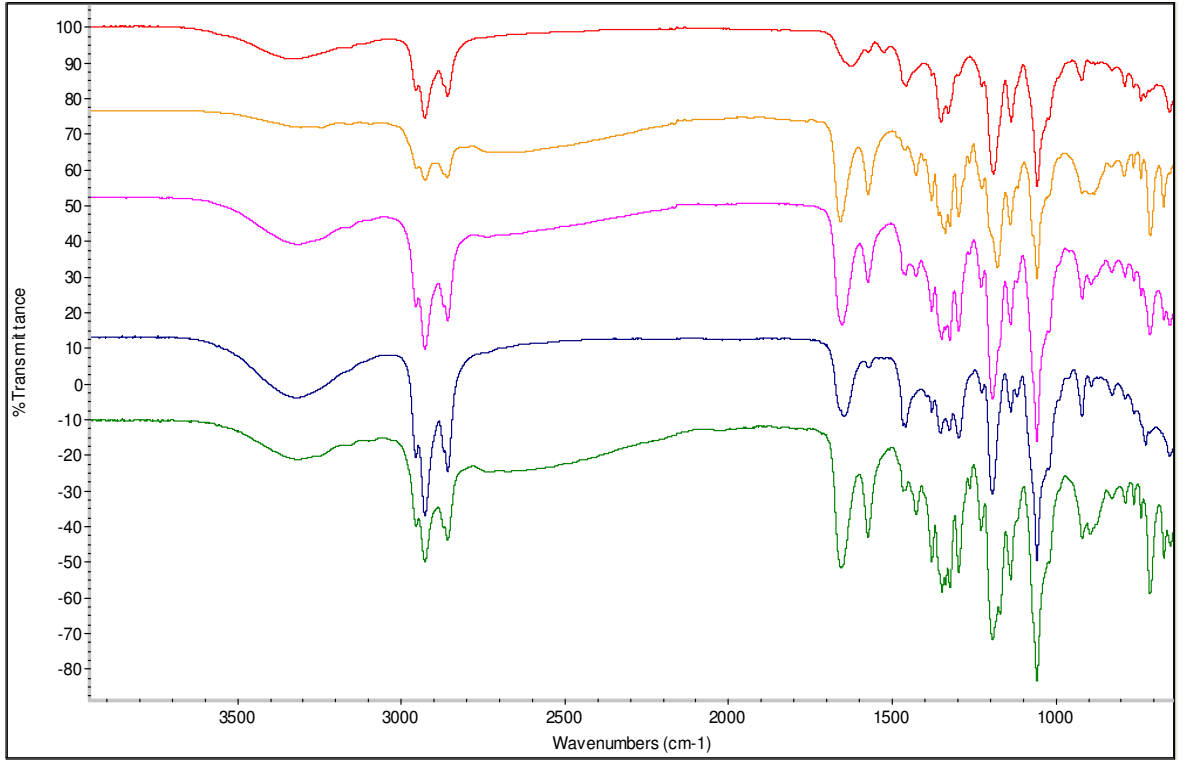
E.3.37 (Kütlece %10 İS, Kütlece %10 TBD):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, ilk absorpsiyon sonrası ve ilk desorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları



E.3.38 (Kütlece %10 İS, Kütlece %10 TBD):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, ilk absorpsiyon sonrası ve ilk desorpsiyon sonrası (pikli) FT-IR analiz sonuçları

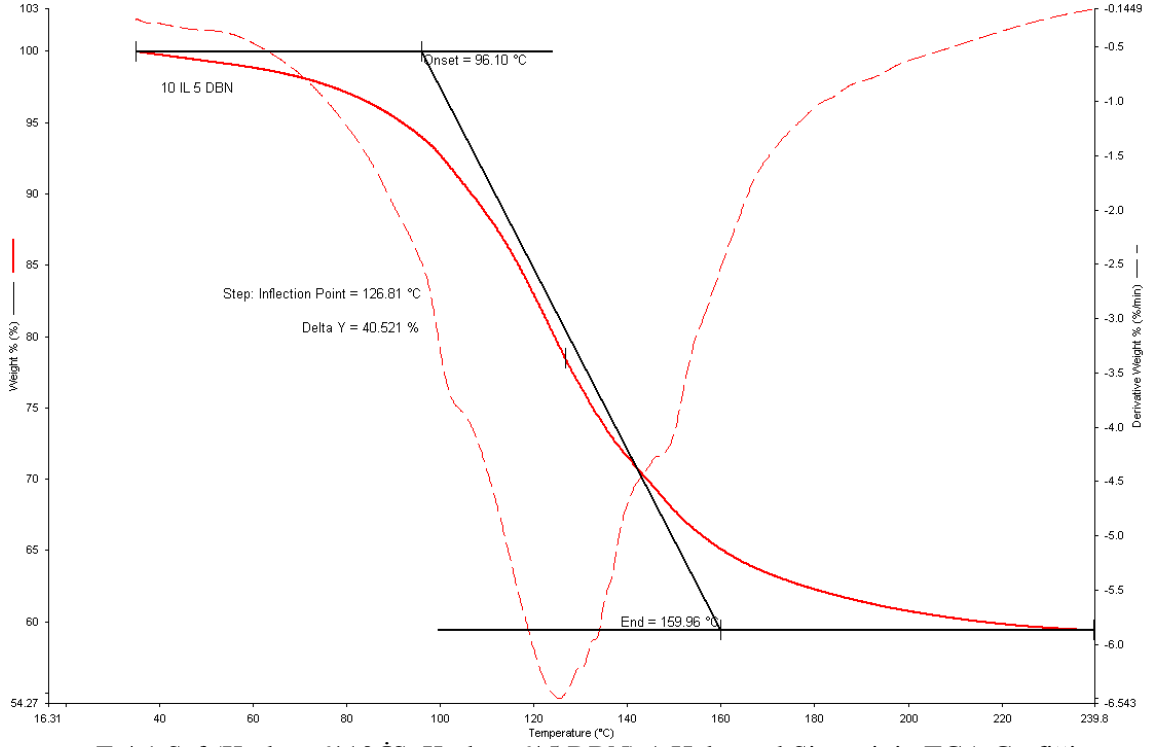


E.3.39 (Kütlece %10 İS, Kütlece %10 TBD):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, 1. Absorpsiyon, 2. Absorpsiyon, sonrası FT-IR analiz sonuçları

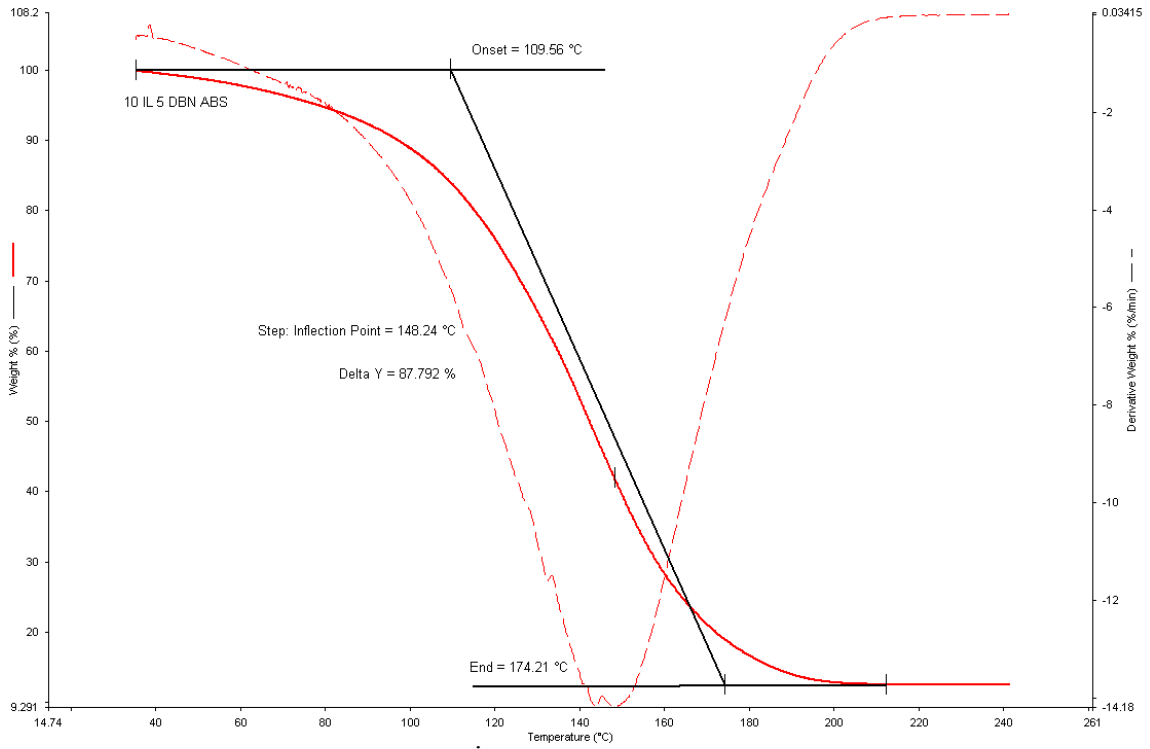


E.3.40 (Kütlece %10 İS, Kütlece %10 TBD):1-Hekzanol Sistemi için yukarıdan aşağıya sırasıyla; SAF çözelti, 1. Desorpsiyon, 2. Desorpsiyon sonrası FT-IR analiz sonuçları

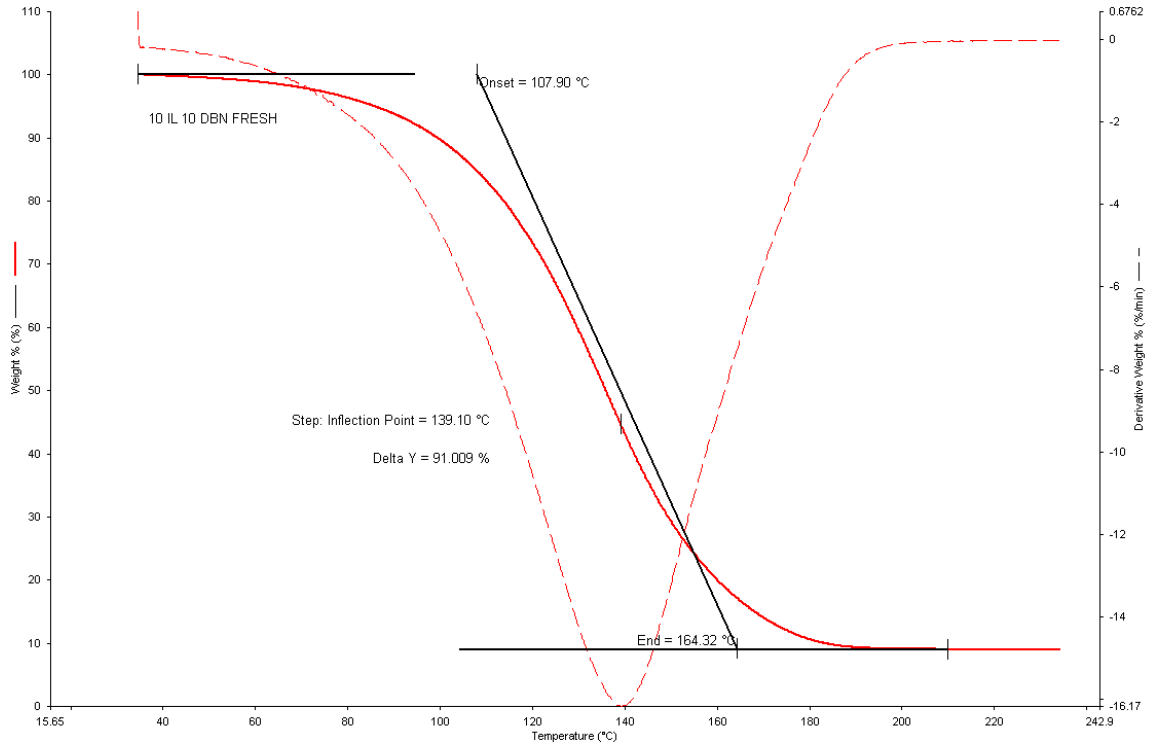
## EK 4



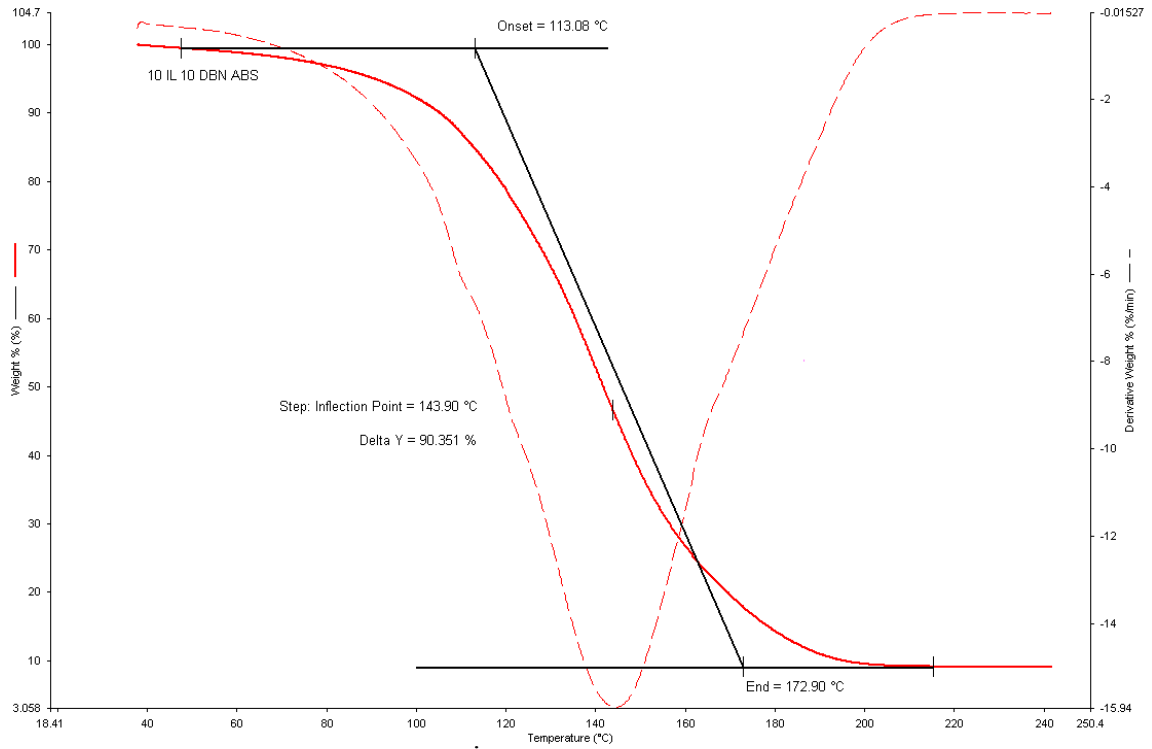
E.4.1 Saf (Kütlece %10 İS, Kütlece %5 DBN):1-Hekzanol Sisteminin TGA Grafiği



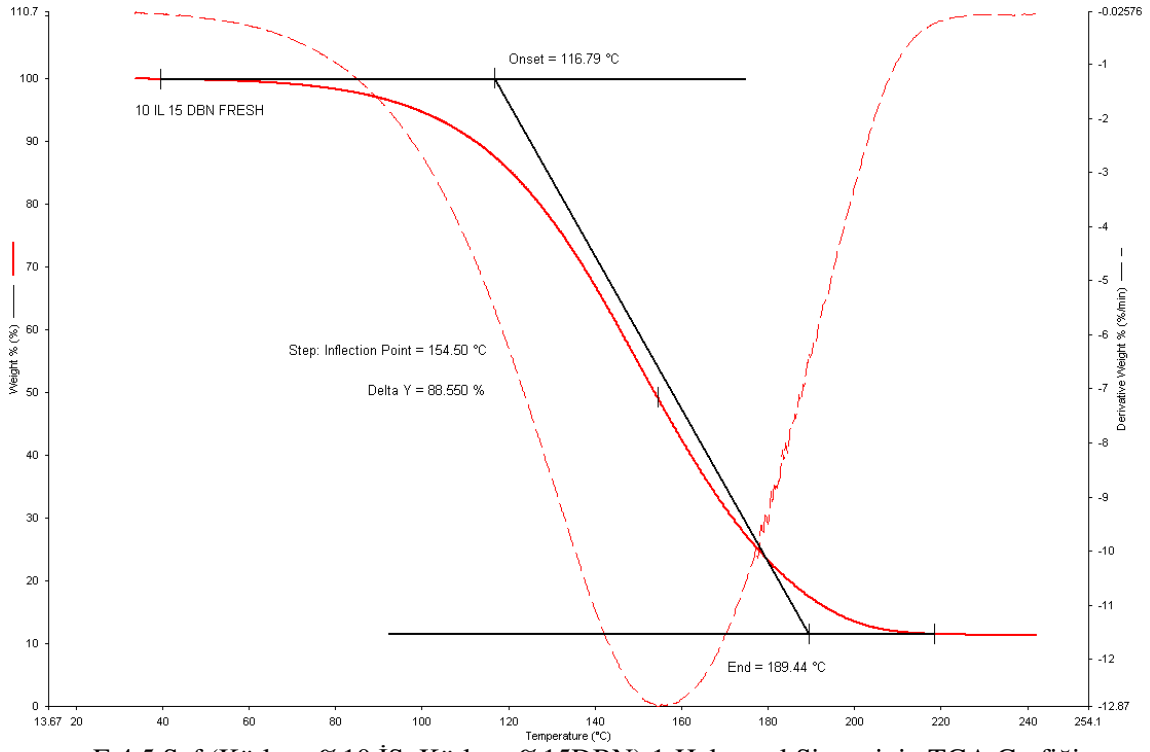
E.4.2 CO<sub>2</sub> Absorlanmış (Kütlece %10 İS, Kütlece %5 DBN):1-Hekzanol Sisteminin TGA Grafiği



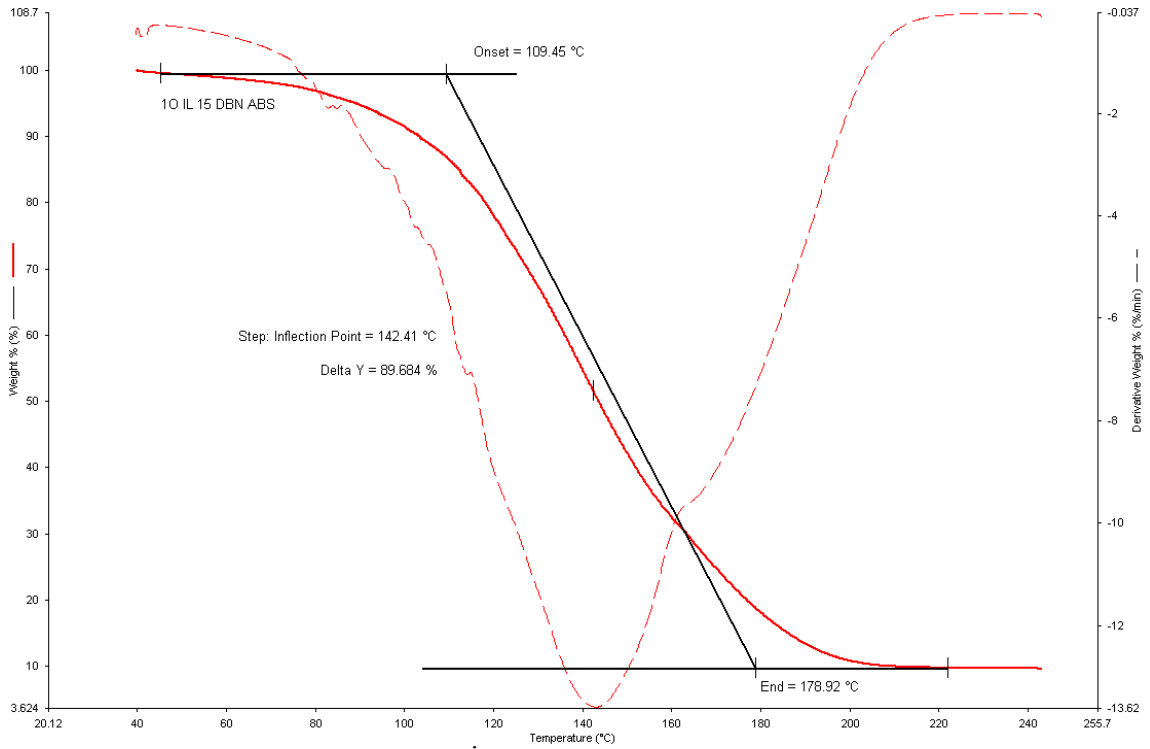
E.4.3 Saf (Kütlece %10 İS, Kütlece %10DBN):1-Hekzanol Sisteminin TGA Grafiği



E.4.4 CO<sub>2</sub> Absorplanmış (Kütlece %10 İS, Kütlece %10DBN):1-Hekzanol Sisteminin TGA Grafiği

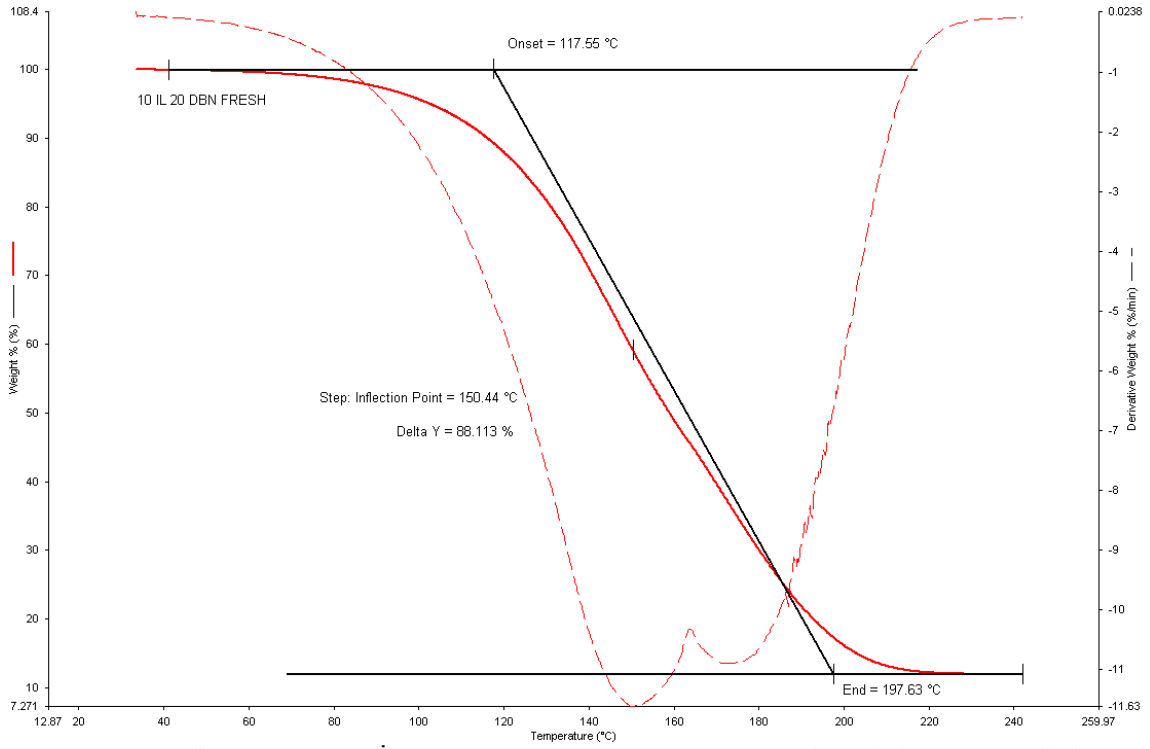


E.4.5 Saf (Kütlece %10 İS, Kütlece %15DBN):1-Hekzanol Sisteminin TGA Grafiği

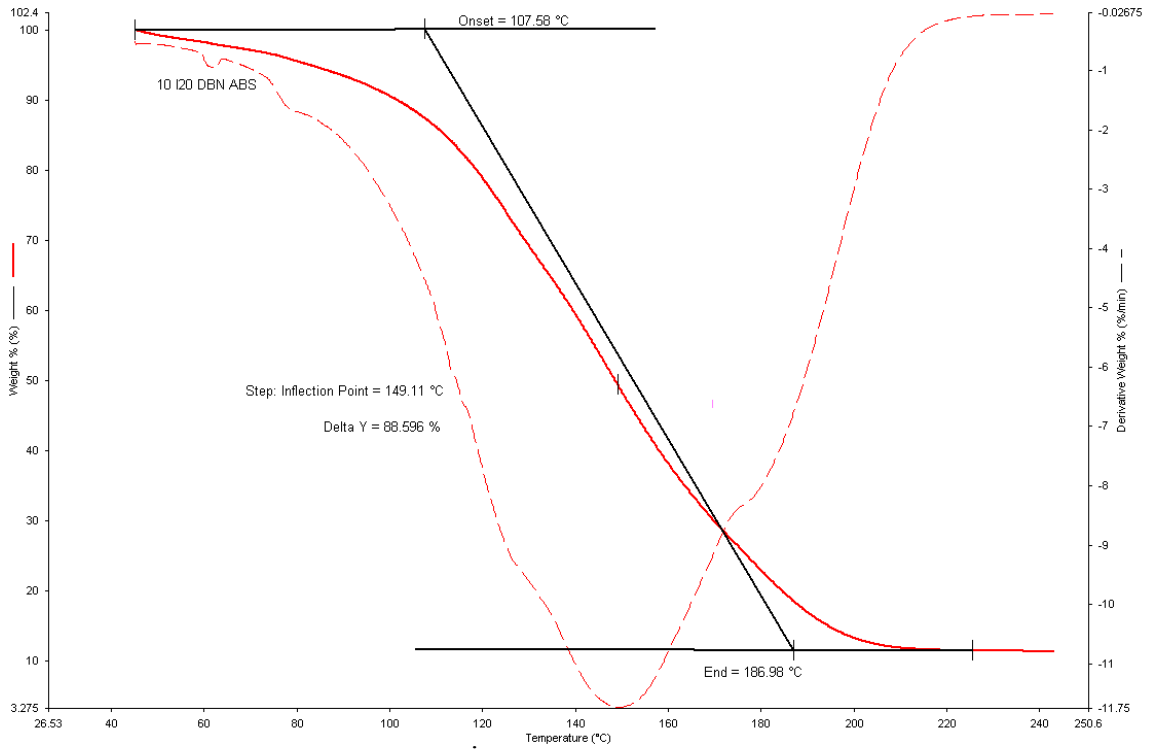


E.4.6 CO<sub>2</sub> Absorplanmış (Kütlece %10 İS, Kütlece %15DBN):1-Hekzanol Sisteminin TGA Grafiği

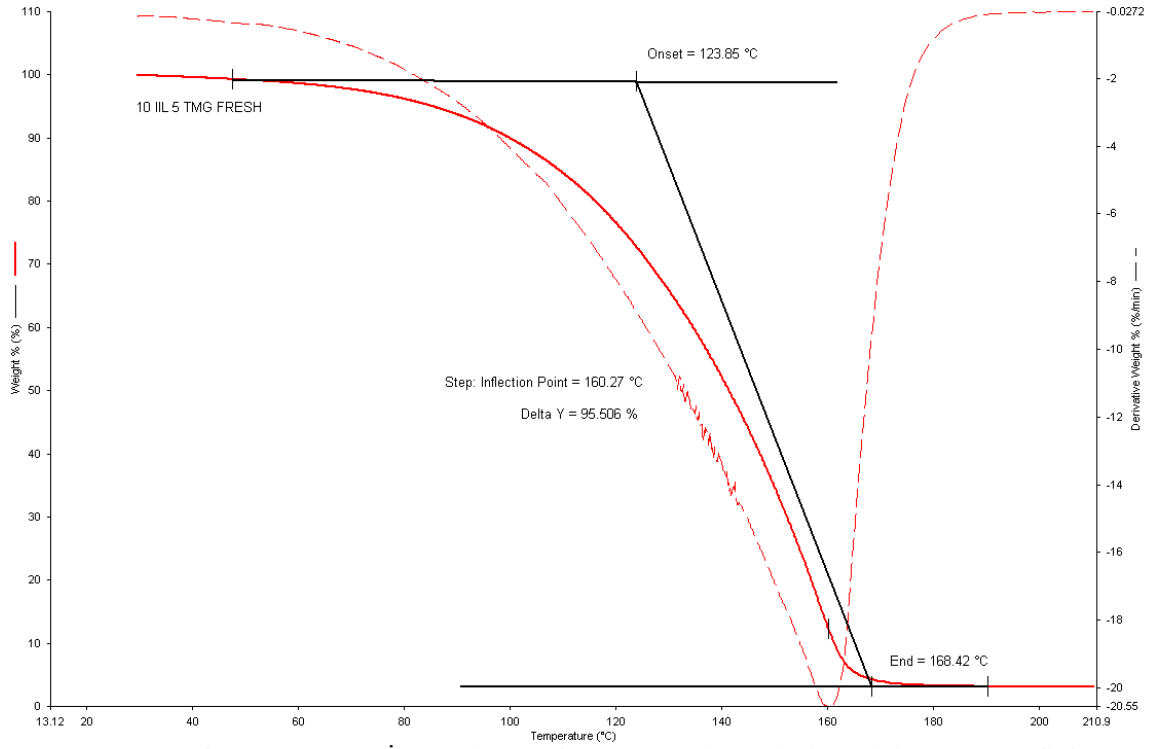




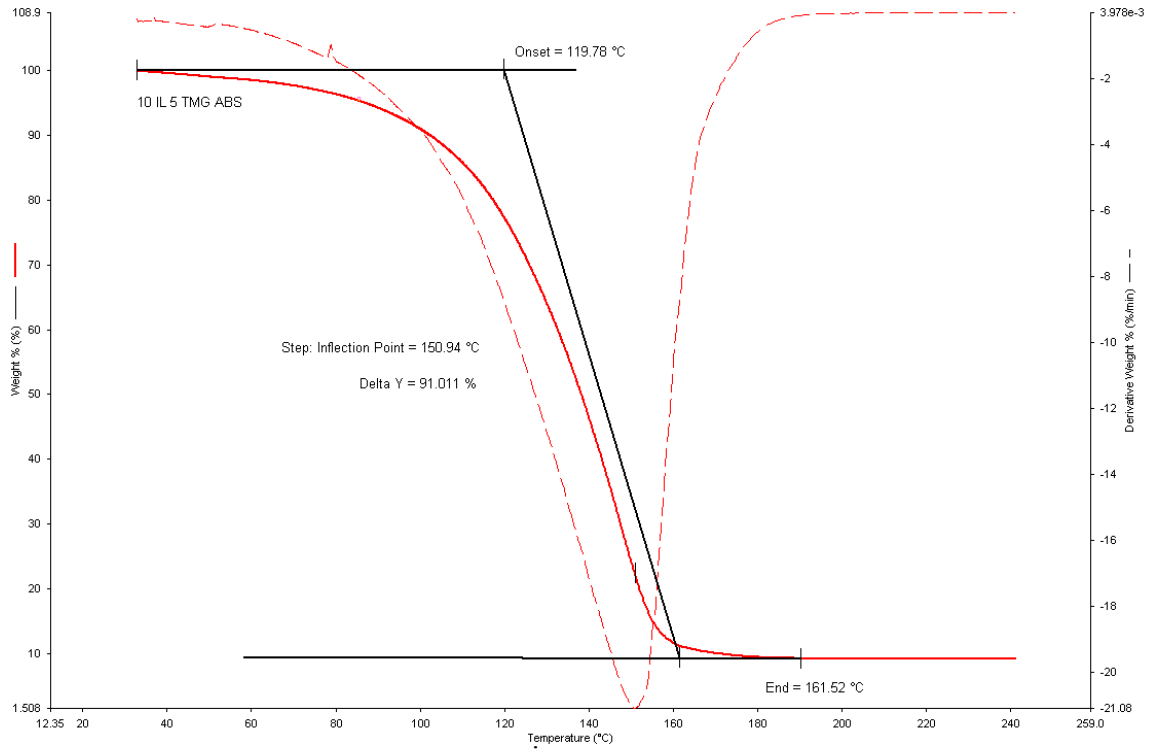
E.4.7 Saf (Kütlece %10 İS, Kütlece %20DBN):1-Hekzanol Sisteminin TGA Grafiği



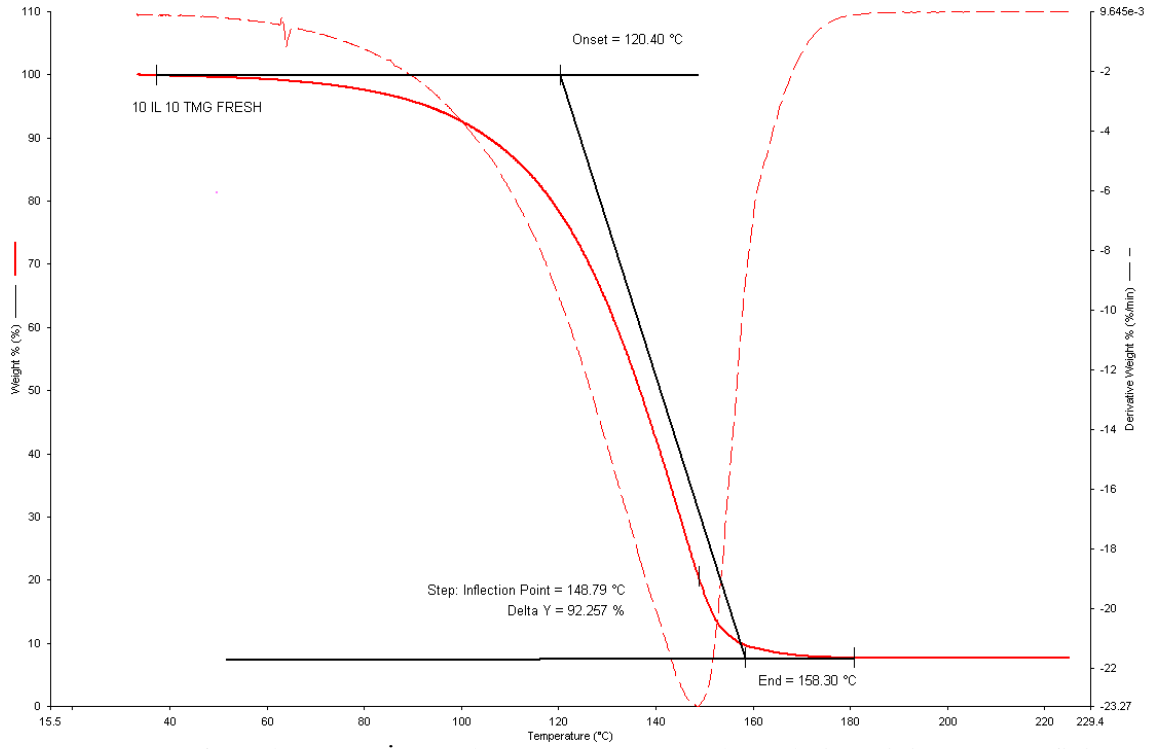
E.4.8 CO<sub>2</sub> Absorplanmış (Kütlece %10 İS, Kütlece %20DBN):1-Hekzanol Sisteminin TGA Grafiği



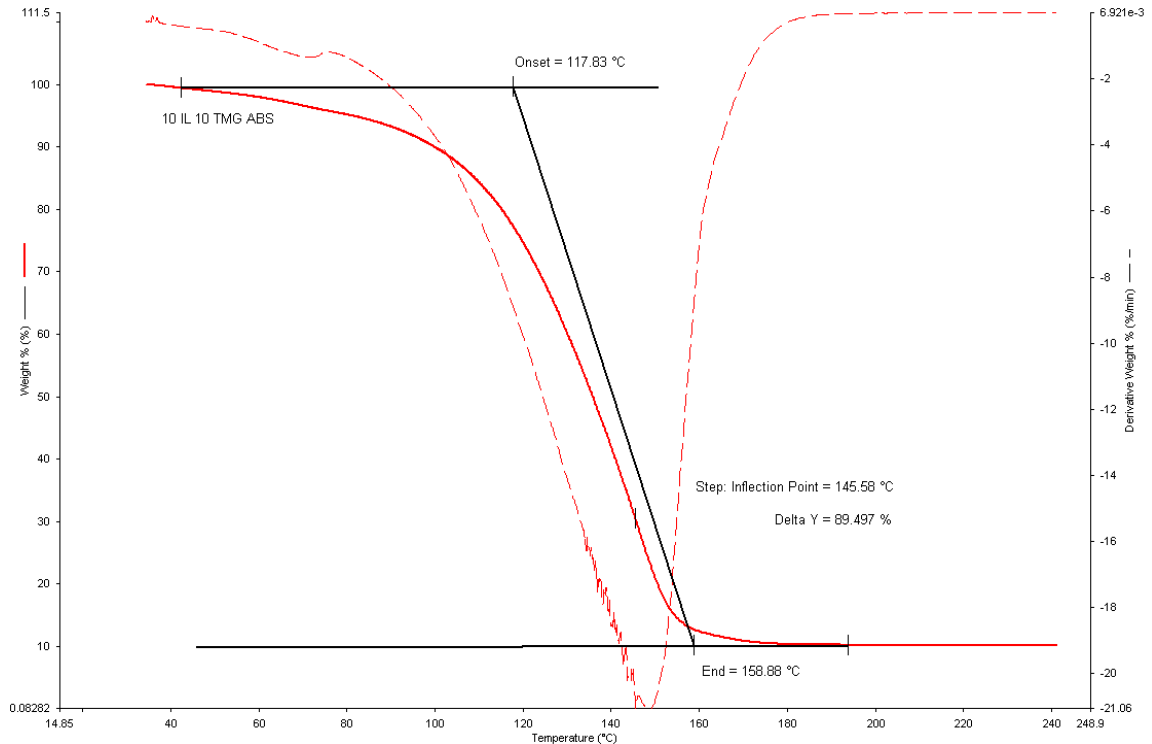
E.4.9 Saf (Kütlece %10 İS, Kütlece %5TMG):1-Hekzanol Sisteminin TGA Grafiği



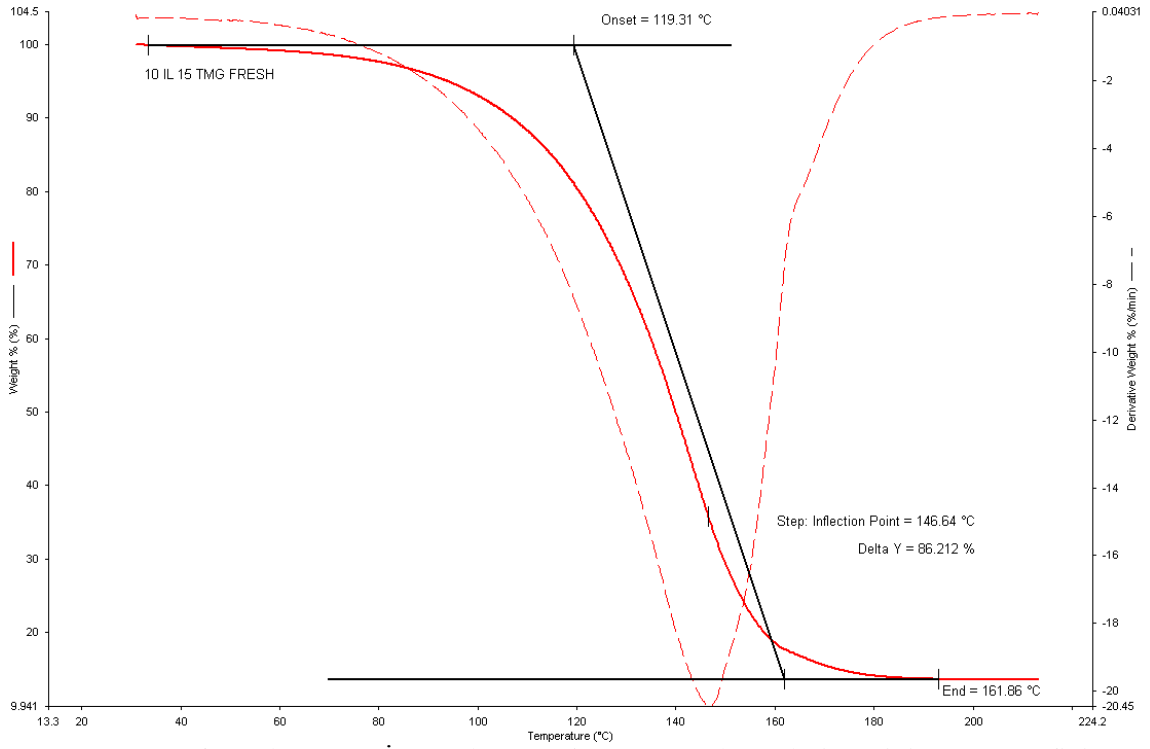
E.4.10 CO<sub>2</sub> Absorlanmış (Kütlece %10 İS, Kütlece %5TMG):1-Hekzanol Sisteminin TGA Grafiği



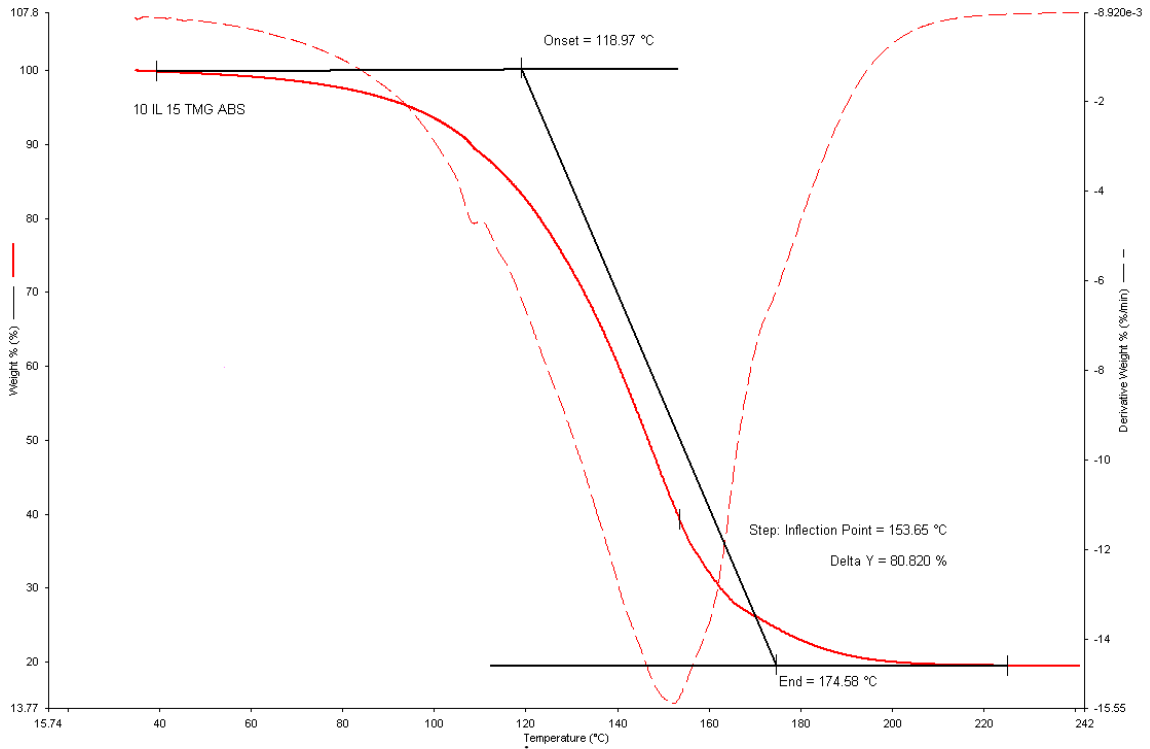
E.4.11 Saf (Kütlece %10 İS, Kütlece %10TMG):1-Hekzanol Sisteminin TGA Grafiği



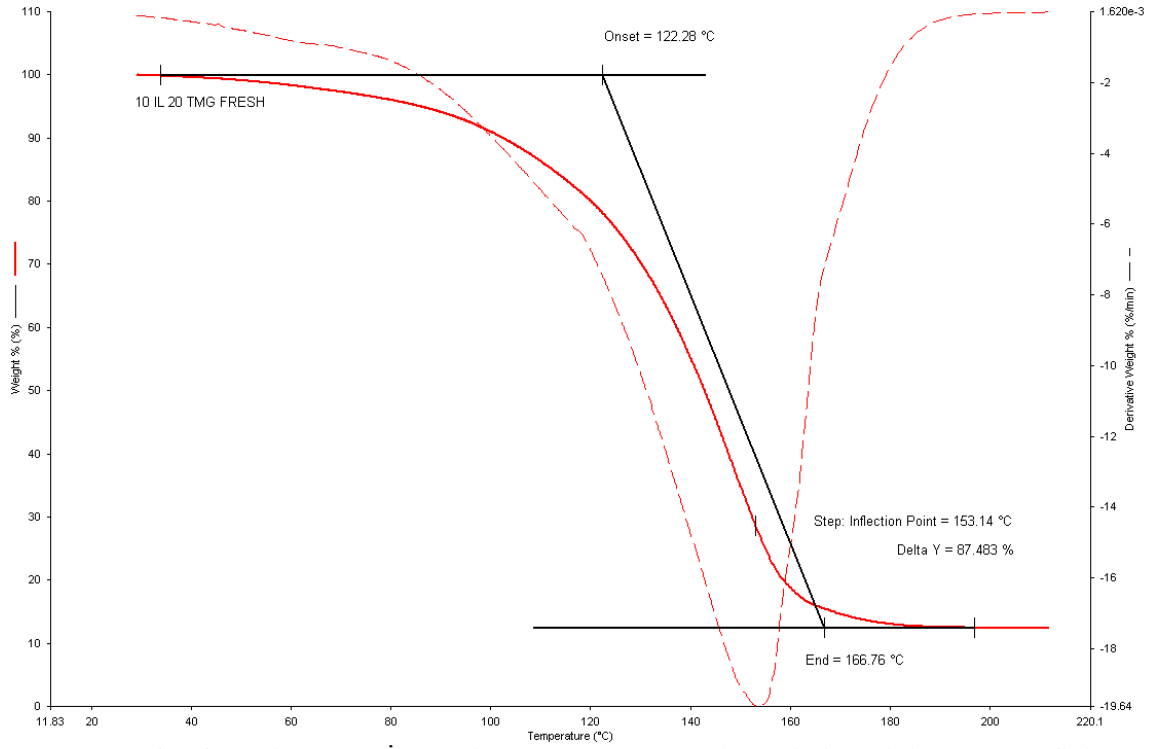
E.4.12 CO<sub>2</sub> Absorplanmış (Kütlece %10 İS, Kütlece %10TMG):1-Hekzanol Sisteminin TGA Grafiği



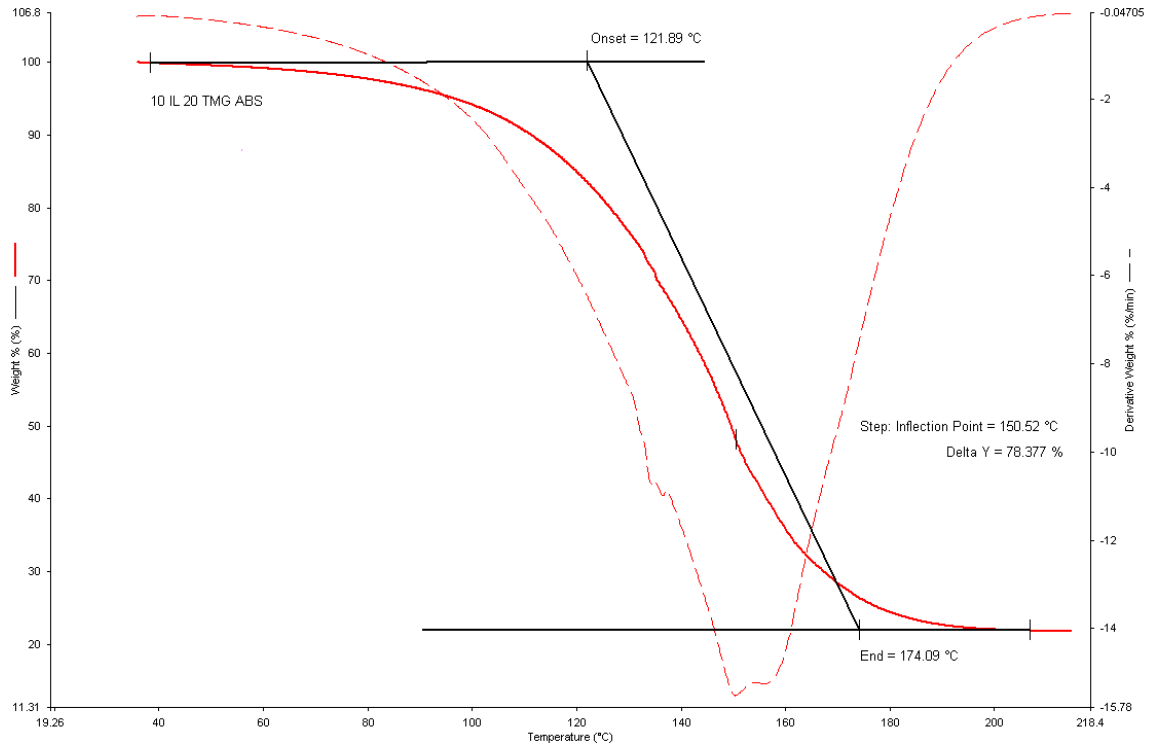
E.4.13 Saf (Kütlece %10 İS, Kütlece %15TMG):1-Hekzanol Sisteminin TGA Grafiği



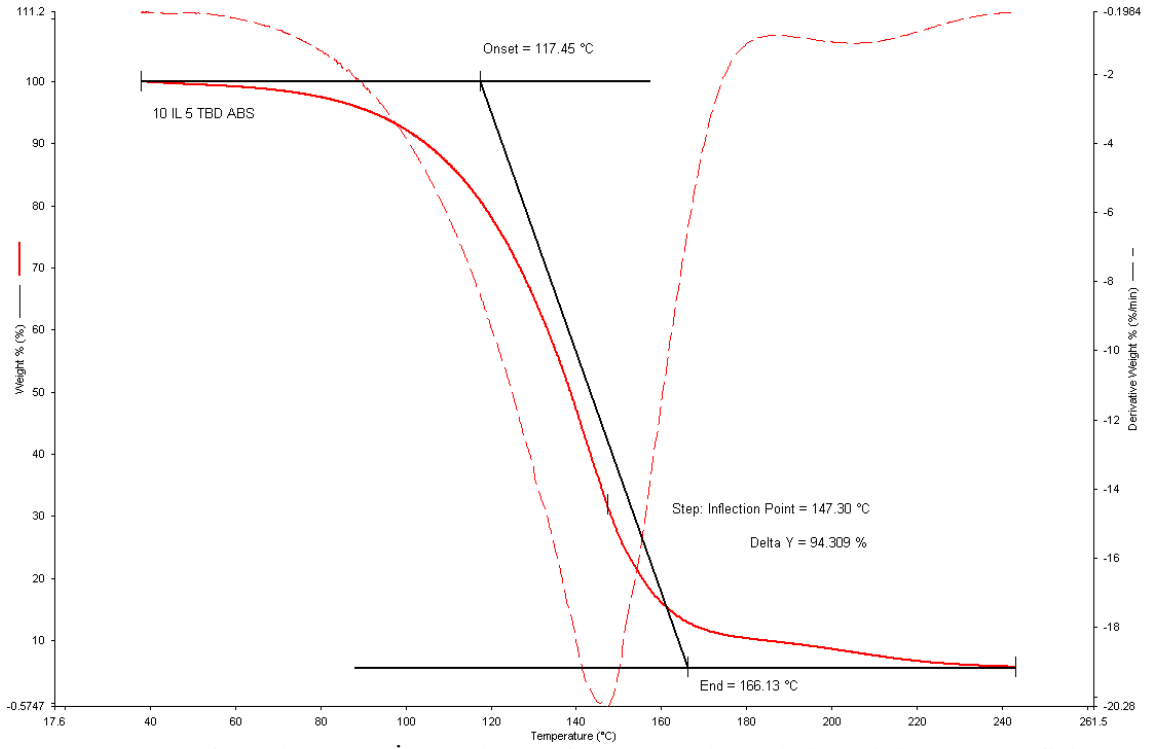
E.4.14 CO<sub>2</sub> Absorlanmış (Kütlece %10 İS, Kütlece %15TMG):1-Hekzanol Sisteminin TGA Grafiği



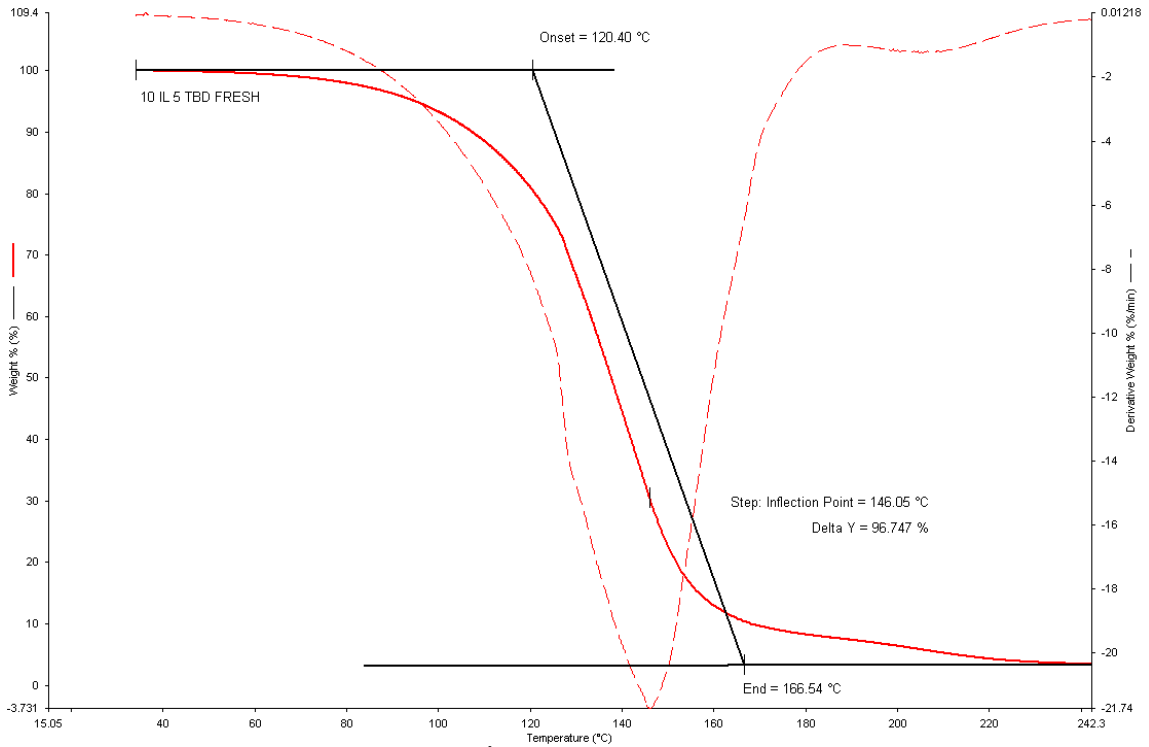
E.4.15 Saf (Kütlece %10 İS, Kütlece %20TMG):1-Hekzanol Sisteminin TGA Grafiği



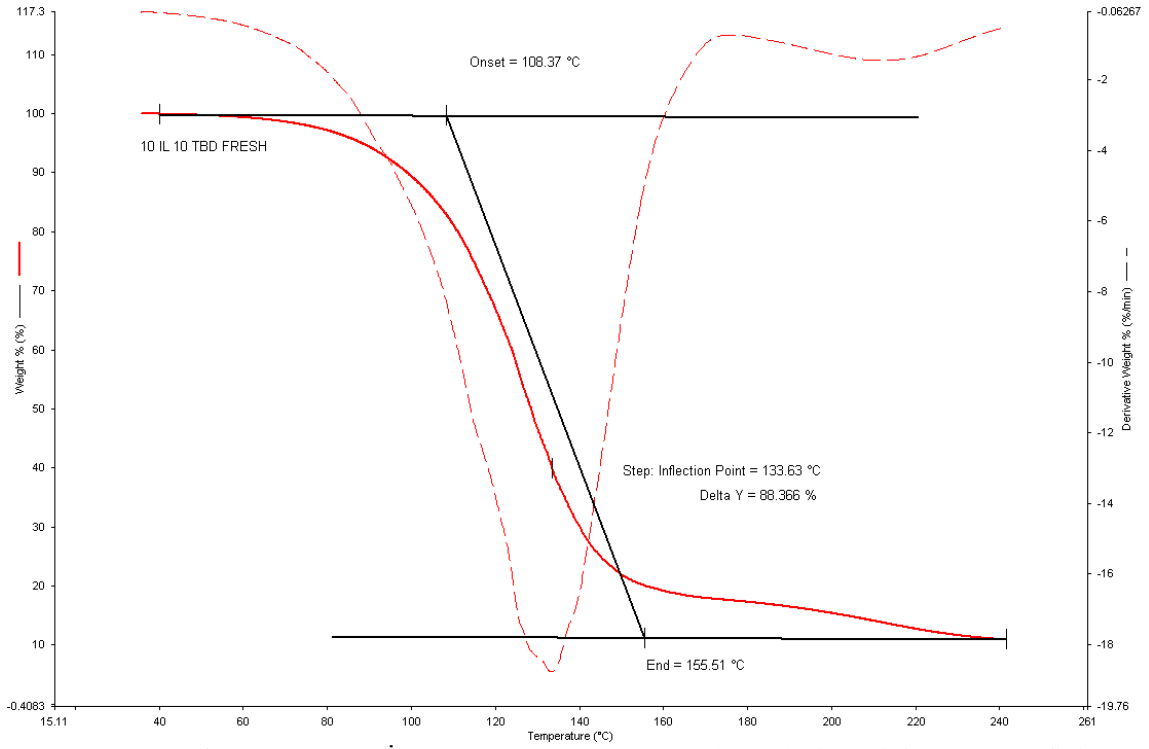
E.4.16 CO<sub>2</sub> Absorplanmış (Kütlece %10 İS, Kütlece %20TMG):1-Hekzanol Sisteminin TGA Grafiği



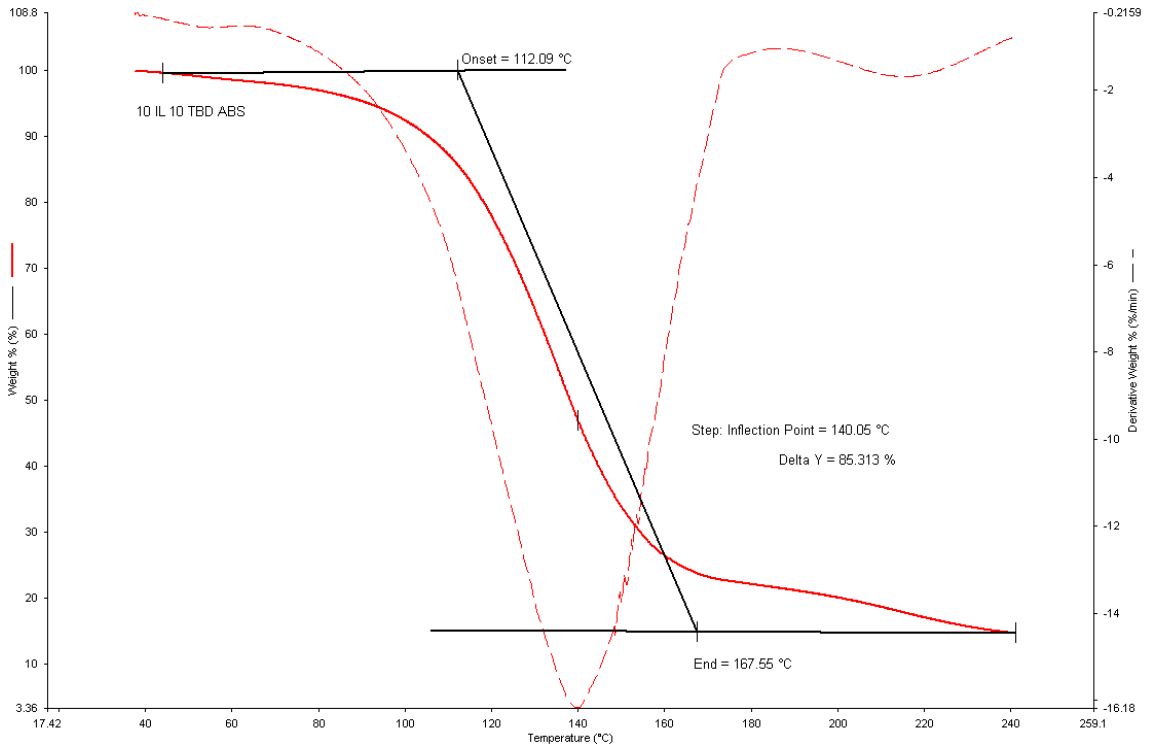
E.4.17 Saf (Kütlece %10 İS, Kütlece %5TBD):1-Hekzanol Sisteminin TGA Grafiği



E.4.18 CO<sub>2</sub> Absorlanmış (Kütlece %10 İS, Kütlece %5TBD):1-Hekzanol Sisteminin TGA Grafiği



E.4.19 Saf (Kütlece %10 İS, Kütlece %10TBD):1-Hekzanol Sisteminin TGA Grafiği



E.4.20 CO<sub>2</sub> Absorlanmış (Kütlece %10 İS, Kütlece %10TBD):1-Hekzanol Sisteminin TGA Grafiği

# ÖZGEÇMİŞ

## Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Özge YÜKSEL ORHAN

Doğum Yeri : Edirne

Medeni Hali : Evli

E-posta : oyuksel@hacettepe.edu.tr

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

## Eğitim

Lise : Edirne Anadolu Lisesi (2003)

Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Kimya Müh. Böl. (Haziran, 2007)

Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Kimya Müh. Böl. (Ocak, 2010)

Doktora : Hacettepe Üniversitesi, Kimya Müh. Böl. (Aralık, 2014)

## Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce : İleri düzey

Almanca : Temel düzey

## İş Deneyimi

Şubat 2009 - Araştırma Görevlisi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

## Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

- Özge Yüksel Orhan**, Hakan Kayı, Prof. Dr. Erdoğan Alper, 113M390, “Karbon dioksit yakalayan organik sıvıların reaksiyon kinetiği ve mekanizmasının deneysel ve moleküler modelleme yöntemleriyle incelenmesi”, Tübitak 1001 Projesi, Mart 2014- Mart 2016, 187.300,00 TL.
- Özge Yüksel Orhan**, Prof. Dr. Erdoğan Alper, 112M446, “Karbon dioksit gazının iyonik sıvı- CO<sub>2</sub> tutan organik sıvı hibrit çözücülere absorpsiyonunun kinetiği”, Tübitak 1002 Projesi, Ocak 2013- Ocak 2014, 30.000,00 TL.
- Özge Yüksel Orhan**, Prof. Dr. Erdoğan Alper, 983 numaralı Bilimsel Araştırma Projesi, “Karbon dioksit gazının hibrit çözücülere absorpsiyonunun kinetiği”, 6.239,92 TL.



### **Tezden Üretilmiş Yayınlar**

- 1. Yuksel-Orhan, O.,** Alper, E., Kinetics of Carbon Dioxide Binding by Promoted Organic Liquids, Chem Eng. Tech., Teslim edildi, Ağustos, 2014.
- 2. Yuksel-Orhan, O.,** Ozturk, M. C., Seker, A. , Alper, E., Kinetics and performance studies of switchable solvent TMG (1,1,3,3-tetramethylguanidine)/1-propanol/carbon dioxide system, Turkish Journal of Chemistry, doi:10.3906/kim-1401-56, 2014.
- 3. 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.

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

- 1. O. Yuksel Orhan, E. Alper,** “Kinetics of CO<sub>2</sub> Capture by Novel Ionic Liquid/ Carbon Dioxide Binding Organic Liquid Hybrid Solvents”, AIChE 2014 Yıllık Toplantısı, *Sözlü Sunum*, Atlanta, GA, ABD, Kasım 16 – 21, 2014.
- 2. Özge Yüksel, M., Çağdaş Öztürk, Erdoğan Alper,** Karbondioksit Tutan Organik Sıvıların (TMG:1-Propanol) Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi, Ulusal Organik Kimya Kongresi, *Poster Sunumu ve Tanıtım*, 25-29 Ekim 2013.